

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

En Chimie Industrielle

PREPARATION DE GRANULES ADSORBANTS INNOVANTS A BASE
DE GEOMATERIAUX ET DE LIANT INERTE : ETUDE DES
PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION DYNAMIQUE

Présentée par

Amel LOUADJ

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------|-------------------------------|--------------------|
| B. BOUZID | Professeur, USD. Blida 1 | Président |
| Z. BENMAAMAR | Professeur, USD. Blida 1 | Examineur |
| F. FERNANE | Professeur, U. Tizi Ouzou | Examineur |
| N. NASRALLAH | Professeur, U.S.T.H.B., Alger | Examineur |
| L. ADOUR | Professeur, U. Alger 1 | Examineur |
| O. BOURAS | Professeur, USD. Blida 1 | Directeur de thèse |

Blida, Février 2019

ملخص

الهدف 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 التحبيب-الرطب لوحل جزائري معالج و معمد و هذا باستخدام خلاط المحبب . ظروف إعداد هذه الحبوب أثبتت أنها ترتبط بنسبه الترايز في الموثق (غلوتين) . 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 = 76 مغ/غ ، في وسط نو حموضة = 6) بإزاء اثنين من الأصباغ (رودامين ب وملون أخضر) وعلاوة على ذلك ، فإن نتائج الامتزاز في الوضع المستمر ، على سرير ثابت بينت مدة صلاحية السرير تتعلق بالسرعة السطحية للسائل، الترايز وطول السرير.

الكلمات المفتاحية: وحل معمد، التحبيب الرطب، إمتزاز، سرير ثابت، الغلوتين ، ملون أخضر.

RESUME

Le principal objectif de cette présente étude consiste à préparer des granulés solides et uniformes destinés à l'adsorption dynamique de polluants hydrosolubles. Les granulés à base d'un complexe organo-inorgano montmorillonite ponté au fer et de gluten (G), en tant qu'agent liant inerte, noté (COIMG-Fe), ces granulés ont été préparés par granulation. Les conditions optimales de granulation sont liées essentiellement à la concentration de G (40 %) dans le mélange ainsi qu'une compression entre deux roues identiques (diamètre : 1,5 mm ; distance de séparation : 1mm) réglable à une vitesse de rotation de $2,5 \text{ tr.min}^{-1}$ durant 24 sec. Deux classes granulométriques ont été sélectionnées, dont la première a une taille inférieure à $800 \mu\text{m}$, et la deuxième de taille comprise entre 800 et $1200 \mu\text{m}$. Afin d'évaluer la résistance et la solidité de ces différents grains, des tests mécaniques de friabilité et de délitement ont été effectués. L'efficacité de ces nouveaux granulés (COIMG-Fe) a été évaluée à travers les différents tests d'adsorption envers deux colorants cationiques (vert malachite VM et Rhodamine B RB), et deux cations métalliques (Cu^{2+} et Cd^{2+}). Les tests d'adsorption, en réacteur discontinu en systèmes monosolutés simples et multisolutés binaires, réalisés à un pH 6 et une concentration initiale de 10 mg/L pour les colorants et 50 mg/L pour les cations métalliques, ont révélé des taux d'élimination dépassant les 67 mg.g^{-1} à des concentrations résiduelles de l'ordre de 2 mg.L^{-1} pour les colorants, et 105 mg.g^{-1} à des concentrations résiduelles de l'ordre de 14 mg.L^{-1} pour les cations métalliques, montrant l'affinité de cette nouvelle génération de granules aux adsorbats étudiés. En réacteur continu, en mode dynamique, les courbes de percée sont étudiées et modélisées par les modèles de Thomas, de Clark et de Yoon & Nelson, le temps de saturation a passé de 25 à 220 heures. L'analyse statistique appliqué sur les résultats de l'étude en batch de vert malachite VM, des propriétés physiques des granulés par ACP a permis de corrélérer la taille, la porosité, le pH_{pzc} , et la capacité d'échange cationique CEC avec la quantité d'adsorption de VM.

Mots clés : Adsorption ; Bentonite ; Cations métalliques ; Colorants ; Granulation ; Montmorillonite ; Vert malachite ; Gluten.

ABSTRACT

The main objective of this study is to prepare solid and uniform granules for the dynamic adsorption of water-soluble pollutants. The granules based on an organo-inorgano montmorillonite complex bridged with iron and gluten (G), as an inert binding agent, noted (COIMG-Fe), these granules were prepared by granulation. The optimal granulation conditions are essentially related to the concentration of G (40 %) in the mixture as well as a compression between two identical wheels (diameter: 1.5 mm ; separation distance: 1 mm) adjustable at a rotation speed of 2.5 rpm-1 for a duration of 24 sec. Two granulometric classes have been selected, the first of which has a size of less than 500 μm , and the second of a size between 900 and 1200 μm . In order to evaluate the strength and solidity of these different grains, mechanical tests of friability and disintegration were carried out. The efficacy of these new granules (COIMG-Fe) was evaluated through the various adsorption tests against two cationic dyes (malachite green MG and Rhodamine B RB), and two metal cations (Cu^{2+} and Cd^{2+}). Adsorption tests, in batch reactor in single and binary multisolute monosolute systems, revealed elimination rates exceeding 67 mg.g^{-1} at residual concentrations in the order of 2 mg.L^{-1} , for cationic dyes, and 105 mg.g^{-1} at residual concentrations in the order of 14 mg.L^{-1} for metal cations, showing the affinity of this new generation of granules to the adsorbates studied. In continuous reactor, in dynamic mode, the breakthrough curves are studied and modelled by Thomas, Clark and Yoon & Nelson models, the saturation time has increased from 25 to 220 hours. Statistical analysis of the physical properties of the granules by PCA correlated granule size, porosity, density, pHpzc, and cation exchange capacity CEC with the adsorption amount of MG.

Keywords: Adsorption; Bentonite; Metal cations; Compaction; Cationic Dyes; Granulation; Gluten.

REMERCIEMENTS

Je remercie **ALLAH**, le tout puissant, pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de recherche Eau, Environnement et Développement Durable (**EEDD**) sous la direction de Monsieur **Omar BOURAS**, Professeur au sein du département « **Génie des Procédés** » de l'Université Saad Dahlab-BLIDA-1.

Je tiens à souligner ma fierté d'avoir intégré cette équipe de recherche et à remercier vivement Monsieur Omar BOURAS, mon Directeur de thèse, pour l'aide compétente qu'il m'a apporté, pour sa patience, ses encouragements à finir ce travail et qui fut, pour moi, un interlocuteur scientifique de grande valeur. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et améliorer la qualité des différentes sections. Je le remercie vivement pour ses qualités d'encadrement.

Je tiens également à remercier Monsieur **Benamar CHEKNANE**, Chef de Département « Génie des Procédés » et Maître de Conférences A à l'U.S.D. BLIDA-1, pour son aide précieuse, ses encouragements et ses suggestions pour l'amélioration de ce travail.

Je remercie vivement Madame **Faiza ZERMANE**, Maître de Conférences A à l'U.S.D. BLIDA-1 pour son aide et ses encouragements moraux.

Je tiens à présenter mes plus sincères remerciements à Monsieur **Bachir BOUZID** Professeur à l'Université Saad Dahlab BLIDA-1, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis très sensible à cet honneur. Qu'il soit assuré de mon plus profond respect.

J'adresse mes vifs remerciements et ma profonde gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail ; Monsieur **Zoubir BENMAAMAR** Professeur à l'Université Saad Dahlab BLIDA-1, Madame **Farida FERNANE** Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, Monsieur **Noureddine NASRALLAH** Professeur à l'Université

Houari Boumediene-ALGER, et Madame **Lydia ADOUR** Professeur à l'Université ALGER1.

Je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Génie des Procédés de l'université de Saad Dahlab BLIDA-1.

Enfin, mes derniers mots sont adressés à ma famille et mes proches pour le soutien apporté.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| RESUMES | 1 |
| REMERCIEMENTS | 4 |
| TABLE DES MATIERES | 6 |
| LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX | 9 |
| INTRODUCTION | 13 |
| 1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 17 |
| 1.1. Granulation | 19 |
| 1.1.1. Procédés de granulation | 19 |
| 1.1.1.1. Granulation par compression sèche | 20 |
| 1.1.1.2. Granulation par voie humide | 24 |
| 1.1.1.3. Granulation par voie aérobie | 25 |
| 1.1.2. Mécanismes de la granulation | 26 |
| 1.1.3. Critères de choix d'un liant | 28 |
| 1.1.4. Techniques et méthodes de caractérisation | 29 |
| 1.2. Produits de granulation | 30 |
| 1.2.1. Modification de l'argile | 30 |
| 1.2.2. Propriétés des argiles | 35 |
| 1.2.3. Gluten | 36 |
| 1.2.3.1. Propriétés de gluten | 37 |
| 1.2.3.2. Extraction de gluten | 38 |
| 1.3. Application à l'adsorption | 39 |
| 1.3.1. Facteurs influençant l'adsorption | 41 |
| 1.3.1.1. Influence de la température | 42 |
| 1.3.1.2. Influence du pH | 42 |
| 1.3.1.3. Influence de la nature de l'adsorbant | 42 |
| 1.3.1.4. Influence de la nature de l'adsorbat | 44 |
| 1.3.2. Adsorption en mode batch | 45 |
| 1.3.3. Adsorption en mode dynamique | 47 |
| 2. MATERIELS ET METHODES | 51 |

| | |
|---|----|
| 2.1. Préparation des granulés | 51 |
| 2.1.1. Purification de la bentonite | 51 |
| 2.1.2. Intercalation de la matrice Mt-Na | 53 |
| 2.1.3. Granulation de l'adsorbant COIMP-Fe | 55 |
| 2.2. Méthodes de caractérisation | 57 |
| 2.2.1. Distribution granulométrique | 57 |
| 2.2.2. Test de Friabilité | 58 |
| 2.2.3. Test de Délitement | 58 |
| 2.2.4. Stabilité thermique et chimique | 58 |
| 2.2.5. Titrage potentiométrique | 59 |
| 2.2.6. Zétamétrie | 59 |
| 2.2.7. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX) | 60 |
| 2.2.8. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 60 |
| 2.2.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 60 |
| 2.2.10. BET | 61 |
| 2.3. Application à l'adsorption | 61 |
| 2.3.1. Préparation des solutions polluantes | 61 |
| 2.3.2. Méthode de dosage | 63 |
| 2.3.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption en batch | 64 |
| 2.3.3.1. Systèmes monocomposés simples | 65 |
| 2.3.3.2. Systèmes multicomposés en mélanges binaires | 71 |
| 2.3.4. Protocoles expérimentaux d'adsorption dynamique en réacteur continu | 73 |
| 2.4. Analyse en Composantes Principales (ACP) | 81 |
| 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS | 83 |
| 3.1. Caractérisation des granulés préparés | 83 |
| 3.1.1. Analyse granulométrique | 83 |
| 3.1.2. Tests de friabilité | 84 |
| 3.1.3. Tests de délitement | 86 |
| 3.1.4. Stabilité thermique et chimique | 86 |
| 3.1.5. Titrage potentiométrique | 87 |
| 3.1.6. Zétamétrie | 87 |
| 3.1.7. Diffraction des Rayons X | 89 |
| 3.1.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF | 90 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.9. Microscopie Electronique à Balayage MEB | 92 |
| 3.1.10. BET | 93 |
| 3.2. Etude des facteurs influençant l'adsorption | 93 |
| 3.2.1. Effet du pH sur l'adsorption | 93 |
| 3.2.2. Effet de la taille des granulés | 98 |
| 3.2.3. Effet de la concentration initiale | 99 |
| 3.3. Adsorption en système discontinu | 102 |
| 3.3.1. Cinétiques d'adsorption | 102 |
| 3.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption | 103 |
| 3.3.3. Isothermes d'adsorption | 106 |
| 3.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption | 108 |
| 3.4. Adsorption compétitive en mélanges binaires | 109 |
| 3.4.1. Cinétique d'adsorption | 109 |
| 3.4.2. Isothermes d'adsorption | 111 |
| 3.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption | 115 |
| 3.5. Adsorption dynamique | 117 |
| 3.5.1. Influences des variables opératoires | 117 |
| 3.5.2. Dynamique en système binaire du VM en présence du RB | 123 |
| 3.5.3. Modélisation des courbes de percée | 123 |
| 3.6. Analyse en composantes principales (ACP) | 127 |
| 3.6.1. Corrélations linéaires | 128 |
| 3.6.2. Valeurs propres | 129 |
| 3.6.3. Etude des variables | 130 |
| 3.6.4. Représentation graphique de l'ACP | 131 |
| CONCLUSION | 133 |
| PERSPECTIVES | 137 |
| APPENDICES | 138 |
| REFERENCES | 149 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 1.1. | Procédé de la granulation sèche par compression | 20 |
| Figure 1.2. | Procédé de la granulation humide | 25 |
| Figure 1.3. | Mécanisme de nucléation : (a) mécanisme de dispersion ; (b) mécanisme d'immersion | 27 |
| Figure 1.4. | Etapes de formation des granules | 28 |
| Figure 1.5. | Protéines de gluten | 37 |
| Figure 1.6. | Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith | 46 |
| Figure 1.7. | Suivi de l'adsorption en lit fixe | 49 |
| Figure 2.1. | Granulateur compacteur | 55 |
| Figure 2.2. | Montage expérimental de préparation des grains | 56 |
| Figure 2.3. | Organigramme montrant les différentes étapes utilisées dans la granulation par compression de la poudre COIMP-Fe | 57 |
| Figure 2.4. | Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique | 74 |
| Figure 3.1. | Histogramme donnant l'analyse granulométrique des grains COIMG-Fe | 83 |
| Figure 3.2. | Courbes potentiométriques des grains synthétisés, de la poudre et de gluten | 87 |
| Figure 3.3. | Diffractogrammes des échantillons préparés | 89 |
| Figure 3.4. | Spectres IRTF des grains étudiés | 91 |
| Figure 3.5. | Images de microscopie électronique à balayage des grains synthétisés à différents grossissements (a) : (X 65) ; (b) : (X 300) ; (c) : (X 450) ; (d) : (X 600) ; (e) : (X 1000) ; (f) : (X 1500) | 92 |
| Figure 3.6. | Effets de pH sur la capacité d'adsorption de VM et RB | 95 |
| Figure 3.7. | Evolution de la charge de couple adsorbant / adsorbat en fonction du pH (a) : VM, (b) : RB | 96 |
| Figure 3.8. | Effet du pH sur la capacité d'adsorption des cations métalliques | 98 |
| Figure 3.9. | Effet de la taille des grains sur la capacité d'adsorption | 99 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figure 3.10. | Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration résiduelle à différentes concentrations initiales du (a) vert malachite, et (b) rhodamine B | 100 |
| Figure 3.11. | Cinétiques d'adsorption du (a) VM et (b) RB sur COIMG-Fe | 102 |
| Figure 3.12. | Modèle cinétique du pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption (a) des colorants VM et RB et (b) des métaux Cu et Cd sur COIMG-Fe | 104 |
| Figure 3.13. | Isothermes d'adsorption des polluants utilisés sur les granulés COIMG-Fe (a) : vert malachite et de la rhodamine B ; (b) : cuivre et cadmium | 107 |
| Figure 3.14. | Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact à différents rapports massiques : (a) VM/RB, (b) RB/VM sur les granulés COIMG-Fe. | 110 |
| Figure 3.15. | Isothermes d'adsorption en systèmes binaires des deux colorants étudiés sur COIMG-Fe en fonction du rapport adsorbat/co-adsorbat :(a) VM/RB, (b) RB/VM | 112 |
| Figure 3.16. | Isothermes d'adsorption en systèmes binaires de cadmium et cuivre sur COIMG-Fe en fonction du rapport adsorbat/co-adsorbat :(a) Cd/Cu, (b) Cu/ Cd. | 114 |
| Figure 3.17. | Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée du VM | 118 |
| Figure 3.18. | Courbes de percée montrant l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant VM | 120 |
| Figure 3.19. | Courbes de percée montrant l'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du VM. | 121 |
| Figure 3.20. | Courbes relatives à l'adsorption du VM sur COIMG-Fe à différents rapports massiques $r = VM/RB$ | 123 |
| Figure 3.21. | Effets de Modélisation des courbes de percée expérimentales obtenues sur les grains adsorbants COIMG-Fe à différents paramètres (a) : Effet de la concentration initiale; (b) : Effet de débit d'alimentation; (c) : Effet de la hauteur de lit. | 124 |
| Figure 3.22. | Projection des paramètres étudiés sur le plan des individus (axe 1-2) | 132 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tableau 1.1. | Travaux récents liés à la granulation des poudres | 18 |
| Tableau 1.2. | Travaux récents liés au gluten et à son application | 36 |
| Tableau 1.3. | Travaux récents liés à l'adsorption et l'argile modifiée | 40 |
| Tableau 1.4. | Répartition des pores des adsorbants | 43 |
| Tableau 2.1. | Composition chimique de la bentonite brute utilisée | 51 |
| Tableau 2.2. | Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés | 62 |
| Tableau 2.3. | Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la concentration initiale des polluants | 66 |
| Tableau 2.4. | Conditions opératoires utilisées dans l'adsorption dynamique | 77 |
| Tableau 3.1. | Evolution de l'indice de friabilité en fonction de la concentration de la solution liante | 85 |
| Tableau 3.2. | Résultats des tests de délitement des grains à différentes concentrations du liant | 86 |
| Tableau 3.3. | Potentiel zêta des COIMG-Fe comparés aux gluten et la Mt-Na | 88 |
| Tableau 3.4. | Propriétés physiques des granulés adsorbants COIMG-Fe | 88 |
| Tableau 3.5. | Paramètres du Pseudo-premier-ordre | 106 |
| Tableau 3.6. | Paramètres du modèle de Freundlich liés à l'adsorption des polluants étudiés sur les granulés COIMG-Fe | 108 |
| Tableau 3.7. | Valeurs des coefficients d'interactions du Modèle (SRS) liées au couple (VM / RB) sur les granules adsorbants COIMG-Fe | 116 |
| Tableau 3.8. | Valeurs des coefficients d'interactions du Modèle (SRS) liées au couple (Cu/ Cd) sur les granules adsorbants COIMG-Fe | 116 |
| Tableau 3.9. | Paramètres relatifs à l'adsorption du VM en fonction du débit d'alimentation | 119 |
| Tableau 3.10. | Paramètres relatifs à l'adsorption du VM en fonction de de la concentration initiale | 121 |
| Tableau 3.11. | Paramètres relatifs à l'adsorption du VM en fonction de la hauteur du lit | 122 |
| Tableau 3.12. | Paramètres des modèles étudiés relatifs à l'adsorption du VM sur COIMG-Fe | 126 |
| Tableau 3.13. | Données recueillies des différentes formulations pour une | 128 |

application en ACP

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tableau 3.14. | Matrice de corrélation entre les variables et la réponse étudiée | 129 |
| Tableau 3.15. | Valeurs propres et pourcentages cumulés des axes principaux | 130 |
| Tableau 3.16. | Coefficients de corrélations des données liées aux principaux axes | 131 |

INTRODUCTION

Le développement des technologies industrielles s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère, du sol et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement et la vie humaine.

La pollution des eaux par les micropolluants minéraux et organiques notamment par les métaux lourds et les composés organiques, même sous forme de traces, constitue un problème majeur pour l'environnement à cause de leurs toxicités et surtout de leurs faibles biodégradabilités. Cette pollution constitue aujourd'hui une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

De nombreux effluents fortement colorés et riches en métaux lourds proviennent de différentes sources de pollution (industries textiles, fabrication de colorants, tannerie, cosmétique,...etc.). Leurs colorations sont dues principalement aux substances dissoutes indésirables générées durant le procédé industriel.

Selon certains auteurs, 30 % des colorants synthétiques consommés par l'industrie textile sont perdus avec les effluents, sans être récupérés à cause de leur modification chimique lors du processus de teinture.

Due à la grande variété et à la complexité des colorants dont la majorité d'entre eux sont des dérivés benzéniques, il est devenu plutôt difficile de trouver un procédé de traitement unique qui soit entièrement efficace pour les éliminer ou les réduire.

Les métaux lourds sont toxiques, et non biodégradables, et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants. Parmi ceux-ci, le cuivre est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. Cependant, des doses excessives de ce métal peuvent être responsables de l'anémie ou de toxicité développée.

Le Cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels

et des mines. Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées.

L'évolution technologique et industrielle que connaît le monde aujourd'hui a provoqué des effets néfastes, aussi bien sur la santé humaine que sur l'environnement. Ceci a entraîné donc une grande évolution dans les méthodes physicochimiques de dépollution des eaux. Parmi ces procédés, l'adsorption sur des matériaux poreux comme les charbons actifs (CA), les argiles pontées, les oxydes, reste la plus choisie et la plus utilisée.

En mode dynamique en réacteur continu sur lit fixe, ce sont les charbons actifs granulés (CAG) qui demeurent les supports solides poreux les plus largement utilisés aujourd'hui. L'adsorption sur les argiles organophiles, en tant que méthode de séparation efficace et économique, a été développée, ces dernières décennies, pour étudier les mécanismes d'interaction des polluants par ces nouvelles formes de phases solides à base de bentonites.

Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche sont dédiés à la synthèse de nouveaux matériaux adsorbants organophiles sous forme de poudres à base de matériaux naturels notamment ceux à base d'argiles naturelles. Les différents complexes organo-inorgano-argileux en poudre symbolisés par COIAP (COIMP pour les montmorillonites) se sont avérés très efficaces dans l'adsorption en mode statique envers plusieurs familles de composés organiques hydrosolubles et des cations métalliques susceptibles de polluer les eaux. Ces supports stables se caractérisent par des propriétés isolantes intéressantes et génèrent des morphologies orientées pour des applications bien spécifiques.

Malgré la grande performance de ces nouveaux matériaux innovants dans l'adsorption en systèmes discontinus, leurs utilisations dans les systèmes dynamiques restent cependant confrontées à plusieurs inconvénients liés essentiellement à la taille de leurs particules souvent très réduites. De plus, ces matériaux finement divisés restent confrontés aussi aux difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. Pour cette raison, beaucoup de chercheurs se sont orientés vers la mise en forme de la poudre par plusieurs

processus différents (granulation, encapsulation, enrobage ou revêtement,...etc.), afin d'obtenir de grosses particules d'agrégats plus ou moins résistantes et de tailles uniformes.

L'idée de transformer la poudre COIA en granulés rentre dans la nouvelle philosophie de traitement des eaux à cause des problèmes rencontrés dû à leurs finesse qui, malgré leurs caractères hydrophobiques et organophiliques élevées, présentent, néanmoins, un handicap quant à leur utilisation en mode dynamique.

De façon générale, la transformation des poudres en granulés nécessite la présence d'un liant dans le mélange afin de favoriser et renforcer les liaisons inter-particulaires. Cette opération consiste, non seulement, à réduire l'énergie nécessaire à la compression, mais aussi, à assurer la cohésion des particules entre elles.

Dans ce même contexte et en se basant sur cette même approche, cette étude est focalisée sur l'emploi du procédé de compression d'un mélange binaire de poudres et de liant pour obtenir des formes granulées. Cette mise en forme est effectuée en mélangeant la poudre de la montmorillonite pontée- aux polycations de fer (appelée aussi complexe organo-inorgano argileux noté COIAP-Fe) et le gluten (liant viscoélastique obtenu directement par lixiviation d'une pâte de blé).

Ce procédé d'agrandissement de dimension particulaire permet, non seulement, de structurer les poudres fines solides en des particules agglomérées de formes quasi spécifiques, mais aussi, d'améliorer les propriétés physiques en termes de densité, porosité, dureté, compressibilité et donc de faciliter leurs utilisations dans le domaine de traitement des eaux par adsorption en mode dynamique.

L'un des avantages que présente ce procédé est d'éviter l'obtention d'une pâte indésirable et non injectable qui pourrait se former dans le cas d'une granulation humide entre le gluten et l'eau.

Une fois les grains préparés, l'application sera orientée vers l'adsorption statique et/ou dynamique de deux colorants organique (vert malachite et rhodamine B) et deux cations métalliques (Cu^{2+} et Cd^{2+}) choisis comme molécules modèles, en étudiant l'effet de

pH, de Température, et l'effet de la concentration initiale de polluant en batch, et l'effet de débit d'alimentation, hauteur de la colonne, et la concentration initiale de VM en dynamique.

Ce présent travail, s'inscrit dans la continuité de plusieurs travaux de recherche issue de laboratoire de recherche Eau, Environnement et Développement Durable (EEDD), relatifs à la préparation, la caractérisation et à l'application à l'adsorption de nouveaux matériaux adsorbants sur plusieurs adsorbats organiques et inorganiques. De façon globale, ce travail est présenté en deux grandes parties :

- La première partie concerne une étude bibliographique structurée en trois volets:
 - ✓ Le premier volet rassemblant des généralités sur les différents procédés de la granulation ;
 - ✓ Le deuxième volet traite les récentes recherches sur la modification des argiles et le gluten ;
 - ✓ Le troisième volet présente les bases théoriques de l'adsorption ; ainsi que les équilibres et les cinétiques et les équations régissant le comportement des réacteurs en discontinu et continu ;
- La seconde partie traite le volet expérimental et portera sur:
 - ✓ Les méthodes de synthèse et caractérisation des supports adsorbants préparés ;
 - ✓ L'application à l'adsorption en réacteur discontinu puis en mode dynamique de solutions synthétiques de colorants ;
 - ✓ L'évaluation de l'effet des différents paramètres sur l'adsorption ;
 - ✓ La modélisation des résultats expérimentaux.

Cette étude est achevée par une conclusion suivie de perspectives.

1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'évolution technologique, industrielle et urbaine libère de nombreux composés toxiques dans les plans d'eau naturels, polluant ainsi ces ressources d'eau douce vierges. C'est un sujet de grande préoccupation, et l'attention des environnementalistes du monde entier s'est accrue à ce problème ces dernières années. Plusieurs techniques ont été proposées pour un traitement efficace des eaux usées, la plupart d'entre elles présentant certaines limites, telles qu'une faible capacité, la production de déchets, une minéralisation incomplète et un coût d'exploitation élevé. Actuellement, les traitements par granulation sont considérés comme une alternative efficace et économique [1].

Les poudres produites par les industries sont généralement transportées en tonnes. Mais au cours de leurs transports et/ou stockages, certains pulvérulents ont tendance à s'agglomérer entre eux en créant parfois d'énormes mottes d'une tonne, rendant la vidange des sacs plus compliquées.

Pour pallier ce problème, il a été proposé d'augmenter la taille des particules de poudre en les transformant en granulés, afin d'améliorer leur coulabilité et de réduire les risques de désagréments.

La granulation de la poudre qui est largement utilisée dans les domaines d'industries pharmaceutique et alimentaire entre aujourd'hui dans la nouvelle philosophie environnementale pour le traitement des eaux [2].

Le terme de granulation désigne le mécanisme d'agrégation de fines particules entre elles afin de former de grosses particules plus ou moins poreuses et résistantes appelées « granules ou grains ».

La transformation de la poudre en granulés nécessite l'ajout d'un liant adéquat et inerte dans le mélange de telle sorte qu'il permet, non seulement, de favoriser et renforcer

les liaisons interparticulaires, mais aussi, de diminuer l'énergie nécessaire à la compression et d'assurer donc la cohésion des particules entre elles [3].

La granulation des poudres offre les avantages suivants [4]:

- Amélioration des propriétés de l'utilisation et la séparation des grains résultants ;
- Augmentation de la taille des poudres désirées ;
- Modification de la densité et du volume des particules.

Le Tableau 1.1 présente les récents travaux sur la granulation et l'adsorption.

Tableau 1.1 : Travaux récents liés à la granulation des poudres.

| Type de granulation | Domaine d'application | Principaux constituants | Références |
|---|---|--|---|
| Granulation humide | Industrie pharmaceutique, Traitement des eaux | Chitosane, Spécularite, Alginates Chlorure d'ammonium Calcaire | [5] [6, 7] [8] [9, 10] [11] |
| Granulation par fort taux de cisaillement | Industrie chimique | Indométhacine | [12, 13] |
| Lit fluidisé | Industrie chimique | Rutile | [14, 15] |
| Granulation sèche | Energétique | Laitier Phosphates de Calcium | [16] [17] |
| Granulation par compression | Traitement des eaux | Carbone mésoporeux Biochar, Pyridine | [18] [19, 20] [21, 22] |
| Granulation aérobie | Traitement des eaux | Charbons Actifs | [23, 24] [25 - 28] |

Selon les recherches récentes sur la granulation, celle-ci est utilisée dans le domaine pharmaceutique [5 - 8]. En utilisant la granulation humide en mélangeur granulateur, certaines recherches récentes ont permis d'améliorer l'uniformité et la résistance des granules formés en fonction de la nature du liant utilisé (chitosane, spécularine, saccharose....) [5 - 7].

Dans le traitement des eaux par adsorption, plusieurs travaux de recherches [18 - 22] ont été orientés dans la préparation des grains résistants destinés à la dépollution des eaux en utilisant différents procédés de granulation [5, 12, 15, 16, 18, 25] et plusieurs types de liants tels que le chitosane [5] et les alginates [8].

1.1.Granulation

D'une manière générale, les procédés de la granulation peuvent être divisés en différentes familles [29] :

- Agglomération thermique (ou frittage),
- Agglomération sélective,
- Granulation par la voie sèche (ou compaction),
- Granulation par la voie humide.

1.1.1. Procédés de granulation

Les procédés de granulation se divisent en deux principales catégories les plus répandues dans le milieu industriel.

- Granulation par voie sèche : Elle est effectuée en présence d'un agent liant sec. Les granulés sont obtenus par compression et leur résistance mécanique est assurée par l'effet conjugué de la diminution de l'écartement des particules et de l'augmentation de leur surface de contact.
- Granulation par voie humide : Elle est effectuée en présence d'une solution aqueuse d'un liant adéquat, afin de faciliter l'agglomération des particules de la poudre.

1.1.1.1. Granulation par compression sèche

La granulation par voie sèche a été utilisée pour la première fois dès le XIX^{ème} siècle, mais elle n'a été appliquée dans le domaine pharmaceutique qu'à partir des années soixante [29].

Elle est généralement appliquée aux matériaux sensibles à la chaleur ou pouvant agir avec le solvant. Dans ce procédé le liant, sous forme de poudre, est mélangé avec la matière qu'on désire granuler. Après le mélange, la matière sèche subit une compression pour former des compacts durs et denses dont la taille varie de quelques millimètres à plusieurs centimètres [29].

Comme le montre le schéma de la Figure 1.1, la granulation à sec se fait par le contrôle du crachement de mélange lors de son passage à travers deux roues en rotation en sens inverse [30].

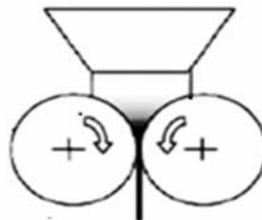


Figure 1.1 : Procédé de la granulation sèche par compression [30]

Le procédé de granulation des poudres par voie sèche (Compaction par presse à rouleaux) est utilisé depuis très longtemps et dans plusieurs secteurs industriels.

Ce procédé a été utilisé, pour la première fois, dans les années 60 sur des poudres métalliques. Par la suite, il a été élargi, au milieu des années 80, aux industries pharmaceutiques et chimiques [31].

A ce stade, il est bon de rappeler que la granulation humide consiste à agiter le produit en présence d'un liant pour faciliter l'agglomération des grains (Processus continu ou discontinu).

La granulation sèche est considérée comme étant un procédé continu. En effet, la poudre de départ est acheminée entre deux rouleaux, eux même placés sous une presse. La poudre est donc compactée et ressort sous forme de plaquettes. Ces plaquettes sont ensuite concassées dans un granulateur composé de pales de broyage et de tamis qui permettent d'obtenir de grains de tailles désirées [32].

a. Techniques utilisées :

✓ Le briquetage ou double compression

Le but de la compression est de développer des forces de liaisons entre les différentes particules de la poudre à granuler. La technique de double compression consiste à préparer, à l'aide d'une presse alternative, de très gros granulés épais et durs appelés aussi briquettes. On parle alors de pré compression.

Cette étape de pré compression est nécessaire puisqu'elle développe des forces d'adhésion permettant d'agréger aisément les différentes particules entre elles.

Les briquettes ainsi obtenues sont soumises par la suite à un broyage qui permet d'obtenir des particules de dimensions supérieures à celles du produit initial.

Généralement, le broyage et le calibrage s'effectuent en même temps pour les différents types de granulateurs mais le granulateur à oscillation reste le plus utilisé. Ainsi donc, le choix du granulateur se fera en fonction des caractéristiques du produit (collage, bourrage, sensibilité à l'échauffement...).

✓ Le compactage

Il consiste à forcer le mouvement des poudres entre deux rouleaux cylindriques et parallèles tournant en sens inverse. Au fur et à mesure que le volume diminue dans la zone de pression maximale, le mélange de poudre prend la forme d'un solide compact ou d'une feuille. Le processus de compactage est commandé par des facteurs tels que la surface, le diamètre et la vitesse périphérique des rouleaux, la force de pression, la conception du système d'alimentation et les caractéristiques propres du mélange à compacter. Ce procédé de densification peut être divisé en deux étapes :

- ***Alimentation de la poudre dans la zone de glissement:*** Les poudres se déplacent alors à une vitesse inférieure à la vitesse périphérique des cylindres.
- ***Compactage dans la zone de prise:*** Il se produit jusqu'à une zone de pression maximale située dans l'alignement des axes du rouleau. La vitesse de la poudre à compacter est ici égale à la vitesse périphérique des rouleaux.

La force de compactage est généralement assurée par un vérin hydraulique, qui vient plaquer le rouleau flottant contre le rouleau fixe de l'équipement. Lorsque les produits ont une faible densité apparente, le compactage peut être difficile à réaliser. Ce phénomène est dû à la rétention d'air au sein du produit, ce qui entraîne une résistance à la pression exercée par les rouleaux. Ce problème est généralement résolu en installant une source de vide au niveau de l'alimentation du produit.

Dans la majorité des cas, les feuilles obtenues nécessitent d'être calibrées à une distribution granulométrique uniforme. Cette opération est généralement effectuée au moyen d'un granulateur oscillant, dont les paramètres de réglages sont la forme des outils, la vitesse de rotation et le diamètre d'ouverture du crible final. En aval, un tamis oscillant permet de séparer les granulés ainsi obtenus des fines résiduelles qui sont généralement recyclées et repassées en compression.

✓ Equipements

Les compacteurs les plus utilisés par l'industriel sont les compacteurs granulateurs qui comprennent un système d'alimentation de la poudre, des rouleaux, un broyeur ou

concasseur et un granulateur. Ces appareils sont également équipés d'un système de recyclage.

Le système d'alimentation est généralement composé d'un système à vis permettant le réglage du débit de poudre. Les rouleaux peuvent être lisses ou cannelés en fonction des caractéristiques de la poudre. Le concasseur qui n'existe pas toujours sur toutes les machines permet de pré-casser les feuillets. Le granulateur est souvent oscillant et la grille est interchangeable afin d'obtenir la granulation désirée. Le système de récupération des fines entraîne une diminution du dégagement des poussières et limite donc les pertes de la matière utilisée.

b. Avantages et inconvénients de la granulation par voie sèche

La granulation par voie sèche qui est une méthode de travail séduisante présente les avantages suivants :

- C'est une opération rapide : un lot de mélange peut être rendu prêt à y être comprimé en quelques heures.
- Elle ne nécessite qu'une main d'œuvre limitée du fait du peu de manipulations nécessaires.
- La perte en produit est réduite car les différentes étapes sont peu nombreuses.
- Elle est peu coûteuse en énergie car elle ne comporte pas de phase de séchage.
- Elle permet de travailler en continu avec des rendements supérieurs par rapport à la granulation humide et les granulés obtenus se caractérisent par de faibles humidités résiduelles.
- Elle est la méthode incontournable en cas de produits sensibles à l'eau et/ou thermolabiles.
- Elle améliore la productivité et permet d'avoir une meilleure homogénéité de la taille des granulés.

Ce procédé présente cependant quelques inconvénients :

- Le compactage peut entraîner des irrégularités de forme.

- Lors de ce procédé, on génère beaucoup de poussières, ce qui accroît le risque de contamination croisée.
- La cohésion des grains est inférieure à celle d'un granulé fabriqué par granulation humide.
- Le taux d'humidité peu élevé des grains peut entraîner des problèmes en compression : clivage des granulés dus à des charges d'électricité statique trop importantes.
- Il n'est applicable qu'aux produits pulvérulents ayant une bonne aptitude à la compaction, ce qui limite son utilisation [31- 32].

Plusieurs poudres organiques posent de problèmes lors de leur granulation. Très souvent, il faut une mise au point très longue avant d'obtenir les paramètres optimaux de compaction et même parfois on n'y parvient pas. Ainsi donc, la connaissance de l'aptitude à la compaction et à la granulation des poudres reste un enjeu très important pour les industriels qui utilisent ou produisent des matériaux sous forme de poudre.

1.1.1.2. Granulation par voie humide

Dans le domaine de la granulation humide, on retrouve deux types de granulateurs. Les plus répandus sont le mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement et le granulateur à lit fluidisé.

Cette méthode de granulation est largement utilisée dans le milieu industriel. Le processus fonctionne grâce à la pulvérisation du liant dans le mélange [33, 34]. Le mélange (Poudre/ Suspension liante) est une opération clef dans la granulation humide. Le processus de mélange est directement lié aux mécanismes qui conditionnent la mise en mouvement des particules au sein du granulateur. Il existe trois mécanismes de mélange :

- ✓ Mélange par diffusion : il s'agit d'un déplacement individuel des particules par des chocs et aboutissent à une distribution individuelle des particules ;
- ✓ Mélange par convection : dans ce cas un ensemble de particules est mis en mouvement au sein du mélangeur ;

- ✓ Mélange par cisaillement : dans ce cas, apparaît un ensemble de plan de glissement de couches de particules dans le mélange sous une action mécanique. Le mouvement relatif de ces plans implique un brassage des particules.

Le mélange, généralement sous forme d'une suspension à deux phases (liquide/solide) ou d'un soluté dissous dans un solvant, est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes. Le mouillage des particules donne naissance à des nucléus qui vont évoluer pour donner par la suite des agrégats [35, 36].

Le procédé de la granulation humide est présenté dans la Figure 1.2.

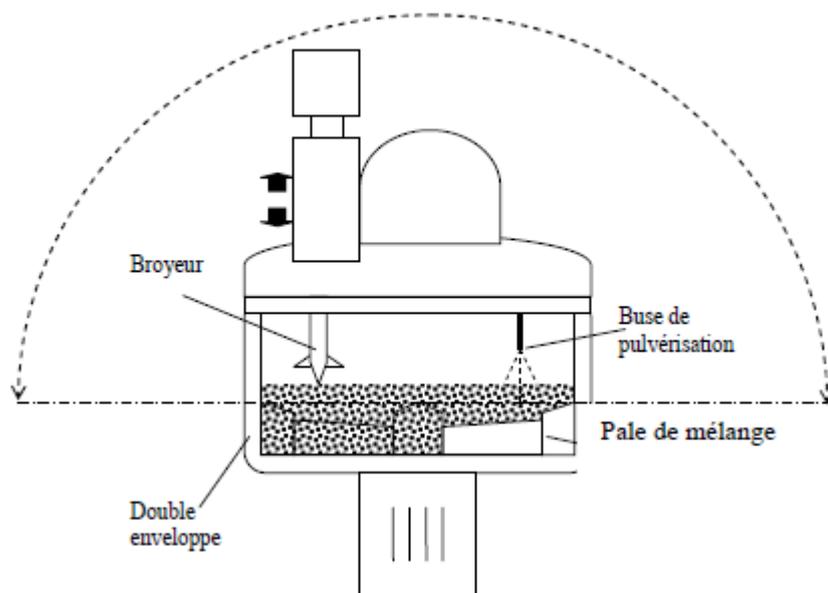


Figure 1.2 : Procédé de la granulation humide [29].

1.1.1.3. Granulation par voie aérobie

La granulation aérobie est un processus d'auto-immobilisation microbienne qui se traduit par une forme cellulaire, caractérisée par une biomasse dense. Les granules aérobies présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux bioflocs classiques. Ces

avantages sont : une structure ronde et compacte, une bonne capacité de décantation, une rétention élevée de la biomasse et une capacité à supporter des taux de charge organique élevés.

Il a été démontré antérieurement que la technologie de granulation aérobie reste utile pour une grande variété des eaux usées, riches en nutriments et des substances toxiques [1].

1.1.2. Mécanismes de la granulation

Les mécanismes de granulation sont variés et complexes. Durant la granulation, différents mécanismes jouent le rôle dans le grossissement des particules (agglomération) suite aux collisions et aux adhésions des différents nuclei qui forment les granules.

Pour naître, un germe a besoin d'une perturbation locale, un apport d'énergie qui perturbe suffisamment l'organisation des barrières de solvation et un rapprochement des particules [37].

La formation d'un germe n'est pas un processus parfaitement connu du fait de sa très grande complexité. En effet, les entités microscopiques constituant le germe, doivent, non seulement, s'agglomérer en un même lieu tout en résistant à une forte tendance de redissolution, mais aussi, elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé.

1.1.2.1. Nucléation

La formation des nuclei dépend fortement des paramètres thermodynamiques et de la cinétique de mouillage ainsi que des paramètres du procédé. La nucléation est la première étape de granulation où les fines particules se mouillent en formant des agglomérats initiaux. Cette étape nécessite une rencontre de deux ou trois particules primaires et une gouttelette de liant. Les gouttelettes de liant permettent aux particules de

se lier entre elles en formant des ponts liquides [38]. Comme le montre la Figure 1.3, Schaefer et Mathiesen [38] ont proposé deux mécanismes de nucléation.

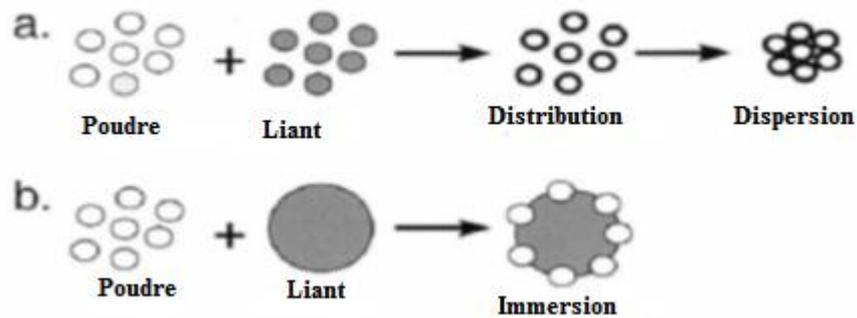


Figure 1.3 : Mécanisme de nucléation : (a) mécanisme de dispersion ; (b) mécanisme d'immersion [38]

Ces mécanismes ont été proposés pour la première fois dans le cas de la granulation par fusion et ont été généralisés, par la suite, par Scott et al. [39] dans la granulation par voie humide.

Il existe deux types de mécanismes :

- Mécanisme de dispersion : Lorsque la taille de la particule du liant est inférieure à celle des particules de la poudre, la nucléation se passe par la distribution des particules du liant sur la surface de la poudre qui conduit par la suite à la coalescence des particules entre elles.
- Mécanisme d'immersion : Lorsque la taille de la particule du liant est supérieure à celle des particules de la poudre, la nucléation se fait par l'immersion des fines particules dans la goutte du liant [39].

1.1.2.2. Croissance et consolidation

Cette étape, généralement très lente, consiste en une agglomération secondaire des granules de tailles plus petites pour former des granules grossières. Dans cette étape, la coalescence préférentielle des particules dépend de leur taille.

Elle consiste essentiellement en un grossissement des granules formés par l'adhésion des fines particules à la surface des agglomérats déjà formés. Les granules sont de forme sphérique et la taille des agglomérats augmente en fonction du temps [40].

Les étapes de la granulation sont présentées dans la Figure 1.4.

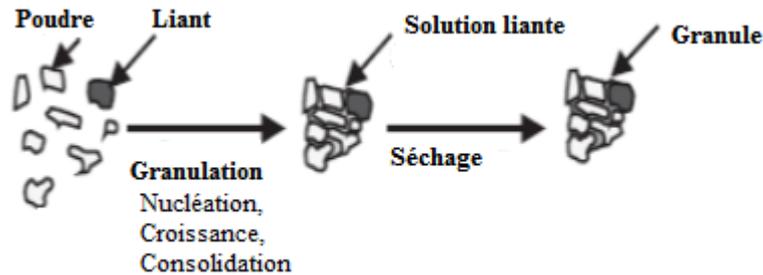


Figure 1.4 : Etapes de formation des granules [29].

1.1.3. Critères de choix d'un liant

1.1.3.1. Viscosité

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Plus les molécules sont grandes plus la viscosité du liant est grande.

1.1.3.2. Porosité

La porosité est une valeur numérique qui caractérise le rapport du volume des vides du matériau divisé par le volume total.

1.1.3.3. Tension superficielle

La tension superficielle ou de surface est appelée aussi énergie d'interface ou bien encore énergie de surface. La tension superficielle est une force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents (entre un solide ou un liquide et un gaz).

La tension entre des milieux identiques comme deux solides, deux liquides, ou également entre un liquide et un solide est généralement appelée tension interfaciale.

1.1.3.4. Angle de contact

L'angle de contact liquide/solide du système affecte directement les propriétés des granules formés. Aulton et Banks [41] ont étudié l'influence de l'angle de contact sur la croissance des granules et ont montré que l'augmentation de l'angle de contact conduit à la diminution de la taille des granules formés.

1.1.4. Techniques et méthodes de caractérisation

Les matières premières ainsi que les produits de granulation se caractérisent par différentes techniques. Dans ce paragraphe, nous allons décrire les principes de quelques techniques de caractérisation.

1.1.4.1. Analyse granulométrique

La croissance de la taille des agglomérats au cours de l'opération est caractérisée par la mesure de la distribution de taille des particules. Pour ce faire, les échantillons solides, sont prélevés à des intervalles de temps réguliers. Ces échantillons sont tout d'abord séchés à 60 °C dans une étuve ventilée pendant trois heures avant d'être caractérisés. Deux techniques sont utilisées pour déterminer les propriétés granulométriques des particules : la granulométrie laser et le tamisage [39].

Le tamisage permet de déterminer la masse de l'échantillon, celles des particules retenues sur chacun des tamis et la fraction massique des particules retenues pour chaque classe granulométrique. Ces données permettent d'établir la distribution de taille en histogramme.

1.1.4.2. Friabilité

La résistance à l'attrition des agglomérats est une grandeur qui caractérise leur aptitude à la manutention ou à la compression. Elle peut être caractérisée par plusieurs tests tels que le tamisage, tambour rotatif, fluidisation...etc.

1.1.4.3. 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 à se désagréger dans le milieu aqueux.

1.2. Produits de granulation

1.2.1. Modification de l'argile

Dans le cadre de la valorisation des matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes.

Ces modifications qui sont de types physicochimiques et basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, et selon la nature de la modification, à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi, à des catalyseurs hétérogènes.

On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques et/ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

Dans ce contexte, divers chercheurs ont utilisé les argiles modifiées dans plusieurs domaines comme la catalyse, le traitement des eaux, la nanotechnologie (élaboration des nanocomposites),...etc.

Pour leur part, 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: L'activation chimique et l'intercalation ou pontage [49].

1.2.1.1. Activation par voie acide

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.

Néanmoins, 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 [49].

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs. Elle commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire enfin à la substitution des ions échangeables par des protons. Ces derniers pourront se diffuser ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} par les ions H^+). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [50].

1.2.1.2. Activation par intercalation

La modification des argiles brutes par intercalation a permis de préparer des argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants (composés organiques, métaux tris-chélates, complexes organométalliques, tensions actifs, ..., etc.).

De façon très globale, elles sont classées dans trois grandes catégories :

- ✓ Complexes inorgano-argileux en poudre CIAP ;
- ✓ Complexes organo-argileux en poudre COAP ;
- ✓ Complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP.

Les CIAP de la première catégorie sont très stables thermiquement et se caractérisent généralement par de grandes distances basales, de fortes acidités et des propriétés texturales très importantes (surfaces spécifiques et réseaux microporeux importants). De nombreuses études ont été effectuées pour synthétiser et caractériser plusieurs types de complexes inorgano-argileux (CIAP) à base d'aluminium [51], d'aluminium et de chrome [52], et de fer [53, 54].

La deuxième catégorie est celles des COAP hydrophobes et organophiles. Ces complexes ont été obtenus en intercalant les argiles par des agents modificateurs tels que les ions alkylammoniums [55], les alcools (C₂ à C₁₈) [56], 1,4-diazobicyclo (2,2,2) octane [57], le tétraméthyl ammonium et le tétraméthyl phosphonium [58], les halogénures de cétyl pyridinium [59], l'hexa decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTMAB) [60, 61], le tétraphényl-phosphonium (TPP) [62] et le benzyle diméthyl-octadécyl chlorure d'ammonium (ODBAC) [63].

Les COIAP de la troisième catégorie ont été préparés par co-insertion de molécules de tensioactifs aux complexes inorgano-argileux (CIA) afin de conférer à ces matrices des propriétés hydrophobiques et organophiliques.

L'hydrophobie des matrices COIA s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation.

La majeure partie des ions de tensioactif, au pH de milieu, s'adsorbent sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les piliers métalliques interfoliaires assurant le grand espacement interlamellaire de l'argile [64].

Dans ce contexte, Jiang et al. [65] ont intercalé des montmorillonites (type Aldrich) par des polycations d'aluminium et co-adsorbées avec les cations de l'hexadécyl triméthyl ammonium (HDTMA).

Dans ce même domaine, de nombreux travaux ont été réalisés sur la synthèse et caractérisation des complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) de natures différentes (selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) et du tensioactif cationique CTAB « cethyltrimethyl ammonium de bromure » ou CTAC « cethyltrimethyl ammonium de chlorure ») [66, 67].

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, les hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [49].

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 organiques et inorganiques [64].

Par ailleurs, la modification des argiles par les composés organométalliques conduit à la formation 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 appelés complexes organo-inorgano-argileux (COIA) a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison de leurs nouvelles propriétés adsorptives et leurs caractéristiques structurales [48, 49].

De nombreux travaux sur les argiles modifiées montrent que les caractéristiques structurales de ces complexes COIA dépendent essentiellement du type et des conditions de l'intercalation. 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 hydro carbonée 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-insérées.

1.2.2. Propriétés des argiles

Les argiles ont plusieurs propriétés qui peuvent être résumées comme suit :

1.2.2.1. Capacité d'adsorption

Les argiles et en particulier la bentonite ont la propriété d'adsorber certains cations par échange ionique. L'une des propriétés la plus importante est la capacité d'adsorption des bentonites vis-à-vis des liquides ; cette propriété dépend essentiellement du type de liaison eau-argile [68].

1.2.2.2. Hydratation et gonflement

Les argiles gonflantes sont des silicates lamellaires dont le comportement à l'égard de l'eau commande les échanges cationiques, la distribution de l'eau interne et de l'eau externe [69].

Les études effectuées sur l'activité de l'eau ont démontré que lorsque l'activité de l'eau diminue, l'état d'hydratation des cations échangeables diminue mais de façon spécifique pour chaque cation et pour chaque argile [70].

1.2.2.3. Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique CEC est définie comme étant la quantité de cation qu'une argile est capable d'adsorber ou d'échanger. Elle est caractérisée par un taux de substitution des cations. L'échange cationique dans les minéraux argileux concerne les cations situés en position interfoliaire ou accrochés aux sites périphériques car ces cations sont solubles et accessibles et les réactions d'équilibre sont rapides [71]. Ce sont principalement les cations monovalents et divalents qui sont susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100 g) [72].

1.2.2.4. Etat colloïdal des argiles

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrées ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Une bonne colloïdalité donne une suspension d'argile stable ; dans le cas

contraire, les particules s'attirent et s'agglomèrent en formant des agrégats, il y a alors floculation. La théorie de la double couche a mis en évidence la répartition des charges en respectant la stabilité du système. Dans la suspension argileuse, les ions positifs s'activent autour de la particule chargée négativement [73 - 74].

1.2.3. Gluten

Le gluten est utilisé dans différents domaines et principalement en agroalimentaire, le Tableau 1.2 résume les volets de recherche sur le gluten.

Il est utilisé dans différents secteurs de recherche surtout en agroalimentaire [75 - 83] en étudiant ses propriétés enzymatiques [76, 79, 80], ses caractéristiques de stabilité [81, 82], ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques. Cependant, son utilisation en tant qu'agent liant dans la granulation n'a pas été abordé d'où l'originalité de ce présent travail.

Tableau 1.2 : Travaux récents liés au gluten et à son application.

| Utilisation du gluten | Domaine d'application | Références |
|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| Hydrolyse enzymatique | Agroalimentaire | [75 - 80, 83, 84] |
| Protéines | | [85 - 90] |
| Stabilité | | [81 - 82, 91, 92] |
| Détermination du gluten | | [93 - 99] |
| Propriétés | | [100 - 108] |
| Viscoélasticité | | [109, 110] |
| Dégradation de gluten | | [111 - 113] |
| Extraction | | [114, 115] |

Le gluten de blé est une ressource protéique renouvelable et intéressante pour la fabrication de matériaux biodégradables. La structure macromoléculaire du réseau protéique va déterminer les performances du matériel final.

Le gluten est un matériel viscoélastique obtenu par lixiviation (lavage par l'eau), d'une pâte de blé. Les protéines qui forment le gluten sont des protéines de stockage majeures et représentent entre 70 et 80 % de la teneur totale en protéines du grain du blé [116, 117].

1.2.3.1. Propriétés de gluten

Le gluten est obtenu essentiellement du blé tendre. Dans le gluten vital, qui contient en premier lieu les protéines insolubles du blé, les gliadines représentent 45 à 50 % des protéines, les gluténines représentent 50 à 65 %, alors que leur proportion est classiquement entre 40 et 45 % dans le blé.

De façon globale, le gluten vital contient environ 75 % de protéines, 5 - 10 % de lipides et 5 - 10 % de polysaccharides.

Cependant, les sous-unités de gluténine sont également solubles dans les alcools aqueux après réduction des liaisons disulfures inter-chaînes et les sous-unités de gliadine et gluténine sont étroitement apparentés dans leurs séquences d'acides aminés [87]. Le gluten peut être schématisé comme suit :

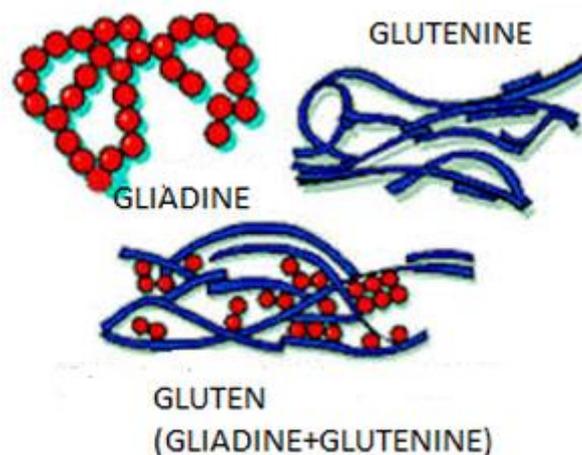


Figure 1.5 : Protéines de gluten [83]

Le chimiste américain Thomas Burr Osborne (1859- 1929) a proposé un système de classification des protéines de réserve des céréales dès le 19ème siècle, selon qu'elles sont solubles dans l'eau (albumines), dans les solutions salines (globulines), dans les solutions alcooliques (gliadines) et dans les acides ou bases dilués (gluténines).

Comme les protéines du gluten possèdent des liaisons sulfhydriles libres, donc lors de l'hydratation de la farine et au cours du pétrissage de la pâte, une réaction chimique, l'oxydation, se produit. Ainsi, les groupements sulfhydriles libres des deux protéines vont réagir deux à deux et se lier par une liaison covalente entre leurs atomes de soufre pour former des ponts disulfures. De ce fait, la formation de ces ponts disulfures entre les protéines du gluten aboutit à la formation du réseau gluténique [84].

Les ponts disulfures jouent un rôle considérable dans la détermination de la structure et des propriétés des protéines du gluten. Ils sont formés entre les groupes sulfhydril des résidus cystéines au sein de la même protéine et on parle dans ce cas de liaisons intrachaines ou entre les différentes protéines, ce qu'on appelle liaisons interchaines.

Les ponts disulfures sont très importants dans la stabilisation de la conformation des molécules protéiques ou des agrégats protéiques et ils déterminent la taille des polymères de gluténines.

Il est possible de classer les protéines précédemment citées selon leur solubilité : les gluténines sont partiellement solubles dans une solution d'acide acétique, les gliadines sont solubles dans une solution d'alcool à 70 %, les globulines en solution saline et les albumines sont hydrosolubles [84].

1.2.3.2. Extraction de gluten

Au début du 18ème siècle, Jacopo Bartolomeo Beccari, médecin et chimiste italien, est le premier à avoir isolé le gluten en le séparant de l'amidon à partir d'un pâton de farine et d'eau, manuellement trituré sous un filet d'eau. C'est vers 1835 qu'Emile Martin met en pratique la technique de Beccari pour obtenir de l'amidon de blé à une échelle industrielle⁸. En corollaire, le procédé, à l'époque entièrement réalisé manuellement, per-

met d'obtenir le gluten. Depuis cette époque, le procédé d'extraction du gluten s'est mécanisé mais est globalement resté inchangé. Le métier de l'amidonnerie-féculerie consiste à séparer les constituants du grain : l'amidon, les protéines, l'enveloppe cellulosique, les fractions solubles et le germe.

La farine de blé issue des moulins est mélangée à de l'eau avant séparation des constituants : le gluten est la fraction protéique insoluble, séparée de la farine par voie humide. Ce gluten humide est alors centrifugé pour être essoré. Pour ne pas détériorer les propriétés fonctionnelles des protéines, ce gluten est finalement séché à une température inférieure à 70 °C. Ce gluten est alors nommé « gluten vital de blé ». Réhydraté, il retrouve ses propriétés fonctionnelles, viscoélastiques [84].

Plusieurs techniques d'extraction et de séparation ont été employées. Ces techniques ont beaucoup évolué depuis l'extraction d'Osborne (1907) basée sur la solubilité permettant une extraction séquentielle basée sur l'élimination des gliadines en les solubilisant dans l'éthanol à 70 % et en lavant le culot résiduel par le diméthyl sulfoxyde et l'éthanol 70 %. Elle consiste à extraire de façon séquentielle les gliadines par du propanol-1 à 50 % puis les gluténines par du propanol à 50 % additionné d'agents réducteurs et alkylateurs. Une autre méthode simple pour extraire les gluténines sans être contaminées par les gliadines. Elle est basée sur le principe de la précipitation. En effet l'utilisation des concentrations différentes d'acétone (40 % et 80 % respectivement) après extraction des gliadines conduit à une précipitation sélective des SG-HPM et des SG-FPM. Cette précipitation est due aux différences de masse entre les deux groupes des protéines.

Les protéines extraites sont ensuite passées à la phase de séparation, pour cet objectif des techniques de haute résolution ont été employées comme la chromatographie et l'électrophorèse.

1.3. Application à l'adsorption

Plusieurs types de matériaux adsorbants de natures différentes ont été utilisés afin de préparer des supports adsorbants fiable, disponible, moins chers et efficace vis-à-vis à la dépollution.

L'objectif principal étant de les utiliser dans la dépollution des eaux. En effet et d'un point de vue pratique, il est bien plus facile de manipuler des granules adsorbants que des poudres.

L'adsorption, simple ou compétitive en système discontinu ou continu, des éléments traces métalliques, des molécules organiques ou d'autres éléments sur des supports à base de l'argile simple ou modifiés a été largement étudiée.

De façon générale, l'application de l'adsorption est résumée dans le tableau ci-dessous:

Tableau 1.3 : Travaux récents liés à l'adsorption et l'argile modifiée.

| Type de modification | Principaux constituants | Références |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Granulation | Charbon Silicone Zéolites | [118 - 122] [123 - 126] [120] |
| Encapsulation | Alginates | [42, 64, 127 - 128] |
| Revêtement | Hydroxyde ferrique | [47 - 48] |
| Pontage | Fer, Aluminium, Titane | [49, 66, 67, 129 - 136] |

Dans les procédés basés sur l'adsorption, les argiles modifiées par pontage et pontage mixte ont été largement étudiées et ont attiré une attention particulière en raison de leurs potentiels d'applications technologiques. Malgré leurs performances en milieux discontinus, leurs utilisations dans les systèmes dynamiques restent, néanmoins, confrontées à plusieurs inconvénients liés essentiellement à la taille de leurs particules

souvent très réduites. C'est pourquoi, elles nécessitent une mise en forme adéquate afin d'obtenir de grosses particules d'agrégats plus ou moins résistantes et de tailles uniformes.

✓ Encapsulation

De nombreux auteurs (Lezehari et al.) [42] ont investi une voie qui consiste à mettre en forme par encapsulation de particules d'argiles pontées au sein des billes d'alginate. En effet, les différentes sphères gélifiées hydrophobes obtenues, de tailles sphériques et uniformes, pourraient offrir des avantages liés, non seulement, à la teneur élevée en composants actifs et à leurs grandes porosités, mais aussi, de pouvoir les récupérer facilement après usage et saturation dans les milieux aqueux à travers de simple séparation solide/liquide. Ces nouveaux supports gélifiés ont été déjà utilisés dans des tests d'adsorption, en systèmes discontinus et continus, de certains composés organiques hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

✓ Revêtement

Afin de renforcer la capacité de rétention des argiles vis-à-vis des polluants inorganiques notamment les métaux lourds, plusieurs travaux de recherche ont porté sur la modification de leur surface par des oxydes de fer, de magnésium, ou encore d'aluminium [43 - 47], qui possèdent des capacités adsorptives assez considérables. Ce procédé connu sous le nom de revêtement (coating) est basé sur la technique de précipitation en milieu alcalin de l'oxyde de métal utilisé à cette fin [48].

1.3.1. Facteurs influençant la capacité d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont : la température, le pH, les paramètres liés à la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

1.3.1.1. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de la chaleur, de sorte qu'en une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption, ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle (5 - 20) °C [137].

1.3.1.2. Influence du pH

C'est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer, à la fois, la structure de l'adsorbant et celle de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Le pH dépend de l'origine des eaux à traiter et du processus de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux d'étudier l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

1.3.1.3. Influence de la nature de l'adsorbant

- *Porosité*

La classification des pores, proposée par [30], est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies : les micropores, les mésopores et les macropores.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption :

- Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un solide : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption ;

- Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 1.4 : Répartition des pores d'un adsorbant [30]

| Désignation | Rayon moyen des pores (nm) | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|--|--|
| Micropores | < 2 | 0,02 – 0,10 | 400 – 900 |
| Mésopores | 2 – 50 | 0,2 – 0,6 | 20 – 70 |
| Macropores | > 50 | 0,2 – 0,8 | 0,5 – 2,0 |

Ainsi le rôle des pores est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz.

- *Surface spécifique*

Plus la surface spécifique de l'adsorbant est grande, plus on aura une meilleure adsorption.

- *Masse de l'adsorbant*

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [4].

- *Nature de l'adsorbant*

On peut classer les adsorbants en :

- *Adsorbants apolaires*, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon actif, du graphite, du talc, etc.).
- *Adsorbants polaires*, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les

anions seront fixés. Parmi les adsorbants polaires, on cite les silica-gels et les argiles diverses.

1.3.1.4. Influence de la nature de l'adsorbat

- *Solubilité*

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande et plus l'adsorption sera faible.

- *Polarité*

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut donc que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarités voisines.

- *Structure moléculaire*

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et plus la saturation sera atteinte avec des rendements faibles. Ce qui conduit à la diminution du nombre de sites libres envers les autres molécules.

- *Masse moléculaire*

Les particules de faibles masses moléculaires sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont les masses moléculaires sont plus élevées et ont donc plus de possibilités d'y être adsorbées.

- *Structure chimique*

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Ainsi donc et pour un même nombre de carbone, les composés aromatiques s'adsorbent mieux que les composés aliphatiques.

- *Présence d'espèces compétitives*

En général, une compétition entre deux ou plusieurs espèces envers un même site d'un même adsorbant diminue la capacité de rétention de chaque espèce.

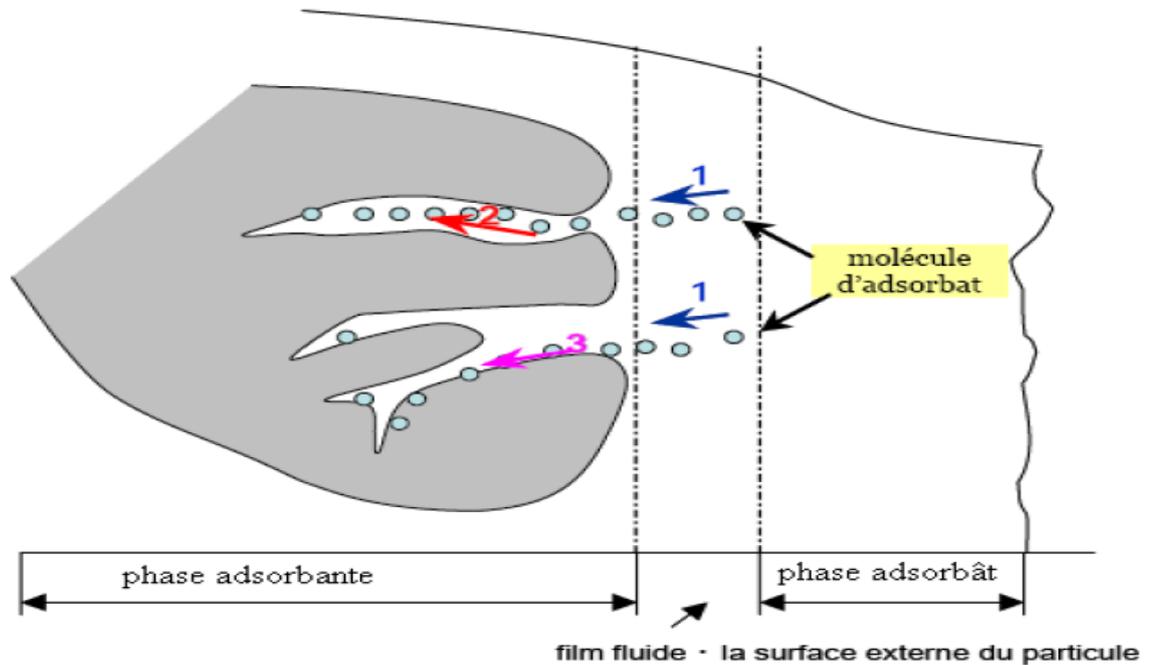
1.3.2. Adsorption en mode batch (Systèmes discontinus)

L'adsorption est un phénomène de surface qui est souvent utilisée pour décrire le transport du solvant dans le fluide, le transfert dans le solide et l'interaction soluté-solide.

Le transfert et l'adsorption d'un soluté sur la surface interne de l'adsorbant d'après Weber et Smith (Weber et Smith) [138], s'effectue selon une succession de quatre étapes principales suivantes :

- *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- Transfert externe, 2- Transfert intra-particulaire, 3- Diffusion, 4- Réaction de surface

Figure 1.6 : Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith [138]

1.3.2.1. 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 :

$$\ln \left[\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} \right] = k_f \left(\frac{a}{V} \right) t = k_f t \quad \text{Eq.1.1}$$

Où ces paramètres présentent :

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg. L^{-1})

a : Aire de l'interface solide/ liquide (m^2)

V : Volume de solution (L)

k_f : Coefficient de transfert externe (m. min^{-1}).

1.3.2.2. 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 [139] se sont parvenu à déterminer la vitesse d'adsorption de certains composés aromatiques simples sur charbon actif en appliquant la relation suivante :

$$q_t = k_p t^{0,5} \quad \text{Eq.1.2}$$

où

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

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

1.3.3. Adsorption dynamique en système continu

Les courbes de percée sont exprimées en terme de concentration normalisée définie comme le rapport de la concentration résiduelle du soluté dans l'effluent à la concentration du soluté initiale (C_t/C_0) en fonction du temps ou de volume d'effluent (V_{eff}) pour une hauteur de lit donnée (h).

Les temps de rupture t_r et de saturation t_s correspondant à des concentrations de sortie égales à $0,2 C_0$ et $0,9 C_0$ respectivement ont été utilisés pour évaluer la performance d'adsorption du lit d'adsorbant sous diverses conditions [48].

Dans le cas de l'adsorbeur 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 1.7).

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

- ✓ Le temps d'une courbe de perçage (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.

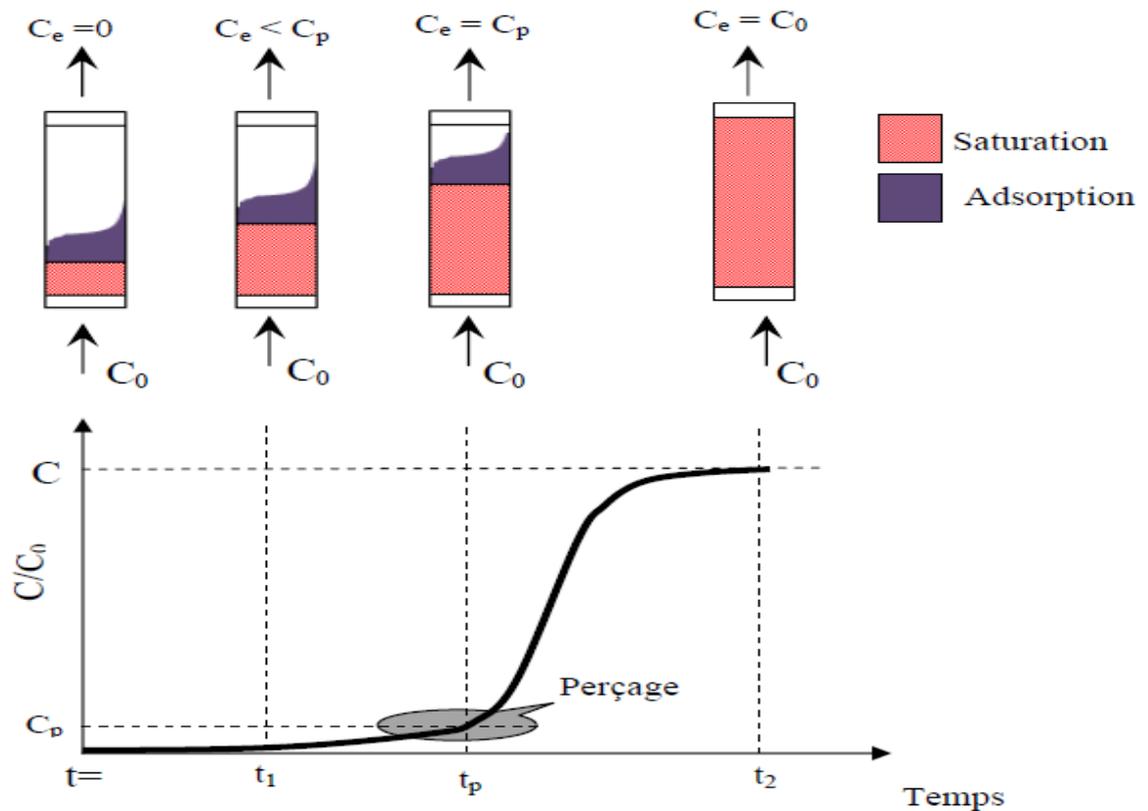


Figure 1.7 : Courbe de percée de l'adsorption en lit fixe [125]

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 [125].

Diverses méthodes appliquées pour l'élimination des polluants organiques (VM et RB) et elles comprennent les traitements biologiques, l'oxydation, la coagulation-floculation, la photocatalyse et l'adsorption. Pour les cations métalliques de cuivre et de

cadmium les procédés les plus utilisés sont : la précipitation chimique, l'échange ionique, la photocatalyse et l'adsorption.

De nombreux travaux scientifiques sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples ont été réalisés. C'est ainsi que plusieurs types d'adsorbants d'origines naturelles (charbons actifs, zéolites, tufs, smectites, argiles, ...etc) ou synthétiques (argiles pontées, gels de silice, résines, billes gélifiées, ... etc) ont été testés dans l'adsorption micropolluants organiques Vert malachite et Rhodamine B, et inorganiques notamment le Cu^{2+} et Cd^{2+} .

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Préparation des granulés

L'objectif principal de cette présente étude est de préparer, par le procédé de granulation par compression, des grains hydrophobes, uniformes, rigides et stables.

Cette nouvelle génération de grains est synthétisée à partir de l'optimisation des deux paramètres suivants :

- La concentration de gluten (obtenu par extraction du blé) en tant qu'agent liant inerte ;
- La quantité de la poudre du complexe organo-inorgano-montmorillonite COIMP (Montmorillonite intercalée par des polycations de fer et co-insérées par des molécules de cétyltriméthyl ammonium de bromure (CTAB)).

2.1.1. Purification de la bentonite

Toutes les expériences menées lors de cette étude ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie) fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau 2.1 suivant:

Tableau 2.1 : Composition chimique de la bentonite brute utilisée [134]

| Composition | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | As | PAF |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------------------|------|-----|
| % (en poids) | 69,4 | 14,7 | 1,2 | 1,1 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 0,2 | 0,05 | 11 |

PAF : perte au feu à 900 °C

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par Mt-Na [49].

La méthode de purification a été décrite antérieurement par Bouras et al [67]. Elle consiste à disperser une masse donnée m (g) de bentonite brute naturelle dans un volume V (mL) d'eau déionisée 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. Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl 1 M et la suspension est soumise de nouveau, à une réagitation pendant trois heures de contact. Ce traitement est répété afin de s'assurer de l'échange ionique désiré. . Après plusieurs lavages successifs avec de l'eau déionisée et décantations, la fraction supérieure surnageante ($< 2 \mu\text{m}$) correspondant au minéral désiré est récupérée pour les utilisations ultérieures. Cette opération est poursuivie autant de fois jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonitique.

Les suspensions de montmorillonites sodiques ainsi obtenues après chaque lavage notées « Mt-Na » sont mises dans des sacs à dialyse en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) puis plongées dans des récipients remplis à moitié par de l'eau déionisée afin d'éliminer les ions chlorures en excès. Cette eau est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif par l'absence de précipité de AgCl [48].

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique pourrait, en effet, être libérée et viendrait occuper les sites d'échange au détriment du sodium.

2.1.2. Intercalation de la matrice Mt-Na

2.1.2.1. Préparation de la solution pontante

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante en dosant, sous certaines conditions, les ions ferriques Fe(III) de la solution de nitrate de fer par la base NaOH. Cette solution pontante, désignée par PCBF, est préparée selon les conditions ci-dessous optimisées dans les travaux de thèse de BOURAS (2003) [49].

- Rapport molaire OH / Fe = 2
- Concentration finale en fer = 0,2 M

La préparation de cette solution consiste à titrer une solution de Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration initiale 0,43 M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0,75 M sous une agitation rapide et puissante afin d'éviter une sur-alcalinité locale; Celle-ci peut déclencher, en effet, la formation du précipité de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le titrage est effectué grâce à une pompe péristaltique fonctionnant à un débit discontinu de $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La solution pontante PCBF fournissant des polycations de type " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ " est mise en obscurité pendant un temps de vieillissement de 10 jours [48].

2.1.2.2. Intercalation de la montmorillonite

La première opération est de préparer une poudre à base de montmorillonite intercalée au fer, notée Mt- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, appelée aussi complexe inorgano- montmorillonite (CIMP-Fe) qui se caractérise par une importante surface spécifique et une grande stabilité thermique. Les conditions optimales d'intercalation utilisées sont les suivantes [49]:

- Rapport Fe/Mt-Na = 5 mmoles g^{-1}
- Suspension montmorillonitique = 0,5 %
- Age de la solution PCBF mise en obscurité = 10 jours

L'opération de l'intercalation consiste à titrer, sous certaines conditions, la suspension Mt-Na par la solution PCBF.

A la fin du titrage, le mélange est soumis à une filtration afin de récupérer le complexe montmorillonite floclé. Après plusieurs lavages à l'eau déionisée et filtration sous vide, la montmorillonite intercalée CIMP-Fe est séchée dans une étuve à 40 °C pendant une durée de 72 heures [127], puis conservée à l'obscurité avant les utilisations ultérieures.

2.1.2.3. Complexe organo-inorgano-argileux en poudre (COIMP-Fe)

La procédure suivie dans la synthèse du complexe organo-inorgano-argileux est basée sur la co-insertion des molécules du cetyltriméthyl ammonium de bromure CTAB (tensio actif cationique) sur les piliers des espaces interfoliaires du complexe inorgano-argileux selon les conditions opératoires suivantes optimisées antérieurement [49]:

- Rapport molaire (mont- Fe /CTAB) : 5 mmoles. g⁻¹.
- Concentration massique de la suspension (CIMP-Fe): 0,5 %.
- Concentration massique de la solution CTAB : 2 g. L⁻¹.

La manipulation consiste à préparer une suspension de 0,5 % en dispersant une masse m (g) de CIMP-Fe dans un volume V (mL) d'eau distillée.

Le traitement de la suspension CIMP-Fe avec la solution de CTAB (2 g. L⁻¹) est réalisé avec un débit de 10,5 mL. min⁻¹ en utilisant une pompe péristaltique. L'homogénéisation du mélange est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique.

Après co-intercalation avec du CTAB, le mélange est laissé sous agitation pendant trois heures de contact.

Après séparation solide/liquide par filtration sous vide et plusieurs lavages à l'eau déionisée afin d'éliminer l'excès de CTAB, le complexe organo-inorgano-

montmorillonite solide sous forme de poudre noté $Mt-Fe_x(OH)_y-CTAB$ ou COIMP-Fe est séché dans l'étuve à 40 °C puis conservée à l'obscurité.

2.1.2.4. Préparation du gluten

Le gluten utilisé est extrait d'une farine locale, après pétrissage de la farine avec de l'eau désionisée, la pâte résultante subit un lavage continu avec une solution concentrée de NaCl à 25 g. L⁻¹. Ce lavage se poursuit jusqu'à ce que le liquide coulant devient transparent. La pâte de gluten obtenu est séchée à une température de (40 ± 2 °C) pendant 24 heures, puis broyé et conservé dans une bouteille sombre avant d'être utilisé dans le processus de granulation par compactage.

2.1.3. Granulation de l'adsorbant COIMP-Fe

La préparation des grains (COIMG-Fe) uniformes et consistants, organophiles à base du complexe COIMP-Fe et gluten, est réalisée à l'aide d'un granulateur compacteur basé sur la compression de la poudre résultante du mélange de COIMP-Fe avec le gluten.

Après optimisation des conditions de fonctionnement du granulateur compacteur, ce dernier est composé essentiellement de deux roues de même diamètre (1,5 cm), roulant en sens inverse, séparées d'une distance réglable de (1 mm) et peut fonctionner à la vitesse de rotation désirée, comme est montré dans la Figure 2.1.

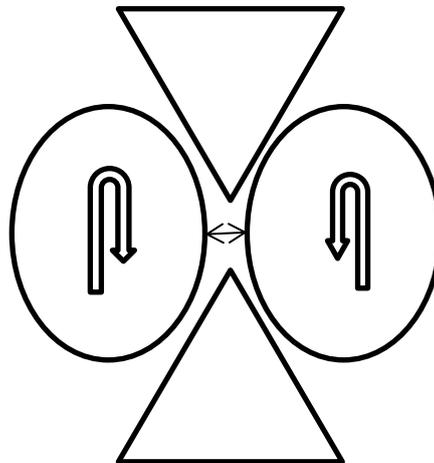


Figure 2.1 : Granulateur compacteur.

Dans le procédé de granulation, l'opération consiste à compresser entre ces deux roues le mélange des deux poudres de COIMP-Fe et du gluten.

Ce mélange est initialement humidifié avec quelques gouttes d'eau puis introduit dans le granulateur-compacteur fonctionnant à une vitesse de rotation de $2,5 \text{ tr.min}^{-1}$. Les deux roues tournent en sens inverse pendant une durée totale de fonctionnement de 24 secondes. Le montage expérimental est schématisé ci-dessous.

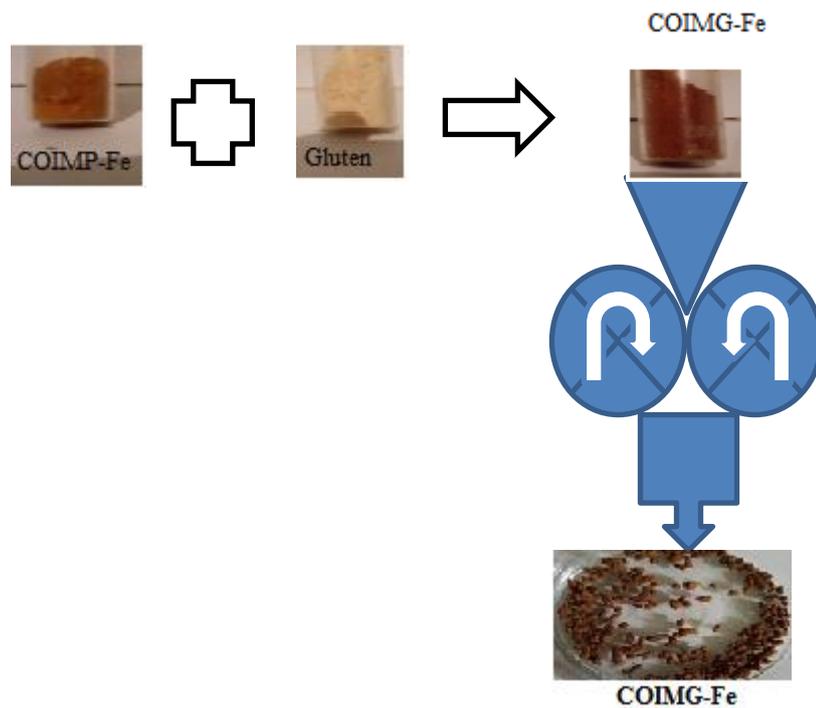


Figure 2.2 : Montage expérimental de préparation des grains.

A la fin de la granulation, les grains obtenus sont recueillis avec soin, conservés sur une plaque en verre puis séchés dans une étuve à une température de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les différentes étapes de la granulation sont résumées par le schéma de la Figure 2.3 suivante.

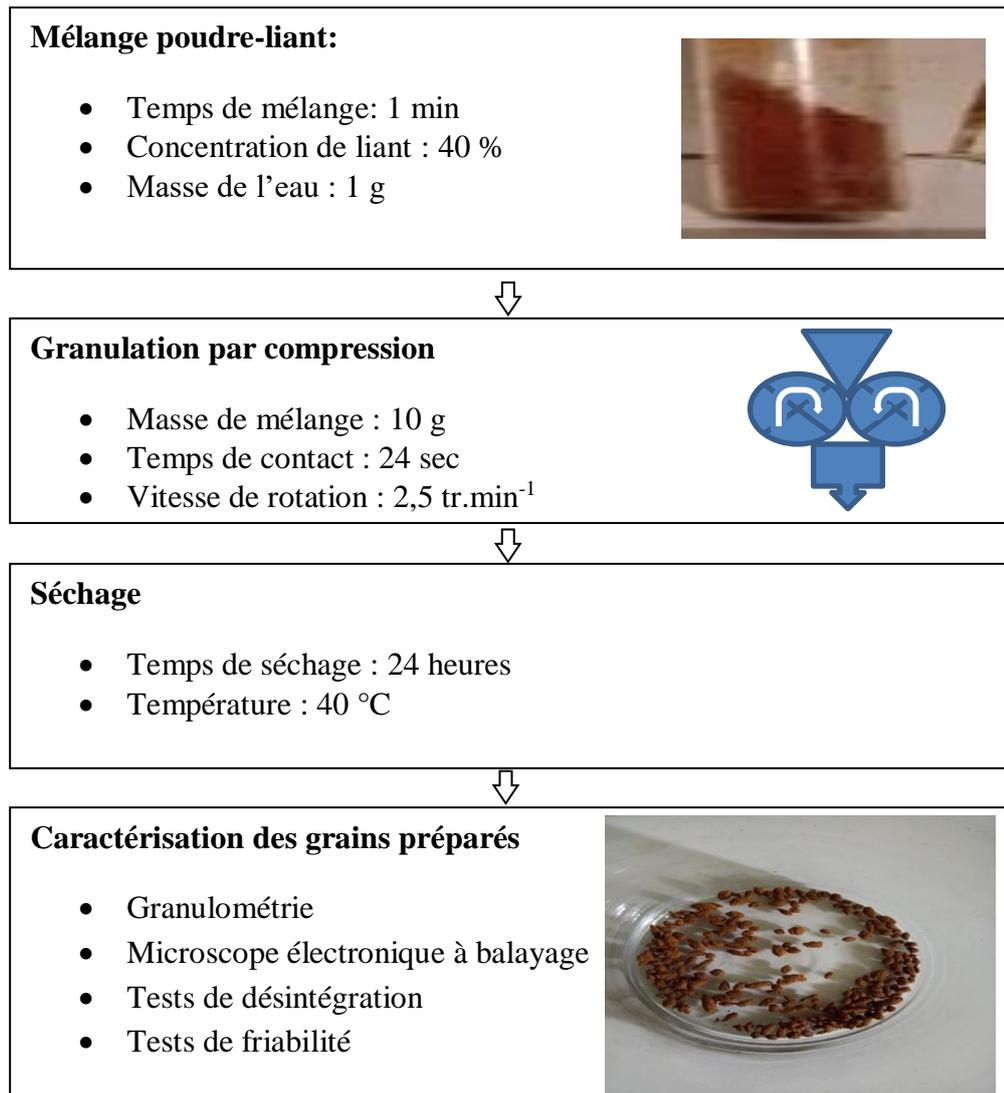


Figure 2.3 : Organigramme montrant les différentes étapes utilisées dans la granulation par compression de la poudre COIMP-Fe

2.2. Méthodes de caractérisation des grains séchés

2.2.1. Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique des grains COIMG-Fe 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.

2.2.2. Test de Friabilité

Les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant, pour chaque échantillon étudié, un lot de 20 grains (p_1) dans un agitateur (VWR, model VMS-AS40) fonctionnant à une vitesse de rotation de $2,5 \text{ tr.min}^{-1}$ pendant 10 minutes. A la fin de l'opération, les grains sont pesés (p_2) et le rapport $((p_1 - p_2)/p_1)$ représente l'indice de friabilité [123].

2.2.3. Test de Délitement

Les tests de délitement ont été réalisés dans des flacons de verre sombre de 250 mL, contenant chacun six grains.

Les tests sont effectués dans les conditions suivantes :

- Vitesse d'agitation : 200 tr.min^{-1}
- Durée de l'opération : 24 h
- Température des solutions (eau désionisée): $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A la fin de cette opération, le comportement des grains vis-à-vis de l'eau désionisée est observé [123].

2.2.4. Stabilités thermique et chimique

L'étude de la résistance et la stabilité thermique des grains préparés à la température est réalisée dans le but d'optimiser la température de l'étude pour des applications à l'adsorption en systèmes discontinus et en mode dynamique sur lit fixe. Un Echantillon des grains de 1 g est mis dans de l'eau désionisée à des températures allant de 10 à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, en observant à chaque température la résistance des grains à la désagrégation.

La stabilité chimique est effectuée en mettant les grains dans des solutions de différents pH allant de 3 à 9.

2.2.5. Titration potentiométrique

Les propriétés acido-basiques des grains COIMG-Fe ont été déterminées par titration potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [158]. Les titrages sont réalisés à l'aide des solutions d'acide nitrique HNO_3 (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

Chaque suspension (0,1 g de grains dans 100 mL d'eau distillée) est titrée par HNO_3 ou NaOH. Le suivi du pH est effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface qui est basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman. Ce modèle montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte des différentes réactions acido-basiques de surface. Celles-ci sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyle de surface et déterminées par analogie avec les composés amphotères.

2.2.6. 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 [159]. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

2.2.7 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX), est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux,...) et présentant les caractéristiques de l'état cristallin avec un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage de l'angle 2θ comprise entre 2 et 55 ° [125].

2.2.8 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle qui permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence.

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique afin d'obtenir des renseignements concernant les argiles COIMP utilisées. Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre infrarouge de marque Infracum FT-02 (Alumex, logiciel spLUM1.02). La gamme de balayage s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/300 en poids) [48].

2.2.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) en tant que technique d'analyse peut fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet.

Le principe de la technique consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau très fin d'électrons, où se produisent des interactions détectées par un capteur. Celui-ci contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

L'appareil utilisé est un microscope de marque PHILIPS XL30 FEG ESEM doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie.

2.2.10. 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 [125].

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.

2.3. Application à l'adsorption

Les grains COIMG-Fe obtenus ont été utilisés pour des systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires aussi bien en mode discontinu qu'en mode continu. Les adsorbats utilisés susceptibles de polluer les eaux et l'environnement dans cette présente étude sont deux polluants organiques : le Vert Malachite (VM) et la Rhodamine B (RB) ainsi que deux cations métalliques : le cuivre (Cu) et le cadmium (Cd).

2.3.1. Préparation des solutions polluantes

Comme toutes activités industrielles, celles des matières colorantes et textiles polluent, par leurs rejets, l'environnement et engendrent donc des problèmes d'ordre toxicologique. Le Tableau 2.2 présente les différentes caractéristiques physico-chimiques de ces adsorbats.

Tableau 2.2 : Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés

| Polluant | Vert Malachite | Rhodamine B | Nitrate de cuivre | Nitrate de cadmium |
|--|--|---|---|--|
| Structure | | | | |
| Nomenclature | 4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline | Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium | nitrate de cuivre trihydraté | Nitrate de cadmium tetrahydraté |
| Formule Chimique | C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂ | C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃ | Cu(NO ₃) ₂ , 3H ₂ O | Cd(NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O |
| N° CAS | 18015-76-4 | 81-88-9 | 10031-43-3 | 10022-68-1 |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 364,911 ± 0,023 | 479,01 ± 0,028 | 187,556 ± 0,005 | 236,42 ± 0,005 |
| pK _a | 10 | 4,42 | - | - |
| Solubilité (g.L ⁻¹) à 20 °C dans l'eau | 40 | 50 | 1 380 | 1266 |
| λ _{max} (nm) | 616 | 553 | 324,8 | 228,8 |

Dans cette étude et en fonction des besoins, nous avons préparé des solutions mères de deux adsorbats organiques (VM, RB) et de adsorbats inorganiques (nitrate de cuivre et nitrate de cadmium) à la même concentration de 1 g. L⁻¹. Ces solutions mères, qui doivent être inférieures aux limites de solubilités, sont préparées dans l'obscurité, sous agitation magnétique pendant 24 heures dans l'eau distillée.

Les solutions mères des colorants choisis sont préparées par dissolution de 1 g de colorant dans 1 litre d'eau distillée.

Les solutions mères des adsorbats métalliques sont obtenues par dissolution directe d'une masse de 3,84 g du nitrate de cuivre(II) tri-hydraté $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ dans 1L d'eau distillée, pour la solution du cuivre et d'une masse de 3,049 g du nitrate de cadmium (II) tétra-hydraté $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans 1 L d'eau distillée pour la solution de cadmium.

2.3.2. Méthode de dosage

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "Shimadzu 1700 Pharmaspec ". Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues par balayage automatique entre 200 et 800 nm

La détermination des concentrations des colorants (VM, RB), et des métaux (Cu, Cd) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible.

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur 1 cm. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photo dégradation.

Les absorbances sont déterminées à des longueurs d'ondes maximales obtenues par balayage et qui sont respectivement à 616 nm pour le VM et 553 nm pour le RB. Pour les cations métalliques, nous avons utilisé le nitrate de cuivre tri hydraté de couleur bleu, et le nitrate de cadmium tétra hydraté de couleur blanche, pour que nous puissions mesurer leurs longueurs d'onde à des valeurs de 324,8 nm et 228,8 nm pour le Cu et le Cd, respectivement.

2.3.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption en batch

2.3.3.1. Systèmes monocomposés simples

a. Cinétiques d'adsorption

En systèmes discontinus, les cinétiques d'adsorption permettent, non seulement, d'évaluer les temps de pseudo-équilibre, mais aussi, de quantifier les capacités de rétention des polluants par les grains synthétisés.

Les essais des cinétiques d'adsorption sont réalisés au pH 6 du milieu aqueux, à température ambiante de 20 ± 2 °C, dans le but de déterminer le temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat. L'homogénéisation des suspensions (adsorbant/adsorbat) est assurée à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30» fonctionnant à $200 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ sur lequel sont placés plusieurs flacons (capacité 250 mL) contenant chacun 100 mL d'une solution de colorant ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et 0,1 g d'adsorbant (COIMG-Fe).

A des intervalles de temps variant entre 5 minutes et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de cellulose $0,45 \mu\text{m}$ de marque Sartorius. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées.

a.1. Effet du pH

Dans cette partie, nous nous sommes focalisées à examiner la stabilité chimique des grains préparés COIMG-Fe en fonction de l'évolution du pH. L'objectif primordial étant de définir le pH optimal permettant d'obtenir les capacités d'adsorptions maximales des polluants par l'adsorbant.

Des masses identiques de 0,1 g des grains adsorbants COIMG-Fe sont mélangées, dans une série de flacons sombres, avec des volumes identiques de 100 mL de la solution

polluante dont les concentrations initiales sont fixées à 10 mg. L⁻¹ pour VM et RB et à 50 mg. L⁻¹ pour les cations Cu²⁺ et Cd²⁺.

Les tests sont effectués à différents pH allant de 3 à 9 pour les solutions (VM et RB) et de 3 à 7 pour les solutions métalliques (Cu et Cd) à une température de 20 ± 2 °C pendant 24 heures.

Le pH est ajusté à la valeur désirée en ajoutant soit quelques gouttes de solutions diluées de l'hydroxyde de sodium (0,1 M), soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 M).

a.2. Effet de la taille des grains

L'effet de la taille des grains préparés est examiné en utilisant les classes de diamètres suivantes : la première classe se situe entre 800 et 1200 µm alors que la deuxième est inférieure à 800 µm, ainsi que celle de mélange avant la granulation. L'étude est réalisée à un pH 6, une Température ambiante de 20 °C, une masse de 100 mg d'adsorbant, 10 mg.L⁻¹ de concentration initiale de vert malachite pendant une durée de 24 heures.

a.3. Effet de la concentration initiale

Dans le but de vérifier l'efficacité de cette nouvelle génération de grains envers les polluants étudiés, cette étude a été effectuée en examinant l'effet de la concentration allant de 5 à 100 mg. L⁻¹ pour le VM et le RB, et de 10 à 100 mg. L⁻¹ pour le Cu et Cd. Les tests ont été effectués en utilisant des flacons sombres (100 mg COIMG-Fe dans 100 mL solution d'adsorbat). Ces mélanges sont soumis à des agitations (200 tr.min⁻¹) pendant des durées de contact de 7 heures sur un secoueur (Edmund Bühler GmbH SM-30).

Les solutions sont ensuite filtrées et les surnageants sont récupérés puis analysés par spectrophotométrie UV-visibles aux longueurs d'ondes appropriées.

Le Tableau 2.3 résume les conditions opératoires des études cinétiques d'adsorption à différentes concentrations initiales des quatre polluants étudiés.

Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées dans l'étude de l'effet de la concentration initiale des polluants.

| Paramètres | VM | RB | Cu | Cd |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Température (°C) | 20 ± 2 | 20 ± 2 | 20 ± 2 | 20 ± 2 |
| pH optimal | 6 | 6 | 5 | 7 |
| Temps d'agitation (h) | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Volume (mL) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Masse des grains (g) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Diamètre des grains (µm) | 800 à 1200 | 800 à 1200 | 800 à 1200 | 800 à 1200 |
| λ_{\max} (nm) | 616 | 553 | 324,8 | 228,8 |

b. Isothermes d'adsorption

Le protocole expérimental consiste à introduire des masses croissantes de 10 à 100 mg d'adsorbant COIMG-Fe dans les flacons contenant chacun 100 mL de la même concentration de polluant 10 mg. L⁻¹ pour le VM et le RB et de 50 mg. L⁻¹ pour le Cu²⁺ et le Cd²⁺.

Le pH de chaque suspension est ensuite ajusté à la valeur désirée de pH 6 en ajoutant soit quelques gouttes d'une solution HCl soit quelques gouttes d'une solution de NaOH.

La quantité de produit adsorbée (q) exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Eq.2.1 } q = \frac{V}{m} (c_0 - c_e)$$

Où les paramètres suivants représentent :

q : Capacité d'adsorption en (mg. g⁻¹)

C_0 : Concentration initiale de polluant en (mg. L⁻¹)

C_e : Concentration de polluant à l'équilibre en (mg. L⁻¹)

V : Volume de la solution en (L)

m : Masse de l'adsorbant en (g)

c. Modélisation de l'adsorption

c.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives aux mécanismes de fixation du soluté sur la surface des grains.

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une meilleure description des mécanismes de fixation grâce au calcul de la vitesse d'adsorption et des coefficients de diffusion.

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 [140], est de la forme:

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.2.2}$$

Où ces paramètres représentent :

q_e : Quantité de polluant adsorbé à l'équilibre en (mg. g^{-1})

q : Quantité de polluant adsorbé à l'instant t en (mg. g^{-1})

k_1 : Constante cinétique de la réaction chimique en (min^{-1})

t : Temps en (min)

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de Ho [141] est la forme:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq.2.3}$$

Où les paramètres suivants représentent :

q_e : Quantité de polluant adsorbé à l'équilibre en (mg. g^{-1})

q : Quantité de polluant adsorbé à l'instant t en (mg. g^{-1})

k_2 : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

t : Temps en (min)

c.2. Modèles de l'équilibre d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques sont utilisés pour décrire l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse sur un matériau solide. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et la capacité d'adsorption [142].

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbant et adsorbé ; il s'agit de relations non cinétiques appelées isothermes. En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas décrit par toutes les formules les plus connues [143]. Les relations les plus utilisées sont :

❖ Modèle de Langmuir

C'est un modèle conceptuel ; il est supposé que les molécules adsorbées forment une monocouche [65]. De plus l'isotherme de Langmuir, est considérée comme fondamentale dans l'étude théorique de l'adsorption [133].

La théorie de Langmuir implique [65, 144 - 146] :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ;
- L'adsorption d'une et une seule entité par site ;
- L'iso affinité des sites vis-à-vis des molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est de forme [146] :

$$Q = \left(\frac{Q_m K C_f}{1 + K C_f} \right) \quad \text{Eq.2.4}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse en (mg. g⁻¹)

Q_m: Quantité maximale d'adsorption en (mg. g⁻¹)

K : Constante d'équilibre de l'adsorption en (mg⁻¹)

C_f: Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide en (mg. L⁻¹)

❖ Modèle de Freundlich

Ce modèle concerne l'adsorption en monocouche et sans interaction [147]

Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q = KC_f^{1/n} \quad \text{Eq.2.5}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q: Quantité adsorbée en (mg. g⁻¹)

K: Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité

1 / n : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant

C_f: Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide en (mg. L⁻¹)

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple (adsorbant/adsorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée. Néanmoins, ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption. Il est limité aux milieux dilués et ne prend en compte que des interactions adsorbat/adsorbant.

Le coefficient 1/n est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Ainsi donc, si 1/n = 1, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Par contre si 1/n < 1, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour 1/n > 1 : l'intensité de l'adsorption est plus faible.

2.3.3.2. Systèmes multicomposés en mélanges binaires

a. Cinétiques d'adsorption

La procédure utilisée dans les cinétiques d'adsorption en systèmes multicomposés est la même que celle utilisée dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples. L'opération consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbant (m = 0,1 g) avec des volumes constants de 100 mL de mélanges binaires de rapport massique r = adsorbat/ co-adsorbat (polluant étudié en présence d'un autre polluant compétiteur), qui varie de 10 à 90% d'adsorbat, le pH de la solution de mélange est fixé à 6 pour les colorants cationiques, et pH 7 pour les cations métalliques, la concentration initiale de l'adsorbat est fixée à 10 mg.L⁻¹.

b. Isothermes d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons étudié les couples d'adsorbats suivants : (VM / RB) ; (RB / VM) ; (Cu/Cd) et (Cd/Cu). Les rapports $r = \text{adsorbat} / \text{co-adsorbat}$ utilisés sont : (10/90, 25/75, 50/50, 75/25, 90/10) %.

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires, nous avons appliqué les deux formules suivantes [123, 127]:

$$C_{VM} = \frac{K_{RB2} d_{\lambda_1} - K_{RB1} d_{\lambda_2}}{K_{VM1} K_{RB2} - K_{VM2} K_{RB1}} \quad \text{Eq.2.6}$$

$$C_{RB} = \frac{K_{VM1} d_{\lambda_2} - K_{VM2} d_{\lambda_1}}{K_{VM1} K_{RB2} - K_{VM2} K_{RB1}} \quad \text{Eq.2.7}$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_{VM} et C_{RB} : Concentration de VM et RB en (mg. L⁻¹)

K_{VM1} , K_{VM2} , K_{RB1} , K_{RB2} : Constantes d'absorptivité de VM à λ_{max} (VM) et de celles de RB à λ_{max} (RB)

d_{λ_1} , d_{λ_2} : Absorbances de chaque adsorbat (VM et RB) liées à leurs longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 .

L'étude de l'adsorption de plusieurs co-adsorbats en compétition revient donc à modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption de chacun des solutés lorsqu'il est mis seul dans le système vis-à-vis de l'adsorbant utilisé. Dans les systèmes multicomposés tels que les mélanges binaires, la compétition entre les différents solutés mis en présence pourrait avoir lieu envers les sites actifs similaires ou voisins de l'adsorbant et générerait donc une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule choisie. De plus,

d'autres interactions entre les co-solutés libres et/ou entre ceux déjà fixés sur le solide pourraient, elles aussi, intervenir [149 - 150].

c. Modèles d'adsorption en système binaire

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés en mélanges, mais aussi pour évaluer les éventuelles modifications qui pourraient apparaître dans les capacités maximales d'adsorption. Ces modèles sont purement théoriques et dérivent le plus souvent des relations d'équilibre notamment ceux des systèmes monocomposés simples.

Dans cette présente étude, nous nous proposons donc de présenter le modèle de compétition le plus communément cité dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent, et qui a donné des résultats satisfaisants pour les couples (VM/RB) et (Cd/Cu).

❖ Modèle compétitif de Freundlich (Sheindorf)

L'équation de ce modèle qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développée et utilisée par Sheindorf et al. [151] qui l'ont présenté sous la forme suivante :

$$Q_i = K_{fi} C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{n_i-1} \quad \text{Eq.2.8}$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_i : Concentration de l'adsorbat en (mg. L⁻¹)

C_j : concentration de co-adsorbat en (mg. L⁻¹)

K_i, n_i : les constantes de Freundlich de l'adsorbat (i) en système monocomposé simple

N : le nombre de composés présents dans le mélange

a_{ij} : le coefficient de compétition entre les adsorbats i et j.

Dans les mélanges binaires, nous avons utilisé la régression non linéaire en utilisant le logiciel Pro ORIGIN (version 8) ainsi que celui de STATISTICA qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter le mieux à chaque cas d'étude.

A noter tout de même que le principe de calcul adopté pour déterminer les différents paramètres, en utilisant le logiciel STATISTICA, est basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires suivantes :

- o Simplexe
- o Quasi-newton
- o Simplexe et quasi-Newton

Les résultats d'ajustement seront présentés ultérieurement en termes de valeurs correspondant aux paramètres spécifiques à chaque modèle.

2.3.4. Protocoles expérimentaux d'adsorption dynamique en réacteur continu

Dans le cas de l'adsorption sur lit fixe sur une colonne, en plexiglas de 15 cm de longueur et 1 cm de diamètre interne, remplis de grains préparés COIMG-Fe au travers duquel passe la solution de polluant, le sens d'écoulement ascendant est assuré via une pompe péristaltique. Le suivi de la concentration à la sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée.

Des prises d'échantillon sont effectuées à la sortie de la colonne pour effectuer des mesures de l'absorbance à la longueur d'onde fixée. Le montage expérimental réalisé est schématisé dans la Figure 2.4.

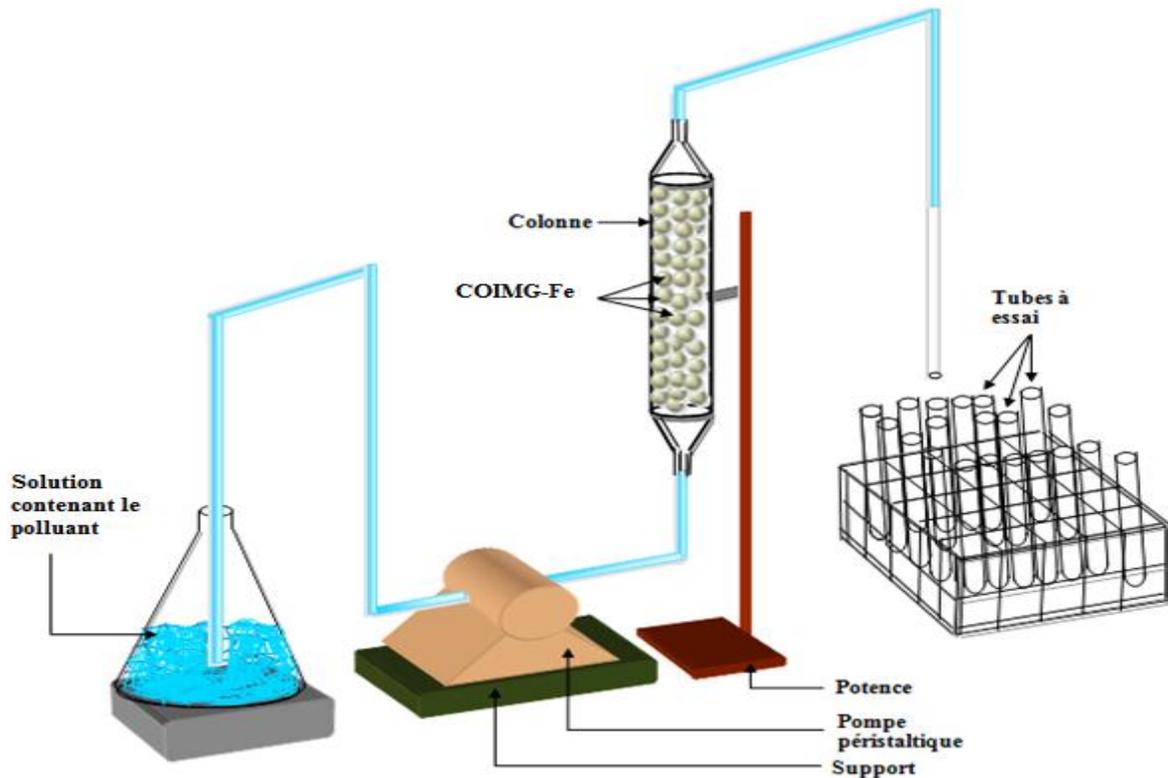


Figure 2.4 : Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption dynamique

a. Protocole expérimental

Les essais de l'adsorption dynamique sur lit fixe ont été réalisés sur le vert malachite VM en systèmes monocomposés simples, et de vert malachite en présence de rhodamine B en mélanges binaires, en effectuant les opérations suivantes :

- ✓ Remplissage de la colonne par les grains de taille comprise entre 800 et 1200 μm ;
- ✓ Introduction par écoulement ascendant de l'eau distillée dans la colonne contenant les grains adsorbants de manière à effectuer un lavage initial et d'éliminer les éventuelles bulles d'air piégées dans le lit ;
- ✓ Réglage des débits d'alimentation selon la vitesse de rotation de la pompe allant de 2 à 5 mL. min^{-1} ;

- ✓ Alimentation du lit par ascension de la solution synthétique du VM de concentrations variables à l'aide d'une pompe péristaltique ;
- ✓ Collecte des échantillons périodiquement à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analyse par la spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée.

b. Influence des conditions opératoires

L'étude de l'influence des conditions opératoires de vert malachite en système simple, est effectué dans les conditions optimales déterminées en mode batch. La concentration initiale est fixée à 10 mg. L^{-1} , le pH de la solution est à 6, la température à $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, appliquées sur les grains de granulométrie de 800 et 1200 μm .

➤ **Influence de débit d'alimentation**

Pour tous nos essais d'adsorption, nous avons utilisé deux débits d'alimentation différents (2 et 5 mL. min^{-1}). Toutes les conditions opératoires utilisées sont présentées dans le Tableau 2.3.

➤ **Influence de la concentration initiale**

Pour toutes les expériences réalisées, nous avons utilisé trois concentrations initiales différentes (5 ; 10 et 20 mg. L^{-1}) en maintenant constants les autres conditions opératoires.

➤ **Influence de la hauteur du lit**

Ces expériences ont été réalisées avec la même procédure décrite auparavant mais en faisant varier la hauteur du lit des grains adsorbants à 5 et 15 cm.

Le Tableau 2.4 regroupe les conditions opératoires des expériences réalisées pour le vert malachite (VM) seul.

Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées dans l'adsorption dynamique.

| Paramètres | Effet des paramètres | | |
|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------|
| | Concentration initiale C_0 | Débit d'alimentation Q_0 | Hauteur de lit H |
| C_0 (mg. L ⁻¹) | 5 ; 10 et 20 | 10 | 15 |
| Q_0 (mL. min ⁻¹) | 5 | 2 et 5 | 5 |
| H (cm) | 5 | 15 | 5 et 15 |
| T (°C) | 20 ± 2 | 20 ± 2 | 20 ± 2 |
| pH | 6 | 6 | 6 |
| Masse des grains (g) | 1,40 | 6,22 | 1,40 et 6,22 |
| Diamètre des grains (µm) | 800 à 1200 | 800 à 1200 | 800 à 1200 |

L'étude dynamique de mélange VM en présence de RB, a été réalisé sur une colonne de 15 cm de hauteur, 5 ml.min⁻¹ de débit d'alimentation, la concentration initiale de VM est à 10 mg.L⁻¹ à différents rapports massiques, à pH de mélange de 6, et une température de 20 °C.

c. Analyse des courbes de percée

Les courbes de percée sont exprimées en termes de concentrations massiques. Elles donnent l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps où C et C_0 représentent

respectivement les concentrations du soluté à la sortie et à l'entrée du lit adsorbant. Ces courbes permettront de déterminer les points de rupture et de saturation de l'adsorbant ainsi que le temps nécessaire pour une conversion entre les concentrations initiale et finale égales à « 1 ». Ces paramètres indiquent en effet que le polluant ne peut plus s'adsorber sur l'adsorbant et que celui-ci est totalement saturé par le polluant.

De façon générale, l'allure des courbes de percée est constituée de trois parties:

- La première partie caractérisant l'élimination ou la réduction maximale du soluté ;
- La deuxième partie caractérisant l'instant où le soluté commence à apparaître dans les effluents ; c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse. Dans ce cas, la concentration du soluté est mesurable mais reste inférieure à C_0 ;
- La troisième partie caractérisant la saturation du lit adsorbant où les deux concentrations à l'entrée et à la sortie deviennent égales $C = C_0$.

La zone de transfert de masse de la courbe de percée est très utile pour avoir des informations concernant les caractéristiques de la rétention de l'adsorbat sur l'adsorbant. A partir de la courbe de percée, on peut obtenir les paramètres utiles pour décrire le processus d'adsorption notamment le volume de l'effluent traité V_{eff} (mL); Celui-ci est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$V_{\text{eff}} = Q \times t_{\text{total}} \quad \text{Eq.2.9}$$

Où les paramètres suivants représentent :

V_{eff} : Volume de l'effluent traité en (mL) ;

t_{total} : Temps total de traitement en (min) ;

Q : Débit volumétrique en (mL. min⁻¹).

Pour une concentration d'alimentation et un débit donné, la valeur de la quantité adsorbée totale, Q_{totale} (mg), est égale à l'aire de la zone sous la courbe de rupture, entre les limites du temps initial et du temps total de la concentration du soluté adsorbé C_{ad} ($C_{\text{ad}} = C_0 - C_i$). Elle peut être calculée à partir de l'équation suivante [160] :

$$Q_{\text{totale}} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_{\text{ad}} \cdot dt \quad \text{Eq.2.10}$$

La quantité totale d'adsorbat ayant traversée la colonne, m_{totale} (mg), est déterminée comme suit :

$$m_{\text{totale}} = \frac{C_0 Q_{\text{total}}}{1000} \quad \text{Eq.2.11}$$

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

$$R\% = \frac{Q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{Eq.2.12}$$

La capacité adsorbée Q_{exp} (mg. g⁻¹) est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{\text{exp}} = \frac{Q_{\text{total}}}{X} \quad \text{Eq.2.13}$$

Où X représente la masse réelle des grains en (g).

La concentration du polluant à l'équilibre, C_e (mg.L⁻¹) se calcule comme suit:

$$C_e = \frac{m_{\text{totale}} - Q_{\text{totale}}}{V_{\text{eff}}} \times 1000 \quad \text{Eq.2.14}$$

d. Modélisation de l'adsorption en continu

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. 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.

Les considérations de base pour une conception efficace d'un processus d'adsorption dynamique sont les suivantes : bilan de matières, la cinétique d'adsorption et l'isotherme d'adsorption [137].

Divers modèles mathématiques simples tels que ceux de Clark, Thomas et Yoon et Nelson, ont été appliqués afin de prévoir le comportement dynamique de la colonne et estimer les coefficients cinétiques. Les ajustements de l'équation de chaque modèle aux données expérimentales sont réalisés par des *régressions non linéaires* en utilisant le logiciel Pro ORIGIN (version 8).

❖ Modèle de Clark

Le modèle de Clark est un modèle théorique simple qui a été appliqué pour étudier le comportement de courbe de percée de VM sur des granules d'argile pontés. Ce modèle est basé sur l'utilisation d'un concept de transfert de masse en combinaison avec l'isotherme de Freundlich [153]. L'équation de Clark peut être exprimée comme:

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{\frac{1}{(n-1)}} \quad \text{Eq.2.15}$$

n : Constante de Freundlich

Le paramètre " r " est lié au coefficient de transfert de masse (K), la vitesse superficielle (U) et la vitesse frontale (v):

$$r = \left(\frac{K}{U} \right) v \quad \text{Eq.2.16}$$

A est une fonction du transfert de masse:

$$A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right) e^{rt_b} \quad \text{Eq.2.17}$$

C_b : Concentration de sortie à la rupture

t_b : Temps de rupture

❖ Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est l'un des modèles les plus utilisés dans la théorie des performances des colonnes (Thomas) [154]. En pratique, le modèle est utilisé pour tout type d'équilibre. Par ailleurs, ce modèle simple de conception ignore la résistance de transfert de masse intra particulaire et la résistance externe (film fluide) en admettant ainsi que le soluté est adsorbé directement sur la surface du solide. Cela signifie que le taux d'adsorption est contrôlé par la réaction de surface entre l'adsorbant et la fraction fraîche de l'adsorbant (Zulfadhly et al.) [155] ;(KO et al.) [156].

L'expression par Thomas est formulée comme suit:

$$\frac{C}{C_0} \cong \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_0M}{Q} - K_{Th}C_0t\right)} \quad \text{Eq.2.18}$$

Où les paramètres suivants représentent:

K_{th} : Constante de Thomas en (mL. min⁻¹. mg⁻¹)

q_0 : Quantité maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant en (mg. g⁻¹)

Q : Débit volumique d'alimentation de l'effluent en (mL. min⁻¹)

M : masse de grains en (g)

❖ Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson ont établi en 1984 [157] 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'adsorbant 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 :

$$\frac{C_t}{C_0 - C_t} = \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN}) \quad \text{Eq.2.19}$$

Où les paramètres suivants représentent:

k_{YN} : Constante de réaction

τ : Temps auquel 50 % du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie

2.4. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Afin de corrélérer les résultats de la capacité d'adsorption en systèmes monocomposés simples de vert malachite seul en batch sur les grains COIMG-Fe préparés avec la taille, la capacité d'échange Cationique CEC, la porosité et le pH_{pzc} , nous avons appliqué la méthode d'analyse de composantes principales (ACP), en utilisant le logiciel PAST, en tant que méthode statistique essentiellement descriptive. Celle-ci est considérée comme étant l'une des techniques les plus courantes en analyse multivariée. Elle permet d'effectuer les opérations suivantes :

- ✓ Analyse et compression des données ; Détermination de leurs similitudes et leurs différences ;
- ✓ Présentation graphique maximale de l'information contenue dans un tableau de données. Ce tableau doit être constitué, en lignes, par des individus sur lesquels sont mesurées des variables quantitatives ;
- ✓ Facilitation de la visualisation des individus c'est à dire réduction des dimensions des espaces. Les espaces retenus seront donc à une seule dimension (c'est-à-dire des droites) ou à deux dimensions, c'est-à-dire des plans (biplot) : Cas le plus

fréquent [64]. Les droites et plans issus d'une ACP ne seront pas réalisées avec les variables initiales : la méthode recherche d'abord l'indice pour lequel la variation des individus est maximale : cet indice est appelé première composante principale au premier axe principal. Ensuite une seconde composante est recherchée sous les deux conditions suivantes :

- Avoir une corrélation nulle avec la première.
- Avoir à son tour, la plus grande variance.

C'est cette deuxième composante qui fournit la plus grande information qui reste non expliquée par la première [64].

Le processus continue à se dérouler ainsi jusqu'à l'obtention de la dernière composante principale et la part de l'information expliquée par chacune d'elle devient de plus en plus faible.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Caractérisation des granulés préparés

La caractérisation des argiles modifiées notées (COIMG-Fe) est effectuée afin d'évaluer, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbantes ainsi que leurs efficacités vis-à-vis des micropolluants testés dans les trois systèmes (systèmes monocomposés simples, mélanges binaires et systèmes dynamiques).

3.1.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique des grains COIMG-Fe a été effectuée par tamisage au moyen d'un tamis vibrant équipé de plusieurs tamis allant de 0 à 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.

Les résultats de cette analyse sont résumés dans la Figure 3.1 ci-dessous.

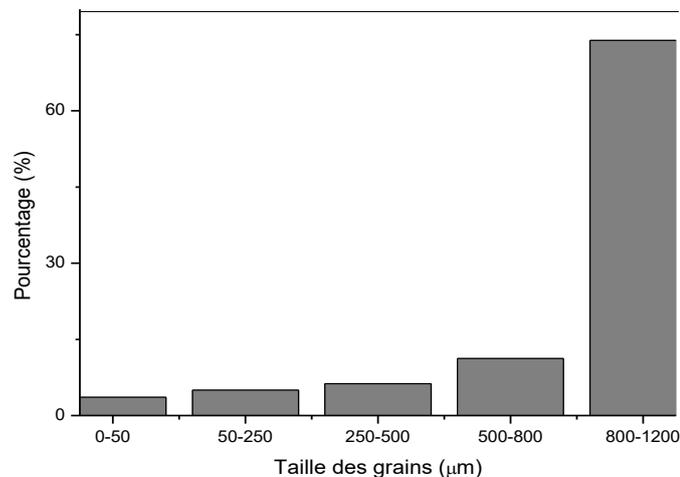


Figure 3. 1 : Histogramme donnant l'analyse granulométrique des grains COIMG-Fe

L'analyse granulométrique des granulés préparés COIMG-Fe montre qu'ils sont constitués de deux classes :

- La première classe majoritaire avec un pourcentage de 80 % constituée par des grains de diamètre compris entre 800 et 1200 μm , cette classe représente la fraction utilisée pour notre étude.
- La deuxième classe minoritaire de 20 %, dont les granulés ont un diamètre inférieur à 800 μm .

Pour les applications ultérieures relatives à l'adsorption, nous avons choisi d'utiliser les granulés de la première classe dont le diamètre est compris entre [800 et 1200 μm], avec une compaction sèche et du gluten comme liant.

Ce choix de la granulométrie est comparable à celui utilisé par Cheknane et al. [123-126] dans l'emploi des granulés [300 et 1200 μm] préparés par la granulation humide avec du silicone comme liant.

3.1.2. Test de friabilité

Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de 20 grains (p_1) dans un agitateur type (VWR, model VMS-AS40) pendant 10 min point moteur de l'agitateur est de 5,5 à 6 et à une vitesse de rotation de 25 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Après l'agitation, les grains sont pesés (p_2) et l'indice de friabilité est calculé.

Les résultats de l'indice de friabilité sont présentés dans le Tableau 3.1 ci-dessous.

Tableau 3.1 : Evolution de l'indice de friabilité en fonction de la concentration de la solution liante.

| rapport liant/ produit (%) | Poids initial (g) | Poids final (g) | Perdition (%) |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| 10 | 0,996 | 0,914 | 8,233 |
| 20 | 1,013 | 0,952 | 6,021 |
| 30 | 0,994 | 0,946 | 4,829 |
| 40 | 1,096 | 1,076 | 1,824 |
| 50 | 1,117 | 1,097 | 1,790 |
| 60 | 1,122 | 1,102 | 1,782 |
| 70 | 1,087 | 1,069 | 1,656 |
| 80 | 1,030 | 1,017 | 1,261 |

L'évolution de l'indice de friabilité des grains en fonction de pourcentage de gluten, fait apparaître deux zones bien distinctes :

- ✓ La première zone dont le pourcentage de liant varie de 10 et 40 %, est marquée par une réduction importante de taux de perdition en masse de 8,2 à 1,8 %.
- ✓ La deuxième zone dont le pourcentage de liant varie de 40 et 80 %, est caractérisée par la stabilité de taux de perdition.

Ces résultats montrent que l'augmentation de pourcentage de gluten semble avoir un effet bénéfique sur la résistance des grains.

3.1.3. Tests de délitement

Les résultats des tests de délitement sont rassemblés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2: Résultats des tests de délitement des grains à différentes concentrations du liant.

| Concentration du liant (%) | Résultats des tests de délitement |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 10 | Désagrégation |
| 20 | Désagrégation |
| 30 | Désagrégation |
| 40 | Non Désagrégation |
| 50 | Non Désagrégation |
| 60 | Non Désagrégation |
| 70 | Non Désagrégation |

Les résultats du test de désintégration des grains vis-à-vis de l'eau désionisée dressés dans le Tableau 3.2 confirme bien l'effet significatif de pourcentage de gluten sur la désagrégation des grains. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux proposés par certains auteurs [29, 125].

3.1.4. Stabilité thermique et chimique

L'effet de la température sur les grains préparés, a fait constater que les grains se gonfle fortement et commence à se désagréger à partir de 70 °C à 80 °C. Mais à des températures compris entre 10 et 30 °C, on peut dire qu'il n'y avait pas d'effet sur la forme des grains.

Concernant l'effet du pH sur la stabilité des grains, nous avons constaté que les grains à des pH 3, 6 et 9, à une Température de 20 °C, ont resté stables.

3.1.5. Titrage potentiométrique

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Dans notre cas, la connaissance du pH_{pzc} des grains préparés permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.2.

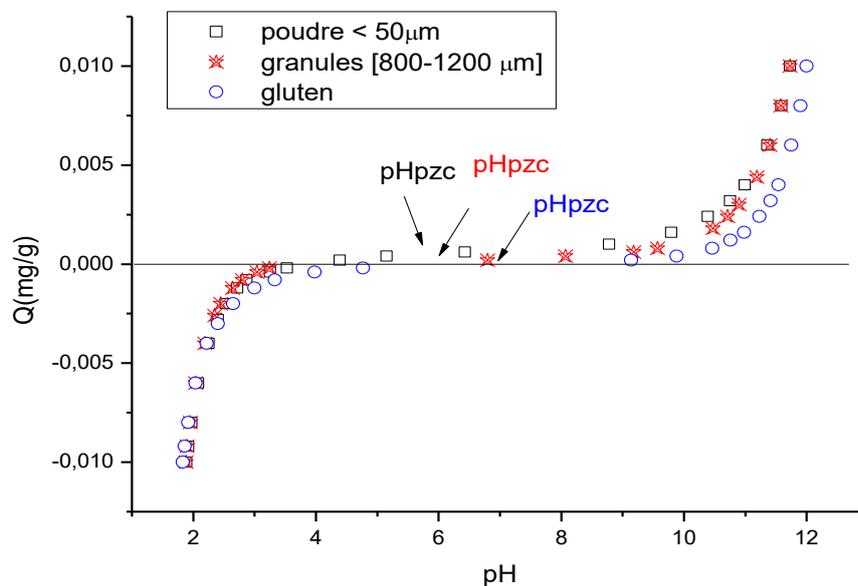


Figure 3.2 : Courbes potentiométriques des grains synthétisés, de la poudre et de gluten

Pour l'ensemble des matériaux étudiés, les courbes potentiométriques montrent l'évolution de leurs charges de surface en fonction du pH, les résultats donnent des valeurs de pH_{pzc} aux environs de 5,5 pour les grains préparés. La présence du gluten a augmenté le pH_{pzc} vers des valeurs moins acides. Ces valeurs ont augmenté de 2,6 à 5,5.

3.1.6. Zétamétrie

La zétamétrie qui suit le mouvement des particules sous l'action d'un champ électrique ne peut prédire la réactivité des granulés préparés, ainsi que la mobilité

électrique de l'argile pontée avec différentes valeurs de pH. Les résultats correspondants de potentiel zêta et de pH_{pzc} sont rassemblés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3: Potentiel zêta des grains COIMG-Fe comparés aux gluten et la Mt-Na

| Adsorbant | Potentiel Zeta (mV) |
|-----------|------------------------|
| Mt-Na | -24,4 |
| Gluten | -10,57 |
| COIMP-Fe | +22,29 |
| COIMG-Fe | +21,53 |

- Propriétés physiques des grains synthétisés

La réactivité du COIMG-Fe dépend en grande partie de la surface disponible et donc de la taille des particules. Les propriétés physiques correspondantes, ainsi que la distribution des tailles des granulés étudiés sont dressées dans le Tableau 3.4 ci-dessous.

Tableau 3.4 : Propriétés physiques des grains adsorbants COIMG-Fe

| | | |
|-----------------|------------------------------------|-------|
| Poudre COIMP-Fe | Diamètre modale (mm) | 0,13 |
| | Diamètre médian d_{50} (mm) | 0,047 |
| | Masse volumétrique ($g.cm^{-3}$) | 2,11 |
| | Porosité (%) | - |
| Grains COIMG-Fe | Diamètre modale (mm) | 1,1 |
| | Diamètre médian d_{50} (mm) | 0,9 |
| | Masse volumétrique ($g.cm^{-3}$) | 1,18 |
| | Porosité (%) | 0,56 |

3.1.7. Diffraction des Rayons X

Les argiles pontées en poudre ont été largement caractérisées par la diffraction des rayons X montré dans la Figure 3.3. Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras et al. [49, 66, 67], ont montré globalement que la distance basale $d(001)$ de la montmorillonite dépend essentiellement du type et des conditions d'intercalation dans les espaces interfoliaires des espèces polycationiques.

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. Pour la montmorillonite anhydre séchée, elle présente une distance réticulaire de l'ordre de 9,6 Å.

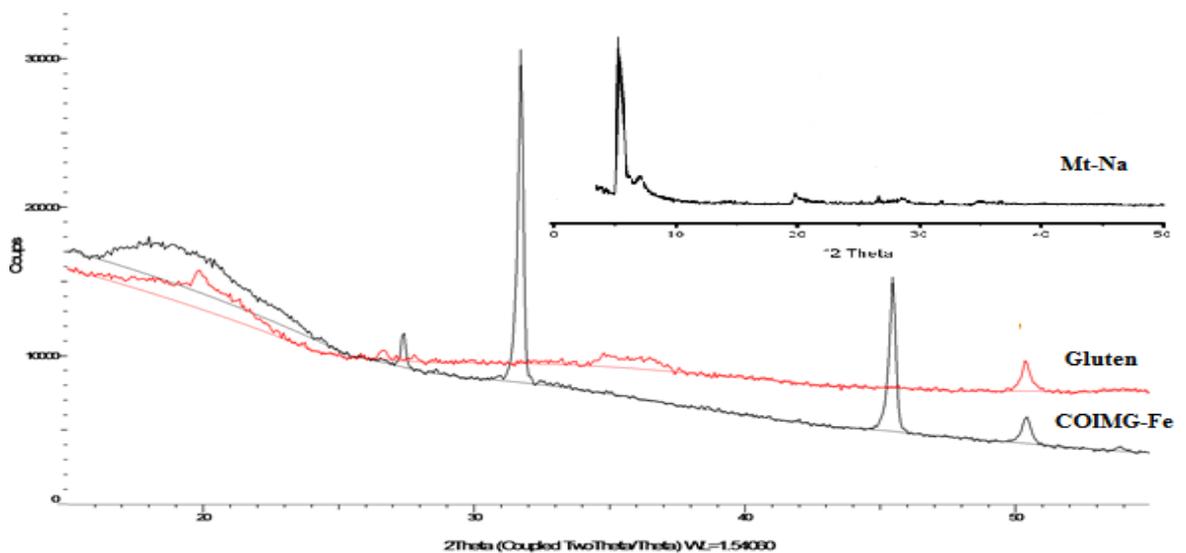


Figure 3.3 : Diffractogrammes des échantillons préparés

Les analyses DRX sur les argiles à piliers de fer, ont donnée des distances basales $d(001)$ localisées dans deux endroits différents selon les tailles des polycations insérés, indiquant par-là, l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire.

L'examen de ces diffractogrammes montre l'intensification de certaines raies, caractéristiques de la montmorillonite, à $2\theta = 32^\circ$, et la présence des interactions entre le gluten et l'argile pontée au fer par la raie située à $2\theta = 50^\circ$. Ces interactions de types hydrogènes, électrostatiques et/ou intermoléculaires favorisent la création de nombreux points de contact et ponts entre les chaînes silicatées avec celles du liant utilisés. Ces indications ont été déjà proposées antérieurement par Cheknane et al. [123, 125].

3.1.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

Les spectres IRTF des gains préparés sont présentés dans la Figure 3.4. Ils révèlent les informations suivantes:

- Les bandes d'absorption situées entre $3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, avec des épaulements situés à 3500 et 3625 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée ;
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande située à 3410 cm^{-1} ;
- La bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes ;
- La bande située entre $850-1280 \text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O ;
- Les vibrations des liaisons Mg-O et Mg-OH qui sont confondues avec celles de Si-O sont situées respectivement entre 530 et 560 cm^{-1} ;
- La co-adsorption des molécules du CTAB est mise en évidence grâce à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. En effet, les vibrations de valence attribuées aux liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-N}$ apparaissent respectivement vers 2850 et 2924 cm^{-1} ;

- Les bandes situées entre à 1480 cm^{-1} (entre $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH_3 .

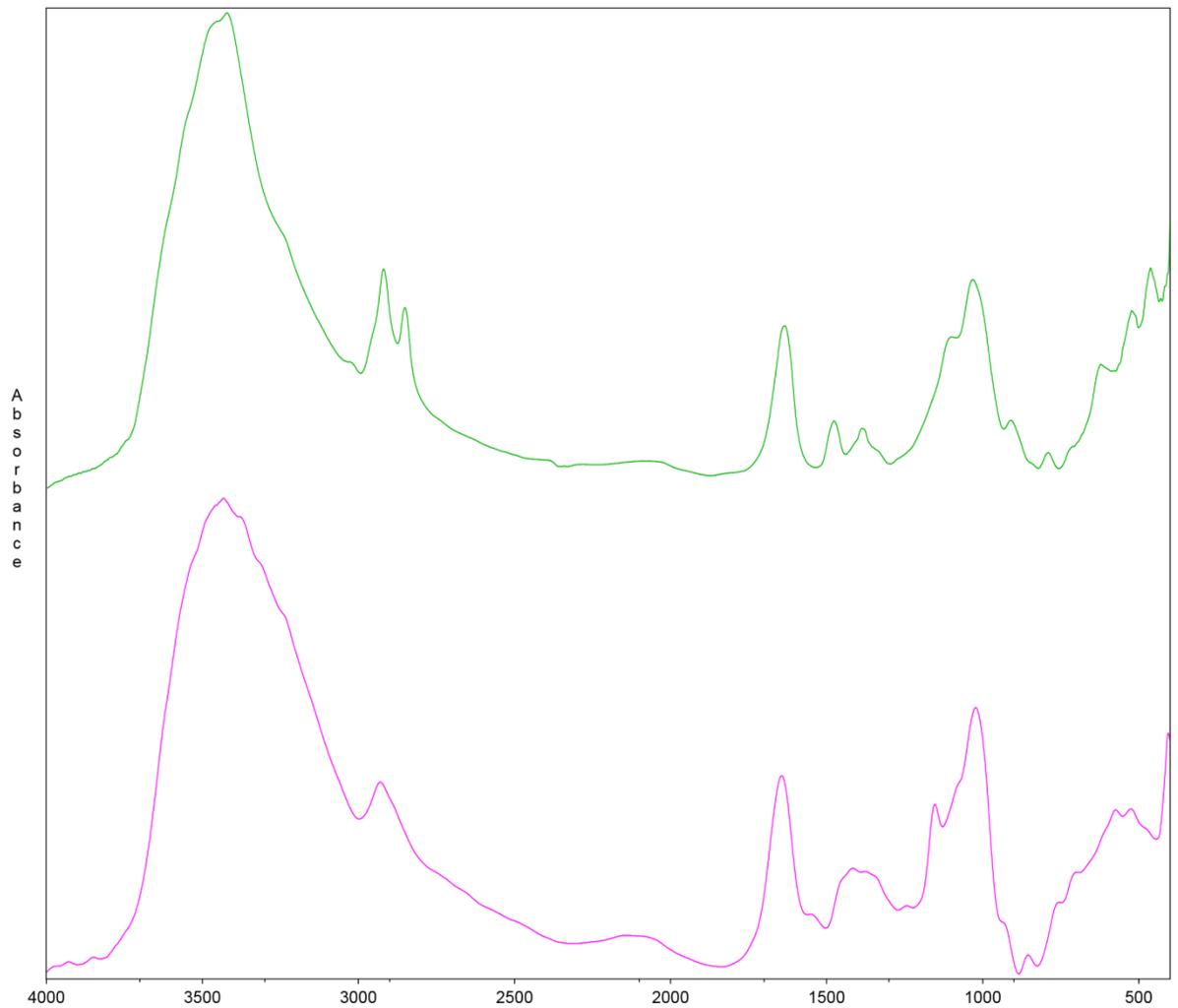


Figure 3.4 : Spectres IRTF des grains étudiés.

L'étude comparative des deux spectres IRTF superposés indique une immobilisation des particules des poudres COIMP et les grains COIMG-Fe, ce qui confirme le caractère hétérogène de ces nouveaux grains.

3.1.9. Microscopie Electronique à Balayage MEB

Dans le but d'examiner la morphologie des grains synthétisés COIMG-Fe, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à différents grossissements. Les images correspondantes sont présentées dans la Figure 3.5 suivante.

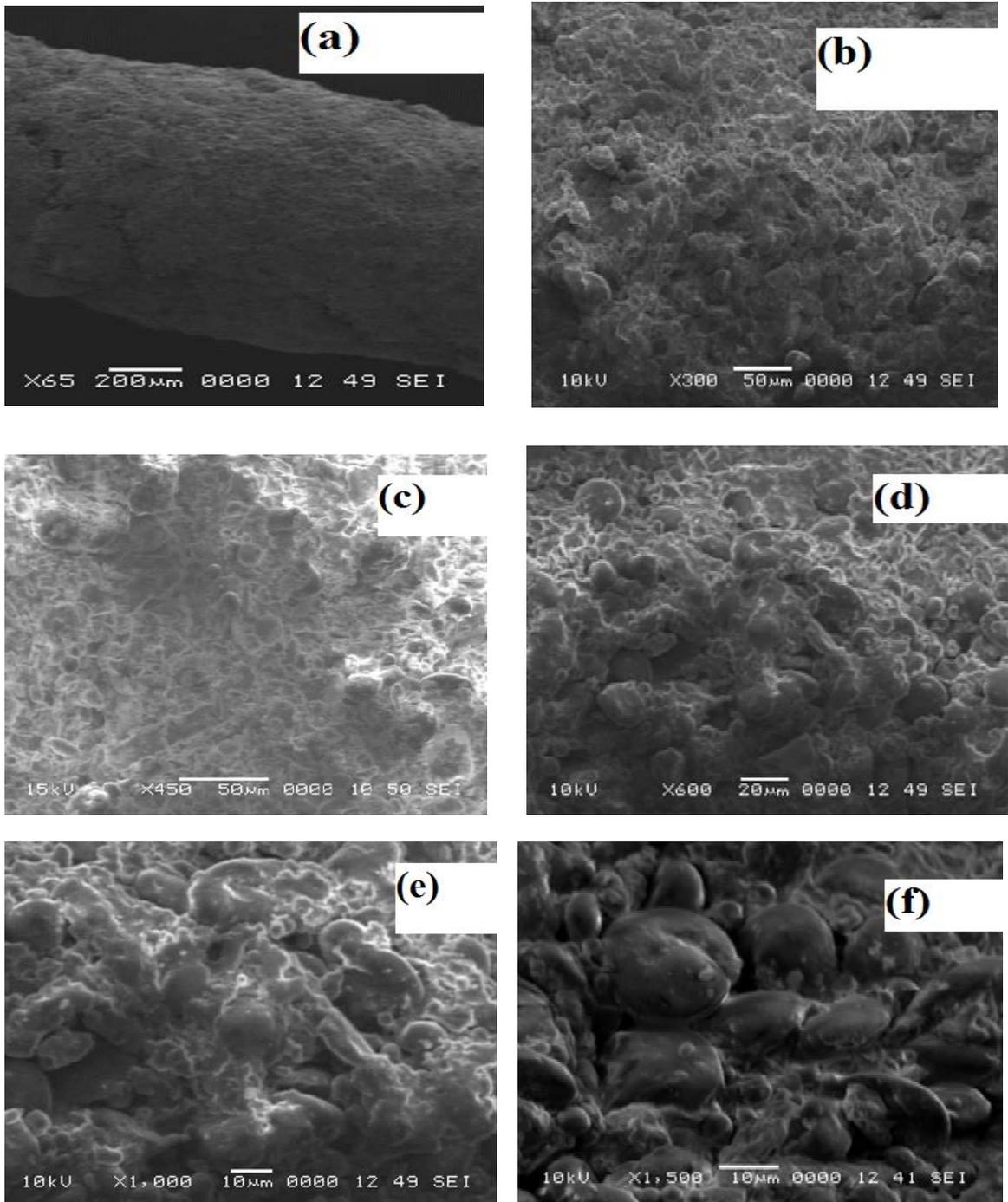


Figure 3.5: Images de microscopie électronique à balayage des grains synthétisés à différents grossissements (a) : (X 65) ; (b) : (X 300) ; (c) : (X 450) ; (d) : (X 600) ; (e) : (X 1000) ; (f) : (X 1500).

L'examen des micrographies de la surface des grains préparés fait apparaître les phénomènes suivants :

- Structure poreuse plus ou moins hétérogène.
- Morphologie régulière.
- Bonne granulation de la matrice COIM-Fe avec le gluten.
- Tailles et géométries différentes des Pores.

3.1.10. Mesure texturale BET

La surface spécifique, qui est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un support solide adsorbant, joue un rôle essentiel dans l'élimination des polluants indésirables par rétention. De nombreuses méthodes sont généralement utilisées pour la quantifier. Nous citons en particulier celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux.

La valeur des grains est de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ par rapport à la Mt-Na qui de l'ordre de $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [49], la diminution de BET des grains, est du probablement à l'obstruction des micropores à travers l'insertion de liant sur les piliers interfoliaires.

3.2. Etude des facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs influençant les capacités d'adsorption des grains (COIMG-Fe) vis-à-vis les deux colorants cationiques VM et RB, et les cations métalliques Cu^{2+} et Cd^{2+} , sont étudiés à une vitesse d'agitation de 200 tr. min^{-1} , à une température de $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1. Effet du pH sur l'adsorption

A ce stade de notre étude, nous précisons que les grains préparés ont été étudié à des pH 3, 6 et 9 pour les colorants et de 3 à 7 pour les cations métalliques.

❖ Cas du Vert malachite (VM)

Les résultats obtenus montrent de façon générale que l'adsorption des deux colorants est maximale à $\text{pH} = 6$. Ainsi, lorsque le pH du milieu diminue de 6 à 3, la capacité d'adsorption diminue, elle aussi, de façon significative selon la Figure 3.6. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

A $\text{pH} 6$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), 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 apparaît 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 Cheknane et al. [127], et Chabane al [64], avec des valeurs passant de 247 mg. g^{-1} à $\text{pH} 6$ à 130 mg. g^{-1} à $\text{pH} 3$ et de 66 à 30 mg. g^{-1} , respectivement, relatifs à l'adsorption du VM sur plusieurs adsorbants de natures différentes.

A des valeurs de pH supérieures à 6 ($\text{pH} = 9$), la surface des grains se charge négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) et les cations de VM s'adsorbent par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et la charge négative de surface des grains. Une tendance similaire a été observée par plusieurs auteurs [47, 127, 161].

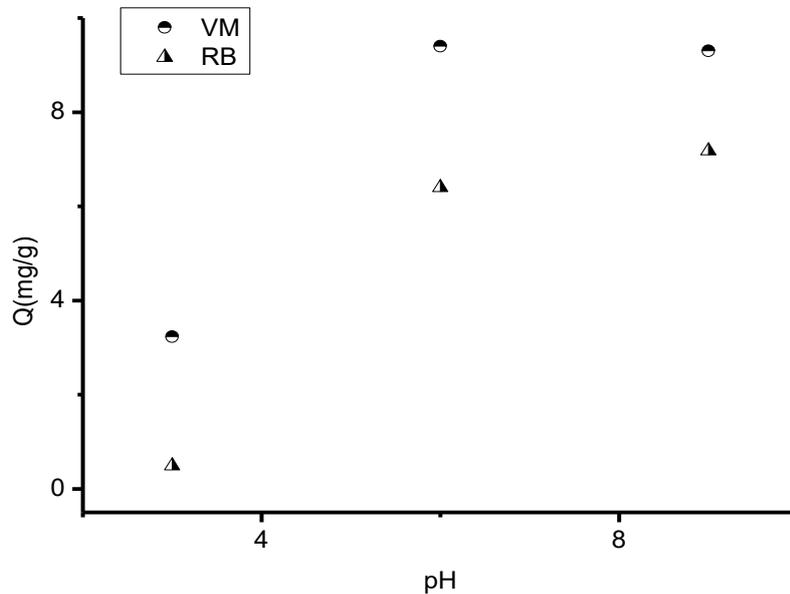


Figure 3.6: Effet de pH sur la capacité d'adsorption de VM et RB

❖ Cas du Rhodamine B (RB)

Les molécules RB peuvent exister sous deux formes différentes dans une solution aqueuse selon l'évolution du pH (Figure 3.7).

Pour des milieux fortement acides ($\text{pH} = 3$): le colorant RB se comporte majoritairement sous sa forme monomérique cationique avec une petite taille d'environ 0,7 nm lui permettant d'accéder plus facilement dans la structure des pores de l'adsorbant.

Lorsque le pH dépasse la valeur de trois ($\text{pH} > 3$), la molécule de Rhodamine B prend la forme zwitterionique ($\text{pH} > \text{pKa}$) et entraîne une dimérisation (opération d'addition de deux molécules monomériques de RB pour constituer un dimère) rendant ainsi l'espèce moléculaire de RB trop volumineuse avec une taille d'environ de 1,8 nm et donc incapable de pénétrer à l'intérieur des pores.

Dans de telles conditions, la forme Zwitterionique (RB^{\pm}) reste la plus prédominante pour des valeurs de $\text{pH} = 6$ et l'adsorbant COIMG-Fe présente des sites de surface chargés négativement. Nous assistons donc, à la fois, à d'autres interactions répulsives qui s'ajoutent aux interactions hydrophobes entre les grains [134].

Pour des pH supérieurs à 6 et au fur et à mesure que la basicité du milieu augmente les ions hydroxydes (OH^-) de plus en plus nombreux rentrent en compétition avec le colorant.

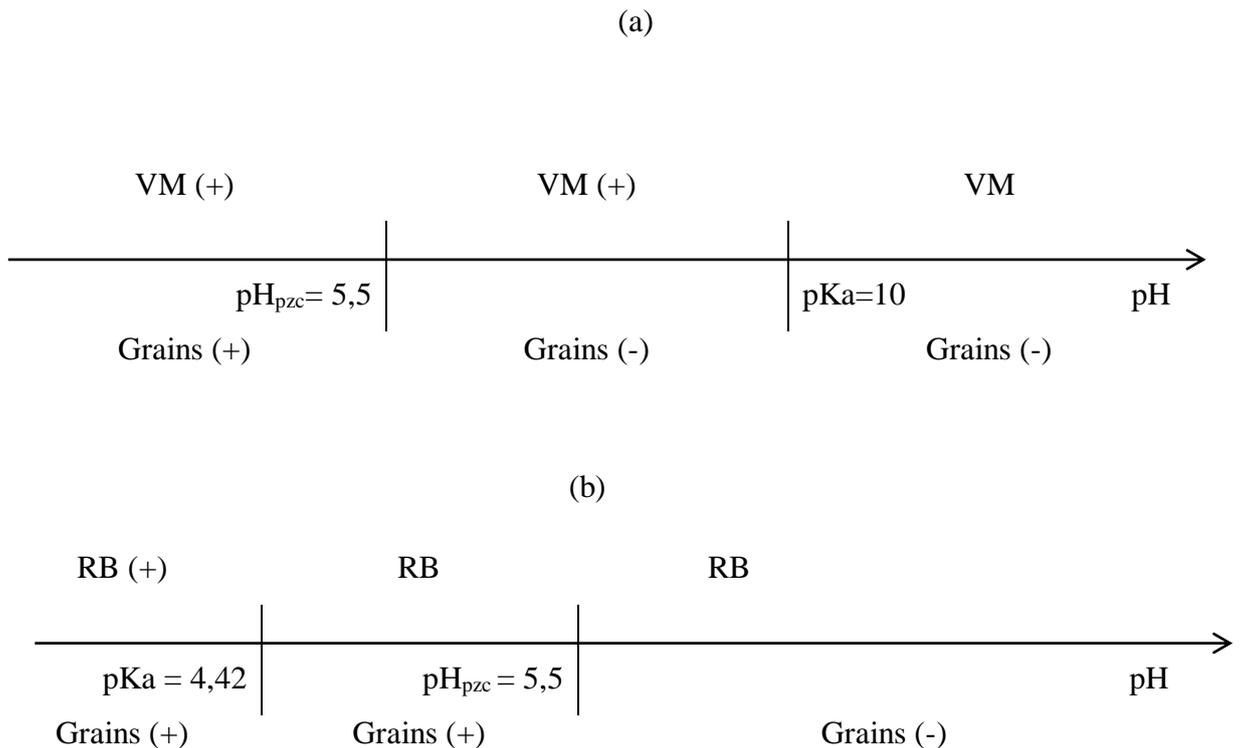


Figure 3.7 : Evolution de la charge de couple adsorbant / adsorbant en fonction du pH (a) :

VM, (b) : RB [64].

❖ Cas des cations métalliques (Cu, Cd)

Pour les cations de cuivre, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH (Figure 3.8), pour atteindre et se stabiliser à une valeur de $7,5 \text{ mg. g}^{-1}$ à partir du $\text{pH} 5$. Pour les cations de cadmium, par contre, le pH influe proportionnellement sur la rétention

de l'adsorbat avec une augmentation remarquable allant jusqu'à une valeur de 18 mg. g⁻¹ à un pH voisin de 7.

Selon le diagramme de spéciation (Voir Annexe), la forme Cd²⁺ sera majoritaire lorsque le pH < 6. Aux pH basiques par contre, le cadmium se précipite sous forme de Cd(OH)₂(s). Dans la gamme 6 < pH < 8, le Cd se trouve principalement sous forme de Cd²⁺ et Cd(OH)⁺.

A pH neutre pH = 7 (pH > pHPZC), le cadmium qui existe plutôt sous deux formes cationiques Cd²⁺ et Cd(OH)⁺ s'adsorbe préférentiellement par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et les charges de surface négatives des grains.

Ces résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus antérieurement par Zermane et al [134].

Les mêmes constatations et phénomènes ont été relevés avec les ions de cuivre mais à un pH proche de 5.

Ces résultats s'expliquent selon la charge superficielle des grains COIMG-Fe. En effet et, pour des pH supérieurs au pHPzc =5,5, ce sont les charges négatives qui sont prédominantes pour l'adsorbant et selon le diagramme de spéciation de cuivre (voir Annexe), les ions de Cu tentent à se transformer en oxyde Cu(OH)₂ à des pH dépassant 5.

Ceci favorise ainsi les forces d'attraction entre les charges négatives de COIMG-Fe et les ions Cu²⁺, d'une part, et des phénomènes de précipitation de Cu(OH)₂, d'une autre part, rendant ainsi la matrice finale hétérogène constituée par un mélange COIMG-Fe et de précipité Cu(OH)₂.

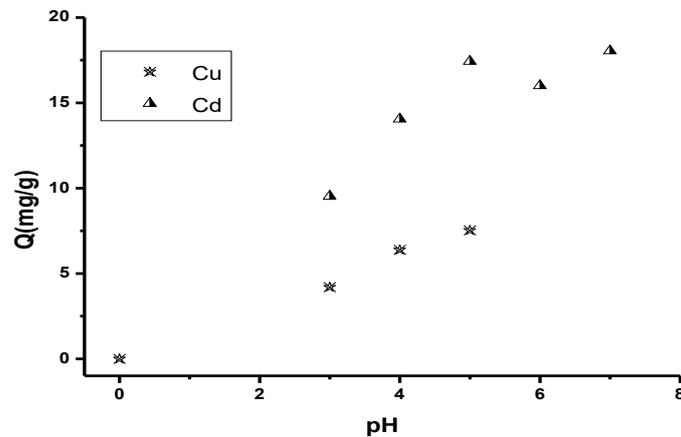


Figure 3.8: Effet du pH sur la capacité d'adsorption des cations métalliques

A partir de tous ces résultats, les pH optimaux fixés pour la poursuite de notre étude sont :

- pH 6 pour le vert malachite et la rhodamine B ;
- pH 5 pour le Cu^{2+} ;
- pH 7 pour le Cd^{2+} .

3.2.2. Effet de la taille des grains

Les résultats présentés sur la Figure 3.9 montrent que les capacités d'adsorption sont fortement influencées par la taille des grains. En effet, plus la taille des grains est petite et plus la quantité adsorbée de l'adsorbant est meilleure, cela est due à la grande surface de contact. Et donc, l'augmentation de la taille des grains affecte la capacité d'adsorption.

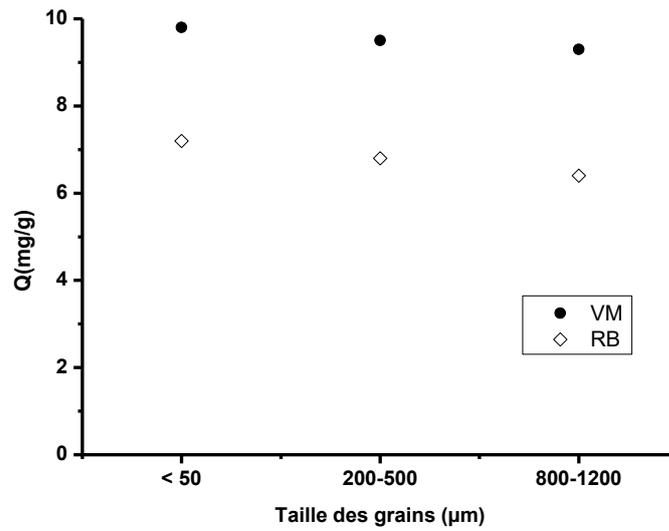


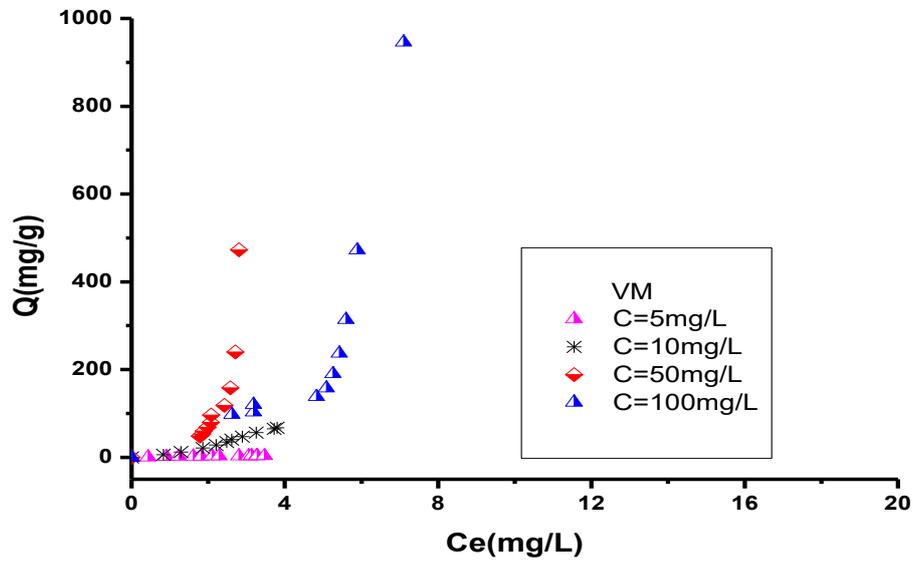
Figure 3.9: Effet de la taille des grains sur la capacité d'adsorption.

3.2.3. Effet de la concentration initiale

Les résultats trouvés sur l'adsorption des grains en variant la concentration initiale des polluants sont présentés dans la Figure 3.10.

Comme le montrent les courbes de la Figure 3.10, la rétention des molécules VM et RB par les grains COIMG-Fe est bien influencée par la variation de la concentration initiale de ces solutés.

(a)



(b)

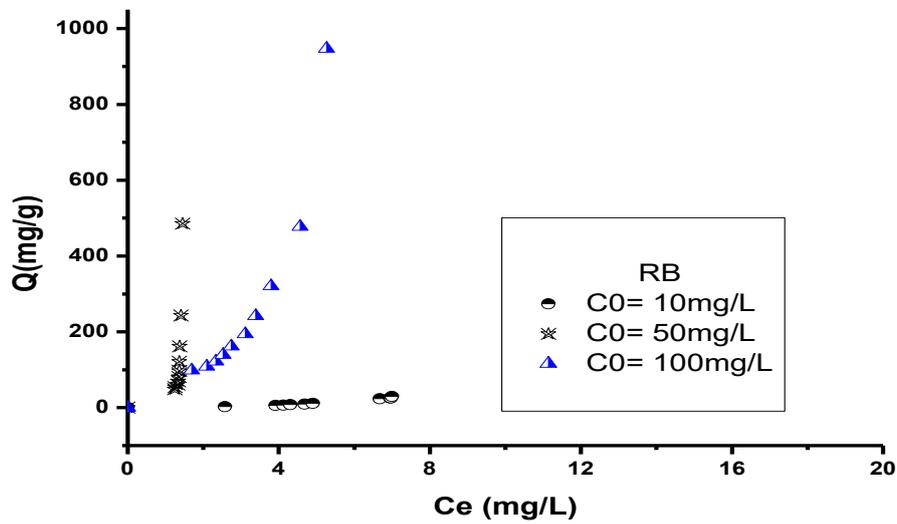


Figure 3.10 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration résiduelle à différentes concentrations initiales du (a) vert malachite, et (b) rhodamine B.

En effet, une augmentation de la concentration initiale des adsorbats de 5 à 100 mg.L^{-1} dans le système entraîne une présence appréciable des molécules et donc une

diffusion plus facile vers les sites de surface des grains. Elle se traduit par une augmentation dans les capacités d'adsorption de 25 à 900 mg. g⁻¹.

3.3. Adsorption en système discontinu

3.3.1. Cinétiques d'adsorption

Des concentrations initiales variables allant de 5 à 100 mg. L⁻¹ ont été utilisées dans les tests d'adsorption de VM et RB sur les grains synthétisés COIMG-Fe à pH 6.

Les résultats correspondants obtenus sont exploités sous forme de courbes $q = f(t)$ dans la Figure 3.11 suivante.

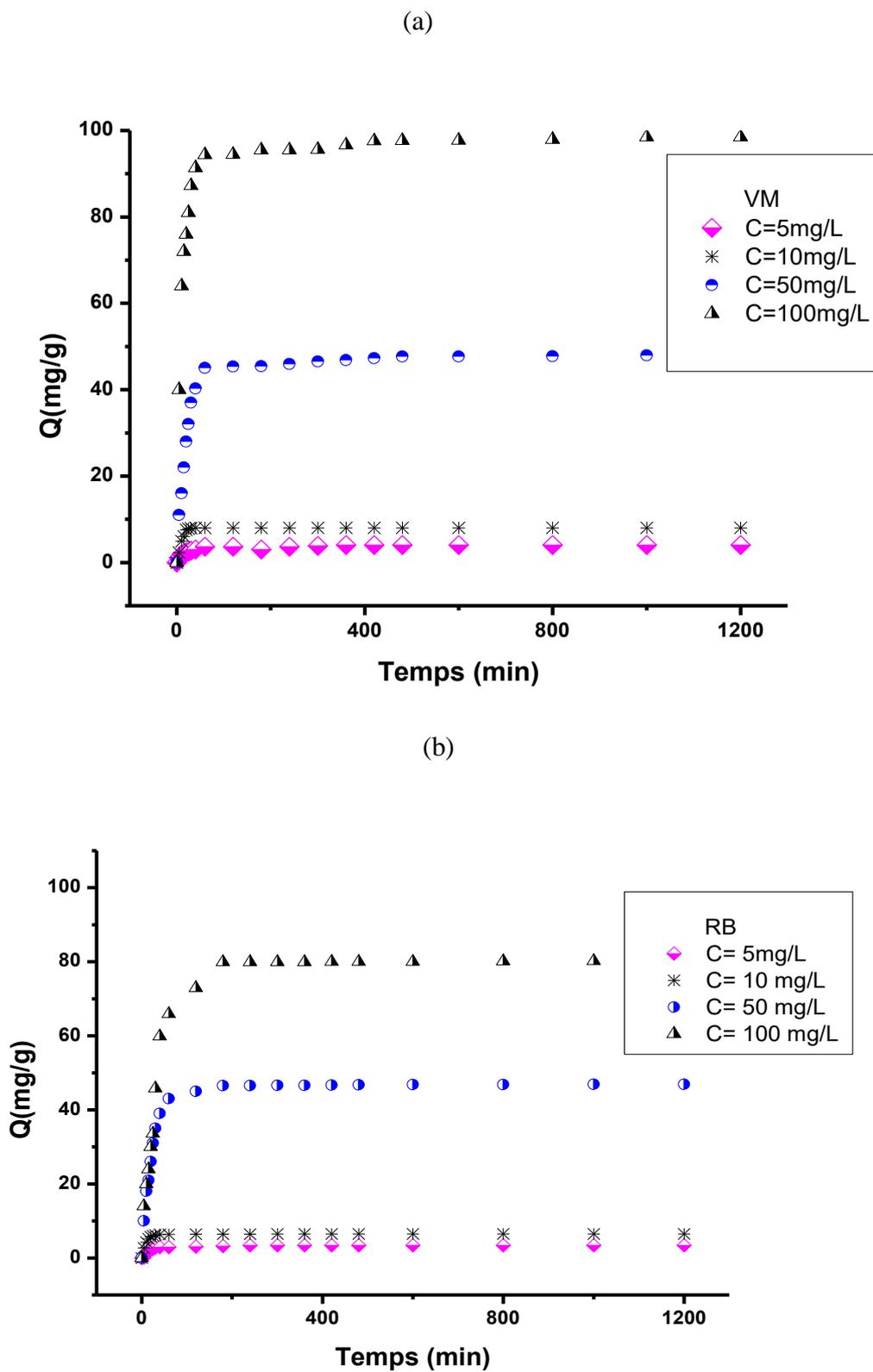


Figure 3.11 : Cinétiques d'adsorption du (a) VM et (b) RB sur COIMG-Fe

En effet, une augmentation de la concentration initiale des adsorbats cationiques de 5 à 100 mg. L⁻¹ dans le système entraîne une présence appréciable des molécules et donc une diffusion plus facile vers les sites de surface des grains. Elle se traduit par une augmentation dans les capacités d'adsorption pour tous les polluants étudiés.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants VM et RB sur les grains adsorbants sont représentées par des courbes $q = f(t)$ exprimant la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. L'examen des courbes correspondantes présentées sur la Figure 3.11 met en évidence deux phases distinctes: Une première phase rapide d'une durée de deux heures environ pendant laquelle la capacité d'adsorption augmente fortement jusqu'à l'obtention du palier. Cette phase est suivie par une autre sous forme d'un plateau où les taux d'adsorption de soluté sont quasi constants.

A ce niveau, il y a un état de pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et celles de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

3.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques dont la majorité est basée traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier- ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée.

De façon générale, ces modèles (Figure 3.12) s'avèrent particulièrement très utiles à cause de leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

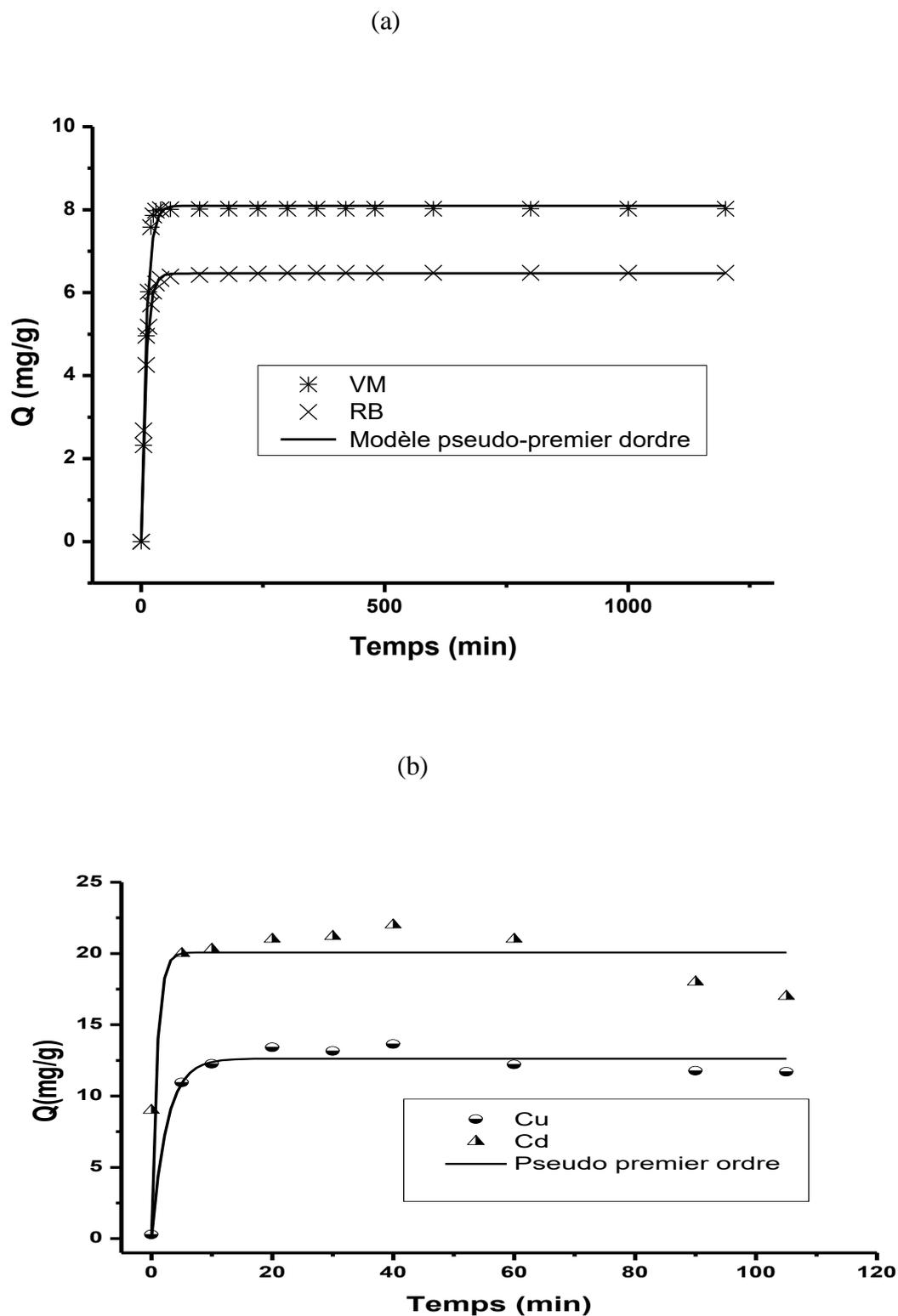


Figure 3.12 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre appliqué à l'adsorption (a) des colorants VM et RB et (b) des métaux Cu et Cd sur COIMG-Fe

La Figure 3.12 représente les différents résultats de cinétique qui sont donnés sous forme de courbes exprimant la quantité adsorbée de chaque adsorbant ciblé en fonction du temps pour une concentration initiale fixée à 10 mg. L^{-1} pour les colorants et 50 mg. L^{-1} pour les cations métalliques à une température de $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ à un pH 6. Ces courbes montrent de façon très claire que les capacités d'adsorption de ces adsorbats augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule jusqu'à l'équilibre.

L'examen de ces courbes (Figure 3.12 (a)) montre que les résultats de la cinétique d'adsorption des colorants VM et RB sur les grains COIMG-Fe suggèrent la présence de deux étapes : Une première étape où la fixation des colorants est rapide durant environ 2 heures et une deuxième étape où nous observons un état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbant après environ 7 heures.

Alors que l'examen des courbes (Figure 3.12 (b)) montre que les résultats de la cinétique d'adsorption des cations Cu et Cd sur les grains COIMG-Fe suggèrent la présence de deux étapes : Une première étape où la fixation des métaux est rapide durant environ 30 minutes et une deuxième étape où nous observons un état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbant après environ 3 heures.

La différence constatée entre les deux courbes cinétiques de ces deux polluants est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. La comparaison des courbes montre que les deux polluants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis de l'adsorbant utilisé et cela à cause des différences constatées dans la solubilité, la taille et la masse atomique de chaque ion. La quantité d'adsorption du cadmium reste supérieure à celle du cuivre. Ces courbes montrent clairement que la concentration du soluté décroît exponentiellement au cours du temps jusqu'à l'obtention d'une valeur constante caractérisant un état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbant.

Et Donc, l'étude cinétique d'adsorption des cations Cu et Cd indique un temps de contact de 3 heures qui est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre.

Les résultats de la modélisation montrent que les cinétiques d'adsorption, sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, avec des coefficients de corrélation très satisfaisants ($R^2 > 0,98$). En revanche, le modèle de pseudo-deuxième ordre donne des coefficients de corrélation relativement faibles.

Les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre k_1 et celles des coefficients de corrélation (R^2) sont résumées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Paramètres du Pseudo-premier-ordre.

| Polluant | k_1 (min^{-1}) | R^2 |
|----------|--------------------------------|-------|
| VM | $0,097 \pm 0,0055$ | 0,99 |
| RB | $0,107 \pm 0,0064$ | 0,99 |
| Cu | $0,39 \pm 0,09$ | 0,54 |
| Cd | $1,13 \pm 0,1$ | 0,96 |

Ces résultats montrent que le modèle du pseudo- premier- ordre est très satisfaisant pour les colorants et le cadmium et non satisfaisant pour le cuivre (coefficient de corrélation très faible), avec des constantes de vitesses plus faible pour le vert malachite et le cuivre expliquant leurs rapidité pour l'accès aux sites actifs des grains adsorbants.

3.3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des polluants étudiés (Figure 3.13) sur les grains adsorbants COIMG-Fe sont étudiées à un pH 6, aux concentrations initiales de 10 mg. L^{-1} et des temps de contact de 24 heures.

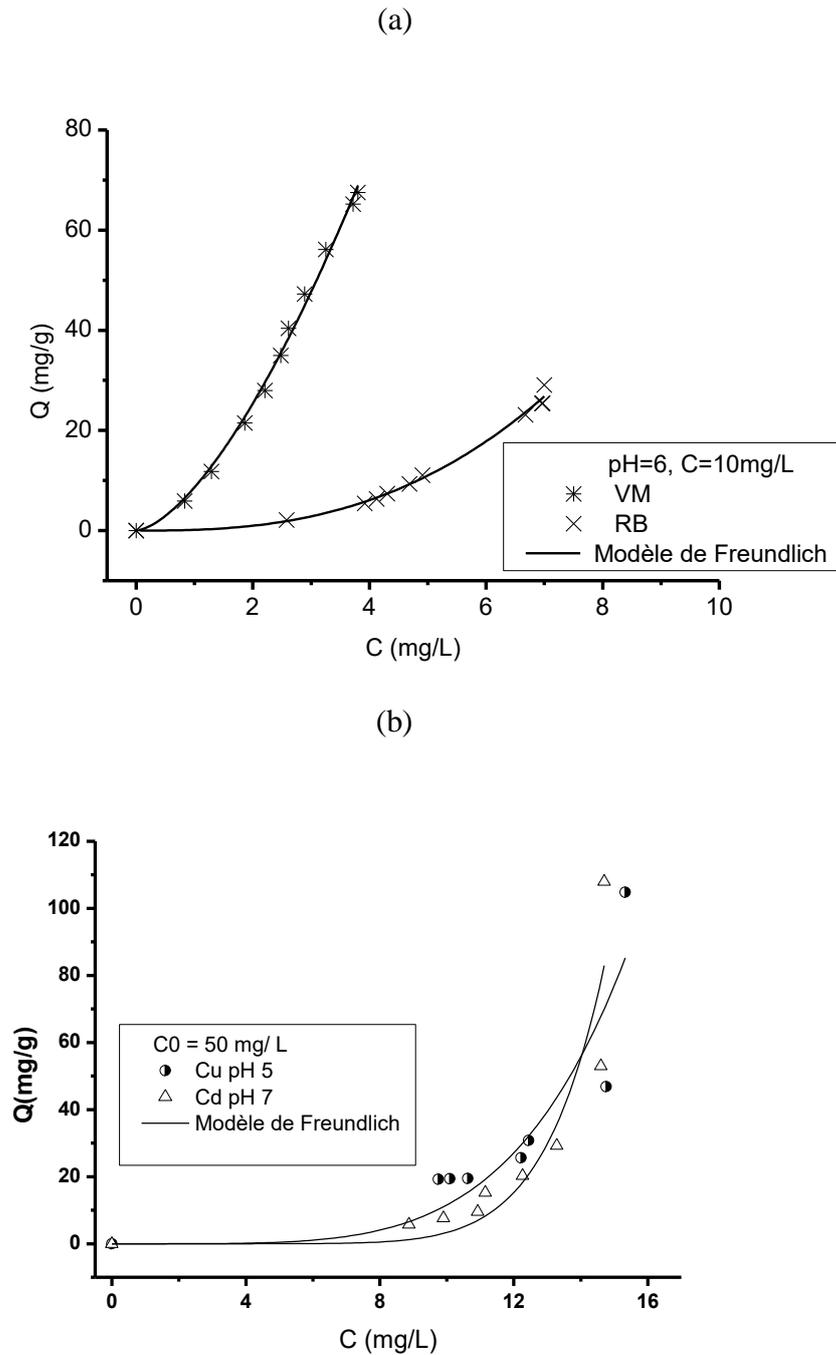


Figure 3.13: Isothermes d'adsorption des polluants utilisés sur les granulés COIMG-Fe
(a) : Colorants cationiques ; (b) : Cations métalliques.

De façon générale, l'évolution des capacités d'adsorption en fonction des concentrations à l'équilibre présente une bonne capacité d'adsorption du VM par rapport à RB pour atteindre les 60 mg. g^{-1} pour le VM et de l'ordre de 30 mg. g^{-1} pour le RB pour des concentrations initiales de 10 mg. L^{-1} .

Alors que pour les cations métalliques, ils atteignent des valeurs de l'ordre de 105 mg. g⁻¹ pour une concentration initiale de 50 mg. L⁻¹. Ces résultats montrent que les grains adsorbent efficacement les adsorbats étudiés.

3.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Tous les résultats des isothermes d'adsorption des polluants sur les grains adsorbants ont été soumis à une modélisation mathématique. Celle-ci a montré que seul le modèle de Freundlich (Figure 3.13) semble s'appliquer à ces points expérimentaux avec des coefficients de corrélation jugés très satisfaisants et proches de l'unité ($R^2 \sim 1$).

Pour les deux colorants étudiés, les valeurs des paramètres de modélisation obtenus indiquent que le modèle s'adapte favorablement aux résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation très satisfaisants (R^2 dépassant 0,9), et moins satisfaisant pour les cations métalliques Cu²⁺ et Cd²⁺ avec un coefficient R^2 aux environs de 0,8. Les valeurs correspondantes des constantes du modèle de Freundlich sont présentées dans le Tableau 3.6 ci-dessous.

Tableau 3.6 : Paramètres du modèle de Freundlich liés à l'adsorption des polluants étudiés sur les granulés COIMG-Fe.

| Polluant | K_F | 1/n | R^2 |
|----------|---------------|--------------|-------|
| VM | 8,64 ± 0,57 | 1,55 ± 0,056 | 0,99 |
| RB | 0,154 ± 0,038 | 2,65 ± 0,132 | 0,99 |
| Cu | 2,42 ± 0,072 | 4,67 ± 0,012 | 0,81 |
| Cd | 1,53 ± 0,046 | 8,33 ± 0,063 | 0,82 |

Les valeurs de 1/n sont supérieures à l'unité, ce qui indique que VM et RB dans un système à un seul composant, ont des quantités importantes d'adsorption sur les grains. Dans ce cas, le mécanisme d'adsorption semble être principalement physique [151].

Les valeurs estimées de K_F sont supérieures 1 pour le VM et les cations métalliques, et inférieur à 1 pour le RB, ce qui confirme que l'adsorption est plus importante dans les conditions utilisées pour VM plus que RB.

3.4. Adsorption compétitive en mélanges binaires

Dans cette deuxième partie essentielle de notre étude, nous nous sommes proposé d'étudier le comportement des granulés COIMG-Fe envers la présence de deux adsorbats en mélanges binaires à différents rapports massiques adsorbat/ co-adsorbat.

Nous avons jugé utile et nécessaire d'étudier les deux couples d'adsorbats en maintenant le colorant VM comme soluté de référence (VM/ RB) puis le RB donnant le couple (RB/ VM), ainsi que les couples (Cu/ Cd) et (Cd/ Cu), pour chaque rapport étudié la concentration initiale est fixée à 10 mg. L⁻¹ pour le VM et RB, et 50 mg. L⁻¹ pour le Cu²⁺ et Cd²⁺.

Cette partie sera subdivisée en deux sous parties :

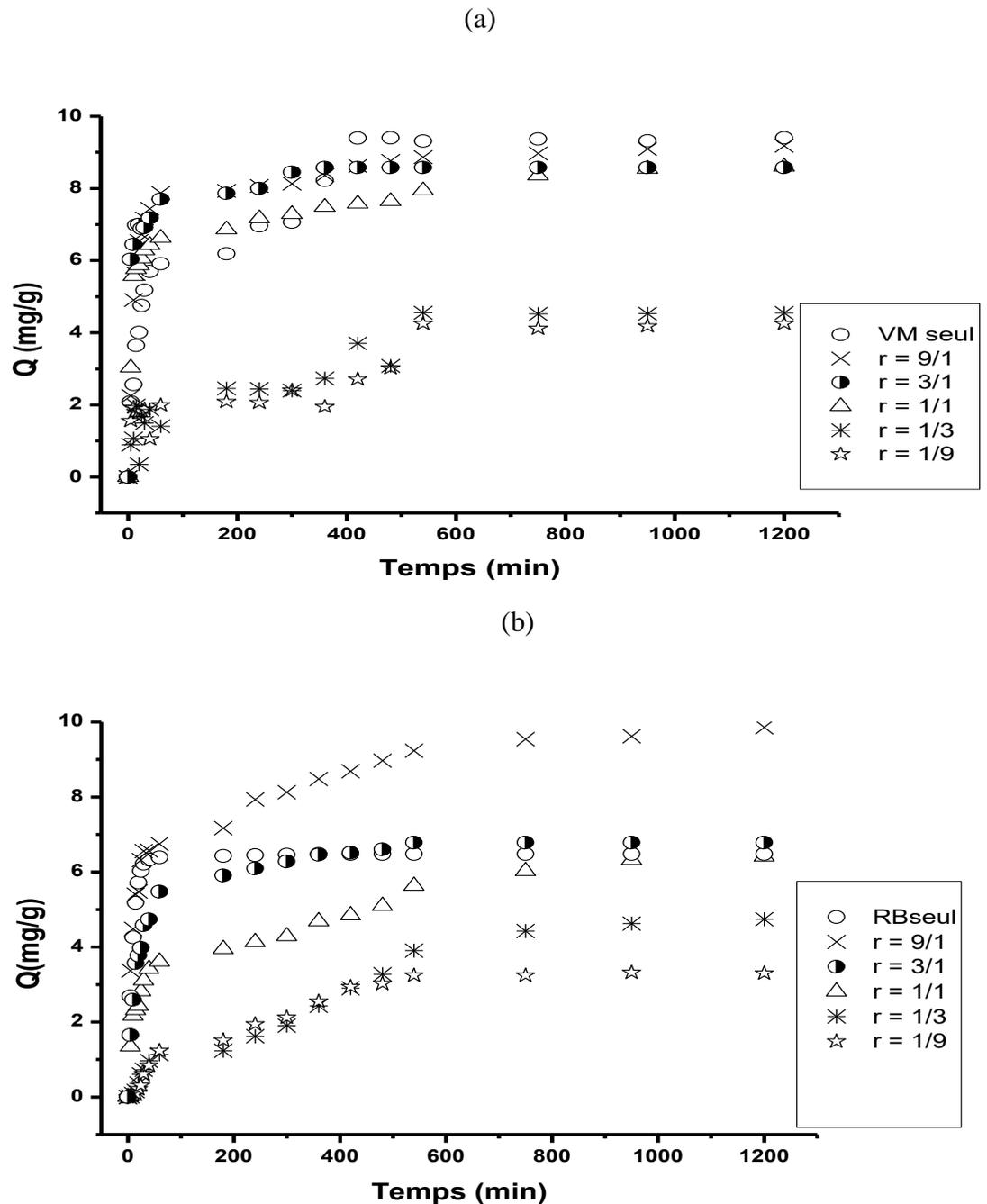
- La première qui sera consacrée à l'étude cinétique des mélanges binaires, au pH du milieu seulement, a pour objectif principal la détermination des temps de pseudo-équilibre dans les différents mélanges.
- Dans la deuxième sous partie, relative au tracé des isothermes d'adsorption, nous avons varié les rapports massiques adsorbat/ co-adsorbat selon la gamme suivante: [10/90 ; 25/75 ; 50/50 ; 75/25 ; 90/10 (%)].

3.4.1. Cinétique d'adsorption

Tous les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués sur les couples d'adsorbats en mélanges binaires en utilisant les différents rapports massiques $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ à pH 6 et à 20 °C pour une concentration initiale de 10 mg. L⁻¹ pour les colorants et 50 mg. L⁻¹ pour les cations métalliques.

D'une manière générale, toutes les courbes cinétiques (Figure 3.14) présentent les mêmes allures que celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples.

L'ajout d'un co-adsorbant dans le système monocomposé simple (adsorbant/adsorbant) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre de ce système dans la mesure où les deux solutés en mélange pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide. L'étude comparative des différentes cinétiques montre de façon claire que les quantités adsorbées de chaque soluté obtenues sur les systèmes monocomposés simples semblent être diminuées dans les systèmes en mélanges binaires.



En général, et pour tous les rapports massiques utilisés ($r = VM / RB$), nous remarquons que les capacités d'adsorption, obtenues dans les systèmes binaires sont inférieures à celles obtenues lorsque les deux adsorbats sont testés séparément dans les systèmes simples à un seul composant.

Ces résultats indiquent de façon claire que la présence de l'un de ces colorants dans les différents systèmes binaires étudiés semble gêner et bloquer l'adsorption du second soluté sur les mêmes sites d'adsorbant.

Les deux colorants peuvent concourir pour les mêmes sites d'adsorption, même si l'adsorption préférentielle du premier soluté, au détriment de l'autre est reliée à sa capacité d'adsorption.

3.4.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat sur les grains adsorbants COIMG-Fe en présence de l'un des co-adsorbats ont été tracées (Figure 3.15) en examinant le rapport massique $r = \text{adsorbat} / \text{co-adsorbat}$ variant de 1/9 jusqu'à 9. Pour chaque cas étudié, les isothermes correspondantes obtenues seront comparées à celles obtenues lorsque l'adsorbat est utilisé en systèmes monocomposés simples.

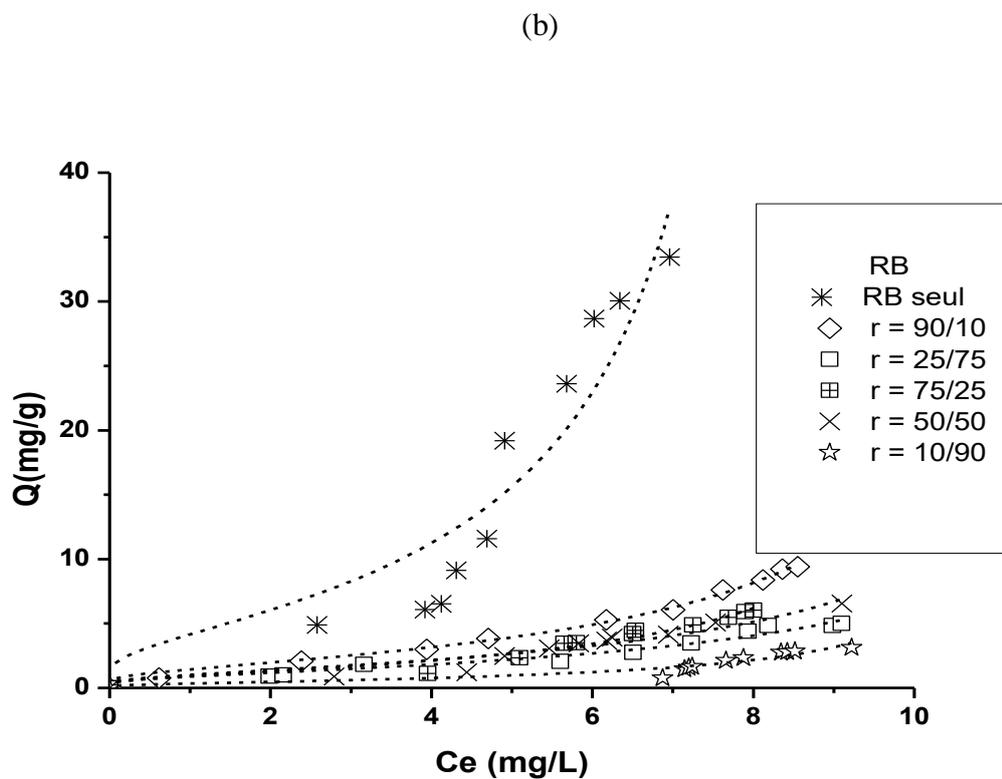
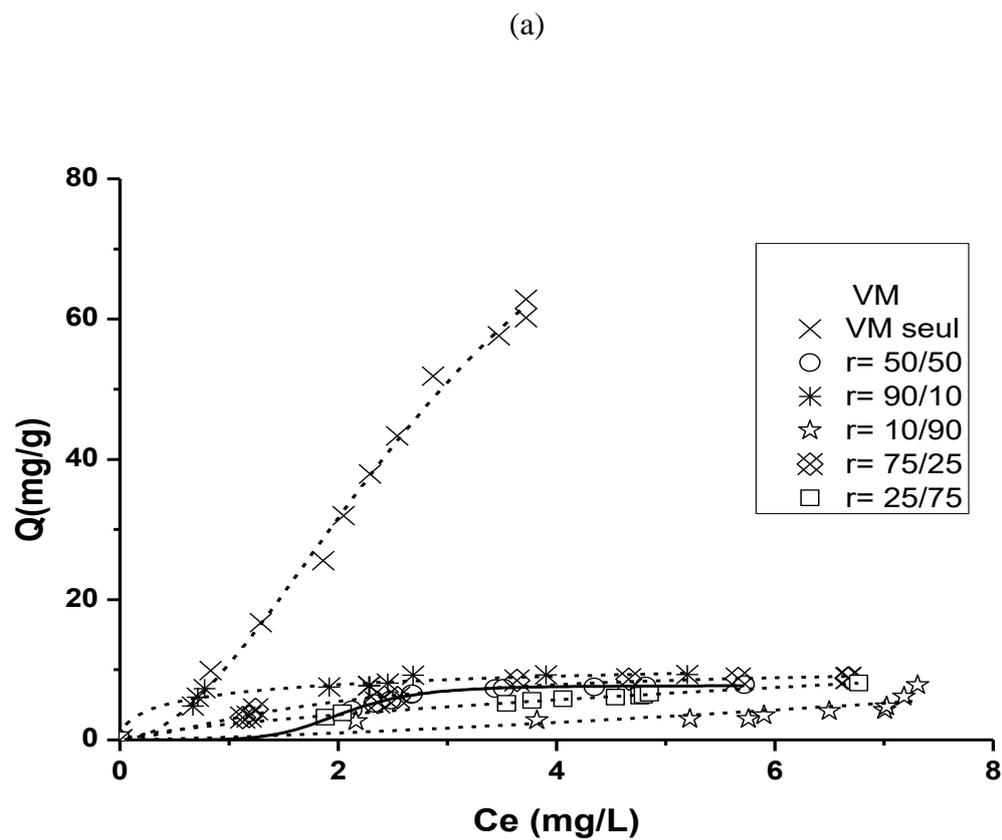


Figure 3.15 : Isothermes d'adsorption en systèmes binaires des deux colorants étudiés sur COIMG-Fe en fonction du rapport adsorbat/co-adsorbat: (a) VM/RB, (b) RB/VM

L'étude de l'influence du RB comme co-adsorbat en mélange avec le colorant VM sur le support adsorbant COIAG-Fe a été effectuée à pH 6. Ce dernier est considéré, en effet, comme étant un facteur limitant qui pourrait modifier les propriétés adsorptives de chaque support adsorbant.

Les isothermes d'adsorption de VM en mélange avec le RB sur le support COIMG-Fe réalisées sont comparées à celles obtenues lorsque le VM est utilisé seul en systèmes monocomposés simples.

L'examen de ces courbes montre que la présence du colorant RB comme co-adsorbat dans le mélange binaire semble gêner la rétention des molécules VM quelque soit la valeur du rapport massique utilisé. Ainsi donc, la rétention du colorant vert malachite augmente dans le même sens que le rapport massique $r = VM/ RB$.

A la lumière de ces résultats, il apparaît de façon claire que la présence du VM comme co-adsorbat dans les systèmes en mélange entraîne la diminution de l'adsorption du RB. Toutefois, cette adsorption augmente dans le sens inverse du rapport massique ($r = RB/ VM$).

On peut conclure que la présence d'un autre colorant en tant que co - adsorbat affecte remarquablement la capacité d'adsorption en favorisant ainsi un effet dit antagoniste de l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption des ations métalliques sont tracées (Figure 3.16) en examinant le rapport massique $r = \text{adsorbat/ co-adsorbat}$ variant de 1/3 jusqu'à 3. Pour chaque cas étudié, les isothermes correspondantes obtenues seront comparées à celles obtenues lorsque l'adsorbat est utilisé en systèmes monocomposés simples.

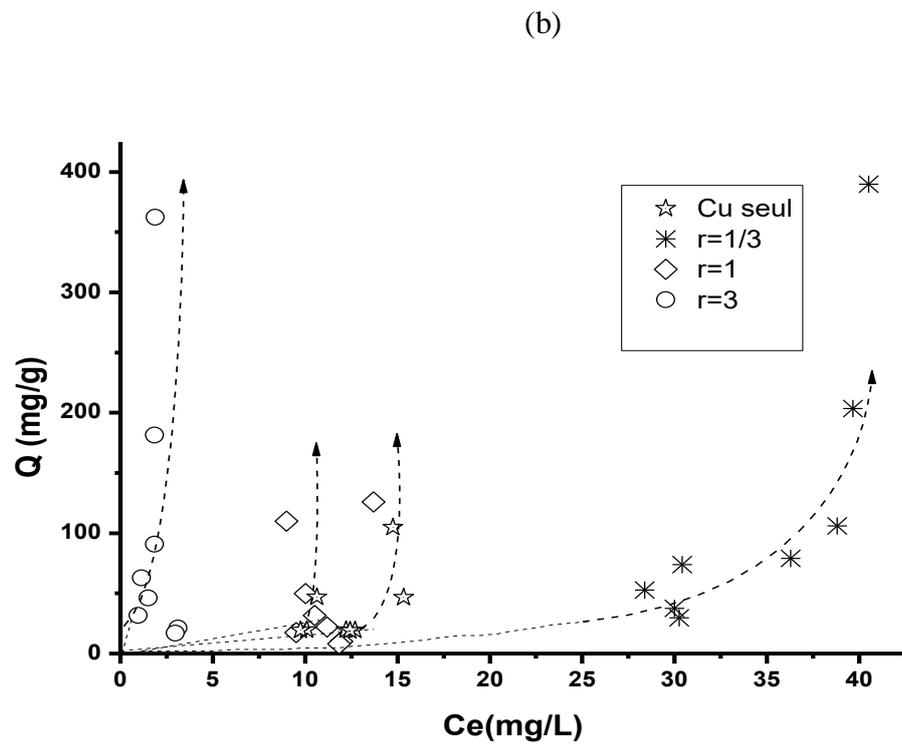
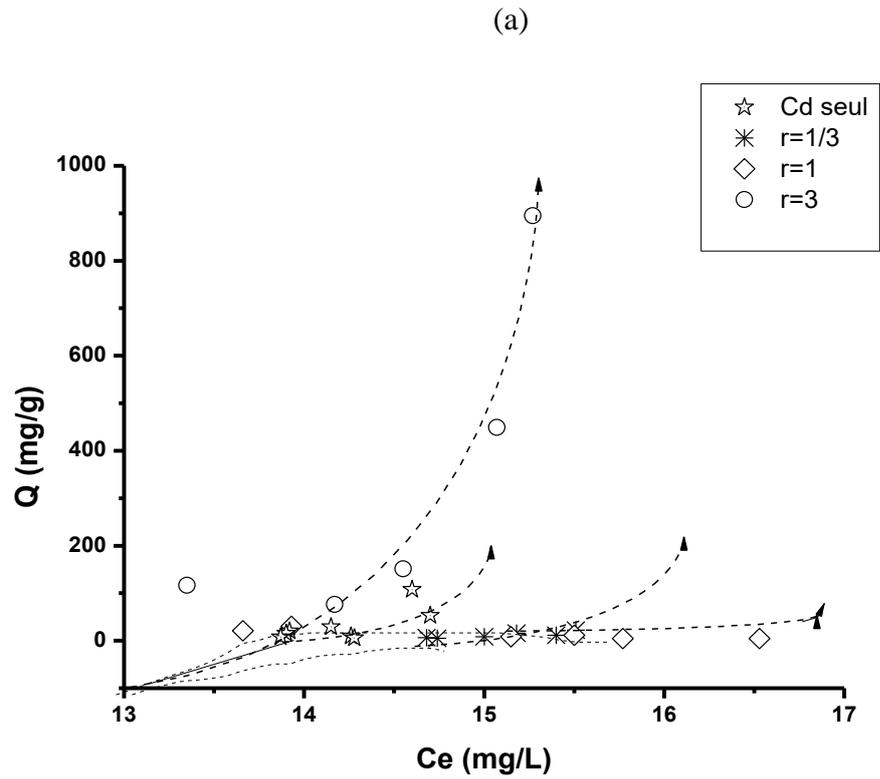


Figure 3.16: Isothermes d'adsorption en systèmes binaires de cadmium et cuivre sur COIMG-Fe en fonction du rapport adsorbat/co-adsorbat : (a) Cd/ Cu, (b) Cu/ Cd.

Dans le mélange binaire (Cd/Cu), nous avons observé une amélioration dans les quantités adsorbées de chaque adsorbat par rapport à celles obtenues séparément en systèmes monocomposés simples. En effet, les quantités maximales adsorbées de Cu et Cd augmentent respectivement de 104 et 108 mg.g⁻¹ dans les systèmes monocomposés simples jusqu'aux valeurs de plus 360 et 800 mg. g⁻¹ dans les mélanges binaires.

Ces augmentations sont dues aux éventuelles interactions des cations métalliques (Cd et Cu) par effets de synergie.

3.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie liée à la modélisation des résultats expérimentaux, nous avons utilisé le modèle de Freundlich modifié pour d'écrire les différents isothermes d'adsorption compétitive en mélanges binaires.

Ce modèle est une extension empirique de l'isotherme de Freundlich Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS) qui associe les constantes des isothermes obtenues en systèmes monocomposés simples avec des constantes corrélatives dérivées des données de la compétition des solutés en mélanges multicomposés [151].

Ce modèle, simple et efficace au niveau de calcul, s'adapte parfaitement à cette présente étude relative à l'étude d'adsorption compétitive des systèmes de type (Adsorbants /Mélange d'adsorbats).

Dans cette présente étude, toutes les constantes de la compétition ont été estimées à partir des résultats de la modélisation en utilisant la méthode de la régression non-linéaire.

Les résultats des coefficients d'interaction a_{12} et a_{21} montrent que le colorant RB affecte défavorablement l'adsorption du vert malachite, indiquant par-là, l'existence d'un effet antagoniste entre ces deux adsorbats.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les sites de l'adsorbant COIMG-Fe sont chargés négativement, d'une part, et les deux colorants (VM et RB) existent majoritairement sous leurs formes cationiques, d'autre part. Dans ces conditions, il y'aura une compétition, via des forces électrostatiques, entre ces deux colorants envers les mêmes sites d'adsorption. De telles compétitions conduisent toujours à affaiblir l'adsorption et

donc à la diminution des capacités d'adsorption dans les mélanges binaires par rapport à celles observées dans les systèmes monocomposés simples.

Globalement et pour l'ensemble des rapports sélectionnés dans les systèmes binaires, les capacités d'adsorption du VM (Q_{VM}), est toujours supérieure à celle du RB. Toutefois, elles restent nettement inférieures à celles obtenues à celles obtenues séparément dans les systèmes mono-composés simples (Q_{RB}).

Dans cette partie liée à la modélisation des résultats expérimentaux, nous avons utilisé le modèle Sheindorf-Rebhun-Sheintuch (SRS) pour décrire les différentes isothermes d'adsorption compétitives correspondantes. Les coefficients, calculés par ce modèle et fournissant des informations sur le comportement relatif de chaque espèce dans les systèmes binaires sont présentés dans le Tableaux 3.7 et 3.8 ci-dessous.

Tableau 3.7 : Valeurs des coefficients d'interactions du Modèle (SRS) liées au couple (VM / RB) sur les granules adsorbants COIMG-Fe

| r = VM / RB | r = 9 | r = 3 | r = 1 | r = 1/3 | r = 1/9 |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| a ₁₂ | 0,671 | 1,249 | 1,564 | 2,439 | 6,578 |
| RMSE | 40,579 | 49,671 | 105,335 | 268,508 | 651,526 |
| a ₂₁ | 1,489 | 0,807 | 0,639 | 0,410 | 0,152 |
| RMSE | 8,016 | 0,998 | 23,582 | 14,007 | 6,177 |

Tableau 3.8 : Valeurs des coefficients d'interactions du Modèle (SRS) liées au couple (Cu/ Cd) sur les granules adsorbants COIMG-Fe

| Rapport r= Cu/Cd | Cu | | Cd | |
|---------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | a ₁₂ | RMSE | a ₂₁ | RMSE |
| 3 | 0,005 | 172,13 | 200 | 417,05 |
| 1 | 0,777 | 187,72 | 1,287 | 12,60 |
| 1/3 | 0,13 | 71,34 | 7,692 | 15,39 |

Au terme de cette étude en mode discontinu (monocomposé simple et mélanges binaires) nous pouvons tirer les paramètres optimaux suivants :

- pH 6 pour les colorants cationiques, pH 5 pour le cation de Cuivre, pH 7 pour le cation de Cadmium ;
- Température de l'étude est de 20 °C ;
- Concentration initiale de l'adsorbat 10 mg. L⁻¹ pour le VM et la RB, et 50 mg. L⁻¹ pour le Cu²⁺ et Cd²⁺ ;
- Taille des grains compris entre 800 et 1200 µm.

3.5. Adsorption dynamique

En se basant sur les résultats des expériences précédentes en système discontinu, nous avons poursuivi l'étude en mode dynamique sur les grains COIMG-Fe de taille comprise entre 800 et 1200 µm, en maintenant les mêmes conditions optimales de l'étude batch. Le vert malachite est l'adsorbat étudié dans cette partie.

3.5.1. Influences des variables opératoires

3.5.1.1. Effet du débit d'alimentation

Dans cette expérimentation, les courbes de percée (Figure 3.17) sont obtenues dans les conditions suivantes :

- Débits : 2 et 5 mL. min⁻¹;
- Concentration initiale : 10 mg. L⁻¹ ;
- Hauteur du lit : 15 cm ;
- pH initial : 6.

L'opération d'écoulement permettant de tracer correctement les différents profils de courbes de percées est étalée sur une période allant de 24 à 400 heures.

Les différentes courbes de percée ($C/C_0 = f(t)$) obtenues en fonction de l'étude des différents paramètres opératoires présentent toutes les mêmes formes. Elles présentent en effet ; trois phases bien distinctes :

- ✓ Une croissance lente ou le rapport C/C_0 est faible ;
- ✓ Une phase rapide ou le rapport C/C_0 augmente rapidement ;
- ✓ Une phase de saturation du lit ou le rapport C/C_0 est quasi égal à l'unité.

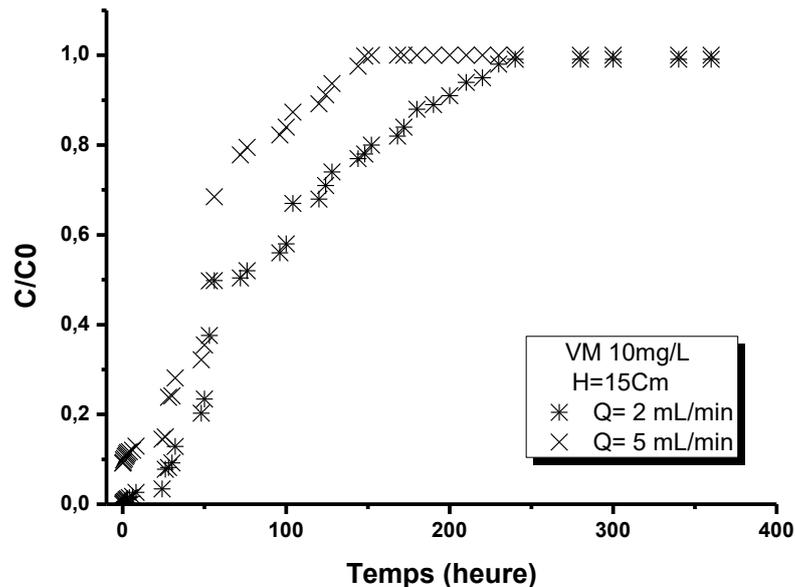


Figure 3.17 : Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée du VM

Pour les différents débits testés, l'évolution de la concentration à la sortie en fonction du temps, montre que les temps de percée sont plus courts et la pente des fronts de perçage est importante lorsque le débit d'alimentation est important,

Ces constatations sont cohérentes dans la mesure où plus le débit d'alimentation est élevé, plus les quantités du colorant VM mises en contact avec les grains COIMG-Fe sont importantes et plus la saturation du lit devient rapide. Les résultats correspondants, présentés dans le Tableau 3.9, sont en parfait accord avec ceux observés antérieurement par Cheknane et al. [125, 126] et Ararem et al. [47, 48], Leurs résultats pour le temps de saturation, a passé de 40 h à 160 h en variant le débit de 5 à 1,13 m. h⁻¹.

L'examen de ces résultats montre de façon claire que lorsque le débit d'alimentation passe de 2 à 5 mL.min⁻¹, le temps de fonctionnement pour l'obtention du rapport $C/C_0 = 1$ de la colonne chute de 220 à 140 heures.

Tableau 3.9 : Paramètres relatifs à l'adsorption du VM en fonction du débit d'alimentation

| Paramètre | Volume traité (mL) | Temps de rupture (Heures) | Temps de saturation (Heures) | q (mg.g ⁻¹) |
|---|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Q (mL min ⁻¹) ^a | | | | |
| 2 | 26400 | 25 | 220 | 42,44 |
| 5 | 39000 | 18 | 130 | 62,70 |

^a: $h = 15$ cm, $C_0 = 10$ mg. L⁻¹

3.5.1.2. Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'influence de la concentration initiale est réalisée en faisant varier les concentrations initiales du VM entre 5, 10 et 20 mg. L⁻¹ tout en maintenant constants les paramètres suivants :

pH = 6 ; Hauteur du lit (H) = 15 cm ; Débit d'alimentation (Q) = 5 mL. min⁻¹

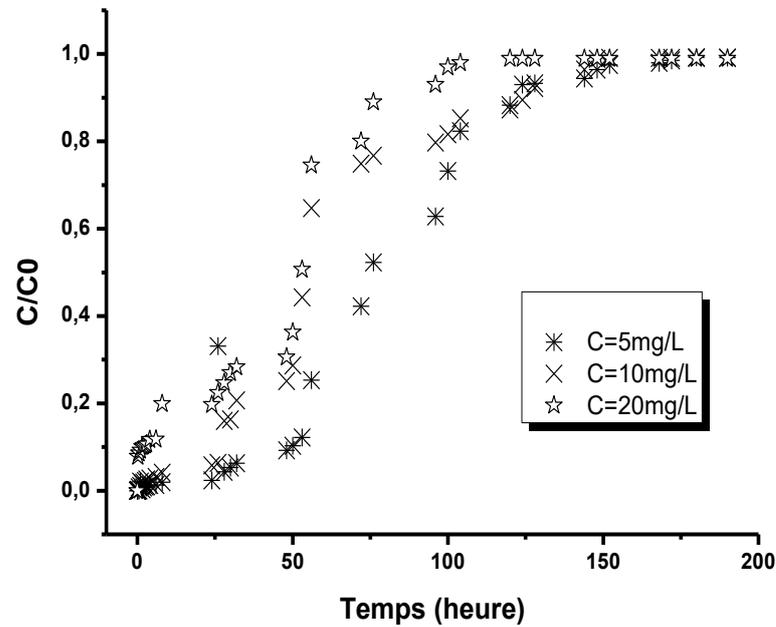


Figure 3.18 : Courbes de percée montrant l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant VM.

La Figure 3.18 représente les courbes de percée obtenues pour les différentes concentrations étudiées. L'examen de ces courbes montre que, pour une concentration initiale élevée de VM ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$), 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 COIMG-Fe se saturent plus rapidement.

En revanche et pour une faible concentration initiale en soluté ($C_0 = 5 \text{ mg. L}^{-1}$), la diffusion devient plus lente ce qui se traduit par un ralentissement du transfert de masse et donc une apparition tardive de la percée des courbes.

Tableau 3.10 : Paramètres relatifs à l'adsorption du VM en fonction de la concentration initiale.

| Paramètre | Volume traité (mL) | Temps de rupture (Heures) | Temps de saturation (Heures) | q (mg.g ⁻¹) |
|---|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| C_o (mg.L ⁻¹) ^a | | | | |
| 5 | 42000 | 25 | 140 | 33,76 |
| 10 | 39000 | 20 | 130 | 62,70 |
| 20 | 7500 | 0,5 | 25 | 24,11 |

^a: $H = 15 \text{ cm}$, $Q = 5 \text{ mL.min}^{-1}$

3.5.1.3. Effet de la hauteur du lit

L'influence de la hauteur du lit est étudiée en comparant les courbes de percée obtenues (Figure 3.19) pour le VM avec les hauteurs de 5 et 15 cm tout en gardant constants le pH du milieu, la concentration initiale en colorant de 10 mg. L⁻¹ et le débit d'alimentation de 5 mL. min⁻¹.

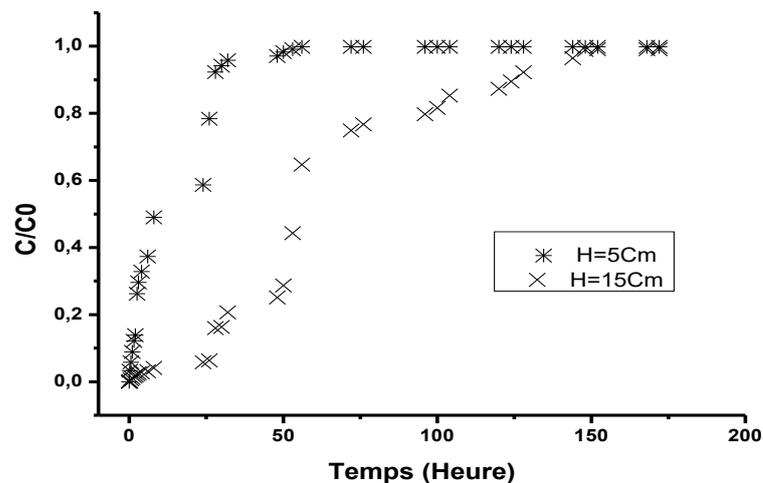


Figure 3.19: Courbes de percée montrant l'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du VM.

L'étude de l'influence de la hauteur du lit (Figure 3.19) montre que le temps de percée dépend de la hauteur du lit. Le temps de percée est de l'ordre de 20 minutes, ainsi que celui de saturation est de l'ordre de 20 et 150 heures, ces derniers, ont été obtenus respectivement avec les deux hauteurs du lit de 5 et 15 cm, comme il est montré dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Paramètres relatifs à l'adsorption du VM en fonction de la hauteur du lit

| Paramètre | Volume traité (mL) | Temps de rupture (min) | Temps de saturation (Heures) | Q (mg g ⁻¹) |
|------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| H (cm) ^a | | | | |
| 5 (m=1,40 g) | 8100 | 1 | 27 | 57,85 |
| 15 (m=6,22 g) | 39000 | 22 | 130 | 62,70 |

^a: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$

De façon globale et générale, l'examen de ces courbes de percée révèle les phénomènes suivants :

- Pour des débits relativement faibles de 2 mL. min^{-1} , les courbes de percée deviennent plus lentes pour atteindre un temps de percée de 25 heures.
- Pour des concentrations élevées passant de 5 à 20 mg. L^{-1} , les courbes de percée deviennent plus tendues et s'épuisent plus rapidement, avec des temps de percée passant de 25 à 0,5 heures.
- pour des hauteurs de lit relativement faibles, les courbes de percée deviennent plus tendues et révèlent un épuisement rapide des lits adsorbants ;
- un retard de percée avec procuration de plus de sites d'adsorption lorsque la hauteur et la masse des grains COIMG-Fe du lit d'adsorbant sont plus importantes ;

3.5.2. Etude dynamique en système binaire du VM en présence du RB

Comme le montre la Figure 3.20, la quantité adsorbée de VM est influencée par la présence du RB. En effet, la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la concentration de RB dans le milieu.

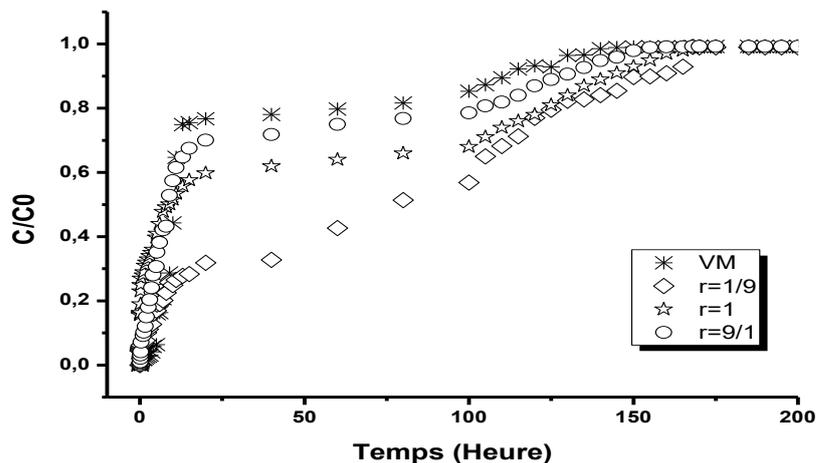


Figure 3.20: Courbes relatives à l'adsorption du VM sur COIMG-Fe à différents rapports massiques $r = \text{VM/RB}$

D'après ces courbes, les quantités adsorbées du vert malachite obtenues en systèmes monosolutés simples sur les grains COIMG-sont nettement plus importantes en comparaison avec celles obtenues en compétition avec le colorant RB. En effet, la présence des molécules RB dans ces systèmes binaires entraîne la diminution de l'adsorption du VM et donc de leurs quantités adsorbées.

De façon générale et pour tous les rapports étudiés (90/10 ; 50/50 et 10/90), les courbes de percées sont comparables.

3.5.3. Modélisation des courbes de percée

Afin de mieux cerner notre sujet et exploiter encore plus ces résultats expérimentaux, nous nous sommes proposées d'utiliser trois modèles (Clark ; Thomas ; Yoon & Nelson) les plus utilisés en mode dynamique. Tous les résultats correspondants sont exploités sous forme de courbes que nous reproduisons dans la Figure 3.21.

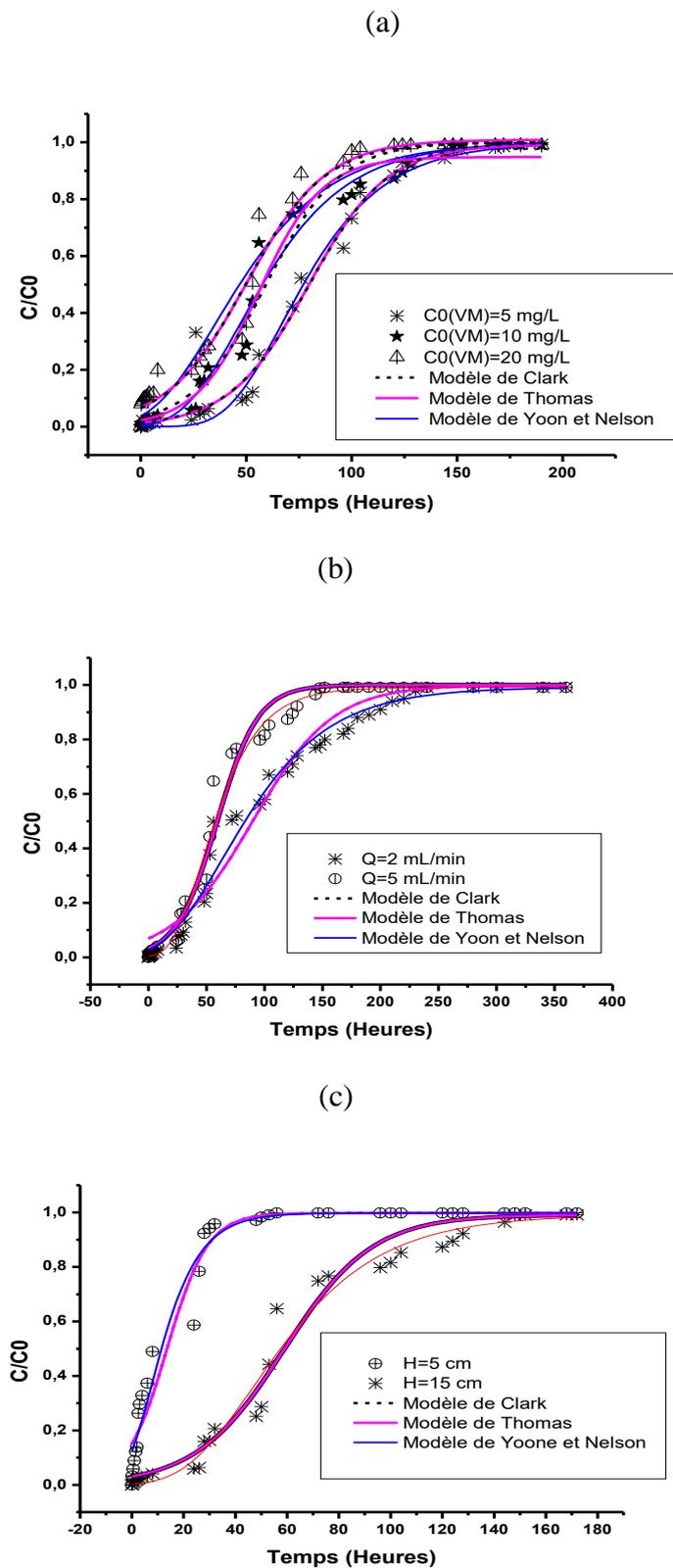


Figure 3.21: Effets de Modélisation des courbes de percée expérimentales obtenues sur les grains adsorbants COIMG-Fe à différents paramètres (a) : Effet de la concentration initiale; (b) : Effet de débit d'alimentation; (c) : Effet de la hauteur de lit.

3.5.3.1 Modèle de Clark

L'emploi du modèle de Clark aux points expérimentaux nous a permis de déterminer les paramètres de ce modèle que nous dressons dans le Tableau 3.12 ci-après. Ces résultats montrent globalement que les valeurs de la pente (r) ainsi que celles de l'ordonnée à l'origine de la droite (A) de l'équation de Clark, augmentent dans le même sens que la hauteur du lit et diminuent dans les sens inverses de le débit d'alimentation et de la concentration initiale de VM.

Les courbes de percée expérimentales obtenues à différentes conditions opératoires sont donc bien décrites par le modèle de Clark avec des coefficients de réajustement très satisfaisants ($R^2 > 0,96$).

3.5.3.2 Modèle de Thomas

L'application de ce modèle aux résultats expérimentaux permet d'accéder à la constante de Thomas K_{Th} et à la capacité d'adsorption maximale (q_0). Les résultats obtenus (Tableau 3.12) montrent que ce modèle ajuste de façon acceptable la totalité des résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation, jugés très satisfaisants, ($R^2 > 0,97$).

Les effets des paramètres (Débit d'alimentation, hauteur de lit et concentration initiale de VM) semblent affecter les valeurs K_{Th} et Q_0 de ce modèle.

- ✓ Les capacités d'adsorption maximales de VM sur les grains augmentent dans le même sens que le débit d'alimentation ;
- ✓ Des augmentations de la concentration initiale du polluant VM et de la hauteur de lit conduisent à une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} .

3.5.3.3 Modèle de Yoon et Nelson

Le modèle de Yoon et Nelson 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.

L'exploitation de ces résultats (Tableau 3.12) permet de tirer les informations suivantes :

- ✓ Les valeurs du paramètre K_{YN} diminuent dans le même sens de la concentration initiale (C_0) du colorant VM, du débit d'alimentation (Q) et de la hauteur du lit (H) ;
- ✓ Les valeurs du paramètre (τ) diminuent dans le même sens du débit d'alimentation et de la concentration initiale (C_0) du colorant VM et dans le sens inverse de la hauteur du lit (H).

Tableau 3.12: Paramètres des modèles étudiés relatifs à l'adsorption du VM sur COIMG-Fe

| C (mg.L ⁻¹) | Q (mL. min ⁻¹) | H (cm) | Modèle de Clark | | | Modèle de Thomas | | | Modèle de Yoon and Nelson | | |
|----------------------------|----------------------------------|-----------|-----------------|-------------------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------|
| | | | A | r (h ⁻¹) | R ² | q ₀ | K _{TH} | R ² | τ (h) | K _{YN} (h ⁻¹) | R ² |
| 5 | 5 | 15 | 67,98 | 0,052 | 0,98 | 0,128 | 0,0105 | 0,98 | 67,33 | 0,037 | 0,98 |
| 10 | 5 | 15 | 29,42 | 0,057 | 0,98 | 0,190 | 0,0057 | 0,98 | 47,6 | 0,036 | 0,98 |
| 20 | 5 | 15 | 14,30 | 0,054 | 0,97 | 0,318 | 0,0026 | 0,98 | 35,83 | 0,033 | 0,96 |
| 10 | 5 | 5 | 5,64 | 0,127 | 0,96 | 0,174 | 0,0127 | 0,96 | 7,69 | 0,096 | 0,97 |
| 10 | 2 | 15 | 13,43 | 0,028 | 0,97 | 0,177 | 0,0029 | 0,98 | 64,98 | 0,0195 | 0,98 |

Concernant la régénération des granules préparés, des études approfondies devront être réalisés dans la poursuite de ce travail.

3.6. Analyse en composantes principales (ACP)

L'ACP est une technique qui permet de récapituler en deux ou quelques variables, les « composantes principales », la majorité de l'information contenue dans les variables initiales.

Afin de mieux comprendre et de bien corrélérer les données physico-chimiques (Porosité, pH_{pzc}, CEC et Taille des grains synthétisés) aux quantités d'adsorption de VM en système simple des adsorbants utilisés (COIMG-Fe, Mt-Na et gluten et leurs familles), nous avons utilisé la méthode d'Analyse en Composantes Principales notée ACP à l'aide de logiciel PAST pour les conditions suivantes :

- Système monocomposé simple ;
- pH 6 ;
- Température 20 °C.

La corrélation de toutes ces données nous a permis, à la fin, de tracer une projection de l'ensemble des paramètres sur le plan des individus. Cette projection nécessite, néanmoins, l'étude des paramètres suivants :

- Corrélation linéaire ;
- Valeurs propres ;
- Etude des variables ;
- Représentation graphique de l'ACP.

Les données correspondantes obtenues sont regroupées dans le Tableau 3.13 suivant.

Tableau 3.13 : Données recueillies des différentes formulations pour une application en ACP.

| Echantillon | Variables | | | | Réponse |
|-----------------|--|-----------------|-------|-------------------|--|
| | Taille des grains (μm) | Porosité (%) | pHpzc | CEC (meq/100g) | Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) |
| COIMG-Fe (1200) | 1200 | 1,18 | 5,5 | 7 | 67 |
| COIMG-Fe (800) | 800 | 1,11 | 5,5 | 7 | 70 |
| COIMP-Fe (200) | 200 | 1,08 | 5,5 | 7 | 72 |
| Mt-Fe-CTAB | 50 | 1,01 | 4,4 | 7 | 76 |
| Mt-Fe | 50 | 1,01 | 4,1 | 12 | 8 |
| Mt-Na | 50 | 1,01 | 2,6 | 78 | 1,6 |
| Bentonite brute | 20 | 1,00 | 2,1 | 65 | 0,9 |
| Gluten | 80 | 0,97 | 6,8 | 20 | 3,9 |

3.6.1. Corrélation linéaire

Cette méthode donne les corrélations entre les individus, c'est-à-dire la ressemblance entre les individus pour ce qui est d'un certain nombre de caractères.

Tableau 3.14 : Matrice de corrélation entre les variables et la réponse étudiée.

| | Taille des grains (μm) | Porosité (%) | pH_{pzc} | CEC (meq/100g) | Quantité adsorbée Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|---|-------------------------------------|--------------|--------------------------|----------------|---|
| Taille des grains (μm) | 1 | | | | |
| Porosité (%) | 0,935 | 1 | | | |
| pH_{pzc} | 0,415 | 0,321 | 1 | | |
| CEC (meq/100g) | -0,431 | -0,447 | -0,788 | 1 | |
| Quantité adsorbée Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 0,563 | 0,690 | 0,452 | -0,711 | 1 |

L'examen de la matrice de corrélation (Tableau 3.14) révèle la présence de très fortes corrélations entre la taille des grains et la porosité (0,93) et moyennement forte avec la quantité adsorbée (0,56). Les autres paramètres sont bien corrélées entre elles et avec la réponse avec des corrélations de 0,56 ; 0,69 et 0,45 pour la taille des grains, la porosité et le pH_{pzc} , respectivement, et médiocre pour le CEC (-0,71).

3.6.2. Valeurs propres

En statistique, une valeur propre représente la variation des individus ciblés sur l'axe correspondant. Afin de mieux interpréter ces résultats, nous les exprimons en pourcentage des valeurs propres totales dans le Tableau 3.15.

Tableau 3.15 : Valeurs propres et pourcentages cumulés des axes principaux.

| Facteur | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Valeur propre | 3,31 | 1,05 | 0,47 | 0,12 | 0,036 |
| Variabilité (%) | 66,26 | 21,07 | 9,43 | 2,49 | 0,72 |
| % cumulé | 66,26 | 87,33 | 96,76 | 99,25 | 99,97 |

A partir du Tableau 3.15, il apparaît que la première valeur propre de l'ordre 3,31 représente 66 % de la variabilité sur le premier axe. Le deuxième axe traite 21 % de l'information, soit 87 % de l'information cumulée. Les deux premières valeurs propres correspondent à un pourcentage élevé de la variabilité par rapport aux autres axes.

3.6.3. Etude des variables

La contribution de chaque variable dans la formation de la composante principale est donnée par le coefficient de corrélation entre la variable et l'axe considéré. Ce coefficient est d'autant plus important que la variable qui contribue à la formation de l'axe est importante.

Tableau 3.16: Coefficients de corrélations des données liées aux principaux axes.

| Données | Axe 1 | Axe 2 | Axe 3 | Axe 4 | Axe 5 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| COIMG-Fe (1200) | -2,694 | 1,212 | -0,535 | 0,116 | -0,006 |
| COIMG-Fe (800) | -1,861 | 0,314 | -0,048 | -0,072 | -0,163 |
| COIMG-Fe (200) | -1,073 | -0,503 | 0,570 | -0,241 | 0,385 |
| Mt-Fe-CTAB | -0,239 | -0,757 | 1,201 | -0,057 | -0,239 |
| Mt-Fe | 0,784 | -0,574 | -0,104 | 0,762 | 0,099 |
| Mt-Na | 2,263 | 1,049 | -0,121 | -0,360 | 0,056 |
| Bentonite brute | 2,289 | 0,909 | 0,133 | 0,114 | -0,057 |
| Gluten | 0,531 | -1,649 | -1,096 | -0,260 | -0,074 |

Le Tableau 3.16 traitant la corrélation entre les données et les principaux axes montre que les paramètres (Mt-Fe, Mt-Na, Bentonite brute et gluten) sont mieux représentés avec l'axe 1. En revanche, les paramètres liés aux variables COIMG-Fe (1200) et COIMG-Fe (800) se caractérisent par une bonne corrélation sur l'axe 2 mais médiocre sur l'axe 1. Par contre les paramètres COIMG-Fe (200) et Mt-Fe-CTAB sont faiblement présentés dans les axes 1 et 2 et mieux présentés dans l'axe 3.

3.6.4. Représentation graphique de l'ACP

La succession des étapes réalisée par la méthode ACP permet, à la dernière étape, d'obtenir une carte factorielle explicative des différentes corrélations entre les paramètres étudiés.

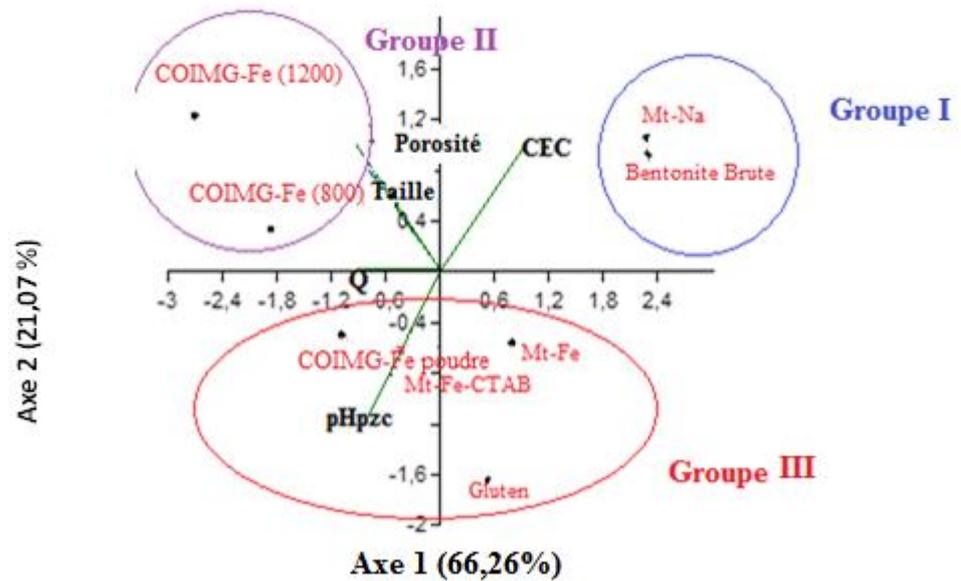


Figure 3.22 : Projection des paramètres étudiés sur le plan des individus (axe 1-2).

En examinant la répartition des individus sur le plan (1-2), nous remarquons qu'il existe trois groupes distincts et que chaque groupe partage les mêmes propriétés comme le présente la Figure 3.22.

➤ Groupe I :

Les adsorbants de ce groupe (Bentonite brute et Mt-Na) possèdent des importantes valeurs de CEC et moins importantes pour les autres variables, et une très faible capacité d'adsorption.

➤ Groupe II :

Les adsorbants de ce groupe (les grains de taille 1200 μm et ceux de 800 μm) présentent d'importantes quantités adsorbées de VM par rapport aux autres groupes, forte porosité et la plus grande taille des grains.

➤ Groupe III :

Il regroupe les formulations de la bentonite traitée au fer seul, en présence du CTAB, en présence de gluten, et le gluten seul. Ces adsorbants se caractérisent par de faibles adsorption, faibles porosité et taille des grains. Ce groupe présente les valeurs les plus élevées de pH_{pzc} .

CONCLUSION

L'objectif de ce travail a consisté, dans un premier temps, à synthétiser un nouveau matériau granulé à base de complexes organo- inorgano-montmorillonite (noté COIMG-Fe) destiné essentiellement à l'élimination de certains polluants susceptibles de polluer les eaux. Pour préparer ces grains, nous avons utilisé le procédé de la granulation à l'aide de l'emploi du gluten en tant qu'agent liant inerte. .

L'efficacité de ces grains COIMG-Fe a été évaluée, grâce aux études d'adsorption en systèmes monocomposés simples, en mélanges binaires puis en mode dynamique (en systèmes simples et binaires) vis-à-vis de deux colorants (le Vert Malachite VM et la rhodamine B RB) couramment détectés dans les effluents des industries textiles en Algérie, ainsi que les deux cations métalliques (Cuivre Cu et Cadmium Cd).

Les résultats de caractérisation (DRX, IRTF, MEB, granulométrie, friabilité, désintégration et zétamétrie) nous ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

- L'analyse granulométrique a permis de constater que la taille des grains préparés est comprise entre 800 et 1200 μm pour plus de 80 % des grains préparés ;
- Les tests de friabilité et de désintégration ont permis de sélectionner un pourcentage de liant de 40 % ;
- Le potentiel zêta des grains préparés est aux alentours de 22 mV ;

L'étude du comportement des grains adsorbants préparés dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples, en mélanges binaires (adsorption compétitive) et en mode dynamique nous a permis de dresser les constatations suivantes:

- Les résultats expérimentaux relatifs aux différentes cinétiques d'adsorption des colorants utilisés 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

avec un temps de contact de 7 heures pour les colorants, et de 3 heures pour les cations métalliques, ces résultats sont similaires à ceux des résultats trouvés par Chabane et al. qui ont testé des billes gélifiées, et qui ont trouvé un temps de contact de 8 heures;

- L'utilisation du modèle de réaction de surface du pseudo-premier ordre a permis de montrer que la vitesse d'adsorption du VM est supérieure à celle de RB avec des coefficients de corrélation très satisfaisants ($R^2 > 0,9$), et celui de Cuivre par rapport au Cadmium;
- Les isothermes d'adsorption relatives à chaque colorant montrent que le vert malachite s'adsorbe mieux que le rhodamine B sur les grains COIMG-Fe préparés (fraction 800-1200 μm), notamment au pH 6.
- Les capacités d'adsorption de VM sont de l'ordre de 60 mg.g^{-1} pour des concentrations initiales de 10 mg.L^{-1} , alors qu'elles peuvent atteindre des quantités de 900 mg.g^{-1} pour des concentrations initiales de 100 mg.L^{-1} . Ces résultats sont proches à ceux trouvés par Cheknane [125], avec des capacités d'adsorption de l'ordre de 250 mg.g^{-1} à des concentrations initiales de 100 mg.L^{-1} sur des grains à base de bentonite en présence de silicone comme liant.
- Pour les cations métalliques Cu^{2+} et Cd^{2+} , les capacités d'adsorption ont atteint des valeurs de 104 et 108 mg.g^{-1} respectivement pour des concentrations initiales de 50 mg.L^{-1} .
- La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour les adsorbats étudiés;
- En mélanges binaires, les effets des rapports massiques étudiés montrent globalement que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre des systèmes monocomposés simples, en montrant ainsi un effet antagoniste pour les colorants VM et RB, dont les capacités d'adsorption ont diminué de l'ordre de 60 mg.g^{-1} à 20 mg.g^{-1} , et par effet de synergie pour les

cations métalliques dont les capacités d'adsorption ont augmenté de l'ordre de 105 à 380 mg. g⁻¹.

- La modélisation des résultats expérimentaux souligne la complexité du sujet. En effet, l'application du modèle de Freundlich modifié par Sheindorf (SRS) montre globalement qu'il ajuste de façon acceptable les phénomènes de l'adsorption compétitive.

L'ensemble des expériences menées en mode dynamique nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'évaluation des performances des COIMG-Fe en adsorption dynamique sur lit fixe a été estimée grâce à des tests d'adsorption du VM et/ou RB en examinant les effets de la hauteur du lit, de la concentration initiale en soluté et du débit d'alimentation, pour des grains ayant un diamètre compris entre 800 et 1200 µm et un pH initial de 6 ;
- Le temps de percée maximal est obtenu sous les conditions opératoires suivantes : débit d'alimentation de 2 mL. min⁻¹, concentration initiale de VM de 5 mg.L⁻¹ et hauteur de lit de 15 cm ;
- L'emploi de trois modèles mathématiques (Thomas ; Clark ; Yoon & Nelson) ont montré globalement de parfaites concordances avec les données expérimentales ;
- Les courbes de percées ont permis de déterminer les paramètres liés aux modèles utilisés. Les tests d'adsorption compétitive mettant en jeu des mélanges binaires du couple d'adsorbats (VM/RB) ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la présence d'un cation sur la rétention de l'autre ;
- Le temps de service de la colonne est proportionnel à la hauteur du lit et inversement proportionnel à la concentration initiale du soluté et au débit d'alimentation du lit ;

- L'adsorption compétitive de VM sur le lit composé des grains COIMG-Fe en présence du RB réduit la percée par rapport aux percées relatives aux systèmes monocomposés simples.
- L'analyse statistique, effectuée par la méthode de l'analyse en composantes principales ACP, a permis quant à elle, de bien corrélérer les propriétés physiques en termes de porosité, taille des grains, pH_{pzc} et CEC avec celles de l'adsorption du soluté avec un pourcentage d'information cumulé de 87 % ;

En effet, nous avons pu montrer que les grains préparés COIMG-Fe manifestent de fortes affinités dans l'élimination des solutés étudiés, et pourront être aisément utilisées en mode dynamique.

PERSPECTIVES

En perspectives, des études encore plus approfondies seront recommandées et méritent qu'on s'y intéresse encore plus afin de développer de nouvelles applications dans le domaine de la dépollution des eaux.

La régénération du lit adsorbant devra être étudiée après optimisation des cycles adsorption-désorption.

L'étude thermodynamique des adsorptions.

Amélioration du procédé de la granulation, afin d'améliorer d'avantage la conformité des grains formés à des tailles plus précises.

Afin de donner un aspect plus panoramique à cette étude, le champ reste ouvert pour des travaux complémentaires portant sur les points suivants:

➤ En mode discontinu :

Adsorption en systèmes binaires d'autres couples d'adsorbats plus représentatifs du milieu naturel ;

➤ En mode continu :

Adsorption en mélange binaires, ternaires et multicomposés de plusieurs mélanges d'adsorbats.

- Adsorption compétitive et dynamique sur des nouveaux grains avec de nouveaux liants.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- a_{ij} : Coefficient de compétition (modèle de Freundlich multicomposé)
 C_i : Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹)
 C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg. L⁻¹)
 d : Diamètre du grain d'adsorbant
 H : Hauteur du lit
 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 mg^{1-1/n}. L^{1/n}. g⁻¹
 K_{th} : Constante de Thomas
 K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson
 m : Masse d'adsorbant g
 Q : Débit volumétrique d'alimentation mL. min⁻¹
 q_i : Capacité d'adsorption de soluté (i) à la surface du l'adsorbant mg. g⁻¹
 q_m : Capacité maximale d'adsorption mg. g⁻¹
 V : Volume de la solution mL

Lettres grecques

- ε : Porosité du lit.
 ρ : Masse volumique de l'eau g .cm⁻³
 τ : Temps de passage de la phase liquide Temps
 ξ : Potentiel zêta
 λ : Longueur d'onde. cm⁻¹

Liste des abréviations

- CEC : Capacité d'échange cationique
 CIA : Complexes inorganiques argileux.
 COIAP : Complexes organo-inorgano-argileux à base de fer en poudre.
 COIAG-Fe : Complexes organo-inorgano-argileux à base de fer en grains
 CTAB : Cétyl Triméthyl Ammonium de Bromure
 DRX : Diffraction des Rayons X
 ENOF : Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Mont-Na : Montmorillonite de sodium

Mont-Fe : Montmorillonite de sodium pontée au fer

Mt-Na : Montmorillonite de sodium (abréviation) de Mont-Na

PCBF : Polymère cationique à base de fer

RB : Rhodamine B.

VM : Vert malachite.

APPENDICE B

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les résultats obtenus dans cette étude ainsi que nos recherches antérieures ont fait l'objet de plusieurs communications internationales et nationales dans des revues à comités de lecture et ont été communiqués dans diverses manifestations scientifiques internationales et nationales :

Publications

Amel Louadj, Omar Bouras, Benamer Cheknane, Faiza Zermane, "Synthesis of new granular surfactant iron pillared montmorillonite with gluten: application to the removal of cationic dyes in mixture systems", *Desalination and Water Treatment*, V.98, (December 2017), 315–325.

Communications Internationales et nationales

- A. *Louadj*, O. Bouras, B. Cheknane, F. Zermane « Adsorption of Rhodamine B in single and binary aqueous systems on Fe-GSMMPM granular for water treatment», The 1st international conference on vulnerability and rehabilitation of structures (VUREST), 07-08 May 2018, Algiers, Algeria.
- A. *Louadj*, O. Bouras, B. Cheknane, F. Zermane « Remove pollutant dyes water by a new granular adsorbent», 1^{er} Séminaire Maghrébin sur l'eau et l'environnement dans les zones arides (SMEEZA'1): eau et santé, 23-25 Avril 2018, Ouargla, Algérie.
- A. *Louadj*, O. Bouras, B. Cheknane, F. Zermane « Adsorption of organic dyes in single and binary aqueous systems on granular iron surfactant modified pillared montmorillonite for wastewater treatment», International Symposium on Materials Chemistry (ISyMC), 19-21 Mars 2018, Boumerdes, Algeria.

- A. *Louadj*, O. Bouras, « Binder granulation of Bentonites: application on adsorption», 2nd international conference on water and energy (ICWE'13), 16-17 December 2013, Chlef, Algeria.
- A. *Louadj*, O. Bouras, « Study og the adsorption of real dye on granules based on montmorillonite bridged iron», 1^{er} séminaire national sur la biodiversité l'environnement et la sécurité alimentaire, Biosec 2015, 20-21 Octobre 2015 Boumerdès, Algérie.
- A. *Louadj*, O. Bouras, « Bioremediation of organic pollutants by Fe-GSMPPM new natural granules for the protection of the environement and water treatment», Séminaire national de Biochimie, Bioch, 19-20 Juin 2018, Blida, Algérie.

APPENDICE C

Exemple de calcul des paramètres de la courbe de percée

Cas de l'adsorption de VM sur les grains COIMG-Fe

En utilisant les équations suivantes dans les conditions suivantes:

Pour $H = 15 \text{ cm}$; $Q = 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} = 5 * 60 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$; $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m = 6,22 \text{ g}$; $t_s = 130 \text{ h}$

$$Q_{\text{totale}} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_{\text{ad}} \cdot dt = \frac{5*60*(10-3,21)*130}{1000} = 264,81 \text{ mg}$$

$$m_{\text{totale}} = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000} = (10*5*60*130)/1000 = 390 \text{ mg}$$

$$R\% = \frac{Q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 = \left(\frac{264,81}{390} \right) * 100 = 67,9 \%$$

$$Q_{\text{exp}} = \frac{Q_{\text{total}}}{X} = \frac{264,81}{6,22} = 42,57 \text{ mg/g}$$

$$C_e = \frac{m_{\text{totale}} - Q_{\text{totale}}}{V_{\text{eff}}} \times 1000 = \frac{390 - 264,81}{39000} = 3,2 \text{ mg/L}$$

APPENDICE D

Courbes d'étalonnage du vert Malachite VM

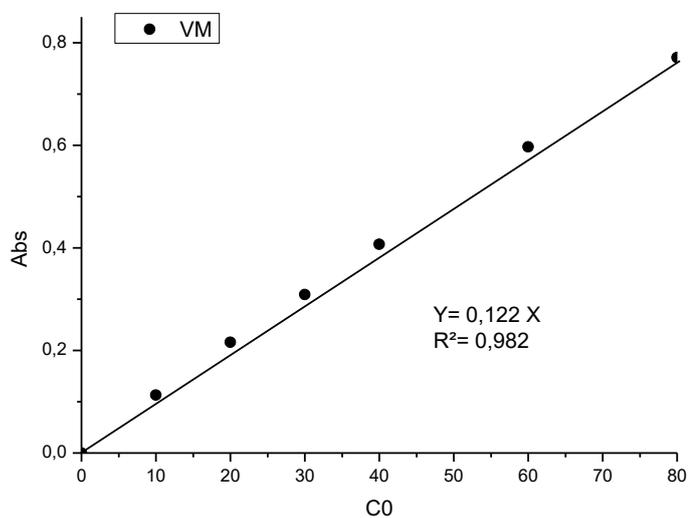
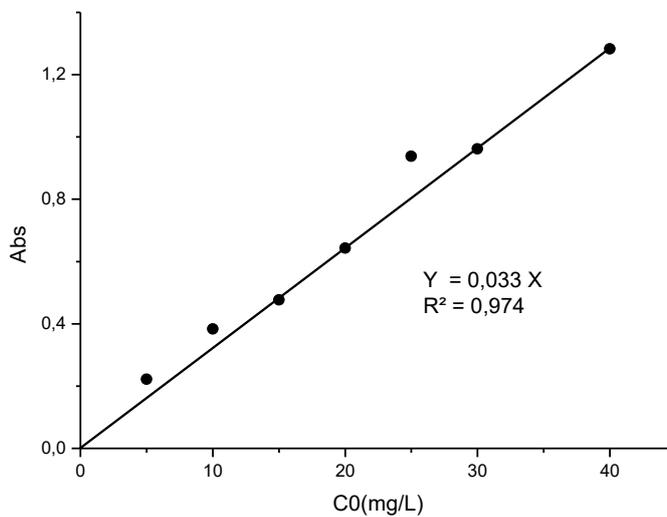


Figure D.2 : Courbe d'étalonnage de Vert malachite seul.

Figure D.2 : Courbe d'étalonnage de Vert malachite à $\lambda_{\max} = 553$ nm.

APPENDICE E

Courbes d'étalonnage de la Rhodamine B RB

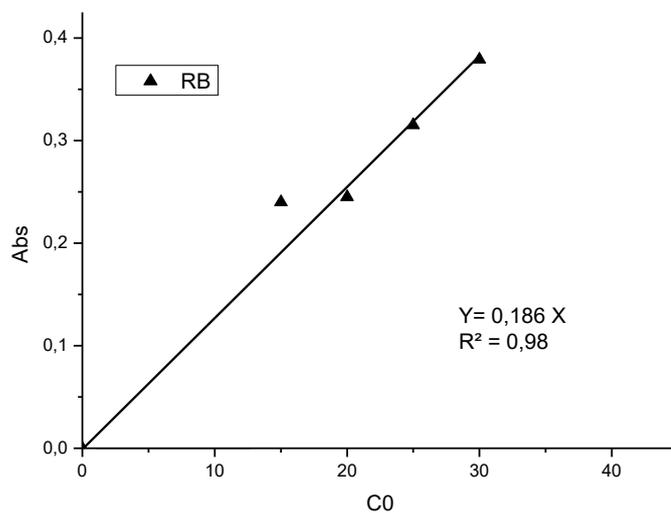
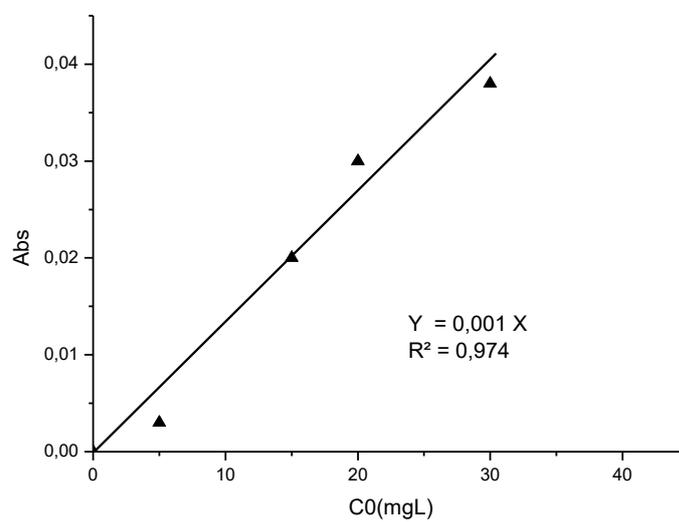
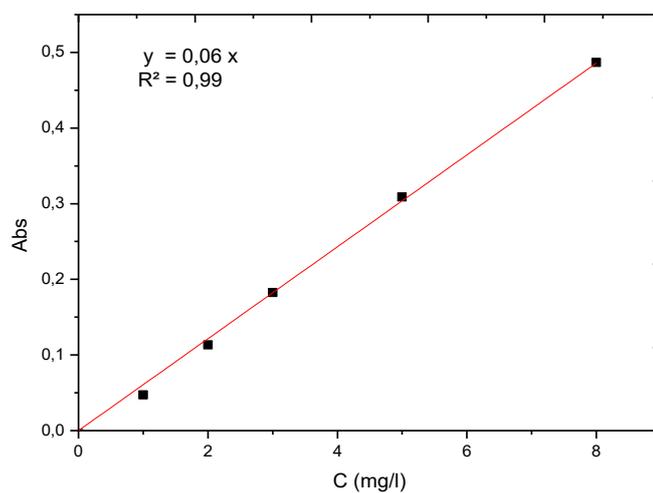
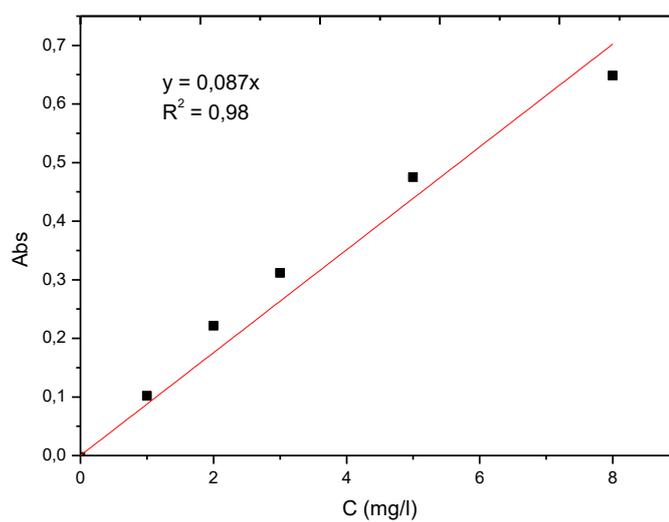


Figure E.1 : Courbe d'étalonnage de Rhodamine B seul.

Figure E.2 : Courbe d'étalonnage de Rhodamine B à $\lambda_{max} = 618$ nm.

APPENDICE F

Courbes d'étalonnage du Cuivre et du Cadmium

Figure F.1 : Courbe d'étalonnage du cuivre $\lambda_{\max} = 324,8$ nmFigure F.2 : Courbe d'étalonnage du cadmium $\lambda_{\max} = 228,8$ nm

APPENDICE G

Diagramme potentiel-pH des cations métalliques Cuivre et Cadmium

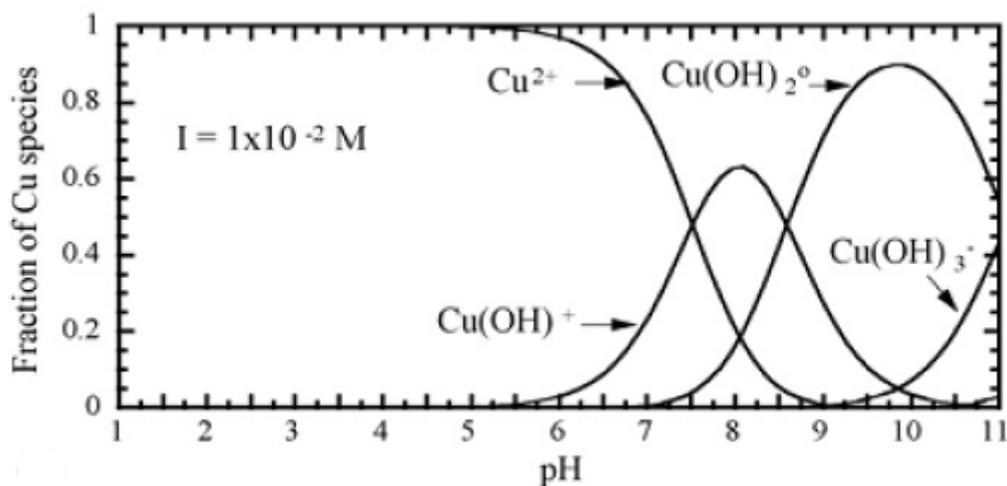


Figure G.1 : Diagramme de spéciation du cuivre en fonction de pH [163]

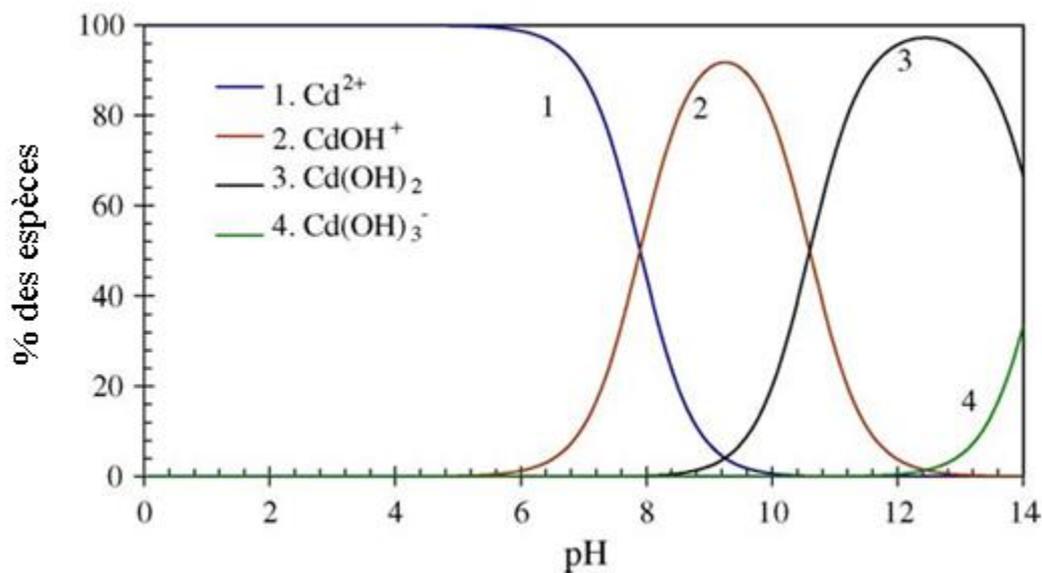


Figure G.2 : Diagramme de spéciation du cadmium en fonction de pH [134]

APPENDICE H

Isothermes à pH 3

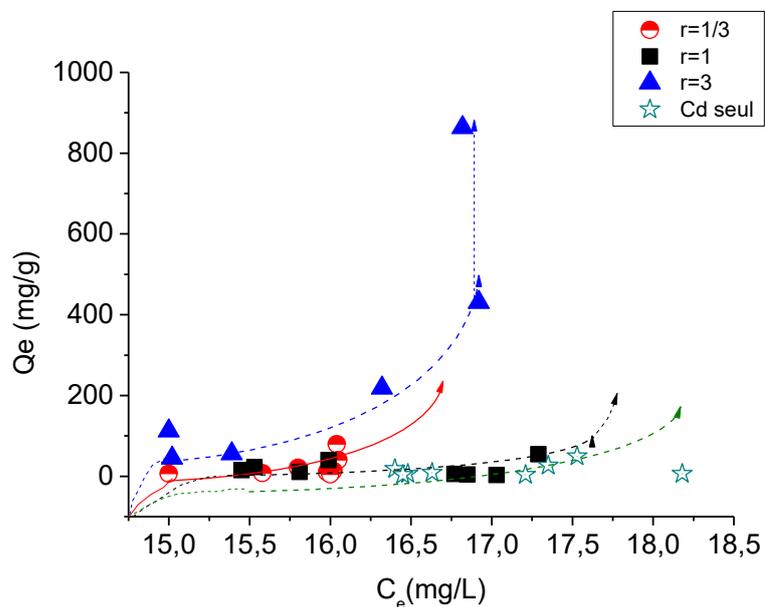


Figure H.1: Isothermes d'adsorption du Cd sur les grains en présence du Cu à différents rapports $r = \text{Cd/Cu}$

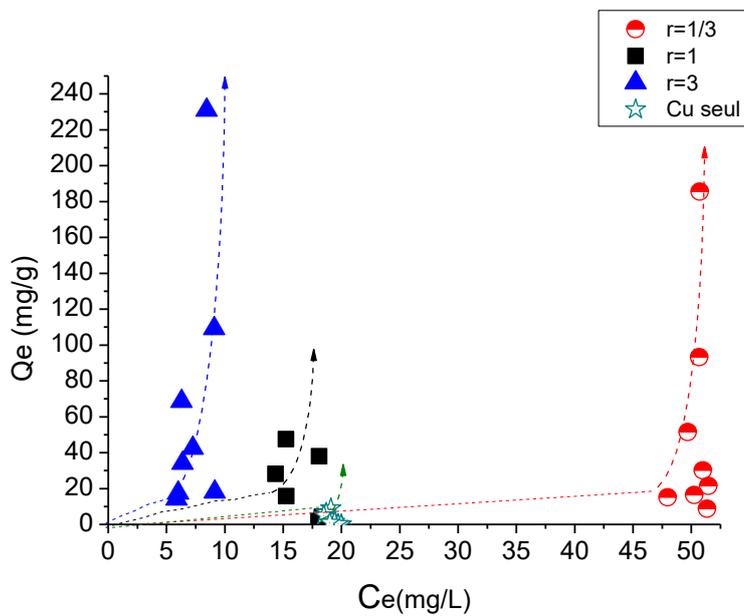


Figure H.2: Isothermes d'adsorption du Cu sur les grains en présence du Cd à différents rapports $r = \text{Cu/Cd}$

APPENDICE G

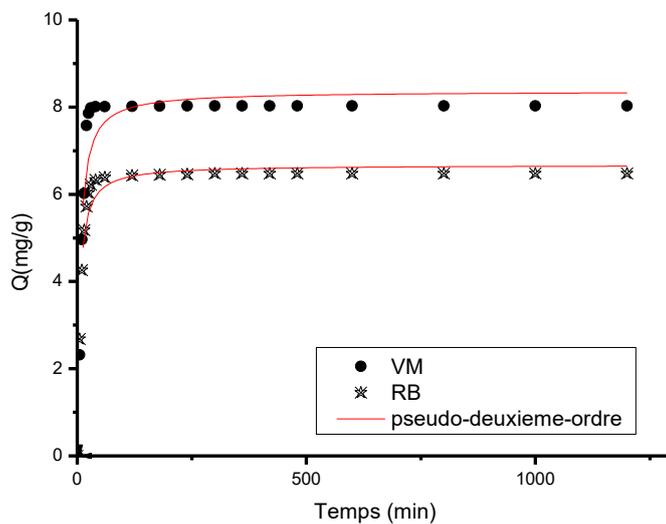


Figure G1 : Modélisation 2eme ordre des colorants cationiques.

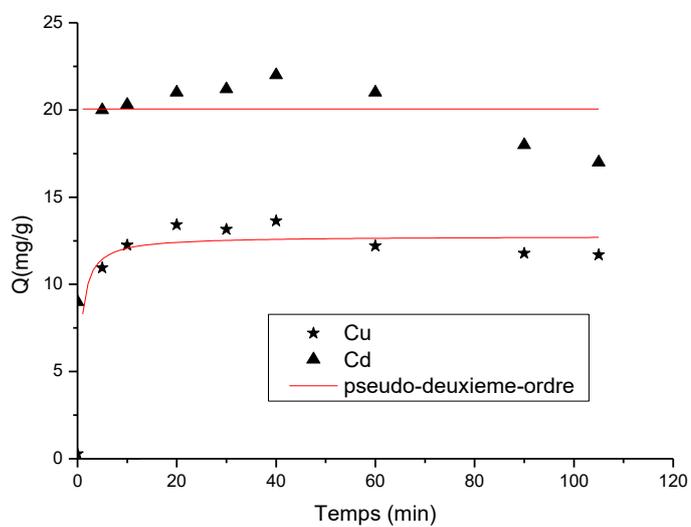


Figure G2 : Modélisation 2eme ordre des cations métalliques.

REFERENCES

1. Zain Khan, M., Mondal, P.K., Sabir, S., “ Aerobic granulation for wastewater bioremediation: A review”, *The Canadian journal of chemical engineering* (2012).
2. Plamondon, C., Lynch, R.J., Al-Tabbaa, A., “Comparison between granular pillared, organo- and inorgano–organo-bentonites for hydrocarbon and metal ion adsorption”, *Applied Clay Science*, V. 67–68, (2012), 91–98.
3. Kleinebudde, P, “Roll compaction/dry granulation: pharmaceutical applications”, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, V. 58, (2004), 317–326.
4. Knight, P., “Challenges in granulation technology”, *Powder Technology*, V. 140, (2004), 156– 162.
5. Yang, Y., Hadinoto, K., “A highly sustainable and versatile granulation method of nanodrugs via their electrostatic adsorption onto chitosan microparticles as the granulation substrates”, *International Journal of Pharmaceutics*, V. 452, (2013), 402– 411.
6. Zhu, D., Shi, B., Pan, J., Zhang, F., “Effect of pre-briquetting on the granulation of sinter mixture containing high proportion of specularite concentrate”, *Powder Technology*, Available online 8 March (2018).
7. Asada, T., Nishikawa, M., Ochiai, Y., Noguchi, S., Kimura, S., Iwao, Y., Itai, S., “Mechanism of the formation of hollow spherical granules using a high shear granulator”, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Available online 7 March 2018.
8. Li, X., Cui, J., Pei, Y., “Granulation of drinking water treatment residuals as applicable media for phosphorus removal”, *Journal of Environmental Management*, V. 213, (2018), 36-46.
9. Jing, R., Nan, L., Lei, L., Jing-Kun, A., Lin, Z., Nan-Qi, R., “ Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water”, *Bioresource Technology*, V. 178, (2015), 119-125.
10. Le, X.C., Xue, C.B., Liu, E., “Granulation of ammonium chloride fertilizer and agglomeration mechanism”, *Powder Technology*, V. 319, (2017), 148-153.
11. Iakovleva, E., Sillanpää, M., Maydannik, P., Liu, .JT., Allen, S., B.Albadarin, A., Mangwandi, C., “ Manufacturing of novel low-cost adsorbent: Co-granulation of limestone and coffee waste”, *Journal of Environmental Management*, V. 203, (2017), 853-860.

12. Mahdi, F, Hassanpour, A, Muller, F, “ An investigation on the evolution of granule formation by in-process sampling of a high shear granulator”, *Chemical Engineering Research and Design*, V. 129, (2018), 403-411.
13. Fujimoto, Y, Hirai, N, Takatani-Nakase, T, Takahashi, K, “ Novel tablet formulation of amorphous indomethacin using wet granulation with a high-speed mixer granulator combined with porous calcium silicate”, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, V. 33, (2016), 51- 57.
14. Bertín, D, Cotabarren, I.M, Veliz, S, Piña, M.J, Bucalá, V, “ The effect of binder concentration in fluidized-bed granulation: Transition between wet and melt granulation”, *Chemical Engineering Research and Design*, V. 132, (2018), 162-169.
15. Chen, X, Zhou, X, Gan, M, Fan, X, Ji, Z, Tian, Z, “ Study on the fluidized bed granulation of fine-grained rutile concentrate”, *Powder Technology*, V. 315, (2017), 53-59.
16. Wang, H, Wu, J.J, Zhua, X, Lia, Q, Zha, L, “Energy–environment–economy evaluations of commercial scale systems for blast furnace slag treatment: Dry slag granulation vs. water quenching”, *Applied Energy*, V. 171, (2016), 314-324.
17. Grote, S, Kleinebudde, P, “ Roll Compaction/Dry Granulation of Dibasic Calcium Phosphate Anhydrous—Does the Morphology of the Raw Material Influence the Tableability of Dry Granules?”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, V. 107, Issue 4, (2018), 1104-1111.
18. Kima, Y, Baeb, J, Parkc, H, Suhc, J.K, Youc, Y.W, Choi,H, “Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics”, *Water Research*, V.101, (2016), 187-194.
19. Wang, D.Z., Cheng, L., Jinyou, L., Xinbai, S, Xiuyun, J, Jiansheng, S, Weiqing, L, Lianjun, H., Liu, W.X., “Aerobic granulation accelerated by biochar for the treatment of refractory wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, V. 314, (2017), 88-97.
20. Liang, J., Li, W., Zhang, H., Jiang, X., Wang, L., Liu, X., Shen, J., “Coaggregation mechanism of pyridine-degrading strains for the acceleration of the aerobic granulation process”, *Chemical Engineering Journal*, V. 338, (2018), 176-183.
21. Yadav, V.B., Yadav, A.V., “Improvement of Solubility and Dissolution of Indomethacin by Liquisolid and Compaction Granulation Technique”, *J. Pharm. Sci. & Res.* V.1, (2009), 44-51.
22. Yadav, V.B., Yadav, A.V., “ Liquisolid granulation technique for tablet manufacturing: an overview”, *Journal of Pharmacy Research*, V. 2, (2009), 670-674.
23. Alizadeh, M., Behjani, N., Rahmaniana, N., Abdul, G., Hassanpour, A., “An investigation on process of seeded granulation in a continuous drum granulator using DEM”, *Advanced Powder Technology*, V. 28, (2017), 2456– 2464.

24. Asaoka, S., Yamamoto, T., “Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater”, *Marine Pollution Bulletin*, V. 60, (2010), 1188– 1192.
25. Arrojo, B., Mosquera-Corral, A., Garrido, J.M., Méndez, R., “Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors”, *Water Research*, V. 38, (2004), 3389-3399.
26. Show, K.Y., Lee, D.J., “ Aerobic Granulation: Advances and Challenges”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, V. 167, (2012), Issue 6, 1622–1640.
27. Li, A., Li, X., Yu, H., “ Granular Activated Carbon for Aerobic Sludge Granulation in A Bioreactor with A Low-strength Wastewater Influent”, *Separation And Purification Technology*, V. 80, (2011), 276- 283.
28. Tao, J., Qin, L., Liu, X., Lia, B., Chen, J., You, J., Shen, Y., Chen, X., “ Effect of granular activated carbon on the aerobic granulation of sludge and its mechanism”, *Bioresource Technology*, V. 236, (2017), 60-67.
29. Benali, M., « Prédiction des interactions substrat/liant lors de la granulation : Etude expérimentale dans un mélangeur à fort taux de cisaillement –Approches thermodynamiques par simulation moléculaire », Thèse de doctorat de l’institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
30. Kapsidou, T., Nikolakakis, I., Malamataris, S., “Agglomeration state and migration of drugs in wet granulations during drying”, *International Journal of Pharmaceutics*, V. 227 (2001), 97- 112.
31. Hemati, M., Cherif, R., Saleh, K., Pont, V., “Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics”, *Powder Technology*, V. 130 (2003), 18–34.
32. Pagnoux, C., Tessier-Doyen, N., Pringuet, A., Cerbelaud, M., Garcia-Perez, P., “Influence of the suspension flocculated state on the microstructure of alumina spheres elaborated by colloidal granulation”, *Journal of the European Ceramic Society*, V. 29, (2009), 1379–1385.
33. Liu, Y., Xu, H.L., Yang, S.F., Tay, J.H., “Mechanisms and models for anaerobic granulation in up flow anaerobic sludge blanket reactor”, *Water research*, V. 37, (2003), 661–673.
34. Landillon, V., Cassan, D., Morel, M.H., Cuq, B., “Flowability, cohesive, and granulation properties of wheat powders”, *Journal of Food Engineering*, V. 86, (2008), 178–193.
35. Tardos, G. I., Khan, M. I., Mort, P. R., “Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders” *Powder Technology*, V. 94, (1997), 245-258.

36. Holm, P, "Handbook of pharmaceutical granulation technology", (1997), 151-204, New York.
37. Louadj, A., « Simulation des phénomènes d'entartrage : Etude du système calco-carbonique des eaux saumâtres », Mémoire de Magister, (2005), université Blida1.
38. Schafer T., Mathiesen C., "Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size", *Int. J. Pharm.*, V. 139, (1996), 139–148.
39. Scott, A.C., Hounslow, M.J., Instone, T., "Direct evidence of heterogeneity during high-shear granulation", *Powder Technol.* V. 113, (2000), p.205–213.
40. Medici, F., Piga, L., Rinaldi, G., "Behaviour of polyalinophenolic additives in the granulation of lime and fly-ash", *Waste Management*, V. 20, (2000), 491–498.
41. Aulton M.E., Banks M., "Influence of the hydrophobicity of the powder mix on fluidised bed granulation", *International Conference on Powder Technology in Pharmacy*, Basel, Switzerland, Powder Advisory Centre, 1979.
42. Lezehari, M., Basly, J. P., Baudu, M., Bouras, O., "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions", *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 366, (2010), 88–94.
43. Runping, H, Lina, Z, Zhao, X, Xu, Y, Xu, F, Li, Y, Wang, Y., "Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column". *Chem. Eng. J.*, V. 149, (2009), 123–131.
44. Runping, H., Zou, W., Li, H., Li, H, Shi, J., "Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite" *J. Hazard. Mater.*, V. 137, (2006), 934–942.
45. Kundu, S, Gupta, A.K., "As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies", *Chem. Eng. J.*, V.129, (2007), 123–131.
46. Taffarel, S.R., Rubio, J., "Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite", *J. Minerals Engineering.* V. 23, (2010), 1131–1138.
47. Ararem, A., Bouras, O., Arbaoui, F., "Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite", *Chem. Eng. J.*, V.172, (2011), 230–236.
48. Ararem, A., « Adsorption du césium et du strontium sur supports argileux modifiés à base d'une bentonite Algérienne », Thèse de doctorat, (2012), université de Blida 1.
49. Bouras, O, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse de doctorat, (2003), chimie et microbiologie de l'eau – Limoges.

50. Rehman, U., Munir, M., Ashraq, M., Rashid, N., Nazar, M.F., Danish, M. and Han, J.I., "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay", *Chemical Engineering Journal*, V. 228, (2013), 54 – 62.
51. Lahav, N., Shani, U. and Shabtai, J., "Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite", *Clays Clay Miner*, V. 26, (1978), 107 – 115.
52. Zhao, D., Yang, Y. and Guo, X., "Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays", *Zeolites*, V. 15, (1995), 58 – 66.
53. Yuan, P., He, H., Bergaya, F., Wu, D., Zhou, Q. and Zhu, J., "Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 88, (2006), 8 – 15.
54. Timofeev, M.N., Khankhasaev, S.T., Chesalov, Yu.A., Tsybuly, S.V., Panchenko, V.N. and Dashinamzhilova, E.T., "Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al, Fepolymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 88, (2009), 127 – 134.
55. Barrer, R.M. et MacLeod, D.M., "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites", *Truns, Faraday Soc*, V. 51, (1955), 1290 – 1300.
56. Brindley, G.W. Ray, S., "Complexes of Ca-montmorillonite with primarymonohydric alcohols", *Amer. Mineral*, V. 49, (1964), 106 – 115.
57. Mortland, M.M., Shaobai, S. and Boyd S.A., "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols", *Clays Clay Miner*, V. 34, (1986), 581 – 585.
58. Lawrence, M.A.N., Kukkadapu, R.K. and Boyd, S.A., "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and Tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite", *Appl. Clay Sci*, V. 13, (1998), 13 – 20.
59. Lee, S.H., Song, D.I. and Jeon, Y.W., "An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite", *Environ. Technol*, V. 22, (2001), 247 – 254.
60. Yilmaz, N. et Yapar, S., "Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonites", *Applied Clay Science*, (2004), 223 – 228.
61. Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., "Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 299, (2006), 116 – 124.
62. Giora, R., Ynon, K., Iian, B. and Yotam, G., "Use of CV-and TPP-montmorillonit for the removal of priority pollutants from water", *Appl. Clay Sci*, V. 36, (2007), 182 – 190.

63. Yan, Z., Xiao-Yin Jin, A., Hongfu, L. and Zu-Liang, C., “Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, V. 166, (2011), 176 – 183.
64. Chabane, L., « Etude physico-mécanique des billes gélifiées composites à base de montmorillonites pontées, d’alginate et de polyvinyl alcool : application à l’adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe ». Thèse de doctorat, (2017), université de Blida 1.
65. Jiang, J.Q., Cooper, C. and Oukir, S., “Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption”, *Chemosphere*, V. 47, (2002), 711 – 716.
66. Khalaf, H., Bouras, O. and Perrichon, V., “Synthesis and characterisation of Al pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite”, *Microporous Mater*, V. 8, (1997), 141 – 150.
67. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A. and Ghribi, D., “Synthèse, caractérisation et application d’une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif”, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, V. 8, (1998), 57 – 66.
68. Safa Özcan, A., Özcan, A., “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 276, (2004), 39–46.
69. Aytas, S., Yurtlu, M., Donat, R., “Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 172, (2009), 667–674.
70. Rıza Kul, A., Koyuncu, H., “Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 179, (2010), 332–339.
71. Tardos, G. I., Khan, M. I., Mort, P. R. “Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders” ,*Powder Technology*, V. 94, (1997), 245-258.
72. Luiz, C.A., Oliveira, V.R.A., Rios, Jose D. Fabris, Karim Sapag, Vijayendra K. Garg, Rochel M. Lago, “Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water”, *Appl.Clay Sci*, V. 22, (2003), 169– 177.
73. Zhu, M, X., Wang, Z., Xu, S.H., Li, T., “Decolorization of methylene blue by δ -MnO₂ coated montmorillonite complexes: Emphasizing redox reactivity of Mn-oxide coatings”, *J. Hazard. Mater*, V.181, (2010), 57–64.
74. Eren, E.,Tabak, A., Eren, B., “Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution”, *Desalination*, V. 257, (2010), 163–169.
75. Wouters, A., Fierens, E., Rombouts, I., Brijs, K., Blecker, C., Delcour, J.A., “Air-water interfacial properties of enzymatically hydrolyzed wheat gluten in the presence of sucrose”, *Food Hydrocolloids*, V. 73, (2017), 284-294.

76. Elmalimadi, M., Jovanović, J.R., Stefanović, A.B., Jakovetić, S., Sanja, T., Djurović Branko, B., Zoric, M.B., Knežević-Jugović, D., “Controlled enzymatic hydrolysis for improved exploitation of the antioxidant potential of wheat gluten”, *Industrial Crops and Products*, V. 109, (2017), 548-557.
77. Wouters, A., Rombouts, I., Fierens, E., Brijs, K., Blecker, C., Delcour, J.A., Murray, B.S., “Foaming and air-water interfacial characteristics of solutions containing both gluten hydrolysate and egg white protein”, *Food Hydrocolloids*, V. 77, (2018), 176-186.
78. Wouters, A., Rombouts, I., Fierens, E., Brijs, K., Blecker, C., Delcour, J.A., Murray, B.S., “Impact of ethanol on the air-water interfacial properties of enzymatically hydrolyzed wheat gluten”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 529, (2017), 659-667.
79. Wang, P., Zou, M., Gu, Z., Yang, R., “Heat-induced polymerization behavior variation of frozen-stored gluten”, *Food Chemistry*, V. 255, (2018), 242-251.
80. Pahlavan, A., Sharm, G.M., Pereir, M., Williams, K.M., “Effects of grain species and cultivar, thermal processing, and enzymatic hydrolysis on gluten quantitation”, *Food Chemistry*, V. 208, (2016), 264-271.
81. Liu, X., Guo, J., Wan, Z., Liu, Y., Ruan, Q., Yang, Q., “Wheat gluten-stabilized high internal phase emulsions as mayonnaise replacers”, *Food Hydrocolloids*, V. 77, (2018), 168-175.
82. Punshona, T., Jackson, B.P., “Essential micronutrient and toxic trace element concentrations in gluten containing and gluten-free foods”, *Food Chemistry*, V. 252, (2018), 258-264.
83. Scherf, K.A., Koehler, P., “Optimization of micro-scale extension tests for wheat dough and wet gluten”, *Journal of Cereal Science*, V. 79, (2018), 477-485.
84. Gutiérrez, S., Pérez-Andrés, J., Martínez-Blanco, H., Ferrero, M.G., Vaquero, L., Vivas, S., Casqueiro, J., Rodríguez- Aparicio, L., “The human digestive tract has proteases capable of gluten hydrolysis”, *Molecular metabolism*, V. 529, (2017), 693-703.
85. Ooms, N., J.A.Jansens, K., Pareyt, B., Reyniers, S., Brijs, K., Delcour, J., “The impact of disulfide bond dynamics in wheat gluten protein on the development of fermented pastry crumb”, *Food Chemistry*, V. 242, (2018), 68-74.
86. Quayson, E.T., Marti, A., Morris, C.F., Marengo, M., Bonomi, F., Seetharaman, K., Iametti, S., “Structural consequences of the interaction of puroindolines with gluten proteins”, *Food Chemistry*, V. 253, (2018), 255-261.
87. Bromilow, S., Gethings, L., Buckley, M., Bromley, M., Shewry, P.R., Langridge, J., E.N.Clare Mills, “A curated gluten protein sequence database to support development of proteomics methods for determination of gluten in gluten-free foods”, *Journal of Proteomics*, V. 163, (2017), 67-75.

88. Landriscina, L., D'Agnello, P., Bevilacqua, A., Corbo, M.R., Sinigaglia, M., Lamacchia, C., "Impact of gluten-friendly™ technology on wheat kernel endosperm and gluten protein structure in seeds by light and electron microscopy", *Food Chemistry*, V. 221, (2017), 1258-1268.
89. Baishya, P., Nath, D., Begum, P., Deka, R., Maji, T., "Effects of wheat gluten protein on the properties of starch based sustainable wood polymer nanocomposites", *European Polymer Journal*, V. 100, (2018), 137-145.
90. Vojdani, A., Vojdani, E., "Gluten and non-gluten proteins of wheat as target antigens in autism Crohn's and celiac disease", *Journal of Cereal Science*, V. 75, (2017), 252-260.
91. Hoyos-Leyva, J.D., Agama-Acevedo, E., Bello-Perez, L.A., Vernon-Carter, E.J., Alvarez-Ramirez, J., "Assessing the structural stability of gluten-free snacks with different dietary fiber contents from adsorption isotherms", *LWT - Food Science and Technology*, V. 73, (2016), 576-583.
92. Wrigley, C., Corke, H., Seetharaman, K., Faubion, J., "Gluten and Modified Gluten", *Encyclopedia of Food Grains (Second Edition)*, V. 3, (2016), 408-413.
93. López-López Rebeca, L., Castro, M., Santos-Álvarez, N., José, A, Miranda-Ordieres, M., Lobo-Castañón, J., "Disposable electrochemical aptasensor for gluten determination in food", *Sensors and Actuators B: Chemical*, V. 241, (2017), 522-527.
94. Jiugang, L.C., Wang, W.P., Xuerong, H.S., Wang, F.Q., "Facilitation of α -polylysine in TGase-mediated crosslinking modification for gluten and its effect on properties of gluten films", *Journal of Cereal Science*, V. 73, (2017), 108-115.
95. Qin, X.S., Sun, Q.Q., Zhao, Y.Y., Zhong, X.Y., Mu, D.D., Jiang, S.T., Luo, S.Z., Zheng, Z., "Transglutaminase-set colloidal properties of wheat gluten with ultrasound pretreatments", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 39, (2017), 137-143.
96. Jnawali, P., Kumar, V., Tanwar, B., "Celiac disease: Overview and considerations for development of gluten-free foods", *Food Science and Human Wellness*, V. 5, (2016), 169-176.
97. Czaja-Bulsa, G., "Non coeliac gluten sensitivity – A new disease with gluten intolerance", *Clinical Nutrition*, V. 34, (2015), 189-194.
98. Markiewicz-Keszycka, M., Casado-Gavaldà, M.P., Cama-Moncunill, X., Cama-Moncunill, R., Dixita, Y., Patrick J. Cullen, Sullivan, C., "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for rapid analysis of ash, potassium and magnesium in gluten free flours", *Food Chemistry*, V. 244, (2018), 324-330.
99. Sajic, N., Oplatowska-Stachowiak, M., Streppel, L., Drijfhout, J.W., Salden, M., Koning, F., "Development and in-house validation of a competitive ELISA for the quantitative detection of gluten in food", *Food Control*, V. 80, (2017), 401-410.

100. Liu, Y., Zhang, L., Li, Y., Yang, Y., Yang, F., Wang, S., “The functional properties and structural characteristics of deamidated and succinylated wheat gluten”, *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 109, (2018), 417-423.
101. Ortolan, F., Corrêa, G.P., Cunha, R.L., Steel, C.J., “Rheological properties of vital wheat glutes with water or sodium chloride”, *LWT - Food Science and Technology*, V. 79, (2017), 647-654.
102. Patiño-Rodríguez, O., Bello-Pérez, L.A., Flores-Silva, P.C., “Physicochemical properties and metabolomic profile of gluten-free spaghetti prepared with unripe plantain flours”, *LWT*, V. 90, (2018), 297-302.
103. Thammahiwes, S., Kaewtatip, K., “Preparation and properties of wheat gluten based bioplastics with fish scale”, *Journal of Cereal Science*, V. 75, (2017), 186-191.
104. Liua, R., Shia, C., Songa, Y., Wua, T., Zhanga, M., “Impact of oligomeric procyanidins on wheat gluten microstructure and physicochemical properties”, *Food Chemistry*, Available online 24 March 2018.
105. Fritz, R.D., Chen, Y., Contreras, V., “Gluten-containing grains skew gluten assessment in oats due to sample grind non-homogeneity”, *Food Chemistry*, V. 216, (2017), 170-175.
106. Naqash, F., Gani, A., Gani, A., Masoodi, F.A., “Gluten-free baking: Combating the challenges - A review”, *Trends in Food Science & Technology*, V. 66, (2017), 98-107.
107. Zhang, D., Mu, T., Sun, H., “Effects of starch from five different botanical sources on the rheological and structural properties of starch–gluten model doughs”, *Food Research International*, V. 103, (2018), 156-162.
108. Nawrocka, A., Krekora, M., Niewiadomski, Z., Miś, A., “FTIR studies of gluten matrix dehydration after fibre polysaccharide addition”, *Food Chemistry*, V. 252, (2018), 198-206.
109. Kontogiorgos, V., “Linear viscoelasticity of gluten: Decoupling of relaxation mechanisms”, *Journal of Cereal Science*, V. 75, (2017), 286-295.
110. Nawrocka, A., Szymańska-Chargot, M., Miś, A., Z.Wilczewska, A., H.Markiewicz, K., “Aggregation of gluten proteins in model dough after fibre polysaccharide addition”, *Food Chemistry*, V. 231, (2017), 51-60.
111. Kerpes, R., Knorr, V., Procopio, S., Koehler, P., Becker, T., “Gluten-specific peptidase activity of barley as affected by germination and its impact on gluten degradation”, *Journal of Cereal Science*, V. 68, (2016), 93-99.
112. Katharina, A., Scherf, P.K., Herbert, W., “Gluten and wheat sensitivities – An overview”, *Journal of Cereal Science*, V. 67, (2016), 2-11.

113. Chen, Y., Fritz, R.D., Kock, L., Garg, D., Davis, R.M., Kasturi, P., “A stepwise, ‘test-all-positives’ methodology to assess gluten-kernel contamination at the serving-size level in gluten-free (GF) oat production”, *Food Chemistry*, V. 240, (2018), 391–395.
114. Satsuki-Murakami, T., Kudo, A., Masayama, A., Ki, M., Yamano, T., “An optimized extraction method for gluten analysis in cacao-containing products using an extraction buffer with polyvinylpyrrolidone”, *Food Control*, V. 84, (2018), 70-74.
115. Malvano, F., Albanese, D., Pilloton, R., Di Matteo, M., “A new label-free impedimetric aptasensor for gluten detection”, *Food Control*, V. 79, (2017), 200-206.
116. Rzychon, M., Brohée, M., Cordeiro, F., Haraszi, R., Ulberth, F., O’Connor, G., “The feasibility of harmonizing gluten ELISA measurements”, *Food Chemistry*, V. 234, (2017), 144–154.
117. Feillet, P., « Le grain de blé composition et utilisation, Institut National de la recherche agronomique », Paris 2000.
118. Du, J., Chadalavada, S., Naidu, R., “Synthesis of porous bentonite organoclay granule and its adsorption of tributyltin”, *Applied Clay Science*, V. 148, (2017), 131-137.
119. Ji, J., Fitzpatrick, J., Cronin, K., Fenelon, M., Miao, S., “ The effects of fluidised bed and high shear mixer granulation processes on water adsorption and flow properties of milk protein isolate powder”, *Journal of Food Engineering*, V. 192, (2017), 19-27.
120. Charkhi, A., Kazemeini, M., Ahmadi, S.J., Kazemian, H., “Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties”, *Powder Technology*, V. 231, (2012), 1-6.
121. Asaoka, S., Okamura, H., Akita, Y., Nakano, K., Nakamoto, K., Hino, K., Saito, T., Hayakawa, S., Katayama, M., Inada, Y., “ Regeneration of manganese oxide as adsorption sites for hydrogen sulfide on granulated coal ash”, *Chemical Engineering Journal*, V. 254, (2014), 531-537.
122. Asaoka, S., Hayakawa, S., Kim, K.H., Takeda, K., Katayama, M., Yamamoto, T., “Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 377, (2012), 284-290.
123. Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.P., Cherguielaine, A., “Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, V.158, (2010), 528–534.
124. Cheknane, B., Baudu, M., Basly, J.P., Bouras, O., Zermane, F., “Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor”, *Chem. Eng. J.V.* 209, (2012), 7–12.
125. Cheknane, B., « Etude de la granulation humide en mélangeur granulateur e supports hydrophobes à base d’argiles pontées: Application à la mobilité et à l’adsorption dynamique », Thèse de Doctorat (2010), Université de Blida 1- Algérie.

126. Cheknane, B., Zermane, F., Baudu, M., Bouras, O., Basly, J.C., "Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 381, (2012), 158–163.
127. Hamidouche, S., Bouras, O., Zermane, F., Cheknane, B., Houari, M., Debord, J., Harel, M., Bollinger, J.C., Baudu, M., "Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon", *Chem. Eng. J.V.* 279, (2015), 964–972.
128. Ely, A., Baudu, M., Ould Kankou, M.O.S., Basly, J.P., "Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads", *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 168 – 174.
129. Bouras, O., Bollinger, J.C., Baudu, M., "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyl-trimethyl-ammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites", *Appl. Clay Sci*, V. 50, (2010), 58-63.
130. Bouras, O., Bollinger, J.C., Baudu, M., Khalaf, H., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Appl. Clay Sci*, V.37, (2007), 240 -250.
131. Boudali, K., Ghorbel, L., Tichit, A., Chiche, D., Dutartre., Figueras., F., "Synthesis and characterization of titanium pillared montmorillonites". *Microporous Mater.*, V. 2,(1994), 537–541.
132. Abdelouahab, C., Ait amar, H., Obretenov, T. Z., Gaid, A., "Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria", *Analisis*, V.16,(1988), 292-299.
133. Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.C., "Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.255, (2002), 52 -58.
134. Zermane, F., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique ». Thèse de doctorat, (2010), université de Blida 1.
135. Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.P., "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay", *J. colloid Interface Sci*, V. 350, (2010), 315–319.
136. Zermane, F., Cheknane, B., Basly, J.P., Bouras, O., Baudu, M., "Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two hydrous ferric oxides", *J.Colloid Interface Sci*, V. 395, (2013), 212-216.
137. Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., "Adsorption, ion exchange and catalysis", Elsevier, 2007.

138. Weber W.J., Smith J.M., “Simulation and design models for adsorption process”, *Environ.Sci.Technol.*, V. 21,(1987), 1040-1050.
139. Weber J.R., Morris J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *Journal of Sanitary Engineering Division*, V. 89, (SA2), (1963), 31.
140. Lagergren, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*”, *Handlingar.*, V. 24, (1898), 1–39.
141. Ho, Y.S., McKay, G., “The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat”, *Can. J. Chemical. Eng.*, V. 76, (1998), 822–826.
142. Karamanis, D.T., Aslanoglou, X.A., Assimakopoulos, P.A., “An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions”, *J. Clays Clay Miner.*, V. 45, (1997), 709-717.
143. Papachristodoulou, C.A., Assimakopoulos, P.A., Gangas, N.H., “Strontium Adsorption Properties of an Aluminum-Pillared Montmorillonite Carrying Carboxylate Functional Groups”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 245, (2002), 32–39 .
144. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chemical.*, 57, 4, (1985), 603-619.
145. 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.*, V. 147, (2007), 381-394.
146. Langmuir I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *J. American Chemical Society.*, V. 40, (1918), 1361-1403.
147. Freundlich .H, (1909), *Kapillarchemie*. Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany.
148. Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Yang, C., Dang, Z., “Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite”, *Journal of Hazardous Materials*, V.169, (2009), 824 -830.
149. 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*, V. 40 (2002) 1853–1861.
150. 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.*, V. 54, (1999), 5863-5885.
151. Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., “A Freundlich-type multicomponent isotherm”, *J Colloid and Interface Sci.*, V. 79, (1981), 136-142.

152. 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.*, V. 8, (2008), 387-393.
153. Clark, R.M., “Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems”, *Environ. Sci. Technol.*, V. 21, (1987), 573–580.
154. Thomas, H.C., “Heterogeneous ion exchange in a flowing system”, *J. Am.Chem. Soc.*, V. 66, (1944), 1664–1666.
155. Zulfadhly, Z, Mashitah, M.D., Bhatia, S., “Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*”, *Environ. Pollut*, V.112, (2001), 463-470.
156. KO, D, Porter, J.F., McKay, G., “Fixed bed adsorption of metal ions on bone char”, *J. Chem. Eng. Sci.*, V. 55, (2000), 5819-5829.
157. Yoon, Y.H., Nelson, J.H., “Application of gas adsorption kinetics. A theoretical model for respirator cartridge service time”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, V. 45, (1984), 509–516.
158. Kummert, R. and Stumm, W., “The surface complexation of organic acids on hydrous γ -alumina”, *J. Colloid Interface Sci.*, V. 75, (1980), 373 – 385.
159. Ohshima, H., Henry’s function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles *J. Colloid Interface Sci.*, 180, (1994), 299-301.
160. Auta, M. and Hameed B.H., “Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V. 105, (2013), 199 – 206.
161. Bulut, E., Ozacar, M. and Sengil, I. A., “Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design”, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 115, (2008), 234 – 246.
162. Shirmardi, M., Mahvi, A. H., Hashemzadeh, B., Naeimabadi, A., Hassani, G. and Niri, M. V., “The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes”, *Korean J. Chem. Eng.*, V. 30, (2013), 1603 – 1608.
163. Ouakouk, A., “ Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux“, *Thèse de Doctorat*, (2017), Université Mohamed Khider- Biskra.

