

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT LMD

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Par

**Mme : Bekhta MAIMOUN**

Thème :

---

« Procédés de séparation couplant adsorption et ultrafiltration membranaire à la décontamination des effluents de rejets industriels. Valorisation des ressources minérales locales comme adsorbants ».

---

Soutenue le 18 / 11 / 2020, devant le jury composé de :

M. Abdallah OUAGUED	Professeur	Université de Chlef	Président
M. Lahcène DJAFER	Professeur	Université de Chlef	Directeur de thèse
M. André AYRAL	Professeur	Université de Montpellier	Co- Directeur de thèse
Mme. Soumia KOUADRI MOSTEFAI	Professeur	Université de Chlef	Examinatrice
M. Abdelkader CHOUAIIH	Professeur	Université de Mostaganem	Examinateur
M. Ahmed FEDDAG	Professeur	Université de Mostaganem	Examinateur
Mme. Rose-Marie MARIN-AYRAL	Chargée de recherche	CNRS, Montpellier	Invitée
M. Bensaber BENSEBIA	MCA	Université de Chlef	Invité



## **Remerciements**

*Je commencerai d'abord par remercier les membres du jury. En fait, c'est à eux qu'est revenu le rôle fastidieux de lecteur attentif puis de juge impartial, je tiens donc à remercier vivement le Pr Abdallah OUAGUED, Université de Chlef, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury ;*

*Toute ma gratitude et mes remerciements à M. Abdelkader CHOUAIIH, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail ;*

*Je remercie également M. Ahmed FEDDAG, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse ;*

*Je remercie vivement Mme Soumia KOUADRI MOSTEFAL, Professeur à l'Université de Chlef pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation à ce jury ;*

*Je profite de l'occasion de la présentation de ce travail pour exprimer mes vifs remerciements au Pr. Abdallah OUAGUED, directeur de laboratoire Eau-Environnement, UHB de Chlef, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions de travail. Je le remercie surtout, d'avoir tout mis en œuvre pour que je puisse terminer cette thèse confortablement ;*

*Toute ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent en particulier à mes enseignants, mon directeur de thèse M. Lahcène DJAFER, Professeur à l'Université de Chlef, pour son dévouement, motivation, aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder et le grand souci dont il a montré pour la réalisation de ce travail ;*

*Enfin, mon Co-directeur de thèse : M. André AYRAL, Professeur à l'IEM, Université de Montpellier. Je pense avoir appris énormément au cours de nos nombreuses discussions, mais ce sont aussi ses qualités humaines, sa patience, ses compétences, qui font que je vais garder un très bon souvenir de la période de stage au laboratoire de l'IEM, Montpellier. Ce fût un immense plaisir de travailler sous leurs directions durant ces années de thèse. Sans leurs encouragements je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Qu'ils reçoivent l'expression de remerciements les plus sincères.*

*J'adresse également mes plus grands remerciements à Mme Rose-Marie MARIN-AYRAL, Chargée de recherche au CNRS de Montpellier et à M. Bensaber BENSEBIA, Maître de*

*Conférence A, Université de Chlef, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury de soutenance en qualité de membres invités.*

*Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Chlef, Je tiens à remercier Melle Batoul et Mme Houria pour leur sympathie et leur aide durant les années de la réalisation de la partie expérimentale. Merci également aux membres de laboratoire MDS de département de Génie Civil à l'Université de Chlef.*

*Je n'oublie pas de présenter mes remerciements au directeur de l'Institut Européen des Membranes (IEM), Montpellier et l'équipe DM3, ainsi que Mme Rose-Marie MARIN-AYRAL, chargée de recherche CNRS et Mme GRANIER pour leur aide et ma formation sur les techniques de caractérisation des matériaux cristallisés,.*

*Je tiens à remercier vivement M. Abderrahmane DJAFER, département de Génie des Procédés, Université de Chlef, j'ai apprécié en lui un esprit écoutant, jugeant, enseignant et conseiller, je le remercie pour l'attention qu'il a porté à mon travail.*

*Une reconnaissance toute particulière pour mon époux Miloud, qui a partagé tous les moments de joie et également les moments les plus difficiles, pour son soutien et ses encouragements.*

*J'exprime toute mon affection à ma belle-famille qui m'a soutenu sans relâche durant toutes mes années d'études.*

*Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue pendant ces années de préparation de Doctorat. Ce travail est le reflet de la reconnaissance que je porte, à ma famille, ma belle-famille, mais aussi à mes amies, Fatima, Houria, Khadidja, Siham, Safia, Wahiba, Nassiba.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Dédicace

*Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont très chers.*

*A La mémoire de mon père, que Dieu garde son âme dans son vaste paradis.*

*A ma chère mère, mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse qui a toujours cru en moi, que Dieu la protège.*

*A Mon mari et mon soutien, Miloud LOUMI.*

*Aux prunelles de mes yeux, mes anges, Arwa Firdaws, mes jumelles Nour elyakine et Hibet errahman.*

*A ma belle-famille, père, mère, sœurs.*

*A mes très chers frères et sœurs, ainsi que leurs petites familles.*

*A toutes mes amies et mes collègues le long de mes études.*

*A tous ceux qui me sont très chers, Également à toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce travail.*

**Bekhta**

*Résumé*

*Abstract*

ملخص

## **Résumé**

L'important développement du secteur industriel durant ces dernières décennies, en particulier celui de l'industrie textile, s'est traduit par un accroissement du rejet d'effluents liquides, qui sont très souvent directement déversés dans les cours d'eau sans traitement préalable. Ceci constitue une source importante de dégradation de l'environnement. Pour traiter ces eaux contaminées, de nombreux travaux de recherches sont orientés vers le développement de procédés de traitement simples et robustes utilisant des matériaux d'origine naturelle, à faible coût et disponibles localement.

Ce travail s'inscrit dans cette démarche et concerne plus spécifiquement l'exploitation d'argiles locales pour la décontamination, par adsorption, d'effluents aqueux industriels contenant des colorants organiques et/ou des métaux lourds. Trois matériaux minéraux locaux ont été sélectionnés, à savoir la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia. Leur caractérisation physicochimique a montré que toutes ces poudres présentaient de larges distributions granulométriques (de 1 à 100  $\mu\text{m}$ ) et une surface spécifique de quelques dizaines de mètres carrés par gramme ce qui est plutôt favorable en vue d'une utilisation comme adsorbants. Les performances en adsorption de ces trois matériaux sont comparables à celles précédemment publiées pour d'autres adsorbants naturels.

Un procédé hybride innovant a été conçu et testé, couplant l'adsorption des polluants sur ces adsorbants naturels et la filtration membranaire pour la séparation des adsorbants en suspension de l'eau traitée. Les résultats obtenus avec la marne de Hranfa comme adsorbant et un colorant organique industriel, le rouge Bemacid ETL, comme polluant modèle, ont permis de valider ce concept de procédé hybride et de démontrer son intérêt potentiel pour des applications technologiques dans le traitement d'effluents industriels.

**Mots clés :** Traitement de l'eau, adsorbants naturels, colorants organiques, métaux lourds, filtration membranaire, procédé hybride.

## **Abstract**

The important development of the industrial sector in recent decades, particularly the textile industry, has resulted in an increase in the production of liquid effluents, which are very often discharged directly into watercourses without any prior treatment. This is a major source of environmental degradation. In order to treat this contaminated water, research efforts are done for the development of simple and robust treatment processes, using low-cost natural materials available locally.

This work is part of this approach and more specifically concerns the use of local clays for the decontamination of industrial aqueous effluents containing organic dyes and/or heavy metals. Three local mineral materials have been selected, namely Hranfa's marl, Bouzghaia's clay and Maghnia's bentonite. Their physicochemical characterization showed that all these powders exhibit broad particle size distributions (from 1 to 100  $\mu\text{m}$ ) and a specific surface area of a few tens of square meters per gram which is rather favorable for use as adsorbents. The adsorption performances of these three materials are comparable to those previously published for other natural adsorbents.

An innovative hybrid process has been designed and tested, coupling adsorption of pollutants on these natural adsorbents and membrane filtration for the separation of adsorbents in suspension from the treated water. The results obtained with Hranfa's marl as an adsorbent and an industrial organic dye, Bemacid ETL red, as model pollutant have enabled the validation of this hybrid process concept and of its potential interest for technological applications in the treatment of industrial effluents.

**Keywords:** Water treatment, natural adsorbents, organic dyes, heavy metals, membrane filtration, hybrid process.



## ملخص

التطور الهام للقطاع الصناعي في العقود الأخيرة، وخاصة صناعة النسيج، أدى إلى زيادة إنتاج النفايات السائلة، والتي غالبًا ما يتم تصريفها مباشرة في المجاري المائية دون أي معالجة مسبقة وهذا يعتبر سبب رئيسي لتدهور البيئة.

من أجل معالجة هذه المياه الملوثة، تم إنجاز بحوث عديدة لتطوير عمليات المعالجة بتقنيات بسيطة وفعالة وذلك باستخدام مواد طبيعية متاحة محليا وبتكلفة منخفضة. في هذا السياق يندرج عملنا المنجز والذي يتعلق باستخدام الطين المحلي في تقنية الامتزاز لإزالة تلوث النفايات الصناعية السائلة المحتوية على ملونات عضوية ومعادن ثقيلة.

في هذا البحث تم اختيار ثلاثة مواد طبيعية معدنية محلية والمتمثلة في: مارل الهرانفة، طين بوزغاية وبتونيت مغنية.

أظهرت تحاليل التشخيص الفيزيوكيميائي المنجزة على مساحيق هذه المواد أنها ذات توزيع حبيبي مهم (من 1 إلى 100 ميكرومتر) ومساحة سطحية نوعية تبلغ بضع عشرات من الأمتار المربعة لكل غرام وهو أمر مناسب إلى حد ما لاستخدامها كـممتازات. يمكن مقارنة فعالية الامتزاز لهذه المواد الثلاث بتلك المتحصل عليها في بحوث سبق نشرها عن ممتازات طبيعية أخرى.

قمنا بتصميم وإنجاز جهاز تجريبي على مستوى مخبر البحث إذ تم اختبار فعاليته في عملية هجينة مبتكرة تجمع بين تقنية الامتزاز للملوثات على هذه المواد الطبيعية الممتازة وتقنية الترشيح الغشائي لفصل المواد الممتازة العالقة في المياه المعالجة.

النتائج المتحصل عليها باستخدام مارل الهرانفة كـممتاز والملون العضوي الصناعي أحمرالبماسيد، كملوث نموذجي، مكنت من التحقق من صحة مفهوم العملية الهجينة وتفعيلها المحتمل في التطبيقات التكنولوجية لمعالجة النفايات السائلة الصناعية.

**الكلمات المفتاحية:** معالجة المياه، الممتازات الطبيعية، الملونات العضوية، المعادن الثقيلة، الترشيح الغشائي، العملية الهجينة.

- *Listes des tableaux*
- *Listes des figures*
- *Listes des abréviations*

## Liste des tableaux

N° de tableau	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I.1</b>	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	33
<b>Tableau I.2</b>	Principaux chromophores et auxochromes	47
<b>Tableau I.3</b>	Travaux publiés sur l'adsorption des colorants organiques par différents matériaux naturels	51
<b>Chapitre II</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Principaux paramètres utilisés dans les procédés baromembranaires	62
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Tableau IV.1</b>	Analyses par EDX de la marne de Hranfa	96
<b>Tableau IV.2</b>	Analyses par EDX de l'argile de Bouzghaia	97
<b>Tableau IV.3</b>	Analyses par EDX de la bentonite de Maghnia	98
<b>Tableau IV.4</b>	Composition chimique des argiles exprimée en pourcentage massique d'oxydes	99
<b>Tableau IV.5</b>	Comparaison des résultats des analyses chimiques par EDX et par fusion alcaline (FA), exprimés en pourcentage massique	99
<b>Tableau IV.6</b>	Principales phases cristallines détectées dans les trois matériaux étudiés	100
<b>Tableau IV.7</b>	Pertes en masse mesurées pour les trois matériaux étudiés	103
<b>Tableau IV.8</b>	Récapitulatif des principales données extraites des analyses d'adsorption-désorption d'azote pour les trois matériaux étudiés	105
<b>Tableau IV.9</b>	Mesures des temps de sédimentation ( $t_i$ ) et des hauteurs de sédiment ( $h_i$ ) pour les trois argiles étudiées	106
<b>Chapitre V</b>		
<b>Tableau V.1</b>	Constantes de formation globale des complexes hydroxylés et produits de solubilité des hydroxydes pour Cd(II)	111
<b>Tableau V.2</b>	Capacité d'adsorption de différents matériaux naturels pour différents colorants organiques	124
<b>Tableau V.3</b>	Paramètres déterminés pour les trois modèles considérés	130
<b>Tableau V.4</b>	Paramètres et facteurs de corrélation de différentes isothermes d'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia	135
<b>Tableau V.5</b>	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia	136
<b>Chapitre VI</b>		
<b>Tableau VI.1</b>	Caractéristiques spécifiques adoptées pour les différentes séries d'expériences réalisées avec le pilote hybride	142

## Liste des figures

N° de Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	32
<b>Figure I.2</b>	Les étapes du mécanisme d'adsorption	34
<b>Figure I.3</b>	Structures octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles	42
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II.1</b>	Schéma de principe de séparation par une membrane	56
<b>Figure II.2</b>	Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des entités retenues et de celle des pores de la membrane	57
<b>Figure II.3</b>	Schéma du procédé d'osmose inverse	58
<b>Figure II.4</b>	Membrane symétrique	60
<b>Figure II.5</b>	Représentation schématique d'une membrane asymétrique	61
<b>Figure II.6</b>	Caractérisation de la sélectivité d'une membrane par son seuil de coupure	63
<b>Figure II.7</b>	Schéma de principe des filtrations tangentielle et frontale	66
<b>Figure II.8</b>	Module plan	66
<b>Figure II.9</b>	Module spiralé	67
<b>Figure II.10</b>	Module tubulaire	67
<b>Figure II.11</b>	Module à fibres creuses	68
<b>Figure II.12</b>	Phénomène de polarisation de concentration à l'interface membrane/solution	69
<b>Figure II.13</b>	Mécanismes de colmatage	70
<b>Figure II.14</b>	Représentation schématique de procédés couplés (a) et d'un procédé hybride (b)	71
<b>Figure II.15</b>	Schéma du système couplé nano-TiO <sub>2</sub> -membrane	74
<b>Figure II.16</b>	Réacteur à cuve d'agitation continue (RAC) couplé à un système de membrane de microfiltration	74
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Broyeur à disque	77
<b>Figure III.2</b>	Broyeur à boulets d'acier	77
<b>Figure III.3</b>	Courbe d'étalonnage pour le dosage du cadmium Cd(II) par absorption atomique	82
<b>Figure III.4</b>	Courbe d'étalonnage du colorant rouge Bemacid	83
<b>Figure III.5</b>	Test en batch	84
<b>Figure III.6</b>	Photo du pilote d'Ultrafiltration	86
<b>Figure III.7</b>	Schéma simplifié du pilote d'ultrafiltration	87
<b>Figure III.8</b>	Photographie commentée de membrane de microfiltration tubulaire monocanal en alumine	87
<b>Figure III.9</b>	Schéma du dispositif expérimental « adsorption + filtration membranaire »	89
<b>Figure III.10</b>	Configuration et conditions d'essais pour étudier la rétention de l'adsorbant par la membrane	89

<b>Figure III.11</b>	Configuration et conditions d'essais pour étudier la rétention de l'adsorbat seul par la membrane	90
<b>Figure III.12</b>	Configuration et conditions d'essais pour étudier le couplage adsorption et microfiltration	91
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Figure IV.1</b>	Images MEB de la marne de Hranfa	93
<b>Figure IV.2</b>	Images MEB de l'argile de Bouzghaia	94
<b>Figure IV.3</b>	Images MEB de la bentonite de Maghnia	94
<b>Figure IV.4</b>	Image MEB pour la marne de Hranfa et zones analysées par EDX	96
<b>Figure IV.5</b>	Image MEB pour l'argile de Bouzghaia et zones analysées par EDX	97
<b>Figure IV.6</b>	Image MEB pour la bentonite de Maghnia et zones analysées par EDX	98
<b>Figure IV.7</b>	Diffractogrammes obtenus pour la marne de Hranfa (M), l'argile de Bouzghaia (A-BZ) et la bentonite de Maghnia (BEN)	100
<b>Figure IV.8</b>	Spectre Infra-rouge obtenus pour la marne de Hranfa (Rouge), l'argile de Bouzghaia (Bleu) et la bentonite de Maghnia (Vert)	101
<b>Figure IV.9</b>	Thermogrammes ATG et DSC pour la marne de Hranfa	102
<b>Figure IV.10</b>	Thermogrammes ATG et DSC pour l'argile de Bouzghaia	102
<b>Figure IV.11</b>	Thermogrammes ATG et DSC pour la bentonite de Maghnia	103
<b>Figure IV.12</b>	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour la marne de Hranfa	104
<b>Figure IV.13</b>	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour l'argile de Bouzghaia	104
<b>Figure IV.14</b>	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour bentonite de Maghnia	105
<b>Figure IV.15</b>	Détermination du PCN de la marne de Hranfa	107
<b>Figure IV.16</b>	Détermination du PCN de l'argile de Bouzghaia	107
<b>Figure IV.17</b>	Détermination du PCN de la bentonite de Maghnia	107
<b>Chapitre V</b>		
<b>Figure V.1</b>	Diagramme de spéciation du cadmium II en solution aqueuse et en ne considérant que les complexes hydroxylés	112
<b>Figure V.2</b>	Solubilité conditionnelle du cadmium II sous forme d'hydroxyde en solution aqueuse et en ne considérant que les complexes hydroxylés	113
<b>Figure V.3</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium par la marne ( $C_0 = 20$ mg/L ; $m = 0,3$ g)	114
<b>Figure V.4</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$ mg/L ; $m = 0,3$ g)	115
<b>Figure V.5</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20$ mg/L ; $m = 0,3$ g)	115
<b>Figure V.6</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du cadmium par la marne ( $C_0 = 20$ mg/L ; temps = 35 min)	116
<b>Figure V.7</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du cadmium par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$ mg/L ; temps = 35 min)	116
<b>Figure V.8</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du cadmium par la bentonite de de Maghnia ( $C_0 = 20$ mg/L ; temps = 10 min)	116
<b>Figure V.9</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant ETL par la marne ( $C_0 = 20$ mg/L ; $m = 0,3$ g)	117
<b>Figure V.10</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$ mg/L ; $m = 0,3$ g)	118

<b>Figure V.11</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ )	118
<b>Figure V.12</b>	Influence du pH sur l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ ; $t = 20 \text{ min}$ )	119
<b>Figure V.13</b>	Influence du pH sur l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ ; $t = 15 \text{ min}$ )	119
<b>Figure V.14</b>	Influence du pH sur l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ ; $t = 25 \text{ min}$ )	120
<b>Figure V.15</b>	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ ; $t = 20 \text{ min}$ )	121
<b>Figure V.16</b>	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ ; $t = 15 \text{ min}$ )	121
<b>Figure V.17</b>	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $m = 0,3 \text{ g}$ ; $t = 25 \text{ min}$ )	121
<b>Figure V.18</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $t = 20 \text{ min}$ )	122
<b>Figure V.19</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $t = 15 \text{ min}$ )	122
<b>Figure V.20</b>	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; $t = 25 \text{ min}$ )	123
<b>Figure V.21</b>	Effet de la concentration initiale de l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa	124
<b>Figure V.22</b>	Effet de la concentration initiale de l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia	125
<b>Figure V.23</b>	Effet de la concentration initiale de l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia	125
<b>Figure V.24</b>	Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre du colorant ETL par la marne de Hranfa	126
<b>Figure V.25</b>	Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia	126
<b>Figure V.26</b>	Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre du colorant ETL par la bentonite de Maghnia	127
<b>Figure V.27</b>	Linéarisation du modèle du pseudo deuxième ordre du colorant ETL pour la marne de Hranfa	128
<b>Figure V.28</b>	Linéarisation du modèle du pseudo deuxième ordre du colorant ETL pour l'argile de Bouzghaia	128
<b>Figure V.29</b>	Linéarisation du modèle du pseudo deuxième ordre du colorant ETL pour la bentonite de Maghnia	128
<b>Figure V.30</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire du colorant ETL par la marne de Hranfa	129
<b>Figure V.31</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia	129

<b>Figure V.32</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire du colorant ETL par la bentonite de Maghnia	130
<b>Figure V.33</b>	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa	131
<b>Figure V.34</b>	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia	132
<b>Figure V.35</b>	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia	132
<b>Figure V.36</b>	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa	133
<b>Figure V.37</b>	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia	133
<b>Figure V.38</b>	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia	133
<b>Figure V.39</b>	Isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa	134
<b>Figure V.40</b>	Isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia	134
<b>Figure V.41</b>	Isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant ETL par la Bentonite de Maghnia	135
<b>Chapitre VI</b>		
<b>Figure VI.1</b>	Représentation schématique du pilote hybride développé	142
<b>Figure VI.2</b>	Evolution de la turbidité dans les différentes parties du pilote. A = partie supérieure du réacteur d'adsorption ; B = boucle de filtration ; P = perméat	143
<b>Figure VI.3</b>	Evolution de la concentration en colorant dans la boucle : $C_B(t)$ (B), et dans le perméat : $C_P(t)$ (P)	144
<b>Figure VI.4</b>	Evolution des concentrations en colorant– valeurs mesurées (symboles) et calculées (ligne continue) pour la concentration globale de colorant dans la boucle (colorant libre + colorant adsorbé) : $C_{B,eq}(t)$ ( $B_{eq}$ )–valeurs mesurées (symboles) et calculées (ligne continue) pour la concentration en colorant dans le perméat : $C_P(t)$ (P)	145
<b>Figure VI.5</b>	Courbes de percée expérimentale (symboles) et calculée (ligne continue) du colorant dans le perméat donné par l'évolution de la concentration en colorant dans le perméat $C_P(t)$ (P)	146

Liste des abréviations

Symboles	Désignations	Unité
A	Absorbance	/
b	Constante d'adsorption de Langmuir	L.mg <sup>-1</sup>
B <sub>T</sub>	Constante de Temkin	mg.g <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	Concentration initiale de l'adsorbat	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>a</sub>	Concentration de l'adsorbat dans l'alimentation	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>B</sub>	Concentration du colorant dans la boucle de filtration	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>e</sub>	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>p</sub>	Concentration de l'adsorbat dans le perméat	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>t</sub>	Concentration au temps t de l'adsorbat [mg/L],	mg.L <sup>-1</sup>
CEC	Capacité d'échange cationique	mol.kg <sup>-1</sup>
Da	Dalton	g.mol <sup>-1</sup>
e	Epaisseur de la membrane	m
F	Perméabilité	m <sup>2</sup>
F2	Phage	/
g	Accélération de la pesanteur	m.s <sup>-2</sup>
I	Largeur de la cellule	cm
J	Densité de flux volumique	m.s <sup>-1</sup>
k <sub>1</sub>	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre	min <sup>-1</sup>
k <sub>2</sub>	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre	g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich	mg.g <sup>-1</sup>
K <sub>int</sub>	Constante de la diffusion intra particule de Weber en	mg.g <sup>-1</sup> min <sup>0.5</sup>
K <sub>T</sub>	Constante de Temkin	L.mg <sup>-1</sup>
m	Masse d'adsorbant utilisée	g
MF	Microfiltration	/
n	Facteur de l'intensité d'adsorption, facteur d'hétérogénéité	/
NF	Nanofiltration	/
NTU	Nephelometric Turbidity Unit	/
PAN	Polyacrylonitrile	/
OI	Osмосe inverse	/
P <sub>a</sub>	Pression d'alimentation	bar
P <sub>c</sub>	Pression de retentât	bar



*Liste des abréviations*

$P_p$	Pression de perméat	bar
PTM	Pression transmembranaire	bar
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	/
$Q_a$	Débit d'alimentation	$L.h^{-1}$
$Q_e$	Capacité d'adsorption à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
$Q_m$	Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
$Q_p$	Débit de perméat	$L.h^{-1}$
$Q(t)$	Masse (mg) d'adsorbat fixé par masse d'adsorbant (g)	$mg.g^{-1}$
$Q_v$	Débit volumique	$L.h^{-1}$
R	Taux de rétention	/
$R^2$	Coefficients de corrélation	/
R	Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation	/
$R_{rp}$	Rapport de concentrations massiques	/
SC	Seuil de coupure ou Molecular Weight Cut-Off (MWCO).	%
$S_{sp}$	Surface spécifique de la couche poreuse	$m^2.kg^{-1}$
t	Temps	min
T	Température absolue	K
$T_p$	Taux de passage	/
UF	Ultrafiltration	/
V	Volume de la solution	L
$X_i$	Epaisseur de la couche limite	$mg.g^{-1}$
Y	Taux de conversion	%
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles	
EATIT	Entreprise algérienne des textiles industriels et techniques	
ETL	Rouge Bemacid	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique	

**Lettres grecques**

<b>Symboles</b>	<b>Désignations</b>	<b>Unité</b>
$\Delta G^\circ$	Variation d'enthalpie libre standard	Joule.mole <sup>-1</sup>
$\Delta H^\circ$	Variation d'enthalpie standard	Joule.mole <sup>-1</sup>
$\Delta P$	Différence de pression entre les deux faces de la membrane	Pa
$\Delta Q$	Variation d'énergie d'adsorption	J.mole <sup>-1</sup>
$\Delta S$	Variation d'entropie standard	Joule.mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\varepsilon$	Porosité de la couche filtrante	/
$\varepsilon'$	Coefficient d'extinction	L.cm <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup>
$\zeta$	Potentiel zêta	mV
$\eta$	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
$\pi_a$	Pression osmotique d'alimentation	bar
$\pi_c$	Pression osmotique de retentât (concentrat)	bar
$\pi_p$	Pression osmotique de perméat	bar
$\rho_D$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_L$	Masse volumique du liquide	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_S$	Masse volumique du solide	kg.m <sup>-3</sup>



## *Sommaire*

# Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<b>Introduction générale</b> .....	27
<b>Chapitre I : L'adsorption</b>	
Introduction	31
I.1. Phénomène d'adsorption.....	31
I.1.1. Définition de l'adsorption.....	31
I.1.2. Nature de l'adsorption.....	32
I.1.3. Processus d'adsorption.....	33
I.1.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	34
I.1.5. Les isothermes d'adsorption.....	35
I.1.5.1. La capacité d'adsorption.....	35
I.1.5.2. Isotherme de Langmuir.....	35
I.1.5.3. Isotherme de Freundlich.....	37
I.1.5.4. Isotherme de Temkin.....	37
I.1.6. Cinétique d'adsorption.....	38
I.1.6.1. Cinétique du pseudo premier ordre.....	38
I.1.6.2. Cinétique du pseudo deuxième-ordre.....	38
I.1.6.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	38
I.1.7. Etude thermodynamique.....	39
I.2. Les adsorbants.....	40
I.2.1. Critères du choix d'un adsorbant.....	40
I.2.2. Les argiles.....	40
I.2.2.1. Définition.....	40
I.2.2.2. Propriétés des argiles .....	41
I.2.2.3. Structure cristalline des argiles.....	41

I.2.2.4. Classification des minéraux argileux lamellaires.....	42
I.2.2.5. Caractéristiques principales des minéraux argileux lamellaires....	43
I.2.3. Les bentonites.....	44
I.2.4. Les marnes.....	45
I.3. Les adsorbats de type colorants organiques.....	46
I.3.1. Définition d'un colorant.....	46
I.3.2. Classification des colorants organiques.....	46
I.3.2.1. Classification chimique.....	47
I.3.2.1.1. Colorants azoïques.....	47
I.3.2.1.2. Colorants anthraquinoniques.....	47
I.3.2.1.3. Colorants indigoïdes.....	47
I.3.2.1.4. Colorant phtalocyanines.....	47
I.3.2.2. Classification tinctoriale. ....	48
I.3.2.2.1. Colorants à mordant.....	48
I.3.2.2.2. Colorants acides ou anioniques.....	48
I.3.2.2.3. Colorants basiques ou cationiques.....	48
I.3.2.2.4. Colorants réactifs.....	48
I.3.2.2.5. Colorants de cuve.....	49
I.3.2.2.6. Colorants directs.....	49
I.3.2.2.7. Colorants développés ou azoïques insolubles.....	49
I.3.3. Mise en œuvre des colorants organiques.....	49
I.3.3.1. Toxicité et écotoxicité des colorants organiques textiles.....	49
I.3.3.2. Procédés de traitement des effluents textiles.....	50
I.3.3.3. Traitement des effluents textiles par adsorption sur des phases solides, en particulier des argiles.....	51

## **Chapitre II : Procédés membranaires et procédés couplés**

Introduction.....	55
II.1. Les procédés baromembranaires.....	55
II.1.1. Principes généraux de la filtration membranaire.....	55
II.1.2. Définition d'une membrane.....	56
II.1.3. Classification des procédés baromembranaires.....	56
II.1.3.1. La microfiltration.....	57
II.1.3.2. L'ultrafiltration.....	57

II.1.3.3. La nanofiltration.....	58
II.1.3.4. L'osmose inverse.....	58
II.2. Classification des membranes.....	59
II.2.1. Classification selon la composition chimique.....	59
II.2.1.1. Les membranes minérales.....	59
II.2.1.2. Les membranes organiques.....	59
II.2.1.3. Les membranes composites.....	59
II.2.2. Classification suivant la structure.....	60
II.2.2.1. Les membranes symétriques.....	60
II.2.2.2. Les membranes asymétriques.....	60
II.3. Les paramètres déterminant les performances d'un procédé membranaire.....	61
II.3.1. Notions de base.....	61
II.3.2. Seuil de coupure (SC) .....	62
II.3.3. Sélectivité.....	63
II.3.4. Perméabilité d'une membrane.....	64
II.4. Mise en œuvre des membranes.....	65
II.4.1. Écoulement frontal.....	65
II.4.2. Écoulement tangentiel.....	65
II.5. Les modules.....	66
II.5.1. Modules plans.....	66
II.5.2. Modules spiralés.....	67
II.5.3. Modules tubulaires.....	67
II.5.4. Modules à fibres creuses.....	68
II.6. Limitations des procédés membranaires.....	68
II.6.1. Polarisation de concentration.....	68
II.6.2. Le colmatage.....	69
II.6.3. Le nettoyage des membranes.....	70
II.7. Couplage des procédés.....	71
II.7.1. Procédés hybrides couplant adsorption et séparation membranaire.....	72
II.7.1.1. Couplage membrane céramique-charbon actif granulaire.....	72
II.7.1.2. Couplage adsorption-membrane.....	72
II.7.1.3. Couplage de l'adsorption sur des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> et de la séparation membranaire.....	73
II.7.1.4. Réacteur d'adsorption à agitation continue coupler à la microfiltration.....	74

## Chapitre III : Matériaux et méthodes

Introduction.....	77
III.1. Les adsorbants.....	77
III.1.1. Caractérisation physicochimique des argiles utilisées.....	78
III.1.1.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	78
III.1.1.2. Analyses chimiques élémentaires par différentes techniques (dont l'EDX) .....	78
III.1.1.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	78
III.1.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	79
III.1.1.5. Analyses thermiques par ATG et DSC.....	79
III.1.1.6. Mesures de la surface spécifique et la porosité par adsorption d'azote.....	79
III.1.2. Caractérisation du comportement en suspension aqueuse en fonction du pH.....	79
III.1.2.1. Mesures de temps de sédimentation.....	79
III.1.2.2. Mesures du point de charge nulle.....	80
III.2. Les adsorbats.....	81
III.2.1. Préparation et dosage des solutions aqueuses de métaux lourds.....	81
III.2.1.1. Préparation des solutions mères.....	81
III.2.1.2. Méthode de dosage.....	81
III.2.2. Préparation et dosage des solutions aqueuses de rouge Bemacid (ETL). .....	82
III.2.2.1. Préparation de la solution mère.....	82
III.2.2.2. Méthode de dosage.....	82
III.3. Conditions d'étude de l'adsorption en mode batch.....	83
III.3.1. Conditions générales.....	84
III.3.2. Conditions d'étude des différents paramètres.....	84
III.3.2.1. Effet du temps de contact.....	84
III.3.2.2. Effet de pH.....	85
III.3.2.3. Effet de la température.....	85
III.3.2.4. Effet de la dose d'adsorbant.....	85
III.3.2.5. Effet de la concentration.....	85
III.4. Mise en œuvre du procédé hybride couplant adsorption et séparation membranaire.....	86

III.4.1. Description du pilote.....	86
III.4.2. Descriptions des différentes configurations du pilote hybride et conditions d'utilisation testées.....	88
III.4.2.1. Descriptif du dispositif développé.....	88
III.4.2.2. Essais de filtration d'une suspension d'adsorbant sans présence de colorant.....	89
III.4.2.3. Essais de filtration d'une solution de colorant sans adsorbant...	90
III.4.2.4. Essais couplant adsorption et microfiltration.....	90
<b>Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et comportement en suspension des argiles utilisées</b>	
Introduction.....	93
IV.1. Caractérisation physicochimique des adsorbants solides utilisés.....	93
IV.1.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	93
IV.1.2. Analyses chimiques élémentaires.....	95
IV.1.3. Analyses structurales par diffraction des rayons X (DRX).....	100
IV.1.4. Analyse la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)....	101
IV.1.5. Analyses du comportement thermique par ATG et DSC.....	102
IV.1.6. Mesures de la surface spécifique et la porosité par adsorption désorption d'azote	104
IV.2. Caractérisation du comportement en suspension aqueuse en fonction du pH.....	106
IV.2.1. Mesures de temps de sédimentation.....	106
IV.2.2. Mesures du point de charge nulle.....	106
IV.3. Bilan sur la caractérisation physico-chimique des trois adsorbants sélectionnés.....	108
<b>Chapitre V : Adsorption</b>	
Introduction.....	111
V.1. Etude de l'adsorption de cations de métaux lourds – cas de Cd(II).....	111
V.1.1. Calcul du diagramme de spéciation et de la courbe de solubilité conditionnelle .....	111
V.1.2. Effet des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du cadmium.....	113
V.1.2.1. Effet du temps de contact.....	114
V.1.2.2. Effet de la dose d'adsorbant.....	115
V.2. Effet des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du colorant ETL.....	117



V.2.1. Effet du temps de contact.....	117
V.2.2. Effet de pH.....	118
V.2.3. Effet de la température.....	120
V.2.4. Effet de la dose d'adsorbant.....	121
V.2.5. Effet de concentration initiale d'adsorbat.....	124
V.3. Cinétiques d'adsorption.....	126
V.3.1. Cinétique du pseudo premier ordre.....	126
V.3.2. La cinétique du pseudo deuxième ordre .....	128
V.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	129
V.4. Les isothermes d'adsorption.....	131
V.4.1. Isotherme de Langmuir.....	131
V.4.2. Isotherme de Freundlich.....	132
V.4.3. Isotherme de Temkin.....	134
V.5. Etude thermodynamique.....	136
V.6. Bilan sur l'étude de l'adsorption, sur les trois adsorbants sélectionnés.....	137

## **Chapitre VI : Couplage adsorption et séparation membranaire**

Introduction.....	141
VI.1. Filtration d'une suspension d'adsorbant en absence de colorant.....	141
VI.2. Filtration du colorant en absence de marne.....	143
VI.3. Couplage adsorption-séparation membranaire.....	144
VI.4. Bilan des essais réalisés sur le pilote hybride.....	146
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>149</b>

## **Références bibliographiques**

### **Annexe A1**

### **Annexe A2**

***Introduction  
générale***

## **Introduction générale**

L'eau douce est une richesse inestimable, précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion intégrée et rationnelle. Elle est indispensable à la vie et à toute activité socio-économique, quel que soit son degré de développement. La qualité de l'eau, quelle que soit son utilisation, la consommation humaine, l'irrigation ou tout simplement le déversement dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les autorités publiques. La consommation d'eau et de produits chimiques dans la fabrication et le traitement des produits finis, est très élevée pour de nombreuses industries (textile, papier, chimique, plastique, agroalimentaire, automobile etc.). Le rejet de quantités importantes d'effluents aqueux contenant des mélanges complexes et variables de composés toxiques pour l'homme et son environnement, est encore trop souvent réalisé directement dans le milieu naturel sans aucun traitement préalable. La production mondiale globale des eaux usées était estimée à 450 milliards de m<sup>3</sup> par an en 2010 dont 30% environ étaient imputables au secteur industriel [1]. Selon le ministère de l'environnement algérien, plus de 100 millions de m<sup>3</sup> d'eau contenant des colorants et/ou des métaux lourds sont rejetés chaque année dans l'environnement en Algérie [2].

La présence des colorants dans les effluents des industries textiles représente un véritable danger pour la santé humaine et pour l'environnement à cause de leur stabilité ainsi que de leur pouvoir récalcitrant, qui les rend toxiques et cancérigènes [3, 4].

Ceci a donc encouragé la mise en place et l'amélioration de différents procédés de dépollution existants et aussi le développement de nouveaux procédés utilisant et valorisant de ressources naturelles locales.

L'élimination de ces colorants à partir des effluents industriels fait appel à des techniques physiques, chimiques et biologiques de traitement telles que, l'électrolyse, la filtration membranaire, l'osmose inverse, la précipitation chimique, l'échange d'ions, les boues activées, la coagulation-floculation ou l'adsorption sur charbon actif [5-7]. Ces méthodes se sont révélées efficaces, mais dans la plupart des cas onéreuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées dans le traitement des effluents dont la concentration en pollution est inférieure à 100 mg.L<sup>-1</sup>[8].

Les travaux de recherches les plus récents sont ainsi orientées vers des procédés de traitement à faible coût utilisant de nouveaux matériaux d'origine naturelle, biologique ou minérale comme les algues, les déchets de la laine, les déchets agricoles (par exemple, les épis de maïs, les coques de noisettes, les gousses de riz, les grains de café, les cerises noires...), la sciure de bois, la chitine, le chitosane ou les gels de silice, les zéolithes, les matériaux argileux (bentonite, kaolinite, diatomite ...). Ces adsorbants naturels, comparés aux charbons actifs, ont montré une grande efficacité pour l'élimination des polluants des effluents industriels, spécialement pour les métaux lourds et les colorants [9-20].

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'un accord-cadre de coopération interuniversitaire entre l'Université Hassiba Benbouali de Chlef et l'Institut Européen des Membranes, à l'Université de Montpellier, France. L'objectif de cette étude consiste en la conception d'un procédé hybride couplant deux opérations unitaires, l'adsorption et la séparation membranaire. Il s'agit de faciliter la mise en œuvre du procédé d'adsorption, l'un des plus couramment utilisés pour la dépollution des eaux contaminées. L'adsorption est fiable techniquement et rentable économiquement. Elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants tels que les colorants et les métaux lourds [21, 22]. La séparation membranaire, et plus spécifiquement la microfiltration facilite la séparation des adsorbants chargés des polluants de l'eau traitée, avec des avantages en termes de qualité, de fiabilité et de compacité. Chaque étape du procédé hybride sera d'abord considérée séparément puis le couplage sera évalué.

Le manuscrit présentant ce travail s'organise en deux parties principales. La première partie concerne l'étude bibliographique et contient deux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre décrit et définit les notions de base sur le phénomène d'adsorption avec les différentes isothermes et cinétiques. Y sont également présentés le colorant textile industriel choisi comme polluant modèle, le rouge Bemacid ETL, et les différents adsorbants utilisés qui sont des ressources argileuses locales, à savoir la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia.
- ❖ Le deuxième chapitre rappelle les différentes données sur les membranes et les procédés membranaires, à savoir la classification des membranes, les principes de leur mise en oeuvre, les différentes configurations de modules membranaires et les

procédés membranaires, en particulier la microfiltration qui est la technique utilisée dans ce travail.

La deuxième partie porte sur l'étude expérimentale. Elle est divisée en quatre chapitres :

- ❖ Le troisième chapitre décrit la préparation des adsorbants à partir des matériaux bruts ainsi que les dispositifs expérimentaux et les méthodes mises en oeuvre dans le cadre des travaux expérimentaux menés au laboratoire.
- ❖ Le quatrième chapitre traite de la caractérisation physico-chimique sur les adsorbants utilisés afin d'identifier la nature chimique, la structure cristalline, la microstructure et la texture poreuse des adsorbants ainsi que leur comportement en suspension.
- ❖ Le cinquième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus pour la partie adsorption. L'effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption est analysé. Les aspects cinétiques (comparaison avec les principaux modèles) et thermodynamiques (isothermes, grandeurs thermodynamiques) sont notamment abordés.
- ❖ Le sixième chapitre porte sur le couplage des deux procédés (adsorption et microfiltration).

La conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail. Des perspectives sont enfin exposées, avec quelques recommandations pour une amélioration des matériaux et du procédé hybride préalablement à leur application technologique.

***Chapitre I :***  
***L'adsorption***

## **Introduction**

La nature et la concentration des polluants dans les eaux résiduaires industrielles dépendent non seulement du type d'industrie mais également des conditions spécifiques d'exploitation et de recyclage des eaux. Lors du traitement, les paramètres de qualité de l'eau importants à maîtriser sont les matières organiques, les matières toxiques, la couleur, la turbidité, les matières en suspension...

Généralement, les procédés de traitement des eaux résiduelles industrielles utilisent les méthodes physiques, chimiques ou biologiques suivantes : décantation, coagulation, précipitation, séparation membranaire, adsorption ou des procédés hybrides, le procédé utilisé dépend essentiellement de la nature et de la composition de l'effluent à traiter [23].

Malgré les récents développements dans le domaine de traitement des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore un procédé fiable pour l'enlèvement des substances toxiques dissoutes comme les colorants et métaux lourds des eaux usées [24]. Elle occupe une place importante parmi les procédés de séparation. Il est donc important de bien connaître les mécanismes mis en jeu et les paramètres-clefs pour pouvoir l'utiliser et la développer.

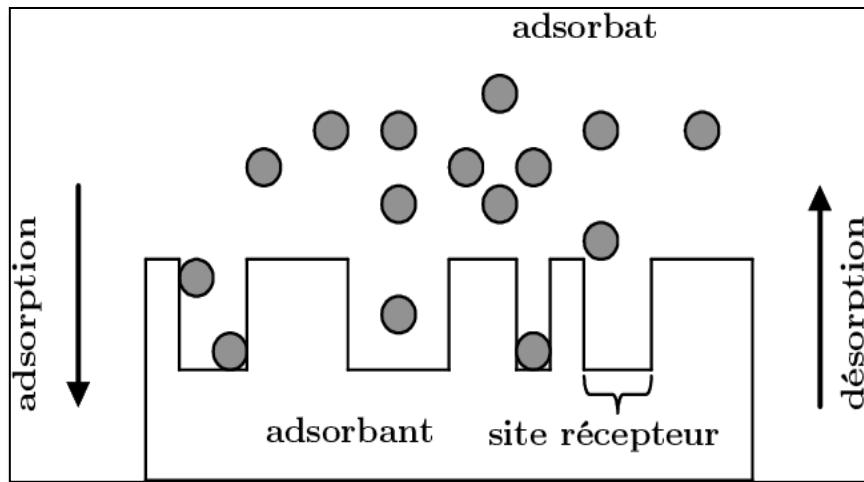
Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter des généralités sur l'adsorption. Seront ensuite exposées des informations sur la cinétique d'adsorption et les modèles d'isothermes d'adsorption. Les adsorbants naturels à base d'argiles locales seront également abordés. La dernière partie du chapitre traitera des adsorbats de type colorants textiles.

### **I.1. Phénomène d'adsorption**

#### **I.1.1. Définition de l'adsorption**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser, pour différencier la condensation de gaz sur une surface et l'adsorption de gaz. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [25].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial utilisé pour désigner l'accumulation et la fixation d'une espèce chimique appelée adsorbat, à l'interface entre une phase liquide ou gazeuse et une surface solide, appelée adsorbant [26-29] (figure I.1). La fixation de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant s'accompagne d'un échange de chaleur appelé, chaleur d'adsorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption.



**Figure I.1** : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [30].

Les molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant (solide) se présentent généralement, soit sous la forme d'une seule couche (monocouche) en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (multicouches). Dans le premier cas, les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du solide. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [31].

### I.1.2. Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique, dite physisorption : c'est un phénomène réversible et rapide dû à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée, de type "van der Waals". Elle est peu spécifique. L'adsorption physique est généralement limitée par les phénomènes de diffusion [32]. Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de quelques kJ/mol [33].

- L'adsorption chimique, dite chimisorption : c'est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte, de type covalente ou ionique, entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent les énergies des liaisons chimiques fortes, de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol [34].



Le tableau I.1 liste les caractéristiques des deux types d'adsorption.

**Tableau I.1** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [35].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1-3 kJ/mol	5-25 kJ/mol
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

### I.1.3. Processus d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau solide (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver l'adsorbat correspondant à une molécule organique ou un ion inorganique en solution dans l'eau, susceptible d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, l'adsorbat va passer par plusieurs étapes :

- **Etape 1** (très rapide) : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant (eau libre).
- **Etape 2** (rapide) : Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide (eau liée) vers la surface des grains).
- **Etape 3** (lente) : Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- **Etape 4** (très rapide) : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

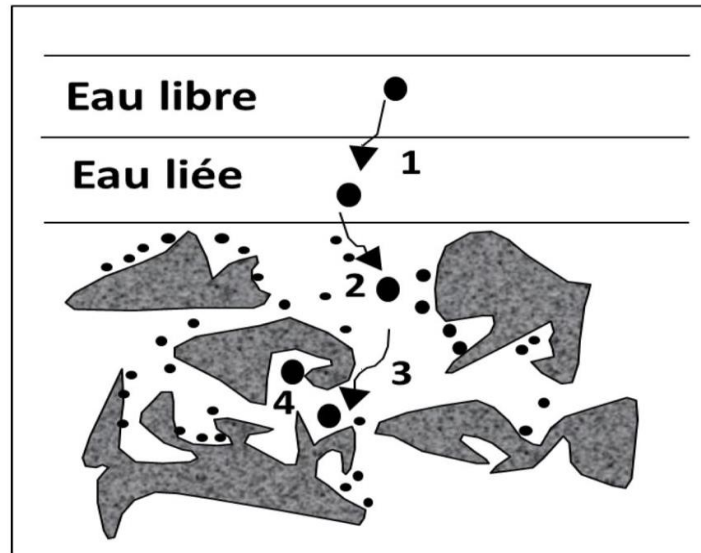


Figure I.2 : Les étapes du mécanisme d'adsorption [36].

#### I.1.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est influencé par de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [37-42] :

##### a) Selon la nature de l'adsorbant

- La surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- La distribution et la taille des pores.

##### b) Selon la nature de l'adsorbat

- La masse moléculaire ;
- La polarité ;
- La solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

##### c) Selon les conditions opératoires

- Les concentrations en adsorbant et en adsorbat ;
- La température ;
- La force ionique et le pH (dans la cas d'un milieu liquide aqueux) ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation.

### I.1.5. Les isothermes d'adsorption

#### I.1.5.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption instantanée,  $Q(t)$ , correspond à la masse d'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre. Elle est généralement calculée à partir de la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration instantanée du soluté  $C_t$  [43] :

$$Q(t) = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{I. 1})$$

Avec :

- $Q(t)$  : la masse (mg) d'adsorbat fixé par masse d'adsorbant (g), [mg/g],
- $C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat [mg/L],
- $C_t$  : la concentration au temps  $t$  de l'adsorbat [mg/L],
- $V$  : le volume de la solution [L],
- $m$  : la masse d'adsorbant utilisée [g].

Lorsque le système est à l'équilibre, la capacité d'adsorption est notée  $Q_e$ .

L'approche expérimentale la plus fréquemment employée consiste ainsi à mesurer le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante [39].

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, afin de rendre compte des processus impliqués et de décrire la relation entre la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration d'adsorbat en solution à laquelle elle est observée. Il s'agit de relations de type  $Q_e = f(C_e)$  que l'on nomme isothermes [44].

#### I.1.5.2. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous [45] :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant ;
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les espèces en solution ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents ;

La représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption, repose ainsi sur un certain nombre d'hypothèses :

- La surface du solide est uniforme ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide ;
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;

- Il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être données par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b C_e} \quad (I.2)$$

La forme linéaire de l'isotherme de l'équation de Langmuir est exprimée comme suit [46] :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left( \frac{1}{b \cdot Q_m} \right) + \frac{C_e}{Q_m} \quad (I.3)$$

Avec :

$Q_e$  : La quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

$C_e$  : La concentration massique de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

$Q_m$  : La capacité maximale d'adsorption pour une monocouche (mg/g),

$b$  : La constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).

La représentation graphique de la variation du rapport ( $C_e/Q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ) donne lieu à des droites, à partir desquelles les valeurs  $Q_m$  et  $b$  sont calculées à l'aide des pentes et des ordonnées à l'origine.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ), qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est « favorable » ou « défavorable » et qui est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (I.4)$$

Avec :

$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat en mg/L.

La valeur du facteur de séparation ( $R_L$ ) donne une indication sur le type d'adsorption comme suit [47] :

- $0 < R_L < 1$  : Favorable,
- $R_L > 1$  : Défavorable,
- $R_L = 1$  : Linéaire,
- $R_L = 0$  : Irréversible.

### I.1.5.3. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [48] :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.6)$$

$K_F$  est la constante de Freundlich et  $n$  est un facteur relatif à l'intensité d'adsorption, appelé aussi facteur d'hétérogénéité. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  permettent de déterminer  $K_f$  et  $n$  à partir des pentes et des ordonnées à l'origine.

### I.1.5.4. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire avec le degré de recouvrement et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison [49]. La forme linéaire de l'équation de Temkin est exprimée comme suit [50] :

$$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (I.7)$$

Avec :

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1},$$

T : Température absolue (K),

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),

$K_T$  : Constante de Temkin ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),

$Q_m$  : Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ),

$$B_T = \frac{Q_m R T}{\Delta Q}$$

Les constantes  $K_T$  et  $B_T$  de Temkin sont déterminées respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite.

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux est déterminé en se basant sur les valeurs relatives des coefficients de corrélation ( $R^2$ ).

### I.1.6. Cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont usuellement employés afin de déterminer les constantes des vitesses d'adsorption.

#### I.1.6.1. Cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est exprimé par la relation de Lagergren, basée sur la quantité adsorbée, et qui peut être exprimée par l'équation suivante [51] :

$$\log(Q_e - Q(t)) = \log Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (I. 8)$$

Avec :

$k_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre,

$Q(t)$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g),

$Q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Les valeurs de  $k_1$  et  $Q_e$  sont calculées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites.

#### I.1.6.2. Cinétique du pseudo deuxième-ordre

Le modèle linéaire de pseudo-second ordre peut être exprimé par la relation suivante [52] :

$$\frac{t}{Q(t)} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (I. 9)$$

En traçant  $t/Q(t) = f(t)$ , nous devons obtenir une droite de pente  $1/Q_e$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/(K_2 Q_e^2)$ .

#### I.1.6.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Afin de prédire l'étape limitante dans une opération de fixation de molécules d'un soluté sur un support solide, le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris (Equation I.10) est souvent appliqué. Le tracé de  $Q(t)$  en fonction de  $t^{1/2}$  permet d'évaluer la constante de diffusion intraparticulaire  $K_{int}$ .

$$Q(t) = K_{int}t^{0.5} + X_i \quad (I. 10)$$

Avec :

$K_{int}$  : Constante de la diffusion intraparticulaire de Weber en ( $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{0.5}$ ),  
 $Q(t)$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  
 $X_i$  : Epaisseur de la couche limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  
 $t$  : Temps (min).

### I.1.7. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour étudier le processus d'adsorption sont des changements d'enthalpie ( $\Delta H$ ), d'entropie ( $\Delta S$ ) et d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ).

La variation d'enthalpie libre, ou énergie libre de Gibbs, ( $\Delta G$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (I. 11)$$

Les variations d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) peuvent être obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine associées à l'équation de van't Hoff, exprimant  $\Delta G$  en fonction de  $T$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I. 12)$$

L'association des relations (11) et (12) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [53] :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{(RT)} \quad (I. 13)$$

Avec :

$K_c$  : Constante d'équilibre  $K_c = \frac{q_e}{c_e}$ ,  
 $\Delta G$  : Enthalpie libre (Joule/mole),  
 $\Delta H$  : Enthalpie (Joule/mole),  
 $\Delta S$  : Entropie (Joule/mole. K),  
 $T$  : Température absolue (K),  
 $C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat,  
 $C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat,  
 $R$  : Constante des gaz parfaits ( $8,314\text{Joule/mole. K}$ ).

Le tracé de  $\ln K_c = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pente de la droite) et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine).

## I.2. Les adsorbants

Les adsorbants sont des solides présentant autant que possible des surfaces spécifiques importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption.

### I.2.1. Critères du choix d'un adsorbant

Le choix des adsorbants se fait sur les critères suivants :

- une haute capacité d'adsorption,
- une sélectivité élevée (affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables),
- une régénérabilité importante (aptitude à être facilement régénéré et réutilisé),
- une cinétique rapide,
- des résistances mécanique, chimique et thermique adaptées aux conditions d'utilisation envisagées,
- un prix réduit.

Les adsorbants utilisés industriellement sont principalement des solides poreux inorganiques (charbons actifs, zéolithes et autres tamis moléculaires, alumines, silices, argiles ...).

### I.2.2. Les argiles

#### I.2.2.1. Définition

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. L'étymologie de mot « ARGILE » dérive, selon les Grecs du mot 'ARGOS' ou du Latin 'ARGILA', qui signifie matière blanche.

En termes minéralogiques, les argiles sont des mélanges de minéraux argileux et d'impuretés généralement cristallines sous forme de débris rocheux de composition très diverse.

Les minéraux argileux sont des silicates ou silicates d'aluminium généralement lamellaires et plus ou moins hydratés [54].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques dans les espaces interfoliaires favorisant des rétentions sélectives et l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de



l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [55-56].

L'argile brute la plus courante est constituée généralement d'un composant argileux de type montmorillonite et de certaines impuretés [57, 58] telles que des :

- oxydes et hydroxydes de silicium tels que le quartz et la cristobalite,
- minéraux ferri-fères : l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
- carbonates : la calcite  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,
- oxydes et hydroxydes d'aluminium tels que la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,
- matières organiques.

### **I.2.2.2. Propriétés des argiles**

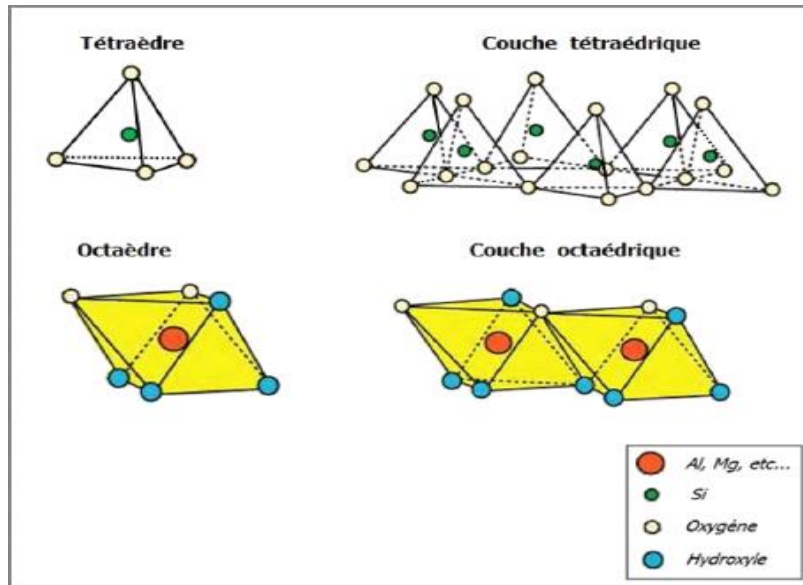
Les propriétés des argiles sont nombreuses [35, 56], on peut citer :

- Leur forte division et leur structure généralement lamellaire conférant une importante surface de contact ;
- La présence d'espaces interfoliaires hydrophiles et contenant des ions compensateurs. Ceci se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques ;
- Leur fragilité ;
- Leur coloration variant selon les cations métalliques qu'elles contiennent ;
- Leur transformabilité par cuisson (deshydratation, deshydroxylation, conversions chimiques et frittage) pour obtenir des céramiques ;
- Leurs propriétés absorbantes et adsorbantes, tant pour les argiles à structure lamellaire que pour les argiles à structure fibreuse ;
- Leur dispersibilité dans l'eau. Elles forment avec l'eau des suspensions colloïdales stables mais que l'on peut faire flocculer par ajout d'électrolytes. Ce phénomène est réversible : les particules d'argile retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage.

### **I.2.2.3. Structure cristalline des argiles**

Les argiles sont principalement des phyllosilicates, composés lamellaires dont l'élément de base est le feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes (figure I.3) [59]. L'accolement de plusieurs tétraèdres siliceux  $\text{SiO}_4$  ou de plusieurs octaèdres alumineux, ferri-fères ou magnésiens constitue des couches élémentaires au sein d'un même feuillet.

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques produit des feuillets séparés par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide ou renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux nécessaires à la compensation de charges négatives excédentaires dans les feuillets [60], et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire en étant remplacés par d'autres cations [34], c'est un phénomène d'échange d'ions.



**Figure I.3** : Structures octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles [61].

#### I.2.2.4. Classification des minéraux argileux lamellaires

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) [61] et plus tard, ceux de Pédro [62], ont permis d'aboutir à une classification des argiles lamellaires qui repose sur l'utilisation des critères suivants : la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- Les minéraux de **type 1.1** (feuillet à deux couches ou série T.O) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- Les minéraux de **type 2.1** (feuillet à trois couches ou série T.O.T) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9,3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes:

a) Groupe avec un espace interfoliaire constant, c'est le cas des micas  $d = 10 \text{ \AA}$  avec des cations  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.

b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, c'est le cas des smectites et des vermiculites, avec  $d = 15 \text{ \AA}$ .

- Les minéraux de **type 2.1.1** (feuillelet à quatre couches ou série T.O.T.O) : appelés aussi série à  $14 \text{ \AA}$  ; ce type comprend une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire occupé par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite  $d = 14 \text{ \AA}$ .
- **Minéraux interstratifiés** : un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillelets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillelets est aléatoire.

#### I.2.2.5. Caractéristiques principales des minéraux argileux lamellaires

Les propriétés particulières des minéraux argileux lamellaires sont dues à leur grande division (taille micronique des particules d'argile) et à leur structure en feuillelet et à la densité de charge électrique de surface dans l'espace interfoliaire permettant l'intercalation.

▪ **Degré d'hydratation** : Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes et constituent ainsi une réserve d'eau facilement relargable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

▪ **Capacité d'échange cationique** : La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeables monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) à  $\text{pH} = 7$ , afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [63].

▪ **Charge des surfaces argileuses** : La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérisent principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes. Deux types de charge existent dans les milieux argileux [64, 65] :

- **Une charge permanente** ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans la couche tétraédrique ;  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaédrique),

- **Une charge de surface variable** selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions et provoque ainsi une diminution d'épaisseur de l'espace interfoliaire.

▪ **Surface spécifique des argiles** : C'est l'aire développée par la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en  $m^2$  ou  $cm^2$  par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité lors d'expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux. On mesure une surface spécifique apparente, inférieure à la surface spécifique réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile [66].

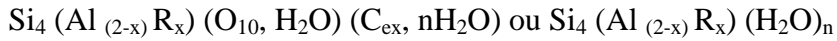
Rappelons tout d'abord que les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants les charbons actifs, les gels d'oxydes (silices et alumines), les zéolithes et les argiles. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux minéraux naturels argileux disponibles localement, en particulier, l'argile de Bouzghaia, la bentonite de Maghnia et la marne de Hranfa. Nous allons maintenant rappeler les spécificités propres aux bentonites et aux marnes.

### **I.2.3. Les bentonites**

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, États Unis d'Amérique. La bentonite est aussi appelée montmorillonite dont le nom dérive de la localité de Montmorillon, en France [67]. Elle a été formée à partir de cendres, de tufs ou de verres volcaniques, ou bien de roches sédimentaires [68].

Les bentonites contiennent au moins 75%, en masse, de la montmorillonite. Les minéraux complémentaires peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse. La présence de ces minéraux peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application.

Les bentonites sont donc principalement constituées de silicates d'aluminium hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites, de formule brute :



Avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni...
- C<sub>e</sub> (Cations échangeables) = Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ...

La couleur des bentonites s'étend, selon leur composition, du blanc au vert olive léger, à la couleur crème, au jaune, au rouge terreux ou encore au brun.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celles de Mostaganem (M'zila) estimées à deux millions de tonnes [69].

Par leur structure, les bentonites sont des argiles hydrophiles douées de propriétés de surface permettant l'adsorption de nombreux composés organiques ou minéraux. Les propriétés clarifiantes de bentonites ont déjà fait l'objet de nombreuses études.

#### **I.2.4. Les marnes**

Les marnes sont des roches sédimentaires contenant du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> (composant principal du calcaire) et de l'argile, à peu près en masse équivalentes (35% à 65%). Les marnes sont donc des minéraux naturels intermédiaires entre les calcaires et les argiles. Les calcaires marneux ne contiennent que 5% à 35% d'argiles et les marnes argileuses de 65% à 95% en masse d'argiles [70].

Les argiles présentes dans les marnes, ont généralement une structure en feuillets (phyllosilicates) ce qui explique la plasticité des marnes. Si le minéral argileux fait effervescence à froid à l'acide, il contient du calcaire et correspond à une marne [71]. La diatomite marneuse est une marne contenant dans sa composition des diatomites. Les diatomites sont des roches formées essentiellement par l'accumulation en couches épaisses d'algues microscopiques à squelette siliceux (les diatomées). Les diatomées existent depuis le Jurassique. De cette période au tertiaire, suite à des bouleversements géologiques, elles se sont déposées formant ainsi des couches conséquentes qui sont exploitées de nos jours [72].

Généralement, les marnes sont des roches litées (stratifiées), tendres, friables, le plus souvent douces au toucher et traçantes comme la craie. Elles se réduisent aisément en poudre fine. Leur couleur est généralement claire (blanche ou grise).

### I.3. Les adsorbats de type colorants organiques

#### I.3.1. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support (adsorbant). La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps capable d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires. Pour les colorants organiques, cette propriété résulte de l'introduction, dans les molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « chromophores » et tels que les groupements nitro ( $-\text{NO}_2$ ), diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), thiocarbonyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), carbonyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés « auxochromes ».

Les auxochromes permettent la fixation des colorants sur les supports textiles et peuvent modifier la couleur. Ils peuvent être acides ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3$ ,  $-\text{OH}$ ) ou basiques ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ).

Un colorant organique est généralement un assemblage des divers groupes chromophores et auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

La multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de ces différents groupes, ainsi que de leurs associations selon la nature des fibres à teindre [73]. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

#### I.3.2. Classification des colorants organiques

Les colorants organiques peuvent être classés selon deux modes [74] :

- La classification chimique est liée à la structure chimique du colorant, plus précisément à la nature de ses groupes chromophores lui conférant sa couleur.
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome qui permet sa fixation [75].

Le tableau I.2 présente les principaux groupements chromophores et auxochromes.

**Tableau I.2 :** Principaux chromophores et auxochromes [37].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Hydroxyl (-OH)
Vinyle (-C=C-)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.3.2.1. Classification chimique

#### I.3.2.1.1. Colorants azoïques

Ces colorants ont pour chromophore le groupe (-N=N-). Suivant le nombre de groupes azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation azoïque avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules. Cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants [76].

#### I.3.2.1.2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique qui est le chromogène. Peuvent s'y attacher des groupes hydroxyles ou amines.

#### I.3.2.1.3. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [77].

#### I.3.2.1.4. Colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur un atome central métallique, généralement de cuivre. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre.

### **I.3.2.2. Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes.

#### **I.3.2.2.1. Colorants à mordant**

Un grand nombre de colorants naturels ne peuvent se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consiste à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants peuvent ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques [78].

#### **I.3.2.2.2. Colorants acides ou anioniques**

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres en bain acide (fibres animales protéiniques, polyamide). Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonate  $\text{NaSO}_3^-$  ou carboxylate  $\text{NaCOO}^-$ .

#### **I.3.2.2.3. Colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des cations colorés. Ils présentent des groupes amino libres ou substitués. Les chlorhydrates sont solubles dans l'eau.

#### **I.3.2.2.4. Colorants réactifs**

Solubles dans l'eau, ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine, Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.



#### **I.3.2.2.5. Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline (dithionite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) incolores ou blanc et solubles dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

#### **I.3.2.2.6. Colorants directs**

Appelés substantifs, ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, ils sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonate). Capables de former des charges positives ou négatives, électrostatiquement attirés par les charges des fibres.

#### **I.3.2.2.7. Colorants développés ou azoïques insolubles**

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation.

### **I.3.3. Mise en œuvre des colorants organiques**

Les colorants organiques sont utilisés dans plusieurs domaines, l'industrie textile, la fourrure, le cuir (matériaux à usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile à usage médical ...), les matières plastiques (pigments), les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, l'agroalimentaire (colorants alimentaires) et aussi dans divers autres secteurs comme les carburants et les huiles et l'imprimerie (encres, papiers).

#### **I.3.3.1. Toxicité et écotoxicité des colorants organiques textiles**

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et présentent ainsi un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [79]. Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières et les milieux récepteurs causent ainsi un sérieux problème pour l'être humain et aux espèces animales et végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette nuisance est

notamment liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant des perturbations importantes des différents mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction de catégories de poissons, de micro-organismes, etc.) [80].

Il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent par exemple causer des réactions allergiques, dermatologiques. La toxicité des colorants est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, les sels de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes attaquent, par voie électrophile ou radicalaire, les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et provoquent ainsi des altérations du code génétique, conduisant à des mutations et à des risques de cancer.

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale avant d'être rejetées en milieu naturel.

### **I.3.3.2. Procédés de traitement des effluents textiles**

Le traitement des rejets textiles, compte-tenu de leur hétérogénéité de composition, conduit toujours à la conception d'une chaîne de traitements assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide.

Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après se divisent en trois types [81, 82].

#### **a) Procédés physiques**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption sur les phases solides ;
- Incinération ;
- Les techniques membranaires.

**b) Procédés chimiques**

- Oxydation (oxygène, ozone,  $H_2O_2$ , .....);
- Réduction ( $Na_2SO_4$ );
- Methodes compleximétriques;
- Résines échangeuses d'ions.

**c) Procédés biologiques**

- Traitement aérobie;
- Traitement anaérobie.

**I.3.3.3. Traitement des effluents textiles par adsorption sur des phases solides, en particulier des argiles**

Le tableau I.3 présente des résultats de la littérature, concernant l'adsorption par différents matériaux naturels, de différents colorants organiques.

**Tableau I.3 :** Travaux publiés sur l'adsorption des colorants organiques par différents matériaux naturels.

Adsorbant	Colorant organique	Surface spécifique ( $m^2/g$ )	Quantité adsorbée $Q_e(mg.g^{-1})$	Auteurs	Réf.
Argile brute marocaine d'Alhoceima	Bleu de méthylène (BM)	/	19	Sadki et al. 2014	[83]
Noyaux de dattes et palmiers	Bleu de méthylène (BM)	/	9	Belala et al.2008	[84]
Bentonite de Mostaganem	Jaune bemacid (E-4G)	110	12	Zahaf et al.2015	[85]
Bentonite de Mostaganem	Rouge bemacid (E5R)	40	30	Djafer et al.2014	[86]
Boue activée non traitée	Rouge bemacid (E5R)	4	38	Djafer et al.2016	[3]
Diatomite de Sig	Orange bezaktiv (SRL-150)	16	18	Aguedal et al.2018	[87]
Diatomite de Sig	Rouge bemacid (ETL)	21	14	Aguedal et al.2018	[88]

Pour notre l'étude, le choix pour le colorant organique persistant à utiliser comme colorant modèle s'est porté sur un colorant textile industriel largement utilisé en Algérie [89], le rouge Bemacid (ETL). C'est un colorant azoïque anionique soluble que nous décrirons plus précisément dans le chapitre III. Pour les adsorbants, nous avons sélectionné la marne de Hranfa et l'argile de Bouzghaia comme nouveaux adsorbants minéraux naturels à évaluer,

ainsi que la bentonite de Maghnia comme une argile de référence. A notre connaissance, la marne de Hranfa et l'argile de Bouzghaia n'avaient, en effet, encore jamais été utilisées comme adsorbants. Ce choix a aussi été guidé par des critères d'ordre économique et pratique, comme leur faible coût et la facilité de leur obtention, ouvrant ainsi la voie à de possibles applications technologiques.

*Chapitre II :*  
*Procédés Membranaires et*  
*Procédés Couplés*



## **Introduction**

Les procédés membranaires, industrialisés à partir des années soixante, se développent rapidement. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans de nombreux domaines notamment dans l'agroalimentaire et le cycle de l'eau (potabilisation de l'eau, traitement des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement...). Ces techniques dites de séparation par membranes constituent une révolution dans le domaine du traitement de l'eau. Leur principe consiste non plus à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement [90].

Les procédés de séparation membranaire doivent aujourd'hui être considérés comme des technologies performantes et peu consommatrices de produits chimiques et d'énergie. Néanmoins, leur installation et leur mise en œuvre nécessitent une attention et une expertise particulières afin d'obtenir des procédés industriels extrêmement performants, fiables et économiques [91].

Ce chapitre présente une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et les procédés baromembranaires d'une manière générale. La polarisation de concentration, le colmatage et le nettoyage des membranes sont les facteurs limitant de ces procédés qui seront discutés.

Nous considérerons ensuite les systèmes hybrides couplant deux opérations unitaires dont l'une est basée sur la séparation membranaire. Dans ce cadre, nous nous intéresserons plus particulièrement au couplage de la microfiltration et de l'adsorption, qui a fait l'objet d'une étude exploratoire dans le cadre de cette thèse.

### **II.1. Les procédés baromembranaires**

#### **II.1.1. Principes généraux de la filtration membranaire**

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz qui fait intervenir une membrane se présentant sous la forme d'un film semi-perméable, avec un transport sélectif au travers de la membrane sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être un gradient de pression (procédés baromembranaires, MF, NF, UF, OI), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse) entre les deux faces de la membrane.

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- Le rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- Le perméat qui contient les entités qui traversent la membrane.

### II.1.2. Définition d'une membrane

Une membrane est une couche mince semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière perméable séparant les substances dissoutes ou en suspension dans le fluide à traiter (alimentation), sous l'action d'une force motrice associée à une différence de potentiel entre ces deux faces (figure II.1). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues par la membrane (effet tamis). Cependant, lorsque la taille des pores devient nanométrique ou que la membrane est non poreuse, les interactions entre les espèces à séparer et la couche séparative deviennent prépondérantes et la sélectivité ne se limite pas au seul effet tamis. La charge électrique, la nature chimique, la forme des entités à séparer peuvent devenir des paramètres prépondérants pour fixer la sélectivité [92].

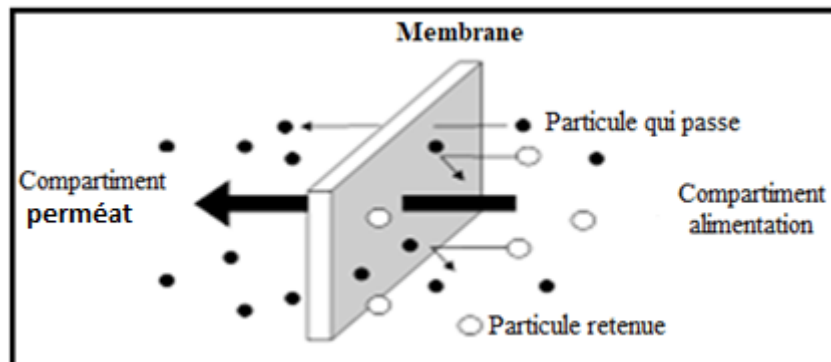


Figure II.1 : Schéma de principe de séparation par une membrane [93].

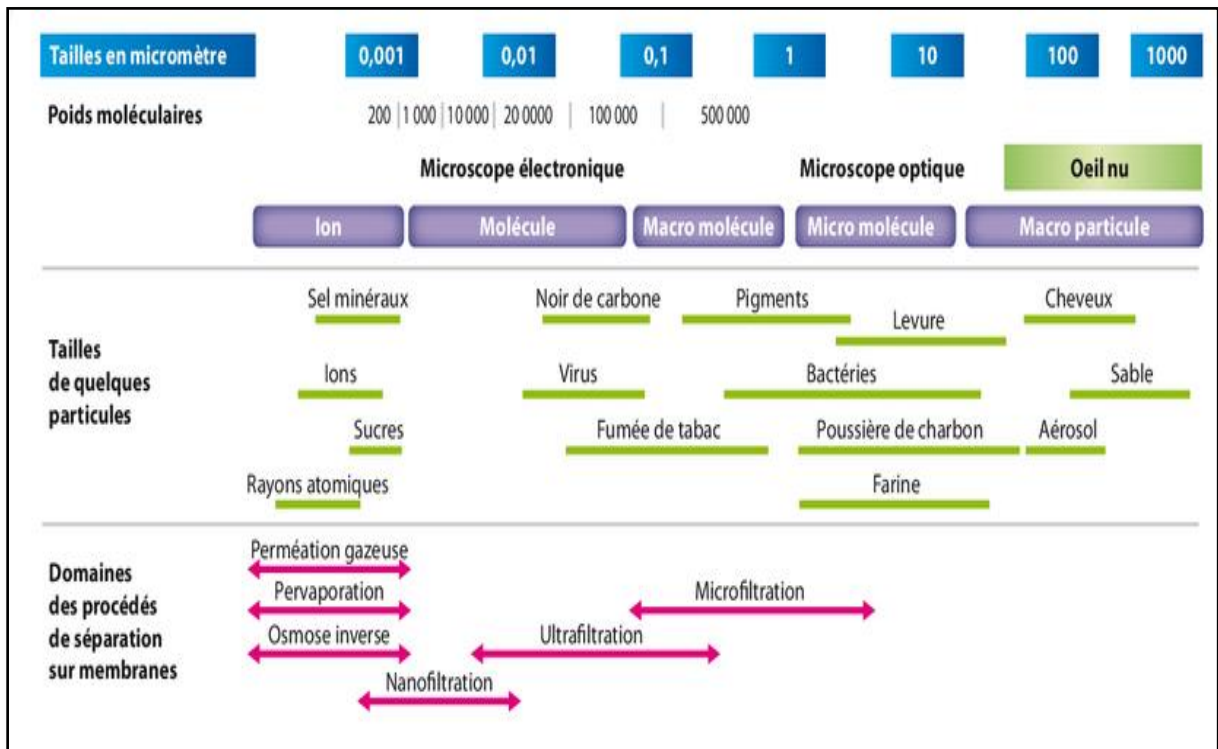
### II.1.3. Classification des procédés baromembranaires

Lorsqu'il s'agit d'une action de séparation conduite sous gradient de pression, généralement appelé pression transmembranaire, la classification des procédés baromembranaires se fait généralement selon la taille des pores des membranes et la taille des composés retenus (figure II.2). On distingue les quatre procédés suivants par ordre décroissant de ces tailles :

- La microfiltration (MF),
- L'ultrafiltration (UF),



- La nanofiltration (NF),
- L'osmose Inverse (OI).



**Figure II.2** : Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des entités retenues et de celle des pores de la membrane [94].

### II.1.3.1. La microfiltration

La microfiltration (MF) se classe comme un procédé à basse pression transmembranaire (< 1 bar). Elle s'applique plutôt à la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20  $\mu\text{m}$ ) [95]. Les membranes utilisées ont des tailles de pores variant entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  [96]. La microfiltration est particulièrement utilisée pour la stérilisation de produits thermosensibles (lait, jus de fruit...), la récupération de cellules issues de bouillons de fermentation, le fractionnement de protéines de lait, la clarification du sirop de maïs [97].

### II.1.3.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) est un procédé conduit à une pression transmembranaire de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar). Elle repose sur l'utilisation de membranes poreuses avec des diamètres de pores de 2 à 100 nm. Les domaines d'application sont notamment la

concentration des protéines sériques, la concentration et la déminéralisation des gélatines et la clarification des jus de fruit [97, 98].

### II.1.3.3. La nanofiltration

La nanofiltration (NF) est un procédé de filtration dont le domaine d'application se situe entre l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (OI). Les membranes de nanofiltration sont partiellement perméables aux sels monovalents et aux molécules organiques de masse molaire inférieure à  $300 \text{ g.mol}^{-1}$  [99]. Elles assurent une sélection entre les sels monovalents et multivalents. Les pressions transmembranaires mises en œuvre sont légèrement inférieures à celles appliquées en OI (entre 10 et 40 bar). La nanofiltration est conçue pour obtenir une séparation très spécifique des composés à faible poids moléculaire, tels que les sucres, les minéraux dissous et les sels. Ce procédé est utilisable pour la déminéralisation des produits laitiers, la récupération des protéines hydrolysées, la concentration des sucres ainsi que la purification des colorants solubles et des pigments.

### II.1.3.4. L'osmose inverse

L'osmose inverse (OI) est un procédé à haute pression, énergétiquement performant. Elle utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (eau dans la plupart des cas) et arrêtent tous les solutés, y compris les sels. Le principe repose sur l'application, côté alimentation, d'une pression supérieure à la différence de pression osmotique dans l'alimentation, pour forcer le solvant à passer à travers la membrane (figure II.3). Les pressions appliquées sont comprises entre 30 et 80 bar. Cette technique est typiquement utilisée pour la déminéralisation des eaux (dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, production d'eau ultrapure) et aussi pour la concentration de solutions (concentration de jus de fruits par exemple).

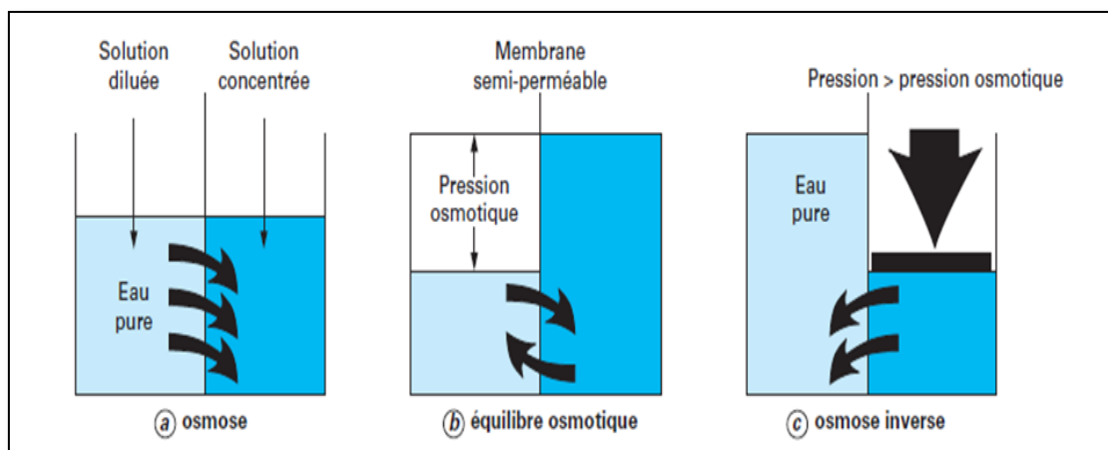


Figure II.3 : Schéma du procédé d'osmose inverse [100].

## **II.2. Classification des membranes**

Les membranes peuvent être classées, en fonction de leur composition, selon trois types, minérales (généralement céramiques), organiques et composites. Elles peuvent également être différenciées selon la morphologie, en membranes symétriques ou asymétriques.

### **II.2.1. Classification selon la composition chimique**

#### **II.2.1.1. Les membranes minérales**

Les membranes minérales peuvent être métalliques ou céramiques. Ce sont les membranes céramiques qui sont les plus utilisées. Elles sont généralement composées d'oxydes céramiques tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ou la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) ou bien de carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ). Leur exploitation a permis de travailler dans des conditions élargies de température, d'environnement chimique et de pression, ce qui a ouvert de nouvelles voies d'application pour la séparation membranaire [90].

#### **II.2.1.2. Les membranes organiques**

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.). Leur facilité de mise en forme et leur flexibilité mécanique leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Les membranes organiques sont les plus utilisées, malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées, car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales et permettent d'accéder à des configurations plus compactes.

#### **II.2.1.3. Les membranes composites**

Elles sont caractérisées par une superposition de plusieurs couches différenciées par leur nature chimique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (association d'alumine comme support et d'oxyde métalliques tels que la zircone, le dioxyde de titane). Ces associations de matériaux et ces architectures sont adoptées pour accéder à des membranes très sélectives, très perméables et qui peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop en être altérées. Leur inconvénient réside dans un coût plus élevé associé à un mode de préparation relativement complexe [91].

## II.2.2. Classification suivant la structure

On peut distinguer les membranes symétriques des membranes asymétriques.

### II.2.2.1. Les membranes symétriques

Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur (Figure II.4). Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses. Pour une microstructure donnée, la résistance au transfert est conditionnée par leur épaisseur [101].

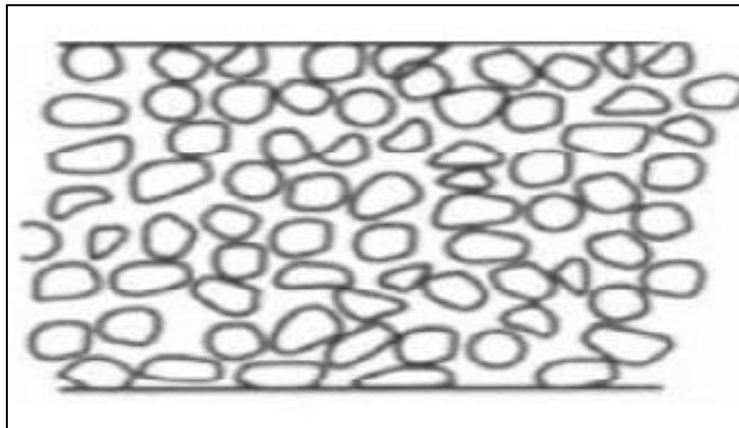


Figure II.4 : Membrane symétrique [102].

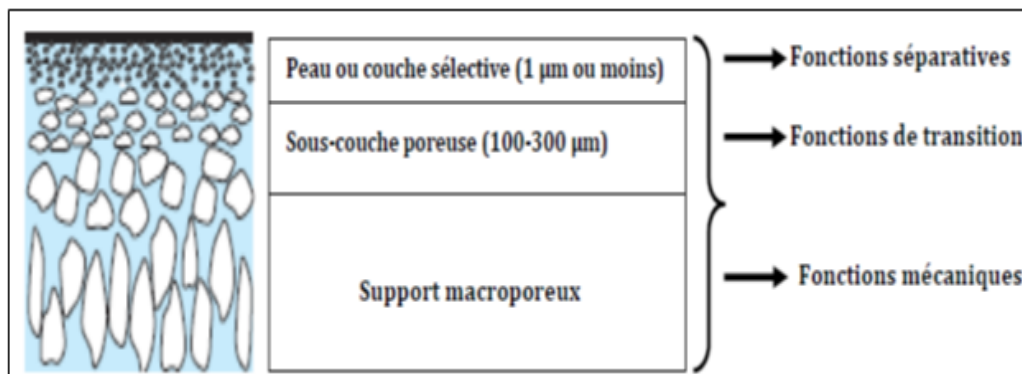
### II.2.2.2. Les membranes asymétriques

Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. On distingue deux sous-types de membranes asymétriques [93] :

- Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique, préparée par inversion de phase par exemple) dont la porosité varie à travers l'épaisseur de la membrane.
- Les membranes composites constituées d'un empilement de couches (figure II.5) :
  - ✓ **La peau**, ou couche séparative, est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits. Son épaisseur est très faible devant celle de la membrane (de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  ou moins). Cette faible épaisseur permet d'associer une haute sélectivité à une haute perméabilité. Les performances en filtration de la membrane ne dépendent donc que des performances de la peau. La peau est généralement mise directement en contact avec le fluide à filtrer.
  - ✓ **La sous-couche poreuse**, ou support, correspond à la plus grande partie de la membrane. Elle possède une porosité souvent importante (40 à 80 %), associée à des

pores de grande dimension (échelle du micromètre ou de la dizaine de micromètres). Elle n'offre pas de sélectivité et influe peu sur la perméabilité. Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane.

- ✓ **Les couches intermédiaires**, situées entre la couche séparative et le support. Elles sont nécessaires à la fabrication de la membrane et leur nombre augmente avec la diminution du seuil de coupure de la membrane. A titre d'exemple, on peut avoir à mettre en œuvre quatre couches intermédiaires pour la fabrication d'une membrane céramique de nanofiltration.



**Figure II.5** : Représentation schématique d'une membrane asymétrique [103].

### II.3. Les paramètres déterminant les performances d'un procédé membranaire

#### II.3.1. Notions de base

Les principaux paramètres utilisés dans les procédés membranaires barométriques sont récapitulés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Principaux paramètres utilisés dans les procédés baromembranaires [91, 95, 104].

Paramètres	Définition	Unité	Dimension
Pression transmembranaire	$\Delta P = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p$	bar	M / (L.T <sup>2</sup> )
Pression osmotique transmembranaire	$\Delta \pi = \frac{\pi_a + \pi_c}{2} - \pi_p$	bar	M / (L.T <sup>2</sup> )
Pression efficace	$\Delta P_{eff} = \Delta P_M - \Delta \pi_M$	bar	M / (L.T <sup>2</sup> )
Perte de charge longitudinale	$\Delta P_{long} = P_a - P_c$	bar	M / (L.T <sup>2</sup> )
Flux (volumique) de perméat	$J = \frac{Q_p}{S}$	L / (h.m <sup>2</sup> )	L / T
Perméabilité (hydraulique)	$L_p = \frac{J}{\Delta P_{eff}}$	L / (h.m <sup>2</sup> .bar)	L <sup>2</sup> .T / M
Taux de conversion	$Y = \frac{Q_p}{Q_a}$	%	-
Facteur de concentration volumique	$FCV = \frac{Q_a}{Q_c}$	-	-
Taux de passage	$TP = \frac{c_p}{c_a}$	-	-
Rétention	$R = 1 - TP$	-	-

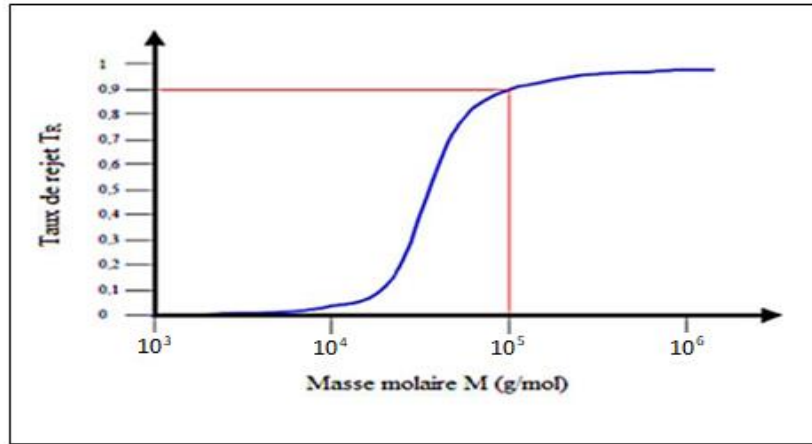
Avec :

<b>P<sub>a</sub></b> : pression d'alimentation	<b>S</b> : surface effective de la membrane
<b>P<sub>c</sub></b> : pression de retentât	<b>Y</b> : taux de conversion
<b>P<sub>p</sub></b> : pression de perméat	<b>Q<sub>a</sub></b> : débit d'alimentation
<b>π<sub>a</sub></b> : pression osmotique d'alimentation	<b>T<sub>P</sub></b> : taux de passage
<b>π<sub>c</sub></b> : pression osmotique de retentât	<b>C<sub>p</sub></b> : concentration de perméat
<b>π<sub>p</sub></b> : pression osmotique de perméat	<b>C<sub>a</sub></b> : concentration d'alimentation
<b>J</b> : densité de flux	<b>R</b> : taux de rétention
<b>Q<sub>p</sub></b> : débit de perméat	

### II.3.2. Seuil de coupure (SC)

Les membranes sont souvent définies suivant la valeur de leur seuil de coupure (SC) ou Molecular Weight Cut-Off (MWCO). Il correspond à la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane dans des conditions opératoires données (figure II.6). Il est usuellement exprimé en Dalton qui correspond à une unité de masse atomique (un

Dalton (Da) est équivalent à  $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [105]. C'est un paramètre qui ne doit servir qu'à situer grossièrement le pouvoir de séparation d'une membrane. Même si une normalisation se met progressivement en place, le seuil de coupure n'est pas une donnée toujours standardisée et la différenciation de membranes selon leur seuil de coupure doit être utilisée avec prudence [90].



**Figure II.6** : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane par son seuil de coupure [106].

### II.3.3. Sélectivité

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane, et des propriétés chimiques de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention (**R**) défini par [107] :

$$R = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$C_{SP}$  et  $C_{SA}$ , les concentrations respectives d'un soluté dans le perméat et en alimentation.

Il y a deux valeurs extrêmes du taux de rétention (R), valeurs exprimées en pourcentage :

- $R = 0\%$ , cela signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane,
- $R=100\%$ , signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

### II.3.4. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise son aptitude à laisser circuler un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle dépend de la porosité, de la taille des pores et de la structure interne de l'espace poreux, particulièrement de la connectivité entre les pores. C'est un paramètre de transport macroscopique reliant le gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et la densité de flux résultante. Dans les conditions idéales, c'est-à-dire dans un milieu poreux suffisamment homogène et avec un débit de fluide pas trop fort (gradient linéaire), la loi de Darcy s'écrit :

$$F = \left( \frac{J}{\Delta P} \right) \eta e \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

F : la perméabilité ( $\text{m}^2$ ),

J : la densité de flux volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$\eta$  : la viscosité dynamique du fluide (Pa.s),

e : l'épaisseur de la membrane (m),

$\Delta P$  : la différence de pression entre les deux faces de la membrane (Pa).

La perméabilité F du milieu poreux a la dimension d'une aire et s'exprime donc en  $\text{m}^2$ , en unité S.I. On trouve aussi comme unité le Darcy ( $1 \text{ Darcy} = 0,987 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ). La perméabilité est un paramètre propre à la membrane poreuse qui doit être différencié de la perméance (rapport de la densité de flux sur la différence de pression) qui est caractéristique du couple membrane/fluide et que l'on trouve exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , lorsque, au lieu de considérer une densité de flux volumique, on considère une densité de flux molaire ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [91, 108].

La perméabilité peut être indépendamment estimée à partir des caractéristiques de la texture poreuse, en utilisant une formule semi-empirique reliant la perméabilité ( $F_{cal}$ ) et la porosité de la membrane ( $\varepsilon$ ). Cette relation est connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman [91, 109].

$$F_{cal} = \frac{\varepsilon^3}{5[(1-\varepsilon)S_{sp}\rho_D]^2} \quad (\text{II.3})$$



Avec :

$\varepsilon$  : la porosité de la couche filtrante (sans unité),

$S_{sp}$  : la surface spécifique de la couche poreuse ( $m^2.kg^{-1}$ ),

$\rho_D$  : masse volumique ( $kg.m^{-3}$ ),

$5$  : la valeur du facteur de Kozeny ( $Kz$ ). Il tient compte de la tortuosité du matériau. Il a été estimé par Carman à **5** pour la majeure partie des matériaux poreux issus de l'empilement de systèmes granulaires.

#### **II.4. Mise en œuvre des membranes**

Pour tout procédé membranaire impliquant un gradient de pression ( $\Delta P$ ), deux modes de fonctionnement sont envisageables (figure II.7) : la filtration frontale, pour laquelle le fluide d'alimentation circule perpendiculairement à la membrane et la filtration tangentielle, pour laquelle la circulation du fluide se fait tangentiellement au plan de la membrane [110].

##### **II.4.1. Écoulement frontal**

La filtration frontale est la technologie la moins onéreuse et la plus simple à mettre en œuvre. Lors d'une filtration frontale, les espèces retenues s'accumulent côté rétentat. Cette accumulation peut entraîner la formation d'un dépôt, ou gâteau, et par conséquent une diminution rapide du flux de perméation au cours du temps. Ce mode de filtration est donc réservé aux solutions peu concentrées et peu colmatantes. Il s'agit le plus souvent d'une opération discontinue.

##### **II.4.2. Écoulement tangential**

Le principal avantage de l'écoulement tangential, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangential de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement.

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangential. Plus la vitesse d'écoulement tangential est élevée, plus le régime d'écoulement devient turbulent, plus les effets mentionnés précédemment (rétro-transport vers le cœur de l'écoulement) sont accentués et, par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangential est très répandu dans les applications industrielles.

L'écoulement frontal peut en fait être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro.

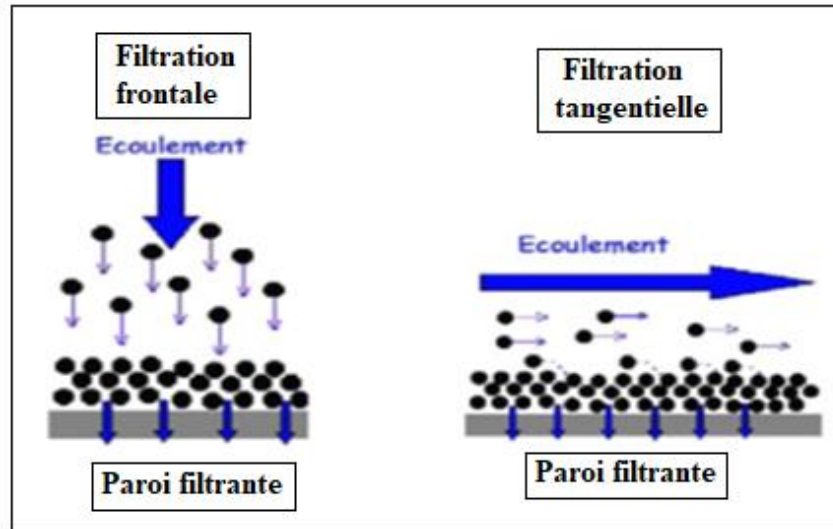


Figure II.7 : Schéma de principe des filtrations tangentielle et frontale [111].

## II.5. Les modules

Dans la pratique, les membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant généralement plusieurs membranes. Actuellement, quatre principaux types de module sont commercialisés, il s'agit des modules plans, spiralés, tubulaires et en fibres creuses [112].

### II.5.1. Modules plans

Cette configuration (figure II.8), dérivée des filtres presses, est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Ce type de module présente un faible volume mort et une bonne accessibilité des membranes, leur principal inconvénient est le colmatage.

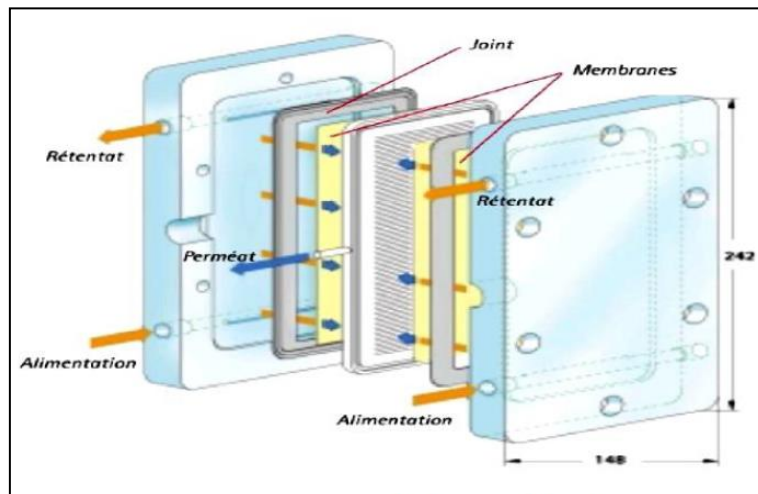


Figure II.8 : Module plan [113].

### II.5.2. Modules spirales

C'est un module particulier de membranes planes organiques qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat (figure II.9). L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat.



Figure II.9 : Module spirale [91].

### II.5.3. Modules tubulaires

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes, généralement céramiques, de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm (figure II.10). Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Les membranes tubulaires multicanaux peuvent avantageusement remplacer les tubes à un seul canal unique, l'aire de surface filtrante par unité de volume étant en effet plus élevée.

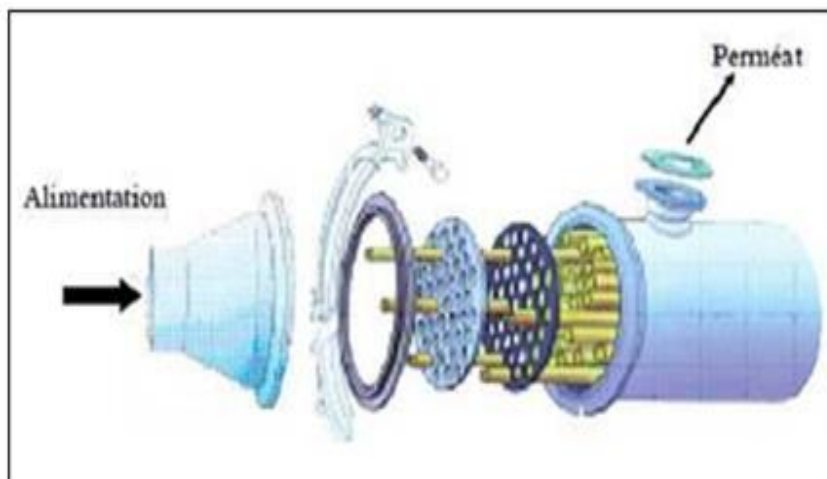


Figure II.10 : Module tubulaire [113].

### II.5.4. Modules à fibres creuses

Ils contiennent plusieurs centaines de fibres creuses dont le diamètre est généralement inférieur à 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation (figure II.11). L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse.

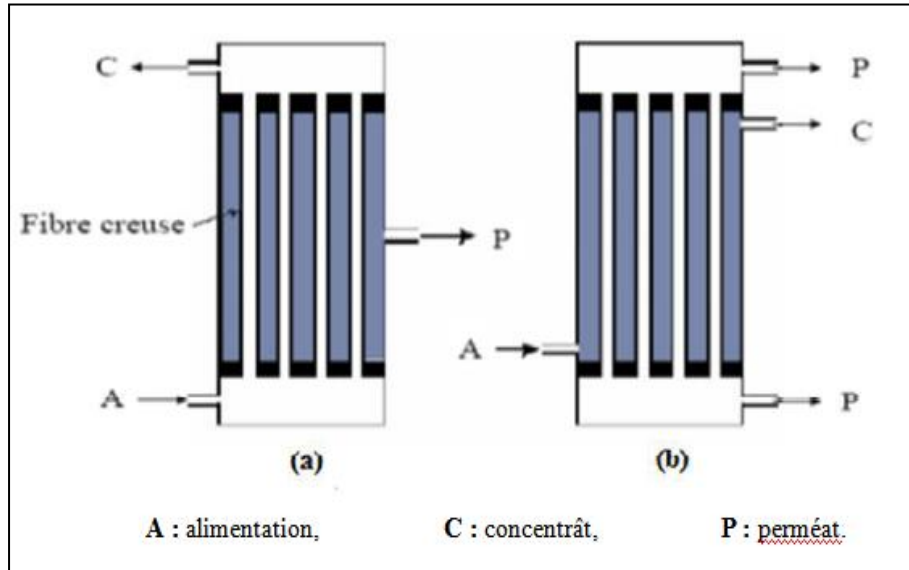


Figure II.11 : Module à fibres creuses [106].

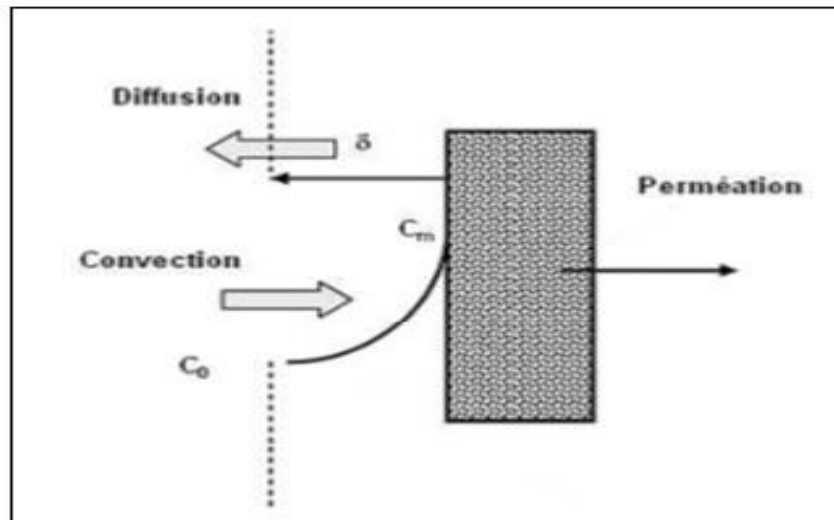
## II.6. Limitations des procédés membranaires

### II.6.1. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration résulte de l'accumulation de la matière à l'interface sous forme solubilisée ou dispersée. La matière à l'interface est dans le même état que dans la solution mais à des concentrations plus importantes. Ce phénomène génère une concentration en particules au voisinage de la membrane ( $C_m$ ) plus élevée que la concentration dans la solution ( $C_0$ ). Cette différence de concentration en amont de la membrane a donc pour effet de générer une rediffusion des molécules vers la solution (figure II.12). Ces deux courants, accumulation de matière retenue et rediffusion vers la solution, atteignent un certain équilibre de telle sorte qu'il se forme à la surface de la membrane un gradient de concentration dans une couche dont l'épaisseur ( $\sigma$ ) de quelques microns dépend des conditions hydrodynamiques environnantes.

C'est ce que l'on appelle la polarisation de concentration [114, 115]. Ce phénomène de polarisation est réversible si l'on baisse la pression, la matière solubilisée ou dispersée dans la couche revenant en solution par diffusion.

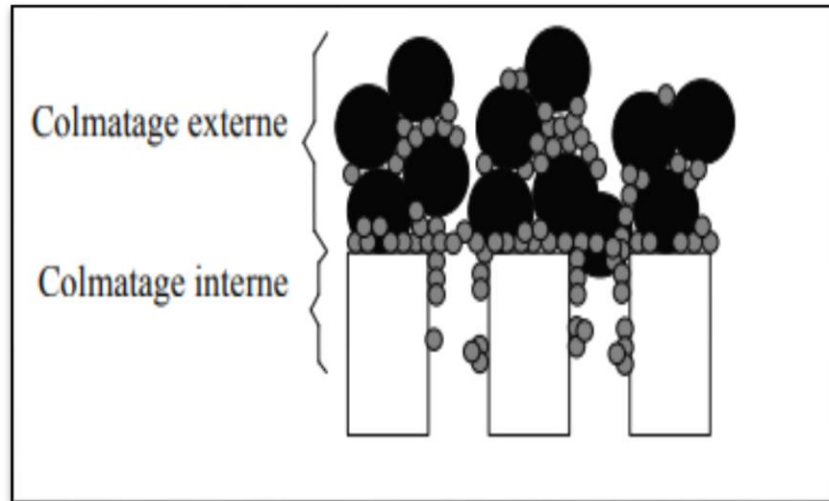
Le phénomène de polarisation de concentration a pour effet d'augmenter la concentration en amont de la membrane. Globalement ceci se traduit par une réduction de la perméabilité, et cela augmente le risque de colmatage de la membrane. Une bonne façon pratique de minimiser ce phénomène consiste à augmenter le champ d'écoulement tangentiel en amont de la membrane, de façon à réduire l'épaisseur de couche de concentration. En effet, un accroissement du débit à l'entrée de la membrane a pour effet de balayer les particules qui ont tendance à s'agglutiner sur la membrane. De façon générale, la polarisation de concentration dépend de la vitesse de perméation, de la mobilité des particules dans le solvant qui est fonction de leurs caractéristiques (taille, forme), de la viscosité du solvant et de l'hydrodynamique à proximité de la surface de la membrane (régime d'écoulement, présence de turbulence, etc.).



**Figure II.12 :** Phénomène de polarisation de concentration à l'interface membrane/solution [116].

### II.6.2. Le colmatage

Le colmatage résulte du dépôt de la matière à l'interface ou dans le milieu poreux (figure II.13). Le colmatage engendre une résistance à l'écoulement dont la conséquence est une obstruction des pores entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.



**Figure II.13** : Mécanismes de colmatage [117].

Les origines de colmatage sont variées, on peut citer :

- Concentration trop élevée (soit la concentration moyenne, soit les surconcentrations locales dues aux phénomènes de polarisation).
- Présence de matières en suspension qui se déposent sur les membranes par suite de conditions hydrodynamiques favorables (vitesses d'écoulement faibles).
- Réaction d'adsorption entre certaines molécules et le matériau membranaire.

Les conséquences de ce colmatage sont diverses :

- Diminution de la durée de vie de la membrane due au recours à des lavages plus fréquents.
- Dépense supplémentaire de l'énergie liée à l'augmentation de la résistance au transfert.
- Perte de productivité (diminution de la conversion).
- Modification de la sélectivité (taux de rétention).

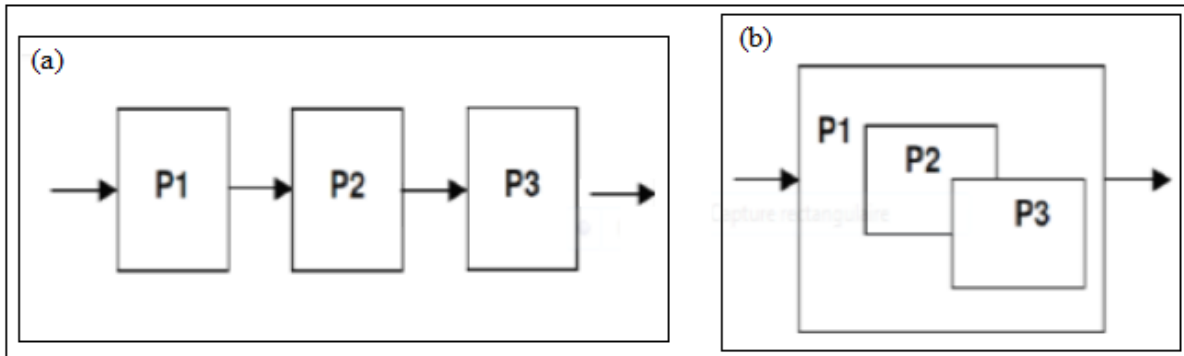
### II.6.3. Le nettoyage des membranes

Le nettoyage des membranes a pour but de limiter le colmatage irréversible, et par le fait même, à prolonger la durée de vie des membranes. Les différentes techniques de nettoyage sont :

- **Le nettoyage mécanique :** C'est un nettoyage partiel, mais rapide. Son principe consiste à décoller et retirer la matière accumulée sur la membrane par des forces mécaniques (circulation à contre-courant, en contre-pression).
- **Le nettoyage chimique :** Il implique un arrêt de production périodique, génère des coûts en solutions de lavages et en traitement des effluents. Il se compose généralement d'une séquence de lavages acide et basique, ainsi que de phases de rinçage.
- **Le nettoyage enzymatique :** Il constitue une alternative aux traitements chimiques. Il peut être appliqué dans le cas de membranes sensibles aux réactifs chimiques, au pH ou à la température élevée.

### II.7. Couplage des procédés

Lorsque l'on parle de couplage de procédés, il est important tout d'abord de comprendre les spécificités d'un procédé hybride par rapport aux cas de procédés couplés (Figure II.14).



**Figure II.14 :** Représentation schématique de procédés couplés (a) et d'un procédé hybride (b) [23].

Dans le cas de procédés couplés, impliquant deux procédés ou plus, la première opération unitaire a un impact sur la deuxième, mais il n'y a pas de synergie entre les différentes étapes. Le procédé hybride consiste à mettre en place deux opérations unitaires de nature différente (ou plus) au sein du même procédé. Il y a alors des interactions entre toutes les opérations unitaires et on recherche alors la synergie globale. Une approche usuelle consiste à étudier tout d'abord les interactions possibles entre deux voire trois opérations unitaires (directement couplées au sein du procédé hybride), puis à caractériser le procédé hybride dans sa globalité [23].

De nombreux procédés hybrides ont été explorés et développés intégrant une opération unitaire de séparation membranaire pour le traitement de l'eau [23, 118-121]. Beaucoup d'exemples existent, couplant directement une opération unitaire associée à un procédé

d'oxydation avancée et une opération de séparation membranaire [122, 125]. Parmi ceux-ci, une part importante concerne le couplage direct entre photocatalyse et séparation membranaire [91, 126-130]. Dans ce dernier cas, il est intéressant de distinguer les configurations pour lesquelles une suspension de particules photocatalytiques, généralement en dioxyde de titane sont mises en suspension dans la boucle d'un pilote membranaire pour lequel la membrane joue notamment le rôle de séparation entre les particules actives retenues dans la boucle et l'eau traitée traversant la membrane.

Ce dernier exemple se rapproche le plus du couplage envisagé dans cette thèse entre adsorption de polluants sur une argile en suspension et séparation de l'eau traitée avec une membrane de microfiltration maintenant l'adsorbant dans la boucle d'un pilote membranaire.

### **II.7.1. Procédés hybrides couplant adsorption et séparation membranaire**

Les recherches bibliographiques menées sur ce sujet ont montré qu'un nombre très limité de travaux ont été à ce jour publiés, directement rattachés à cette thématique. Ils se résument essentiellement à deux brevets chinois récents (2018, 2019) et deux articles dans des journaux scientifiques, un peu plus anciens (2004, 2013), que nous allons maintenant brièvement résumer.

#### **II.7.1.1. Couplage membrane céramique-charbon actif granulaire [131]**

La matière organique présente dans les eaux usées industrielles est complexe, pour cela, un procédé de traitement avancé à haute efficacité a été développé, qui réduit la pollution des eaux usées industrielles dans l'environnement et améliore le taux d'utilisation de ces eaux en circulation. Il est mentionné qu'il présente des avantages environnementaux, sociétaux et économiques.

Ce procédé combine l'adsorption sur charbon actif et la filtration sur membrane céramique, le charbon actif granulaire est placé dans un bassin à membrane, ce qui élimine efficacement la matière organique résistante à la dégradation.

Cette méthode est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse, peu encombrante. Elle permet de purifier l'eau et améliore le taux de réutilisation des eaux industrielles.

#### **II.7.1.2. Couplage adsorption-membrane [132]**

Le dispositif de couplage entre adsorption et séparation membrane est utilisé pour éliminer des antibiotiques présents dans les eaux usées de l'industrie pharmaceutique. Il est composé



par une série de réservoirs connectés par des canalisations comprenant les étapes de fonctionnement suivantes :

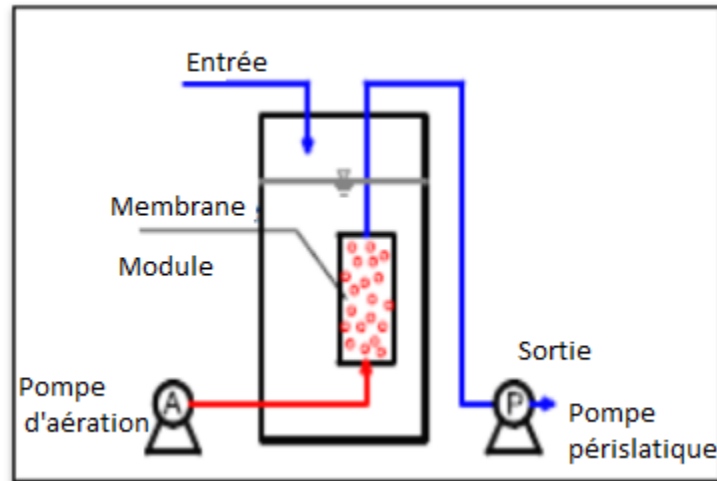
- Ajout d'un agent de prétraitement dans un réservoir de prétraitement des eaux usées.
- Ajustement de la valeur du pH et de la température du surnageant dans un réservoir de régulation.
- Ajout d'un matériau d'adsorption (de nature non précisée) et aération pour la réaction dans un réservoir de réaction.
- Transfert de l'eau traitée dans un réservoir adéquat.

Il est revendiqué dans ce brevet que ce procédé présente l'avantage d'être simple, pratique pour le nettoyage du dispositif. Il peut simultanément résoudre les problèmes de consommation d'énergie élevée associés à l'utilisation de la nanofiltration et de l'osmose inverse, de prix d'adsorbant élevé, de difficultés à recycler. Il est de plus indiqué qu'il améliore considérablement l'efficacité d'élimination des antibiotiques dans les eaux usées.

### **II.7.1.3. Couplage de l'adsorption sur des nanoparticules de $TiO_2$ et de la séparation membranaire [133]**

Afin d'améliorer l'efficacité de l'élimination des virus dans l'eau potable, le phage F2 a été utilisé comme virus modèle pour étudier l'efficacité de l'élimination des virus dans l'eau en utilisant un système couplant l'adsorption sur des nanoparticules de  $TiO_2$  et de la séparation membranaire (figure II.15).

Deux types de modules à membrane plate ont été assemblés dans le réacteur, le diamètre des pores de la membrane en PVDF (polyfluorure de vinylidène) et de la membrane PAN (polyacrylonitrile) sont respectivement de 0,20  $\mu m$  et 0,05  $\mu m$ , qui correspondent donc respectivement à une membrane de microfiltration et à une membrane d'ultrafiltration. Une certaine concentration de phage F2 est ajoutée dans l'eau du robinet pour simuler l'eau potable biologique polluée. Ensuite, une quantité de poudre de  $TiO_2$  nanométrique (P25, Evonik) est ajoutée et mise en suspension par agitation.

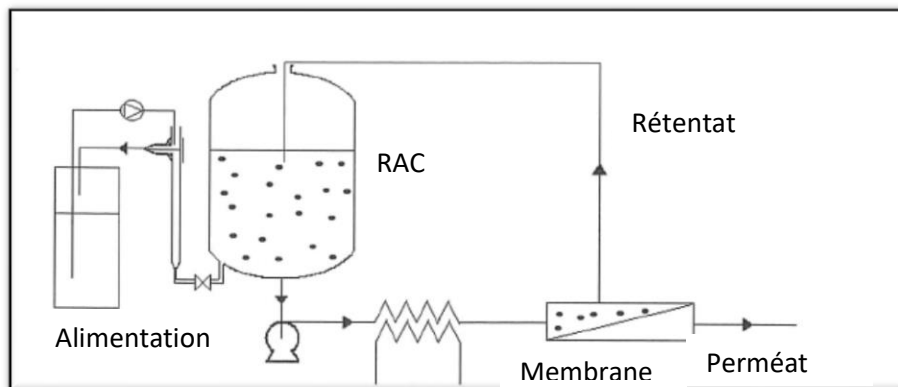


**Figure II.15 :** Schéma du système couplé nano-TiO<sub>2</sub>-membrane [133].

Des échantillons ont été prélevés régulièrement dans le réacteur et dans l'effluent. La membrane PAN (0,05  $\mu\text{m}$ ) a montré une efficacité d'élimination plus élevée que le PVDF (0,20  $\mu\text{m}$ ). Ce système de couplage a par ailleurs permis d'atteindre, non seulement la grande efficacité d'élimination du virus, mais aussi une rétention et un recyclage efficaces des nanoparticules utilisées comme adsorbant.

#### II.7.1.4. Réacteur d'adsorption à agitation continue couplé à la microfiltration [134]

Ce système considéré est constitué d'un réacteur à cuve d'agitation continue (RAC) utilisé pour l'adsorption, couplé à un module de microfiltration (figure II.16). Les tests de sorption ont été effectués comme sur un adsorbant naturel de nature biologique, en l'occurrence un biopolymère de type polysaccharide. La solution aqueuse contenant cet adsorbant macromoléculaire et des ions de métaux lourds est mise en circulation dans un module de microfiltration utilisant une membrane tubulaire céramique à base de ZrO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>.



**Figure II.16 :** Réacteur à cuve d'agitation continue (RAC) couplé à un système de membrane de microfiltration [134].

Le plomb, à son degré d'oxydation +II, a été choisi comme polluant métallique. La solution de plomb a été introduite dans le réacteur d'adsorption via une pompe péristaltique. Son débit a été maintenu toujours égal au débit de perméat, le réacteur d'adsorption fonctionnant ainsi à volume constant.

Les résultats obtenus avec ce dispositif ont confirmé la possibilité d'éliminer les ions métalliques toxiques des eaux polluées. Un avantage important mis en avant par les auteurs de cet article est le faible coût du bioadsorbant utilisé, issu de la pulpe de betterave fourragère, coût estimé à 100 euros par tonne [134].

***Chapitre III :***  
***Matériaux et méthodes***

## Introduction

Notre étude concerne l'utilisation de trois matériaux naturels locaux comme adsorbants, la marne de Hranfa et l'argile de Bouzghaia (Wilaya de Chlef) ainsi que la bentonite de Maghnia (Wilaya de Tlemcen). Les deux premiers matériaux n'avaient jamais été préalablement utilisés comme adsorbants. Les performances en adsorption ont été testées avec des ions de métaux lourds et avec un colorant textile organique, le rouge Bemacid (ETL).

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés [56]. Il en est de même pour l'optimisation des conditions de leur mise en œuvre dans les procédés. C'est pour cela qu'une caractérisation approfondie des matériaux utilisés a été réalisée avec différentes techniques analytiques et différents protocoles.

Dans ce chapitre III, le premier de la partie expérimentale, nous allons décrire les protocoles expérimentaux ayant permis de préparer les échantillons des différents adsorbants, les modes de préparation des solutions contenant les adsorbats, les méthodes de caractérisation ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude.

### III.1. Les adsorbants

Les adsorbants bruts utilisés sont des matériaux naturels minéraux locaux prélevés de deux régions différentes, dans la wilaya de Chlef pour la marne dolomitique de Hranfa (à 30 km au nord-ouest de Chlef) et pour l'argile de Bouzghaia (22 km au nord de Chlef), et dans la wilaya de Tlemcen pour la bentonite de Maghnia.

La marne dolomitique de Hranfa et l'argile de Bouzghaia ont d'abord été séchées à 100°C pendant 24 heures. Elles ont ensuite été broyées dans un broyeur à disques (figure III.1) puis dans un deuxième broyeur, de finition, de type broyeur à boulets (figure III.2) tournant à 80 tours par minute pendant 45 minutes.



Figure III.1 : Broyeur à disque.



Figure III.2 : Broyeur à boulets d'acier.

Les matériaux broyés ont ensuite été tamisés dans un secoueur de marque « RETSCH-5657 HAAN W », à travers une série de différents tamis (160 à 50  $\mu\text{m}$  d'ouverture des mailles). La fraction des grains comprise dans l'intervalle [80-100  $\mu\text{m}$ ] a été retenue pour les essais d'adsorption.

La bentonite de Maghnia est une argile blanche du gisement Hammam Boughrara, situé dans l'ouest algérien, sur la rive droite de la Tafna, au nord-est de la ville de Maghnia, Wilaya de Tlemcen [135]. Elle nous a été fournie par la société BENTAL à l'état finement broyé au diamètre désiré (inférieur à <160  $\mu\text{m}$ ).

### **III.1.1. Caractérisation physicochimique des argiles utilisées**

#### **III.1.1.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope à effet de champ, modèle HITACHI S4500, dont le grossissement maximal est de 500 000 x.

Ce microscope est doté également d'un détecteur EDX Thermo Fisher permettant l'analyse chimique sur les échantillons, à partir de l'élément bore. En plus de l'analyse en un point (résolution spatiale de l'ordre d'un  $\mu\text{m}^3$ ) ou globale, des profils de concentration peuvent être obtenus ainsi que des cartographies donnant la répartition d'un élément chimique sur la zone observée.

#### **III.1.1.2. Analyses chimiques élémentaires par différentes techniques (dont l'EDX)**

La composition chimique élémentaire des argiles a été étudiée par spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) sur différentes zones des trois échantillons d'argiles.

Les analyses chimiques ont été réalisées au niveau du laboratoire de contrôle de qualité de la cimenterie d'Oued-Sly (ECDE), Chlef.

La méthode d'analyse utilisée est la chimie classique (analyse par fusion alcaline), le mode opératoire est décrit en annexe 1.

#### **III.1.1.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)**

Les conditions de préparation de tous les échantillons ont été identiques : les poudres ont été déposées sur des lames pour obtenir une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme, plaquée sur la paroi de la lame support. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre de marque « Philips Analytical » utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du cuivre 1,5418 Å, pour  $2\theta$  compris entre 3 et 80° et un pas de 0,017 en  $2\theta$ . Les identifications

des phases cristallines principales ont été réalisées grâce au logiciel de recherche de phases X'Pert High Score.

#### **III.1.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Les adsorbants utilisés ont été analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines sous pression de 5 à 7 tonnes, les pastilles sont préparées avec un mélange de 100 mg de masse de KBr et 2 mg de l'échantillon préalablement broyé et séché. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre infrarouge de modèle BRUKER-TENSOR 27.

#### **III.1.1.5. Analyses thermiques par ATG et DSC**

Les analyses thermogravimétriques (ATG), permettant d'évaluer les pertes en masse et les analyses simultanées par calorimétrie différentielles à balayage (DSC) permettant de détecter les phénomènes endo ou exothermiques ont été réalisées sur un appareil de type SDT 2960 (TA Instrument). Les analyses ont été effectuées sous air jusqu'à 900°C avec une vitesse de montée en température de 10°C par minute.

#### **III.1.1.6. Mesures de la surface spécifique et la porosité par adsorption d'azote**

Pour la détermination de la porosité et la surface spécifique des argiles étudiées, nous avons utilisé un appareil de type ASAP-2020 (Micromeritics) permettant d'établir les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de l'azote liquide. Préalablement aux mesures proprement-dites, et sur la base des résultats obtenus en analyse thermique, le dégazage des trois échantillons a été réalisé à 150°C.

### **III.1.2. Caractérisation du comportement en suspension aqueuse en fonction du pH**

#### **III.1.2.1. Mesures de temps de sédimentation**

La vitesse de sédimentation ( $v$ ) des particules solides peut être facilement estimée en se plaçant dans les approximations suivantes : conditions d'écoulement laminaire (régime de Stokes) et particules solides sphériques et denses de rayon constant ( $r$ ). En régime stationnaire, on peut écrire que le module de la force liée à la pesanteur ( $P$ ), est égal au module de la force liée à la résistance du liquide ( $F$ ) [136], soit :

$$(4/3) \pi r^3 g (\rho_s - \rho_L) = 6 \pi r \eta_L v \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- g : l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ),
- $\rho_S$  : la masse volumique du solide,
- $\rho_L$  : la masse volumique du liquide,
- $\eta_L$  : la viscosité dynamique du liquide.

Considérant les données simplifiées suivantes :

- Eau à 25 °C avec :  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mPa.s}$  et  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ ,
- Solide :  $\rho_S$  compris entre 2 et 3  $\text{g.cm}^{-3}$ , en accord avec la nature des solides principalement concernés (argiles, quartz, carbonate de calcium).

Les expériences réalisées ont consisté à suivre, au cours du temps, la chute des particules en suspension, après l'arrêt de l'agitation. 0,8 g d'adsorbant a été dispersé dans 40 mL de solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl de concentration 0,01 M (afin de maintenir une force ionique quasi constante) et pour des pH allant de 2 à 12 (obtenus par ajout de solutions concentrées d'HCl ou de NaOH). Il faut noter ici que, pour les solutions de pH extrêmes (acides ou basiques), on peut s'attendre à une solubilisation totale ou complète de certaines des phases constituant les trois poudres étudiées.

Ces suspensions ont été placées dans des tubes cylindriques en plastique de base conique (utilisés pour la centrifugation), avec une hauteur totale de suspension d'environ 8 cm. Nous avons ensuite déclenché le chronomètre et nous avons noté le premier temps  $t_1$  et la hauteur  $h_1$  correspond à la formation du premier sédiment (essentiel de la poudre formée de grosses particules). Nous avons ensuite évalué le temps  $t_2$  correspondant à la fin de la sédimentation des particules les plus fines et la hauteur finale  $h_2$  de sédiment.

### III.1.2.2. Mesures du point de charge nulle

Pour étudier l'évolution de la charge de surface en fonction du pH, nous avons initialement prévu de réaliser des mesures du potentiel zêta ( $\zeta$ ) par des analyses électrophorétiques. Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) représente le potentiel électrique à la surface de particules chargées [137]. Son signe indique le signe des charges électriques de surface, positif si le pH de la suspension aqueuse est inférieur au point de charge nulle (PCN) du solide, ou négatif si le pH de la suspension aqueuse est supérieur au point de charge nulle du solide. Sa valeur absolue est une indication de la stabilité vis-à-vis de l'agrégation. A température ambiante si  $|\zeta|$  est supérieur ou égal à 25 mV, les forces électrostatiques de répulsion sont généralement suffisantes pour éviter l'agrégation des particules. Cependant, des problèmes techniques avec le zétamètre utilisé nous ont amené à nous limiter à la simple évaluation du point de charge nulle (PCN)



par la méthode consistant à étudier la courbe d'évolution pH final des suspensions en fonction de leur pH initial [39, 138].

La détermination du PCN consiste à placer 30 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer de 250 mL et à ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH (0,1 N) ou HCL (0,1 N). On ajoute ensuite, à chaque flacon 0,3 g d'échantillon de matériau à caractériser (adsorbants). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 heures et le pH final est alors déterminé. Le PCN est le point où la courbe expérimentale  $pH_{\text{final}}$  en fonction du  $pH_{\text{initial}}$  intercepte la droite  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$ .

### **III.2. Les adsorbats**

Pour la réalisation de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des ions d'un métal lourd,  $Cd^{2+}$  et surtout à l'élimination d'un colorant industriel organique, le rouge Bemacid (ETL). Ce colorant appartient à la catégorie des colorants azoïques anioniques de formule brute  $C_{24}H_{20}ClN_4NaO_6S_2$  solubles dans l'eau. Il a été fourni par la société de production de soie artificielle (EATIT de Tlemcen). Sa dénomination commerciale codée est ETL. Il est produit et commercialisé par des firmes étrangères. Il est en fait constitué d'un mélange de plusieurs colorants anioniques azoïques tels que l'Acid Red 361.

#### **III.2.1. Préparation et dosage des solutions aqueuses de métaux lourds**

##### **III.2.1.1. Préparation des solutions mères**

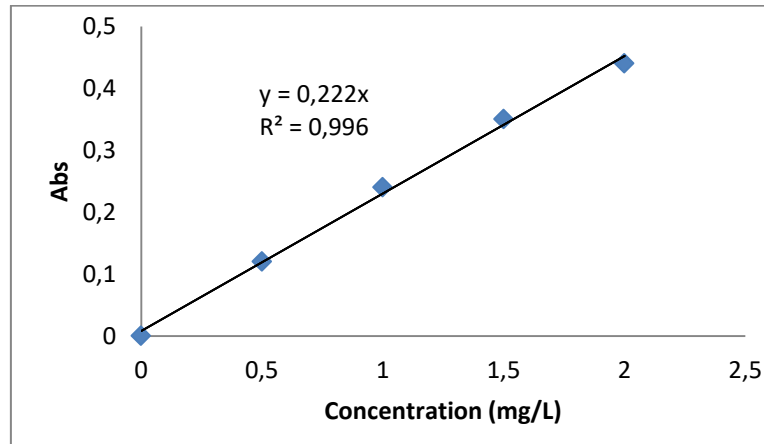
La solution mère (1 g Cd/L soit  $8,9 \cdot 10^{-3}$  mol Cd/L) de cadmium a été préparée par dissolution de la quantité adéquate du chlorure de cadmium ( $CdCl_2$ ) (Merck référence 802014) dans l'eau dé-ionisée. Les solutions filles, de concentrations définies et préparées juste avant les essais expérimentaux d'adsorption, ont été obtenues par dilution de cette solution mère.

##### **III.2.1.2. Méthode de dosage**

Pour déterminer la capacité d'adsorption, à température ambiante, du cadmium sur les argiles utilisées, un volume de 0,2 litre de solution contenant le métal de concentration connue a été mis en contact, avec une masse de 0,3 g d'adsorbant dans un bécher de 500 mL.

Un agitateur magnétique a permis d'assurer un bon contact des mélanges obtenus et une homogénéisation de la solution de suspension. La masse du métal adsorbé par masse d'adsorbant est déterminée par l'équation (I.1) (voir chapitre I).

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé était de type AAnalyst 400 (Perkin Elmer). La droite d'étalonnage obtenue est représentée sur la figure III.3.



**Figure III.3 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage du cadmium Cd(II) par absorption atomique.

### III.2.2. Préparation et dosage des solutions aqueuses de rouge bemacid (ETL)

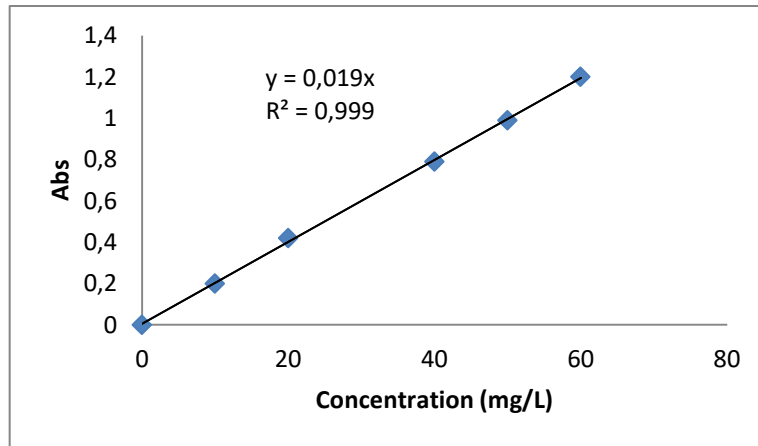
#### III.2.2.1. Préparation de la solution mère

Les solutions mères ont été préparées par dissolution des quantités précises de colorant par litre d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 1 g/L. Au besoin, les solutions à faibles concentrations ont été obtenues par simple dilution de la solution mère.

A partir d'une solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solution de concentrations bien déterminées dont on mesure les absorbances afin d'obtenir la courbe d'étalonnage.

#### III.2.2.2. Méthode de dosage

La méthode de dosage du colorant est de même nature que la méthode décrite précédemment avec les métaux lourds et la mesure de l'absorbance « Abs » du colorant rouge Best effectuée ici à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (type SHIMADZUUV-1280), à une longueur d'onde maximale de 505 nm, correspondant au maximum d'absorbance du colorant.



**Figure III.4 :** Courbe d'étalonnage du colorant rouge Bemacid.

La courbe de l'absorbance « Abs » en fonction des concentrations «  $C_e$  » est une droite qui obéit à la loi de Beer-Lambert, cette loi nous a permis de calculer les concentrations inconnues du colorant lors de l'adsorption.

$$\text{Abs} = \epsilon' \cdot I \cdot C_e \quad (\text{III.2})$$

Avec :

**Abs** : Absorbance,

$\epsilon'$  : Coefficient d'extinction massique (L/cm.mg),

**I** : Largeur de la cellule (cm),

$C_e$  : Concentration massique de la solution de colorant (mg/L).

### III.3. Conditions d'étude de l'adsorption en mode batch

Ce mode est basé sur les essais en mode discontinu, dont le principe, consiste à mettre en contact une phase solide (adsorbant) avec une phase liquide (adsorbat) dans un réacteur sous agitation avec un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre (figure III.5). Ce test a été utilisé pour évaluer l'influence spécifique de certains paramètres, tels que : le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH, la concentration initiale, la température, .etc.



**Figure III.5 :** Test en batch

### **III.3.1. Conditions générales**

La détermination de la cinétique d'adsorption du colorant sur les adsorbants utilisés à température ambiante, un volume de 0,2 L de solution contenant le colorant de concentration de 20 mg/L est mis en contact, avec une quantité de 0,3 g d'adsorbant dans un erlenmeyer de 250 mL, avec un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges obtenus et une grande homogénéisation de la solution avec une vitesse d'agitation moyenne.

La quantité du colorant adsorbée par l'adsorbant à l'instant  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), est déterminée à partir de l'équation (I.1).

### **III.3.2. Conditions d'étude des différents paramètres**

#### **III.3.2.1. Effet de temps de contact**

La détermination du temps d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide du mélange est un paramètre important pour la conception des systèmes d'adsorption. L'étude de cet effet consiste à la mise en contact, en batch du polluant à étudier (colorant rouge Bemacid) et l'adsorbant utilisé en suivant les variations de la phase liquide.

Dans un erlenmeyer de 250 mL, un volume de 0,2 L de solution de colorant à 20 mg/L et 0,3 g de masse d'adsorbant ont été mis en agitation moyenne, à température ambiante.

Des échantillons de solution ont été prélevés à différents temps (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 min) puis dilués dix fois, centrifugés, filtrés sur un filtre standard de 0,45  $\mu\text{m}$  de diamètre de pore ( $\Phi=7$  cm) avant l'analyse par le spectrophotomètre d'absorption UV-visible. Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe donnant la quantité du colorant adsorbée  $q_t$  (mg par gramme de support), en fonction du temps.

### **III.3.2.2. Effet de pH**

Le pH de la solution est un paramètre important, notamment dans les études d'adsorption des colorants textiles, car il peut affecter non seulement la capacité d'adsorption, mais aussi le comportement et la solubilité des solutions colorées [88, 139, 140].

L'effet de ce paramètre sur l'évolution des capacités d'adsorption du rouge Bemacid sur les différents matériaux a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 à 10. Les valeurs de pH ont été ajustées par des solutions diluées de HCl ou de NaOH à 0,1 N.

Après étalonnage du pH-mètre, l'électrode de mesure était plongée dans un erlenmeyer contenant un volume de 200 mL à une concentration du colorant de 20 mg/L, avec le temps de contact constant et sous une agitation moyenne.

### **III.3.2.3. Effet de la température**

La température du milieu réactionnel permet le calcul des paramètres thermodynamiques fournissant des informations sur le type et la nature du processus d'adsorption étudié. L'effet de la température a été analysé avec des volumes de 200 mL de solution de rouge Bemacid, de concentration de 20 mg/L, plongées dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante. Les valeurs de température étudiées étaient (15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45°C).

### **III.3.2.4. Effet de la dose d'adsorbant**

L'étude de l'effet de masse a été effectuée avec différentes masses d'adsorbant (0,1 g - 0,6 g), avec un temps de contact fixé, pour traiter des solutions de 200 mL à une concentration du colorant de 20 mg/L, et sous agitation moyenne.

### **III.3.2.5. Effet de la concentration**

L'effet des concentrations initiales du colorant a été étudié par la même procédure que précédemment, c'est à dire en variant la concentration initiale entre 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 et 160 mg/L, et en fixant les temps de contact aux temps d'équilibre pour chaque adsorbant. Il a été tenu compte de la masse d'adsorbant appropriée, sous agitation moyenne et température ambiante.

### III.4. Mise en œuvre du procédé hybride couplant adsorption et séparation membranaire.

#### III.4.1. Description du pilote

La figure (III.6) représente le mini-pilote d'ultrafiltration de marque (Orelis Environnement) utilisant, au choix, une membrane tubulaire céramique ou une membrane plane organique.

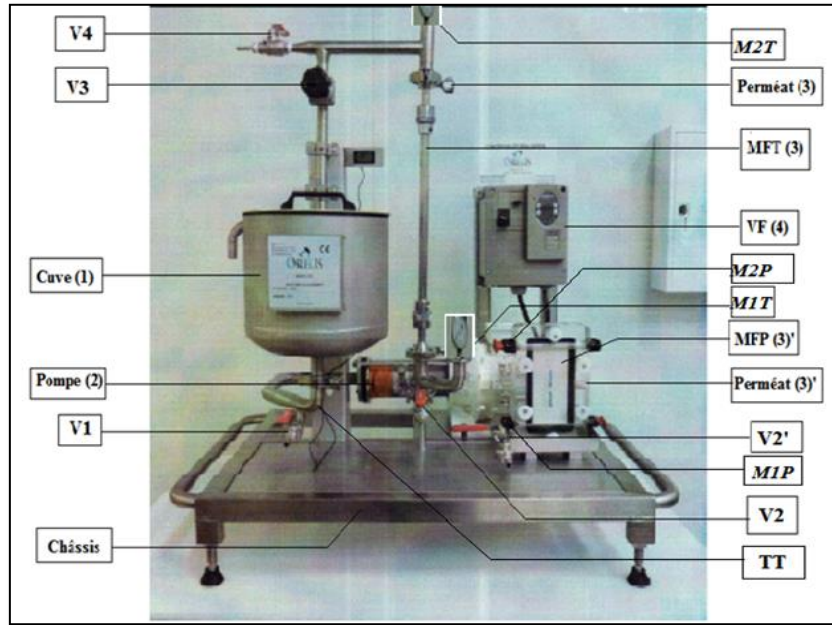


Figure III.6 : Photo du pilote d'Ultrafiltration.

**Cuve (1) :** Cuve d'alimentation d'un volume utile de 10L, double enveloppe.

**Pompe (2) :** Pompe volumétrique à vis,

**TT :** Thermocouple de mesure,

**MFT :** Module de filtration tubulaire,

**MFP :** Module de filtration Plan

**MIT :** Manomètre à l'entrée de module de filtration (tubulaire),

**M2T :** Manomètre à la sortie de module de filtration (tubulaire),

**M1P :** Manomètre à l'entrée de module de filtration (plan),

**M2P :** Manomètre à la sortie de module de filtration (plan),

**V1 :** Vanne de vidange de la cuve d'alimentation,

**V2 :** Vanne de vidange de module de filtration tubulaire,

**V2' :** Vanne de vidange de module de filtration plan,

**V3 :** Vanne de retour à la cuve d'alimentation,

**V4 :** Vanne de prise d'échantillon du retentât,

**Perméat(3) :** Prise du perméat de module de filtration tubulaire,

**Perméat(3)' :** Prise du perméat de module de filtration plan,

**VF :** Variateur de fréquence fonctionnant entre 35 et 50 Hz,

Un schéma simplifié (figure III.7) détaille les différents composants de ce pilote.

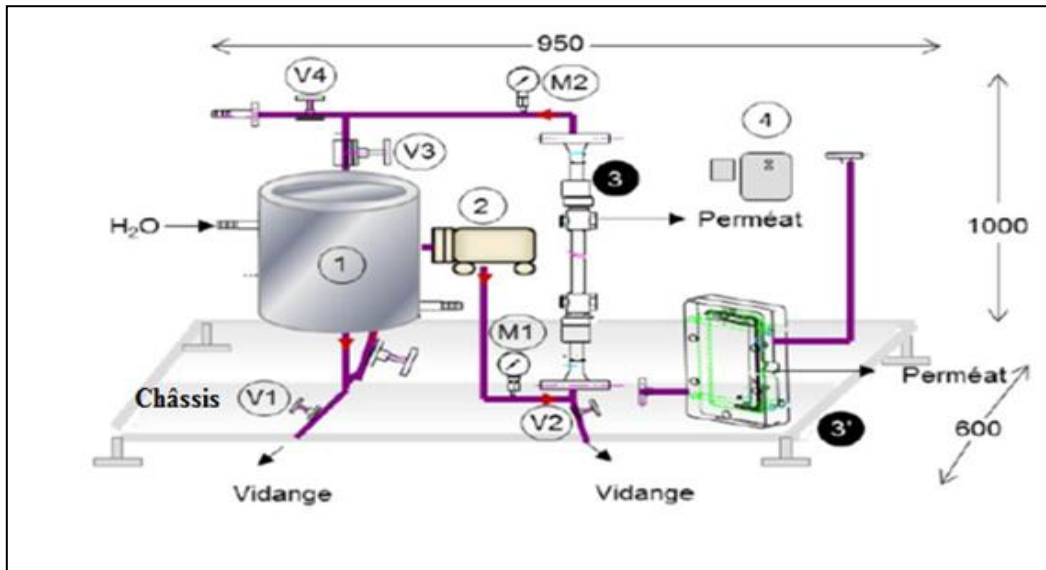


Figure III.7 : Schéma simplifié du pilote d'ultrafiltration.

**a- Module de filtration tubulaire (KLEANSEPT™)**

Ce module comporte une seule membrane de microfiltration tubulaire monocanal en alumine de type Microkleansept™ avec une taille de pores de 0,1  $\mu\text{m}$  pour la couche séparative (Figure III.8) et une surface filtrante développée de  $\sim 80 \text{ cm}^2$  [141].

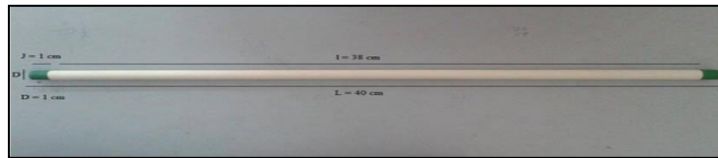


Figure III.8 : Photographie commentée de membrane de microfiltration tubulaire monocanal en alumine

Avec :

**J** : Joint du module : 1 cm

**D** : Diamètre extérieur : 1 cm

**d<sub>int</sub>** : Diamètre intérieur : 6 mm

**l** : Longueur de la membrane filtrante : 38 cm

**L** : Longueur de module (membrane + 2 joints) : 40 cm

**L'aire de la surface filtrante (S) égale à  $\pi \cdot d_{\text{int}} \cdot l$  est donc plus précisément de  $\sim 71,6 \text{ cm}^2$**

## **b- Principe de fonctionnement du dispositif expérimental**

La solution à traiter est placée dans la cuve d'alimentation du pilote, et à partir de cette cuve (1), le liquide est entraîné par la pompe (2), vers les modules de filtration. Le liquide circule dans le module (Microkleansep™) tangentiellement par rapport à la surface membranaire.

Selon l'application, la fraction valorisée sera le perméat ou le rétentat, recueillis au point PE (prise d'échantillon).

La fermeture partielle de la vanne V3 fait monter la pression dans la boucle de circulation, permettant ainsi de varier les paramètres de fonctionnement [142].

### **III.4.2. Descriptions des différentes configurations du pilote hybride et conditions d'utilisation testées**

#### **III.4.2.1. Descriptif du dispositif développé**

Le schéma simplifié est donné sur la figure (III.9). La solution à traiter est placée dans le réservoir d'alimentation et versée, à un débit contrôlé dans le réacteur d'adsorption. Ce réacteur d'adsorption est maintenu sous agitation intense avec un agitateur mécanique de marque « RW16 basic », afin d'assurer un bon mélange permettant de considérer le réacteur comme parfaitement agité (RPAC). La surverse du réacteur d'adsorption est envoyée vers le réservoir d'alimentation du pilote de microfiltration précédemment décrit. Le rétentat est réinjecté au fond du réacteur d'adsorption. La pression transmembranaire a été fixée à 0,5 bar, avec un temps de séjour hydraulique global (dans l'ensemble de la boucle) bien déterminé.

La concentration de colorant dans le perméat et dans le rétentat a été déterminée par colorimétrie avec un spectrophotomètre UV-Visible (type SHIMADZU) et la turbidité liée à la présence en suspension des particules d'adsorbant, a été mesurée avec un turbidimètre de marque « LOVIBAND ».



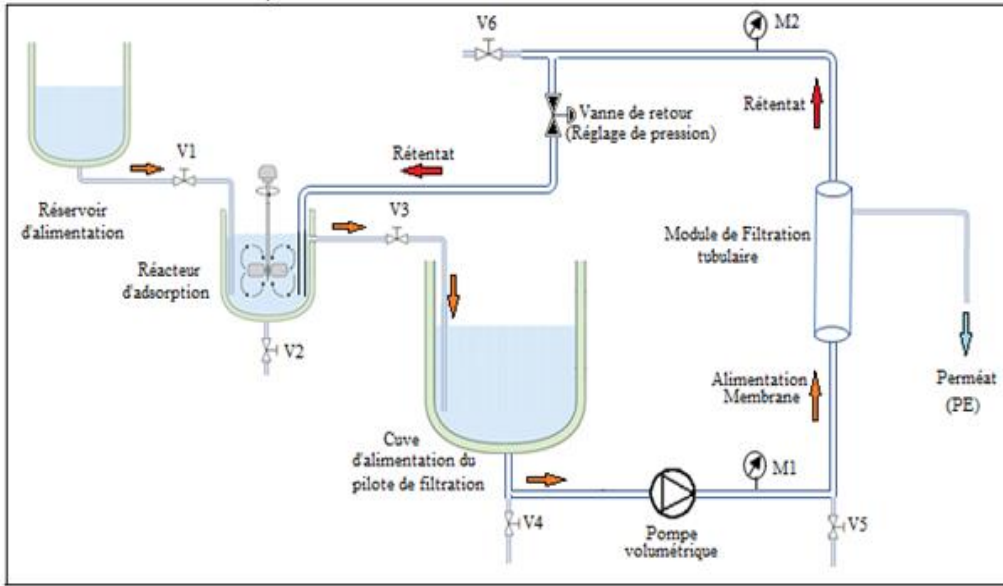


Figure III.9 : Schéma du dispositif expérimental « adsorption + filtration membranaire ».

### III.4.2.2. Essais de filtration d'une suspension d'adsorbant sans présence de colorant

La figure (III.10) résume les conditions adoptées pour tester l'efficacité de la rétention par la membrane céramique des particules d'adsorbant en suspension dans la boucle de traitement.

Les analyses des suspensions ont ici été réalisées par turbidimétrie.

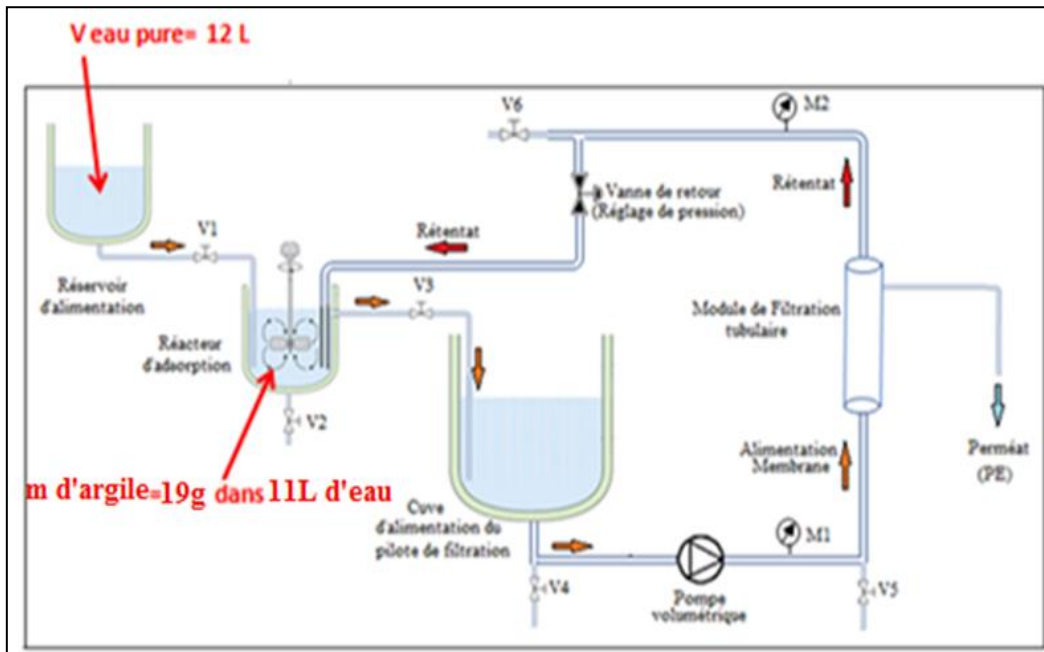
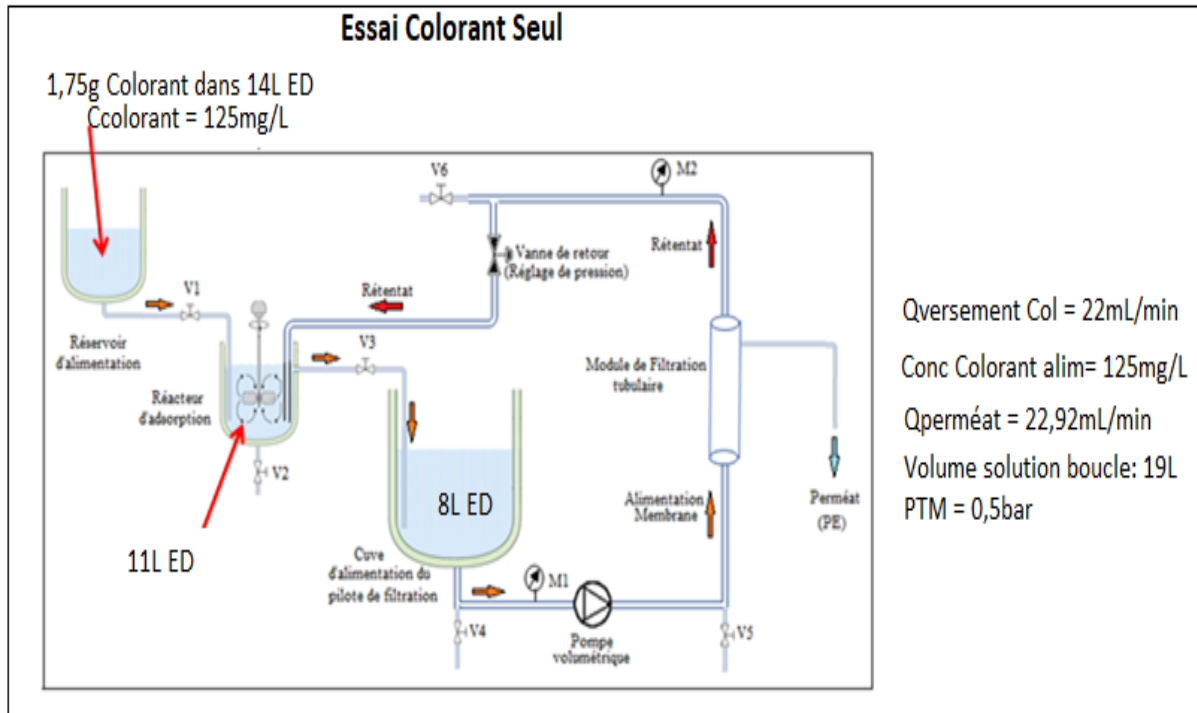


Figure III.10 : Configuration et conditions d'essais pour étudier la rétention de l'adsorbant par la membrane

### III.4.2.3. Essais de filtration d'une solution de colorant sans adsorbant

La figure (III.11) résume les conditions adoptées pour tester la rétention par la membrane céramique de l'adsorbat (le colorant) en solution dans la boucle de traitement. Les analyses des solutions ont ici été réalisées par colorimétrie.



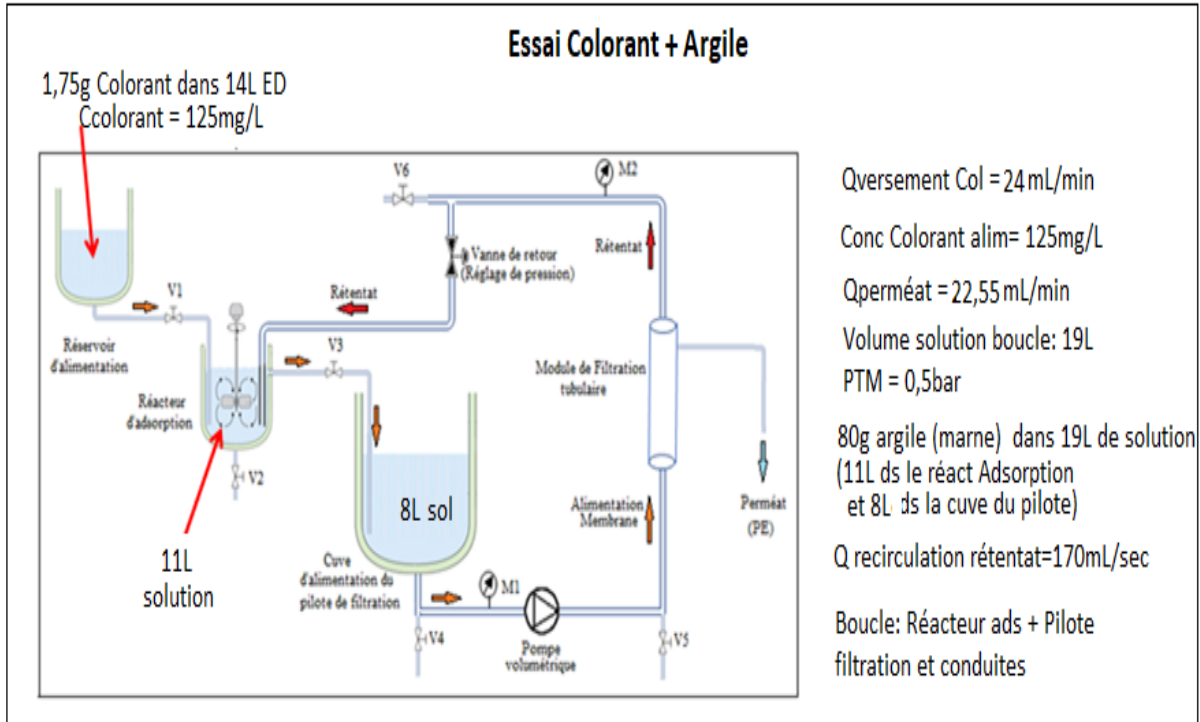
**Figure III.11 :** Configuration et conditions d'essais pour étudier la rétention de l'adsorbat seul par la membrane.

### III.4.2.4. Essais couplant adsorption et microfiltration

Après les tests précédemment décrits sur les adsorbants en absence de colorant et sur le colorant en absence d'adsorbant, des essais couplant adsorption et microfiltration ont été réalisés selon la configuration et les conditions opératoires décrites sur la figure III.12. Nous nous sommes notamment attachés à ce que le débit de perméat sortant de la boucle soit le plus exactement compensé par le débit de solution de colorant y étant injecté.

La concentration de colorant libre dans la boucle (contenant l'adsorbant en suspension) a été mesurée par colorimétrie sur le filtrat résultant d'une filtration sur papier filtre « 4 microns ». La concentration globale de colorant dans la boucle (libre + adsorbé) a également été mesurée par colorimétrie, mais sur un filtrat résultant de la filtration sur papier filtre « 4 microns »

(pour retenir les particules d'adsorbant) puis d'un lavage à l'eau pure de l'adsorbant stoppé par le papier filtre. Ce lavage a permis de désorber le colorant retenu sur l'adsorbant et de le récupérer ainsi dans le filtrat.



**Figure III.12 :** Configuration et conditions d'essais pour étudier le couplage adsorption et microfiltration.

***Chapitre IV :***

***Caractérisation physico-chimique  
et comportement en suspension des  
argiles utilisées***

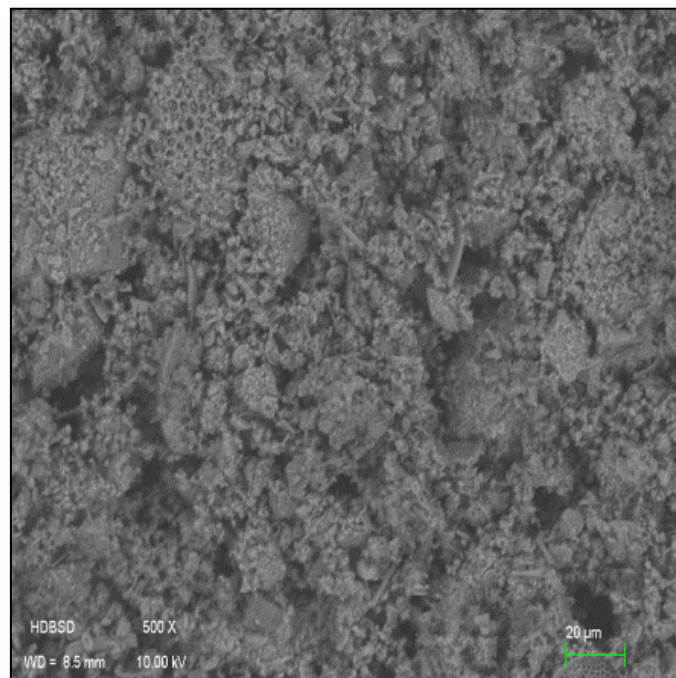
## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les résultats des caractérisations physico-chimiques des adsorbants solides utilisés, telles que l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage, les analyses chimiques, l'analyse structurale par diffraction des rayons X, l'analyse du comportement thermique, la détermination de la surface spécifique et la porosité par adsorption désorption d'azote. Concernant la caractérisation de leur comportement en suspension aqueuse, nous présenterons ensuite les résultats de sédimentation et de mesure du point de charge nulle.

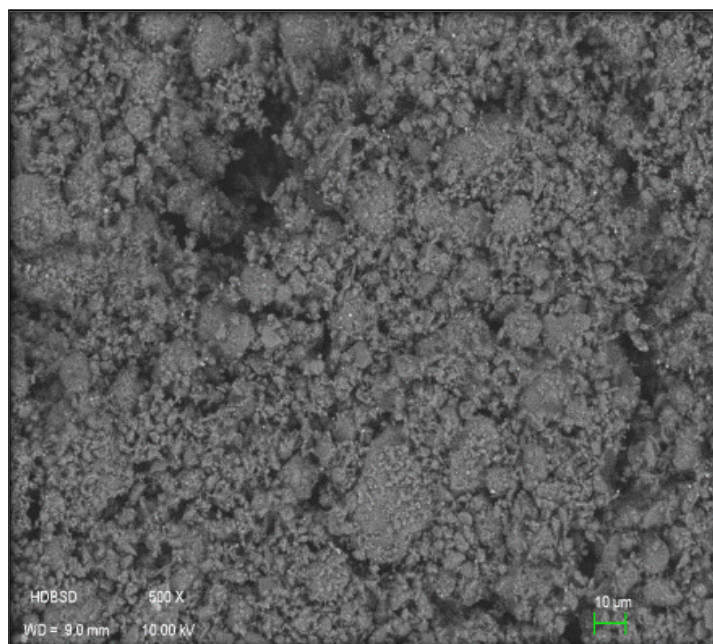
### **IV.1. Caractérisation physicochimique des adsorbants solides utilisés**

#### **IV.1.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

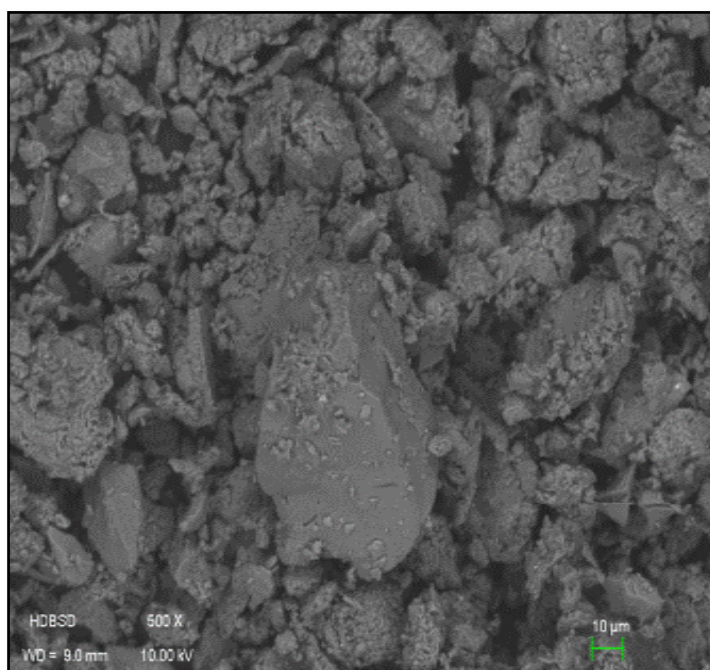
Les photographies obtenues en microscope électronique à balayage avec un grossissement de (500 x) sur des poudres issues du broyage des adsorbants utilisés sont données dans les figures (IV.1), (IV.2), et (IV.3).



**Figure IV.1** : Image MEB de la marne de Hranfa.



**Figure IV.2 :** Image MEB de l'argile de Bouzghaia.



**Figure IV.3 :** Image MEB de la bentonite de Maghnia.

Dans le cas de la marne de Hranfa, l'image MEB (figure IV.1) montrent une grande diversité de morphologies : particules arrondies, plaquettes, aiguilles et aussi particules à porosité architecturée s'apparentant à des frustules (carapace de silice) de diatomées [143]. Une large distribution granulométrique est également observée, allant de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas de l'argile de Bouzghaia (figure IV.2), on observe des particules fines (quelques  $\mu\text{m}$ ) de morphologies diverses, ainsi que des blocs plus gros (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ )

paraissant constitués par un empilement relativement compact des particules fines précédemment évoquées.

Dans le cas de la bentonite de Maghnia (figure IV.3), on retrouve aussi des particules fines (quelques  $\mu\text{m}$ ) mais de morphologie principalement plaquettaire, et des blocs plus gros (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) mais d'aspect dense.

De façon générale, on observe de larges distributions granulométriques, allant de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ , malgré une sélection initiale par tamisage de la classe de particules [80 - 100  $\mu\text{m}$ ] dans le cas de la marne de Hranfa et de l'argile de Bouzghaia. Ceci démontre la fragmentation aisée des agrégats initialement sélectionnés.

#### **IV.1.2. Analyses chimiques élémentaires**

La composition chimique élémentaire des adsorbants a été étudiée par spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) sur différentes zones des trois échantillons d'argiles (figures IV.4, IV.5 et IV.6). Les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 montrent les résultats exprimés en pourcentages massiques et atomiques des différents éléments détectés.

Pour la marne de Hranfa, les zones analysées ont une taille supérieure ou égale à 100 x 100  $\mu\text{m}$  (figure IV.4). Leur taille est donc largement supérieure à celle de l'hétérogénéité en morphologie préalablement mentionnée. Il est ainsi logique que l'on n'observe pas de variations significatives de composition pour les quatre zones analysées (tableau IV.1). Le pourcentage massique le plus élevé est obtenu pour l'oxygène, de l'ordre de 40 à 43 %, ce qui est logique pour cette marne a priori riche en différents oxydes. Cet élément est suivi par le silicium, avec un pourcentage massique important de 23 à 24 %. Ceci indique que la marne est riche en oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  et/ou en silicates. En ordre de pourcentages décroissants, on trouve ensuite le calcium que l'on peut attendre sous forme d'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) (en accord avec la détection du carbone à un pourcentage massique de l'ordre de 7 à 8 % du carbone) et/ou combiné dans des oxydes mixtes de différentes compositions.

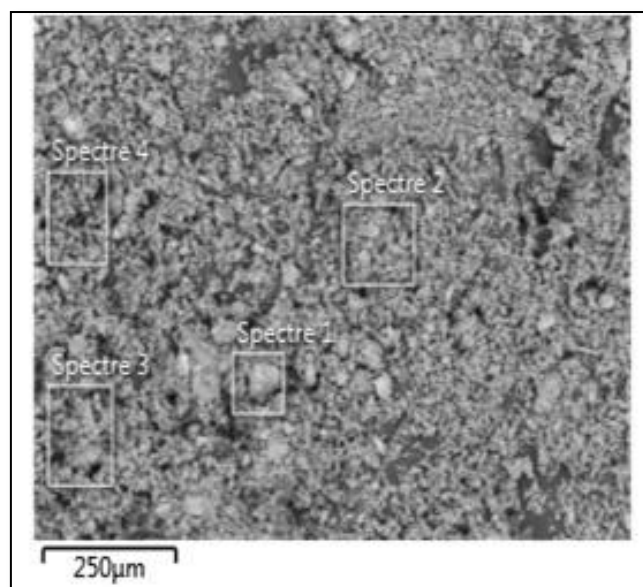


Figure IV.4 : Image MEB pour la marne de Hranfa et zones analysées par EDX.

Tableau IV.1 : Analyses par EDX de la marne de Hranfa.

Elément	Spectre 1		Spectre 2		Spectre 3		Spectre 4		Moyenne	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique
<b>C</b>	7,0	12,1	5,9	10,3	7,4	13,0	10,4	17,6	7,7	13,3
<b>O</b>	42,8	55,8	41,6	55,4	40,5	53,3	40,4	51,5	41,3	54,0
<b>Na</b>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4
<b>Mg</b>	1,3	1,1	1,7	1,5	1,4	1,2	1,2	1,0	1,4	1,2
<b>Al</b>	3,3	2,6	3,8	3,0	3,3	2,6	3,2	2,4	3,4	2,6
<b>Si</b>	23,4	17,4	23,5	17,8	24,1	18,0	23,0	16,7	23,5	17,5
<b>S</b>	0,0	0,0	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
<b>Cl</b>	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2
<b>K</b>	1,5	0,8	2,0	1,1	1,6	0,9	1,5	0,8	1,6	0,9
<b>Ca</b>	15,0	7,8	14,7	7,8	17,5	9,2	16,0	8,2	15,8	8,2
<b>Fe</b>	4,9	1,8	5,8	2,2	3,4	1,3	3,6	1,3	4,4	1,7
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Pour l'argile de Bouzghaia (figure IV.5), on observe cependant des variations notables de composition en fonction de la zone analysée (tableau IV.2). La zone correspondant au spectre 5 révèle une teneur nettement plus élevée en carbone alors qu'elle est nettement plus faible pour la zone associée au spectre 8. Pour cette zone, en comparaison aux trois autres zones analysées, la teneur en silicium est nettement plus faible alors que les teneurs en calcium et en fer sont nettement plus élevées.



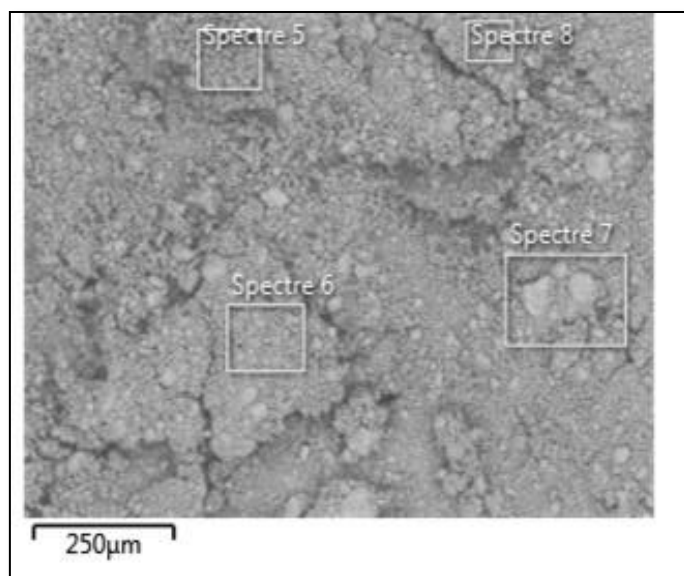


Figure IV.5 : Image MEB pour l'argile de Bouzghaia et zones analysées par EDX.

Tableau IV.2 : Analyses par EDX de l'argile de Bouzghaia.

Elément	Spectre 5		Spectre 6		Spectre 7		Spectre 8		Moyenne	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique
<b>C</b>	17,1	27,0	5,4	9,5	6,0	10,6	3,0	6,4	7,9	13,4
<b>O</b>	40,1	47,5	42,2	55,9	41,5	55,1	29,5	47,4	38,3	51,5
<b>Na</b>	0,6	0,5	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
<b>Mg</b>	1,2	0,9	1,4	1,2	1,3	1,2	1,0	1,0	1,2	0,8
<b>Al</b>	7,7	5,4	9,3	7,3	8,8	6,9	6,8	6,5	8,2	6,6
<b>Si</b>	17,0	11,5	20,6	15,5	19,7	14,9	15,2	13,9	18,1	13,9
<b>S</b>	0,5	0,3	0,6	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	1,9	0,3
<b>Cl</b>	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2
<b>K</b>	2,2	1,1	3,0	1,6	3,0	1,6	4,0	2,6	3,0	1,7
<b>Ca</b>	8,6	4,1	10,3	5,4	10,9	5,8	16,2	10,4	11,5	6,4
<b>Fe</b>	4,7	1,6	6,4	2,4	7,5	2,8	23,3	10,8	10,5	4,4
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Pour la bentonite de Maghnia (Figure IV.6 et tableau IV.3), la composition varie peu suivant les zones analysées. On peut noter une moindre teneur en carbone et une plus forte teneur en silicium en comparaison aux deux autres matériaux précédemment étudiés.

Au vu de la résolution volumique accessible avec l'appareil utilisé, il conviendrait de compléter les analyses déjà réalisées par des analyses ponctuelles sur différents types de particules afin de mettre en évidence des différences de composition chimique associées.

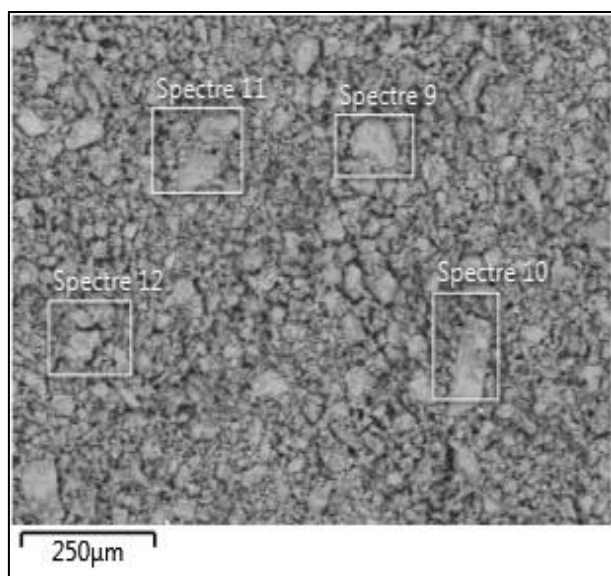


Figure IV.6 : Image MEB pour la bentonite de Magnhia et zones analysées par EDX.

Tableau IV.3 : Analyses par EDX de la bentonite de Magnhia.

Elément	Spectre 9		Spectre 10		Spectre 11		Spectre 12		Moyenne	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique	% massique	% atomique
<b>C</b>	4,0	6,9	4,8	8,3	2,9	5,0	4,3	7,4	4,0	6,9
<b>O</b>	43,9	56,6	42,8	55,2	42,7	56,3	42,6	55,1	43,0	55,8
<b>Na</b>	3,2	2,9	2,8	2,5	3,2	2,9	2,9	2,6	3,0	2,7
<b>Mg</b>	2,3	1,9	1,3	1,1	1,8	1,6	2,0	1,7	1,9	1,6
<b>Al</b>	9,0	6,9	8,9	6,8	8,9	6,9	8,9	6,9	8,9	6,9
<b>Si</b>	28,4	20,8	28,3	20,8	30,0	22,5	30,5	22,5	29,3	21,7
<b>S</b>	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
<b>Cl</b>	0,4	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,0	0,0	0,2	0,1
<b>K</b>	2,0	1,1	5,3	2,8	2,8	1,5	2,7	1,4	3,2	1,7
<b>Ca</b>	1,5	0,8	1,2	0,6	1,3	0,7	1,3	0,7	1,3	0,7
<b>Fe</b>	5,3	2,0	4,2	1,5	6,0	2,3	4,7	1,8	5,0	1,9
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Ces analyses par EDX sur les solides peuvent par ailleurs être comparées aux analyses chimiques réalisées par le laboratoire de contrôle de qualité de la cimenterie (ECDE) d'Oued-Sly, à Chlef. La méthode d'analyse utilisée est basée sur la fusion alcaline (la chimie classique), le mode opératoire complet est décrit en annexe 1, les compositions chimiques obtenues, exprimées en pourcentages d'oxydes simples sont indiquées dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4** : Composition chimique des argiles exprimée en pourcentages massiques d'oxydes simples.

Oxydes	Marnede Hranfa	Argile de Bouzghaia	Bentonitede Maghnia
SiO <sub>2</sub>	41,7	43,6	59,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	14,1	12,9
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	3,1	4,6
MgO	0,5	2,4	1,8
CaO	24,2	11,8	2,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	6,5	2,8
Perte au feu à 900 °C	25,5	21,6	20,2

Afin de plus facilement comparer les deux types d'analyses, nous avons converti les résultats en % massiques ramenés aux seuls éléments considérés dans le tableau IV.4. Ces données sont rassemblées dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5** : Comparaison des résultats des analyses chimiques par EDX et par fusion alcaline (FA), exprimés en pourcentages massiques des différents éléments chimiques détectés.

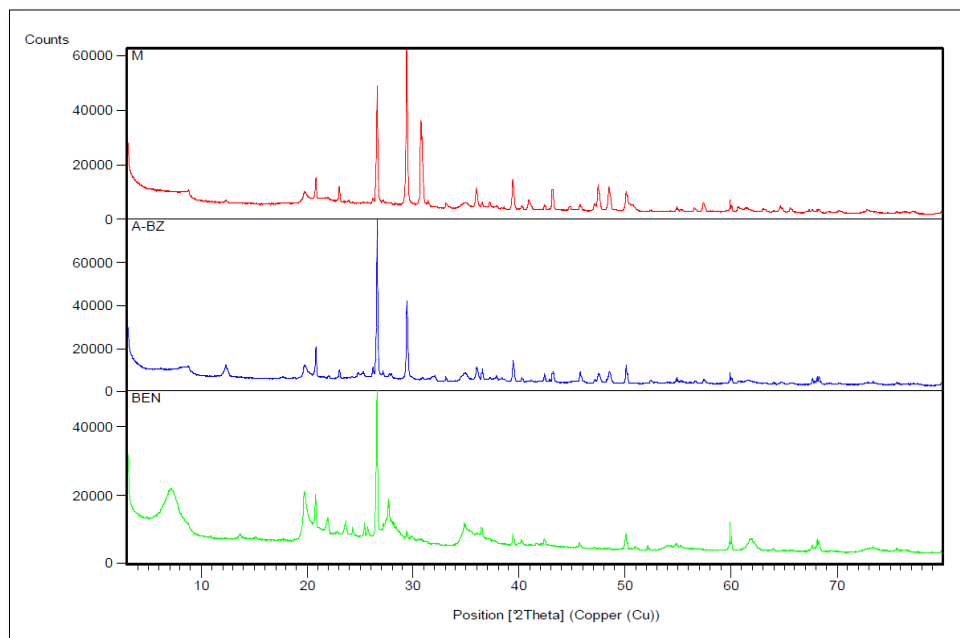
	Elément	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)	Mg (%)	O (%)
<b>Marne de Hranfa</b>	FA	26,2	3,7	2,8	23,2	0,4	43,8
	EDX	26,2	3,8	4,9	17,6	1,6	46,0
<b>Argile de Bouzghaia</b>	FA	26,0	9,5	5,8	10,8	1,8	46,1
	EDX	20,6	9,3	12,0	13,1	1,4	43,6
<b>Bentonite de Maghnia</b>	FA	34,9	8,5	2,4	2,5	1,3	50,3
	EDX	32,8	10,0	5,6	1,5	2,1	48,1

Le tableau IV.5 montre un assez bon accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Il ressort de l'examen des résultats obtenus que la composition chimique de ces argiles présente une teneur élevée en dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) dans l'argile de Bouzghaia relativement aux deux autres argiles par contre la teneur en chaux (CaO) dans la marne de Hranfa est très importante.

Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec ceux des études antérieures [83, 144]. La valeur obtenue du rapport %SiO<sub>2</sub>/%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,6 pour la bentonite de Maghnia, se situe dans la gamme généralement observée pour les montmorillonites [145, 146].

### IV.1.3. Analyses structurales par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus pour les trois matériaux étudiés sont présentés sur la figure IV.7, alors que les principales phases détectées sont résumées dans le tableau IV.6.



**Figure IV.7 :** Diffractogrammes obtenus pour la marne de Hranfa (M), l’argile de Bouzghaia (A-BZ) et la bentonite de Maghnia (BEN).

**Tableau IV.6 :** Principales phases cristallines détectées dans les trois matériaux étudiés.

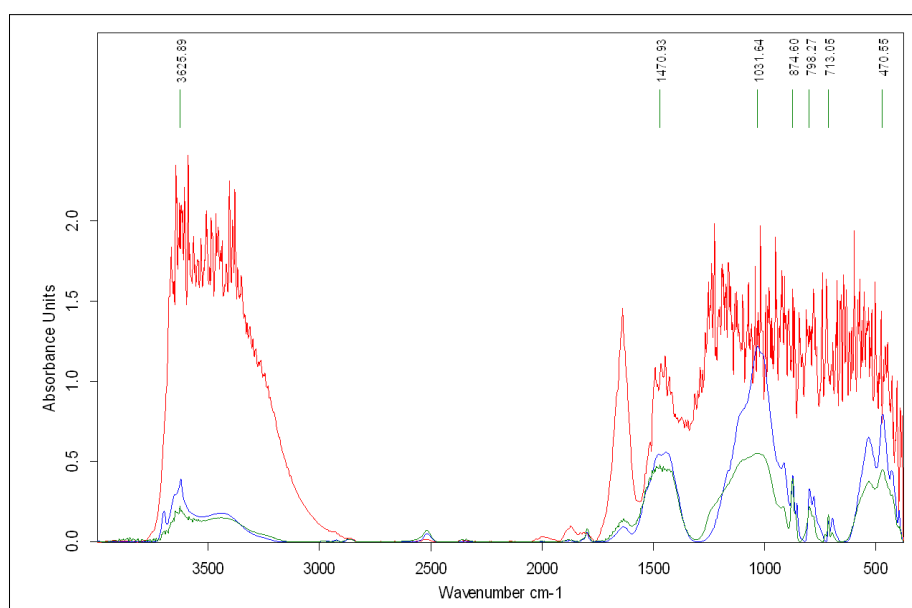
Argiles	Phases principales
<b>Marne de Hranfa</b>	<b>Carbonate de calcium</b> : $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ <b>Quartz</b> : $\text{SiO}_2$ <b>Ankerite</b> : Calcium Magnesium Iron Carbonate $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,33+2})(\text{CO}_3)_2$ <b>Muscovite</b> : phyllosilicate de formule générale $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$ .
<b>Argile de Bouzghaia</b>	<b>Quartz</b> : $\text{SiO}_2$ <b>Oxyde d'aluminium</b> : $\text{Al}_2\text{O}_3$ <b>Muscovite</b> : Potassium Aluminium Silicate Hydroxide Fluoride <b>Carbonate de calcium</b> : $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ <b>Sodium Aluminium Silicate</b> : $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$
<b>Bentonite de Maghnia</b>	<b>Quartz</b> : $\text{SiO}_2$ <b>Albite</b> : Sodium Aluminium Silicate $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ <b>Montmorillonite</b> : Sodium Magnesium Aluminium Silicate Hydroxide Hydrate ; $\text{Na}_x(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Il faut d’abord noter que l’identification des phases argileuses est très délicate, de nombreuses argiles présentant des diffractogrammes très proches, avec des positions de pics variant avec

la composition chimique et des pics associés aux distances inter-feuillets (dans le cas des structures lamellaires) dont la position peut varier fortement suivant le gonflement de l'argile. Il apparaît par ailleurs la présence, pour les trois poudres, de silice sous sa forme quartz. Pour la marne de Hranfa et l'argile de Bouzghaia, on détecte également la présence du carbonate de calcium ce qui est en accord qualitatif avec les constatations réalisées à partir des analyses chimiques élémentaires exposées auparavant.

#### IV.1.4. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure IV.8 présente les spectres IR dans un intervalle allant de 400-3500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV.8 :** Spectre Infra-rouge obtenus pour la marne de Hranfa (Rouge), l'argile de Bouzghaia (Bleu) et la bentonite de Maghnia (Vert).

D'après les spectres infra-rouges obtenus, on remarque une large bande qui s'étale entre 2900 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ , avec différents maxima, en particulier à 3378  $\text{cm}^{-1}$  et 3644  $\text{cm}^{-1}$  pour la marne, 3621  $\text{cm}^{-1}$  pour l'argile de Bouzghaia et 3625  $\text{cm}^{-1}$  pour la bentonite de Maghnia. Cette bande d'absorption correspond aux vibrations d'élongations du groupement hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) pour les hydroxydes constitutifs du solide et pour l'eau moléculaire intercalée dans les feuillets, adsorbée ou condensée par capillarité dans la porosité. La présence d'eau moléculaire est confirmée par la bande centrée à 1645  $\text{cm}^{-1}$  et attribuée à la vibration de déformation de la molécule d'eau.

La bande intense centrée à 1475  $\text{cm}^{-1}$  résulte de la vibration de groupements carbonate présents dans la calcite et l'ankérite. Le large domaine de la forte absorbance de 1300  $\text{cm}^{-1}$  à

400  $\text{cm}^{-1}$  est lié aux vibrations dans les différents réseaux inorganiques formant les trois adsorbants. On peut notamment souligner une bande centrée sur 1031  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations du réseau silicique (quartz, silice amorphe des frustules de diatomées).

#### IV.1.5. Analyses du comportement thermique par ATG et DSC

Les courbes obtenues pour les trois matériaux étudiés sont présentées sur les figures IV.9, IV.10 et IV.11.

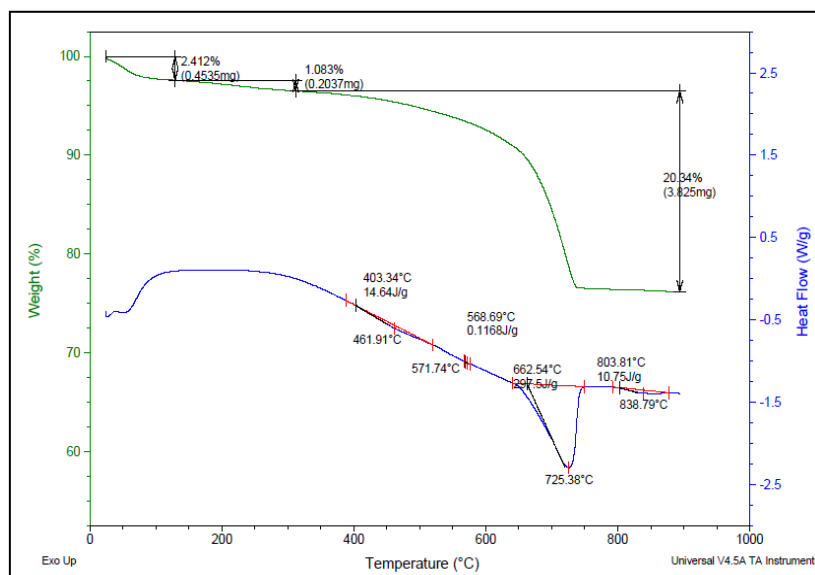


Figure IV.9 : Thermogrammes ATG et DSC pour la marne de Hranfa.

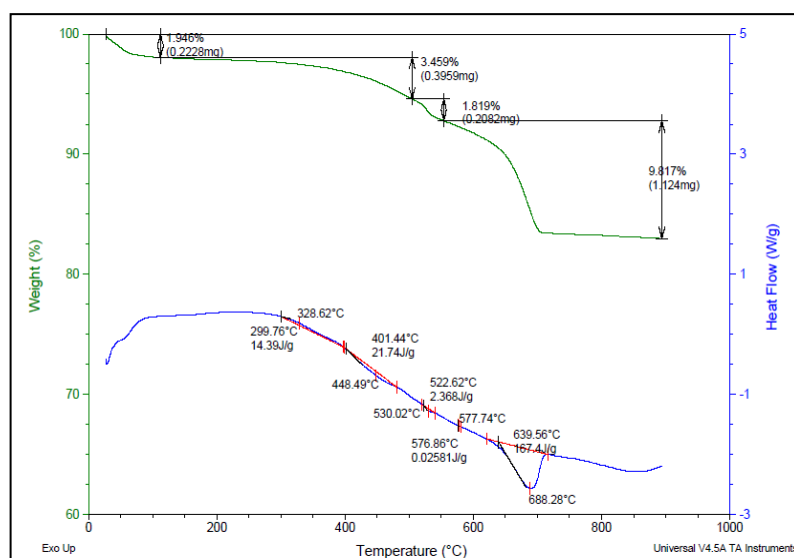
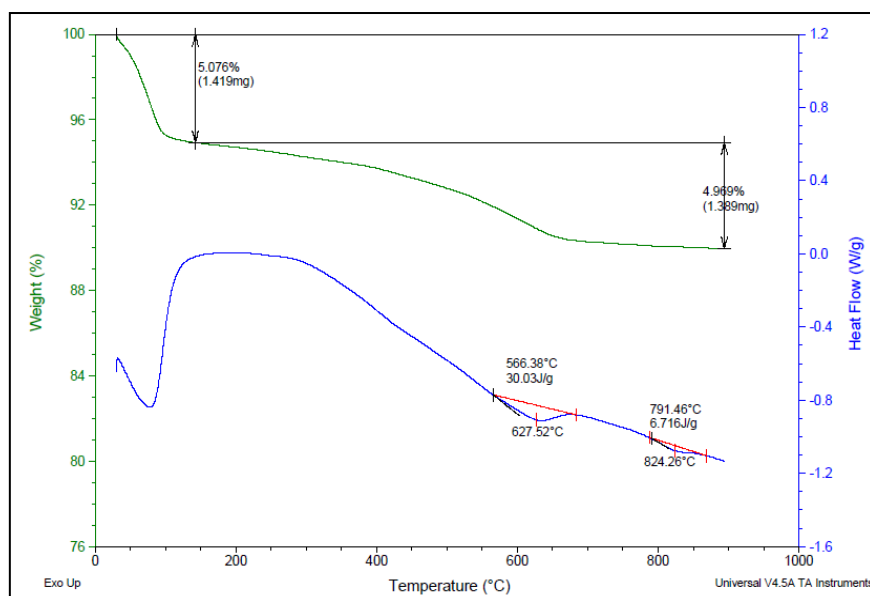


Figure IV.10 : Thermogrammes ATG et DSC pour l'argile de Bouzghaia.



**Figure IV.11** : Thermogrammes ATG et DSC pour la bentonite de Maghnia.

Les pertes en masse observées peuvent globalement être classées en deux domaines (tableau IV.7), celui des basses températures (20 à 150°C) correspondant au départ d'eau moléculaire libre et celui des hautes températures (150 à 900°C) correspondant au départ progressif de l'eau moléculaire fortement absorbée, à la déshydroxylation des hydroxydes et à la décomposition du carbonate de calcium (à partir de 600°C) [136]. Associés à ces pertes en masse visibles sur les courbes ATG, on observe des pics endothermiques sur les courbes DSC. On peut noter que pour la bentonite de Maghnia pour laquelle la présence de carbonate de calcium n'avait pas été détectée en diffraction des rayons X (limite de détection de quelques % massiques), la perte en masse à haute température est beaucoup plus réduite et le pic endothermique centré autour de 700°C, attribuable à la décomposition de  $\text{CaCO}_3$ , n'est pas détectable.

Par ailleurs, les pertes en masse totales mesurées à 900°C sont globalement du même ordre que les pertes au feu mesurées au laboratoire de la cimenterie de Chlef (tableau IV.7).

**Tableau IV.7** : Pertes en masse mesurées pour les trois matériaux étudiés.

Perte en masse (%)	Marne de Hranfa	Argile de Bouzghaia	Bentonite de Maghnia
1 <sup>ère</sup> perte entre 20 et 150°C	2,4	2,0	5,1
2 <sup>ème</sup> perte entre 150 et 900°C	21,4	15,1	5,0
Perte de masse totale	23,8	17,1	10,1
Perte au feu à 900°C (cf. tableau IV.4)	25,5	14,9	13,7

#### IV.1.6. Mesures de la surface spécifique et la porosité par adsorption désorption d'azote

Les isothermes obtenues sont présentées sur les figures IV.12, IV.13 et IV.14.

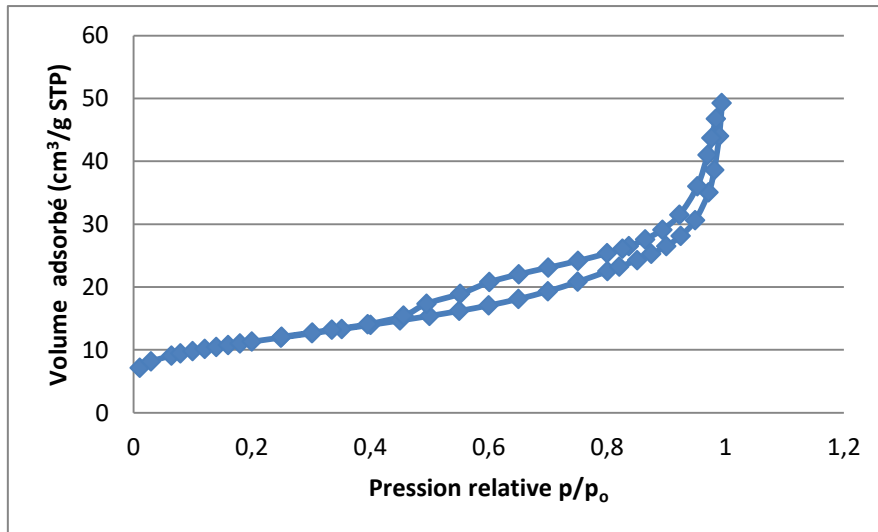


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour la marne de Hranfa.

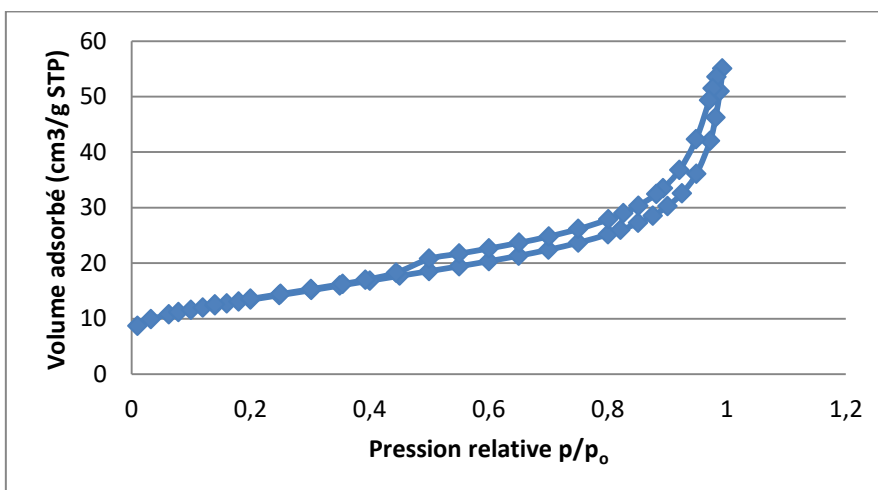
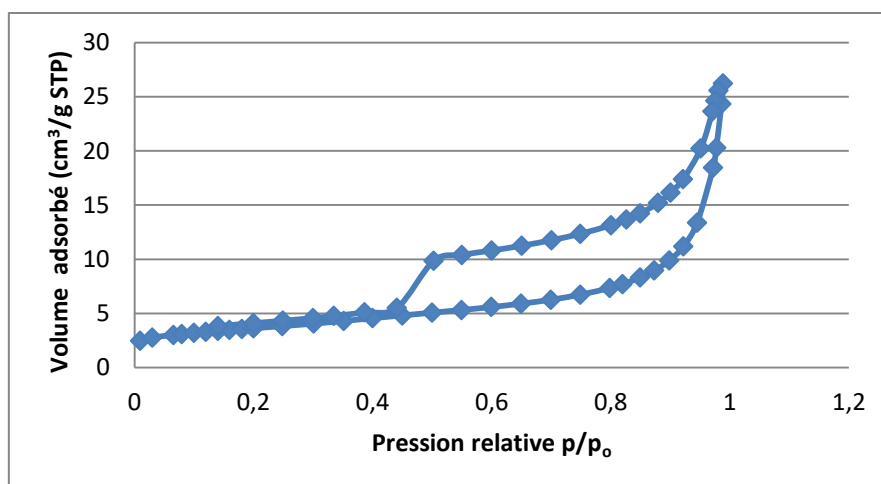


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour l'argile de Bouzghaia.





**Figure IV.14** : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour bentonite de Maghnia.

Suivant les classifications IUPAC [147, 148], ces isothermes apparaissent comme étant plutôt de type II, avec une boucle d'hystérisis de type H3. Ceci est observé avec la condensation capillaire dans des matériaux à texture non rigide, notamment lamellaire comme celle des argiles [148].

Le tableau IV.8 regroupe les principales données extraites de ces analyses, en termes de surface spécifique (par la méthode BET [147]), de volume poreux total et de taille moyennes des pores (par la méthode BJH [148]).

**Tableau IV.8** : Récapitulatif des principales données extraites des analyses d'adsorption-désorption d'azote pour les trois matériaux étudiés.

Matériau	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen BJH à partir de la courbe d'adsorption (nm)	Diamètre moyen BJH à partir de la courbe de désorption (nm)
Marne de Hranfa	40,4 ± 0,1	0,054	9,9	9,3
Argile de Bouzghaia	47,9 ± 0,1	0,065	9,1	8,3
Bentonite de Maghnia	12,8 ± 0,1	0,029	16,4	7,8

Les valeurs mesurées ici, de quelques dizaines de mètres carrés par gramme, sont relativement élevées ce qui est plutôt favorable en vue d'une utilisation de ces matériaux comme adsorbants. Le volume poreux total reste faible essentiellement constitué de mésopores (taille de 2 à 50 nm), avec une large distribution en taille [149, 150].

## IV.2. Caractérisation du comportement en suspension aqueuse en fonction du pH

### IV.2.1. Mesures de temps de sédimentation

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9** : Mesures des temps de sédimentation ( $t_i$ ) et des hauteurs de sédiment ( $h_i$ ) pour les trois argiles étudiées.

pH	Marne de Hranfa				Argile de Bouzghaia				Bentonite de Maghnia			
	$t_1$ (min)	$h_1$ (cm)	$t_2$ (h)	$h_2$ (cm)	$t_1$ (min)	$h_1$ (cm)	$t_2$ (h)	$h_2$ (cm)	$t_1$ (min)	$h_1$ (cm)	$t_2$ (h)	$h_2$ (cm)
2	12	1,5	19	1,3	17	3,3	19	1,7	3	5,2	19	2,3
4	11	1,7	19	1,5	16	3,6	19	1,8	14	4,9	19	2,4
6	8	1,4	19	1,3	17	3,1	19	1,8	15	6,2	19	2,9
8	14	1,3	19	1,3	15	3,2	19	1,7	16	7	19	3,4
10	15	1,4	19	1,4	5	3,5	19	1,8	4	0,5	$\geq 2$ jrs	-
12	16	1,2	$\geq 2$ jrs	-	57	4,5	19	2,8	23	6,7	26	3,2

Comme prévu, la sédimentation s'étale, quel que soit le pH, sur un temps très long (vitesse de sédimentation de l'ordre de  $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ ) indiquant la présence en quantité importante de particules fines (de taille micrométrique) issues de la fragmentation des agrégats submillimétriques sélectionnés par tamisage. Ces particules fines sont par ailleurs relativement stables vis-à-vis de l'agrégation en suspension (ne forment pas des agglomérats sédimentant rapidement). La hauteur finale de sédiment ( $h_2$ ) est aussi un indicateur de la stabilité des suspensions. Plus la suspension est stable, plus elle est faible du fait d'un arrangement plus compact des particules dans le sédiment. Dans le tableau IV.9, on voit que la valeur minimale de  $h_2$  est de 1,3 cm (cas de la marne de Hranfa pour pH = 6 et 8) soit un volume de l'ordre de  $2,5 \text{ cm}^3$ , très grand devant le volume de solide ( $0,4$  à  $0,5 \text{ cm}^3$ ). Ceci correspond à une fraction volumique interparticulaire de l'ordre de 85 à 90 %, très éloignée de la valeur attendue pour un empilement compact mais au hasard de particules sphériques et denses de taille identique ( $\sim 40$  %).

### IV.2.2. Mesures du point de charge nulle

Les figures IV.15, IV.16 et IV.17 représentent les courbes d'évolution du pH final des suspensions en fonction du pH initial, le PCN étant donné par l'abscisse du point d'intersection avec la droite  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ .

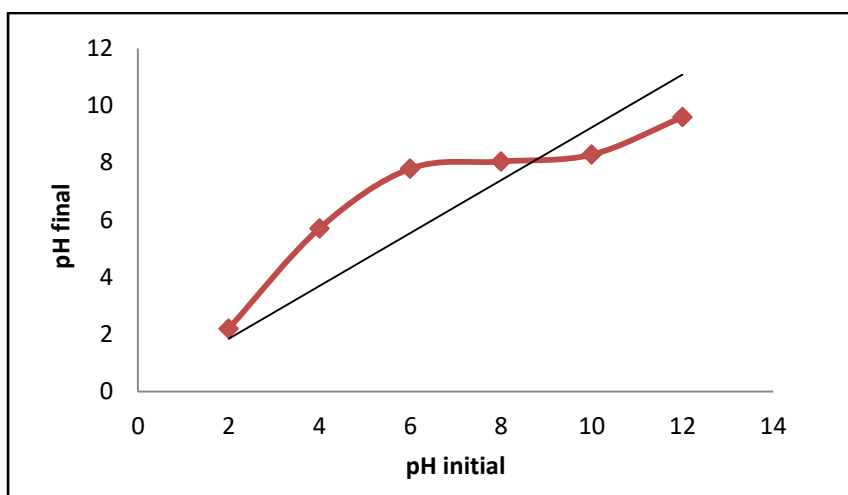


Figure IV.15 : Détermination du PCN de la marne de Hranfa.

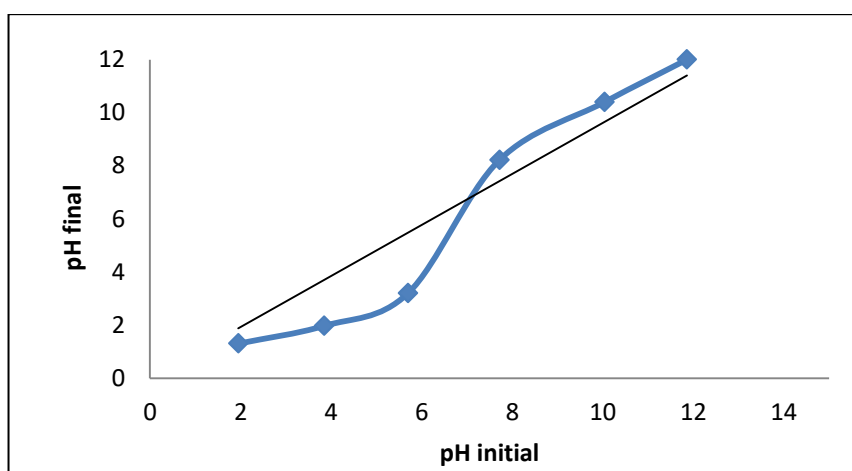


Figure IV.16 : Détermination du PCN de l'argile de Bouzghaia.

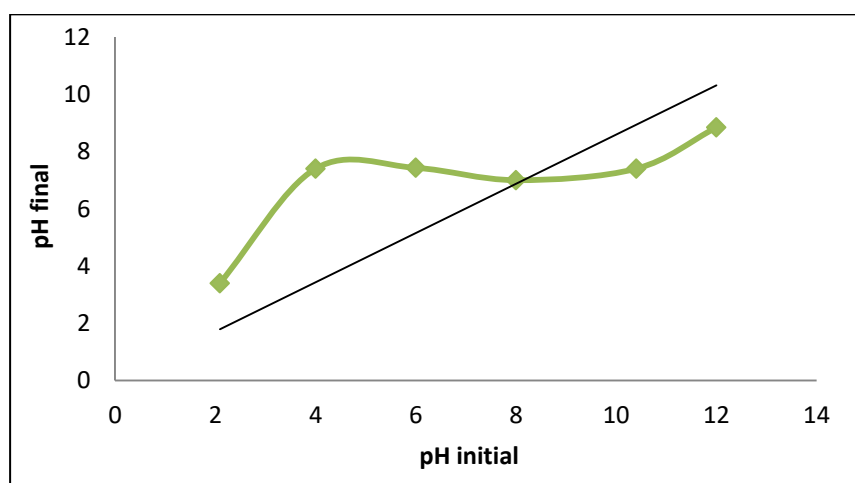


Figure IV.17 : Détermination du PCN de la bentonite de Maghnia.

D'après ces graphes, la valeur de pH est de 8,4 pour la marne de Hranfa, de 8 pour la bentonite de Maghnia et de 7 pour l'argile de Bouzghaia. Le plateau de pH observé entre 6 et 10, pour la marne de Hranfa et la bentonite de Maghnia rend compte du pouvoir tampon des phases argileuses contenues dans ces deux matériaux [151].

Ces valeurs expérimentales sont difficiles à comparer avec les données de la littérature car le point de charge nulle des phases argileuses, en particulier à base de montmorillonite, est très sensible à leur composition chimique [152, 153].

De plus, il ne faut pas oublier que les adsorbants naturels utilisés sont en fait constitués d'un mélange de différentes phases. Par exemple, La marne de Hranfa se compose de trois phases principales présentant des chimies de surface différentes. Les phases de silice (quartz et silice amorphe des frustules de diatomées) ainsi que la muscovite ont des valeurs de PCN inférieures ou égales à  $\text{pH} = 2$  [154]. Leur charge de surface est donc négative dans la gamme de pH étudiée. Le PCN du carbonate de calcium est proche de 9,5 [155, 156], et sa charge superficielle est positive pour les pH inférieurs.

### **IV.3. Bilan sur la caractérisation physico-chimique des trois adsorbants sélectionnés**

A partir des nombreux résultats expérimentaux obtenus, on peut notamment retenir que chacun des trois adsorbants sélectionnés est constitué de plusieurs phases solides de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie différentes.

Les surfaces spécifiques mesurées sont comprises entre 13 et  $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Elles sont faibles si on les compare à celles de charbons actifs, adsorbants de référence, qui peuvent atteindre des valeurs supérieures à  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Malgré une sélection granulométrique initiale par tamisage après broyage, correspondant à des agrégats submillimétriques, les observations par microscopie électronique et les études de sédimentation montrent qu'une partie importante des trois poudres est constituée de particules micrométriques issues de la fragmentation de ces agrégats.

***Chapitre V :***  
***Adsorption***



## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur l'étude expérimentale de l'adsorption en solution aqueuse par les trois adsorbants sélectionnés. Une première partie portera sur des résultats préliminaires concernant l'adsorption d'un cation de métal lourd, le cadmium, à son degré d'oxydation (2+), soit  $\text{Cd}^{2+}$ . La partie suivante traitera d'une étude plus approfondie relative à l'adsorption d'un colorant organique utilisé dans l'industrie textile, le rouge Bemacid ETL qui est en fait constitué de plusieurs colorants anioniques azoïques tels que l'Acid Red 361.

### V.1. Etude de l'adsorption de cations de métaux lourds – cas de Cd(II)

Avant de lancer les essais expérimentaux d'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$  par mise en contact d'une solution de chlorure de cadmium avec de la poudre d'adsorbant, nous nous sommes attachés à connaître la nature chimique exacte de l'adsorbat dans les conditions d'analyse en établissant le diagramme de spéciation et la courbe de solubilité conditionnelle de Cd(II).

#### V.1.1. Calcul du diagramme de spéciation de la courbe de solubilité conditionnelle

Nous avons étudié le comportement du cation métallique ( $\text{Cd}^{2+}$ ) dans l'eau en fonction du pH. Seuls les ions  $\text{OH}^-$  ont été considérés (pas les anions  $\text{Cl}^-$  apportés par les sels utilisés ou les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  potentiellement apportés par le milieu).

Les constantes de formation globale des complexes hydroxylés et les produits de solubilité de l'hydroxyde de cadmium sont données dans le tableau V.1.

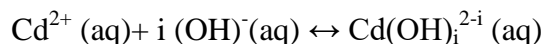
**Tableau V.1** : Constantes de formation globale des complexes hydroxylés et le produit de solubilité de l'hydroxyde de Cd(II) [157].

Constantes de formation globale des complexes hydroxylés				
$\text{Cd}^{2+}$	<b>Log <math>\beta_1</math></b>	<b>Log <math>\beta_2</math></b>	<b>Log <math>\beta_3</math></b>	<b>Log <math>\beta_4</math></b>
	4,3	7,7	10,3	12
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$			
	<b>-Log <math>K_s</math></b>			
	13,6			

La concentration globale en Cd(II) en solution est égale à la somme de la concentration en  $Cd^{2+}$  et des concentrations en complexes hydroxylés :

$$[Cd'] = [Cd^{2+}] + [Cd(OH)^+] + [Cd(OH)_2] + [Cd(OH)_3^{2-}] + [Cd(OH)_4^{3-}]$$

On définit les constantes  $\beta_i$  de formation globale des complexes comme les constantes associées aux équilibres suivants :



et donc :

$$\beta_i = \frac{[Cd(OH)_i]}{[Cd][OH]^i}$$

Le coefficient de Schwarzenbach [157],  $\alpha_{Cd(OH)}$  est égal à :

$$\alpha_{Cd(OH)} = 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 + \beta_3[OH]^3 + \beta_4[OH]^4$$

On a :

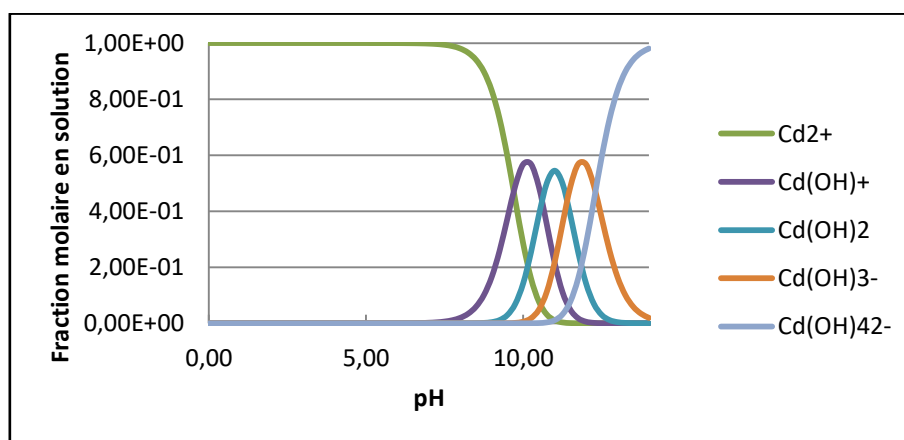
$$[Cd'] = [Cd^{2+}] \alpha_{Cd(OH)}$$

Les fractions molaires des différentes espèces en solution sont données par les expressions :

$$[Cd^{2+}] / [Cd'] = 1 / \alpha_{Cd(OH)}$$

$$[Cd(OH)_i^{2-i}] / [Cd'] = \beta_i [OH]^i / \alpha_{Cd(OH)}, \text{ avec } i = 1, 2, 3 \text{ ou } 4.$$

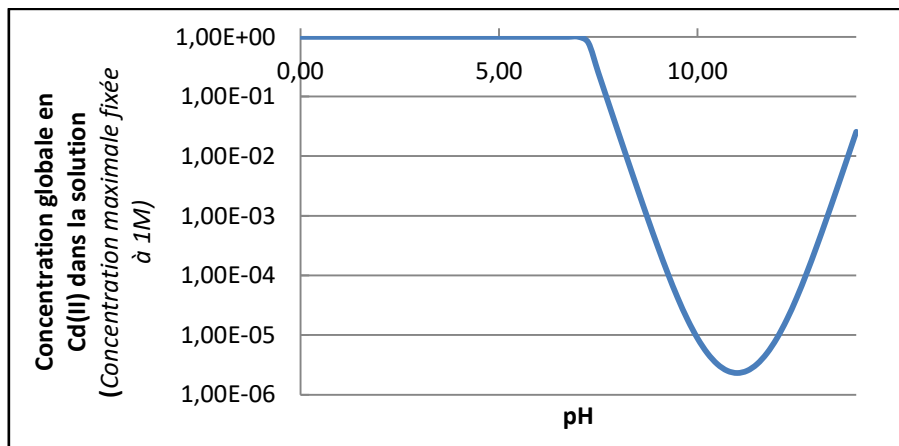
Le diagramme de spéciation correspondant est donné sur la figure V.1.



**Figure V.1 :** Diagramme de spéciation du cadmium II en solution aqueuse et en ne considérant que les complexes hydroxylés.



Il faut aussi considérer l'effet de la complexation sur la solubilité du Cd<sub>II</sub>. L'équilibre de précipitation de l'hydroxyde Cd(OH)<sub>2</sub> est caractérisé par une constante d'équilibre égale au produit de solubilité K<sub>S</sub> :



**Figure V.2 :** Solubilité conditionnelle du cadmium II sous forme d'hydroxyde en solution aqueuse et en ne considérant que les complexes hydroxylés.

Les essais d'adsorption ont été essentiellement réalisés avec une solution aqueuse à 20 mg de CdCl<sub>2</sub> par litre (soit  $1,78 \cdot 10^{-4}$  mol/L) dont le pH mesuré est proche de 6. D'après le diagramme de spéciation, il apparaît ainsi que l'espèce prédominante en solution est dans ces conditions, le cation non hydroxylé Cd<sup>2+</sup>. La figure V.2 montre par ailleurs qu'il n'y a pas de précipitation d'hydroxyde de cadmium.

### V.1.2. Effet des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du cadmium

L'étude de l'effet des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du cadmium Cd(II) par les argiles utilisées dans ce travail et les conditions (concentration initiale et masse de l'adsorbant) sont maintenant présentées.

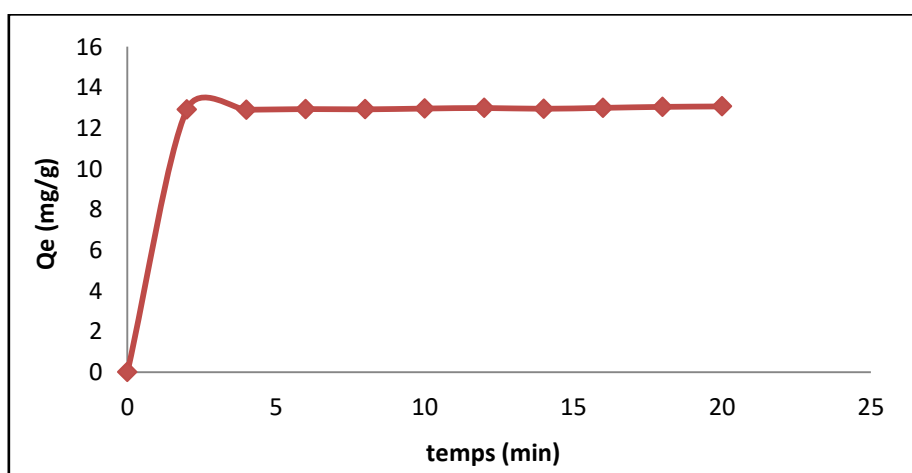
### V.1.2.1. Effet du temps de contact

Les courbes obtenues (figures V.3 à V.5) montrent que l'adsorption du cadmium sur les trois adsorbants passe par deux étapes distinctes :

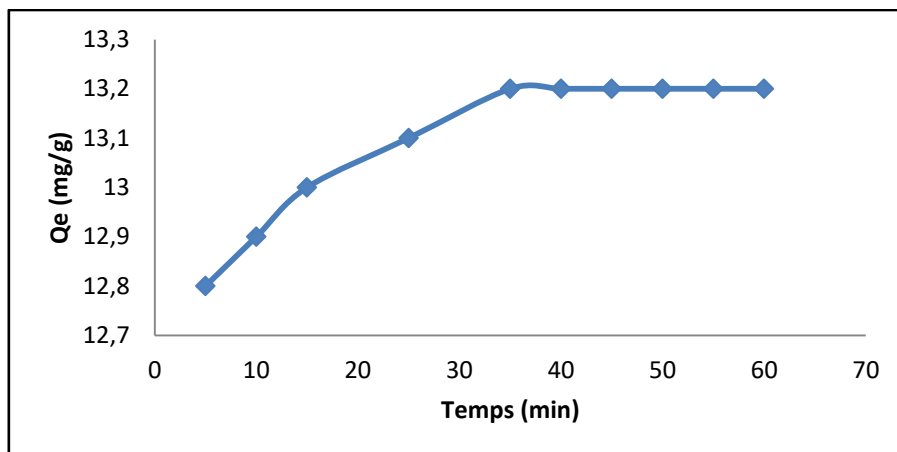
- Une vitesse d'élimination importante due à une sorption rapide par la surface externe de l'adsorbant. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence des sites de sorption facilement accessibles aux polluants présents dans la solution [158, 159].
- Un ralentissement de la vitesse de sorption jusqu'au stade d'équilibre ; il n'y a plus de sites de sorption libres ou accessibles aux solutés. Le début de cette phase est appelé temps d'équilibre [160].

Il faut également noter que l'adsorption du cadmium par la marne de Hranfa et la bentonite de Maghnia est plus rapide que l'adsorption par l'argile de Bouzghaia. L'équilibre de sorption du cadmium sur la marne est atteint après un temps d'agitation de cinq minutes, dix minutes pour la bentonite de Maghnia et trente cinq minutes pour l'argile de Bouzghaia.

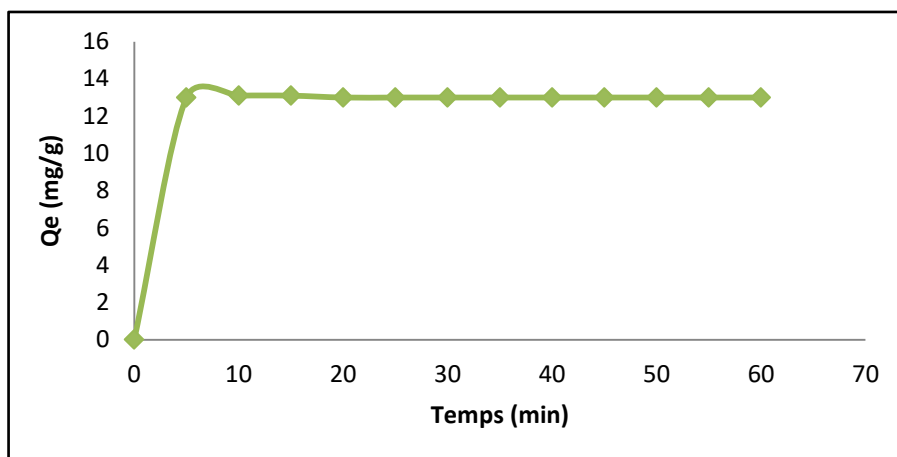
Les figures V.3 à V.5 montrent également que les capacités maximales de rétention sont assez proches pour les trois adsorbants, de l'ordre de 13 mg/g. Il s'agit de performances comparables à celles précédemment obtenues lors de travaux de recherche antérieurs portant sur l'adsorption par autres matériaux inorganiques [161].



**Figure V.3 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium par la marne ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g).



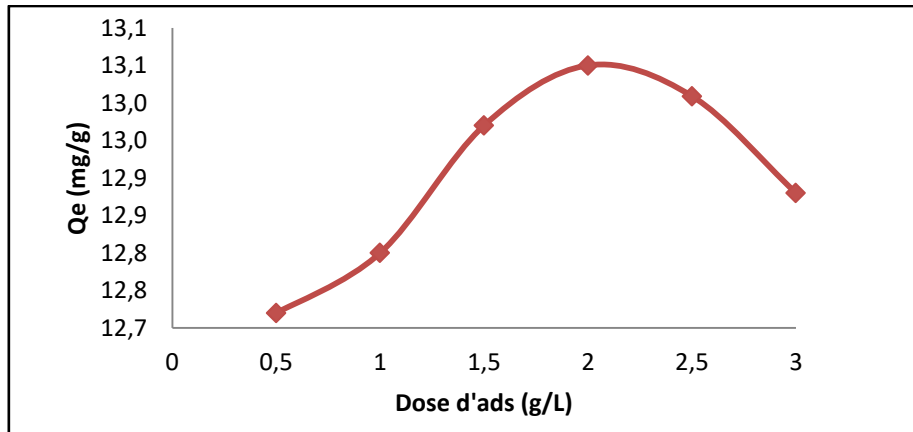
**Figure V. 4 :** Effet du temps de contact sur l’adsorption du cadmium par l’argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $m = 0,3 \text{ g}$ ).



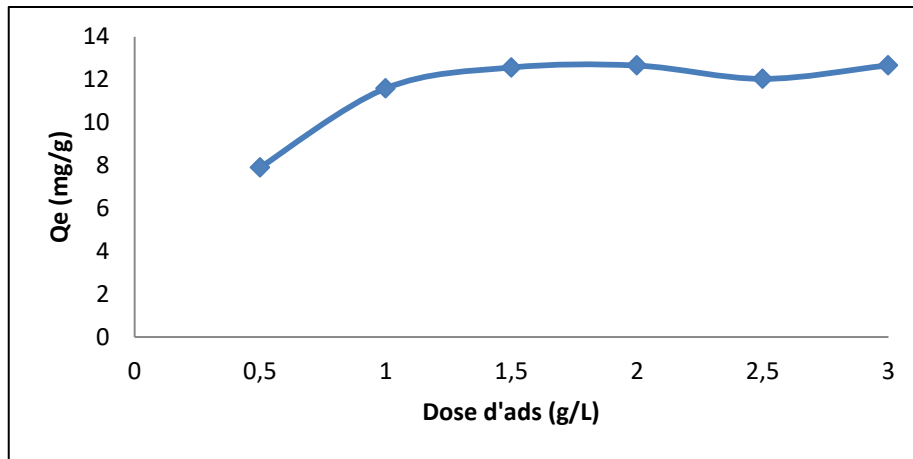
**Figure V.5 :** Effet du temps de contact sur l’adsorption du cadmium par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $m = 0,3 \text{ g}$ ).

#### V.1.2.2. Effet de la dose d’adsorbant

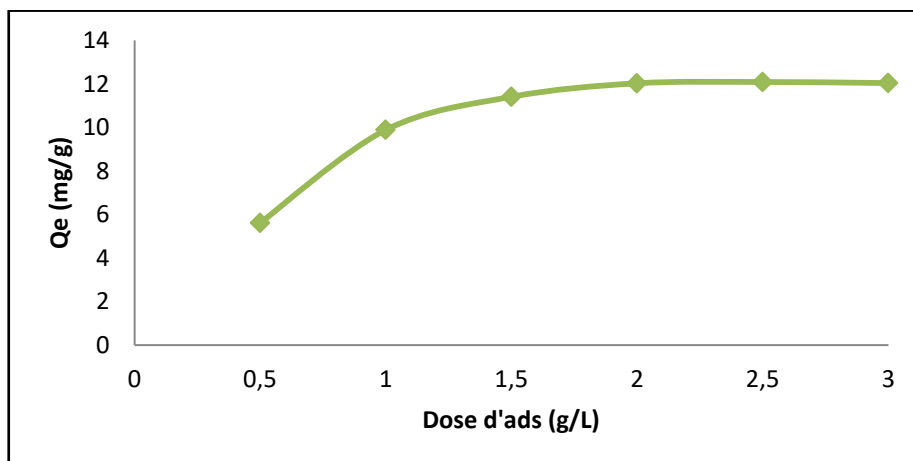
L’étude de l’effet de masse (dose d’adsorbant) a été effectuée avec des différentes masses d’adsorbants [0,1 g – 0,6 g] pour traiter des solutions de 200 mL à une concentration du métal de 20 mg/L (soit  $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) pour des temps de contact correspondant aux temps d’équilibre précédemment mesurés (figures V.6 à V.8).



**Figure V.6 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du cadmium par la marne ( $C_0 = 20$  mg/L ; temps = 35 min).



**Figure V.7 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du cadmium par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$  mg/L ; temps = 35 min).



**Figure V.8 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du cadmium par la bentonite de de Maghnia ( $C_0 = 20$  mg/L ; temps = 10 min).

On remarque que la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{2+}$  augmente avec l'augmentation de la dose jusqu'à 2 g/L pour la marne. Ceci peut être justifié par la présence des sites actifs susceptibles d'interagir avec le polluant. Au-delà de cette valeur, la quantité adsorbée diminue. Ceci peut être attribué à l'agglomération des grains entraînant une diminution de la surface de contact.

Pour l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia, les quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation de la dose jusqu'à [1,5 - 2 g/L]. Au-delà de ces valeurs, on remarque une stabilité de la quantité adsorbée.

## V.2. Effet des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du colorant ETL

### V.2.1. Effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement et le suivi de la cinétique de fixation du colorant ETL sur les trois adsorbants utilisés à savoir la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia. Les figures V.9 à V.11 représentent l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption.

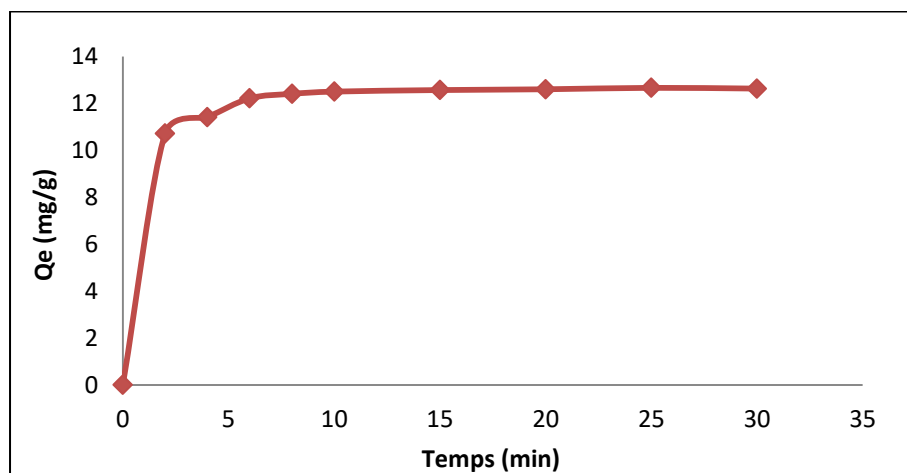
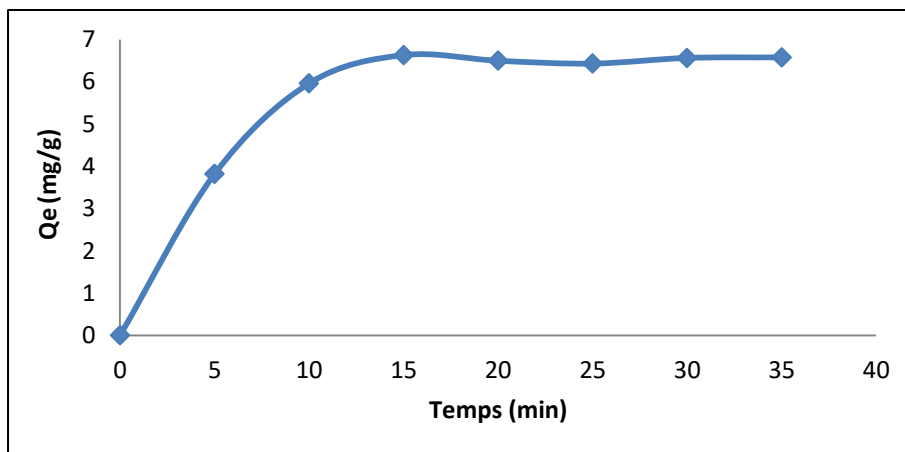
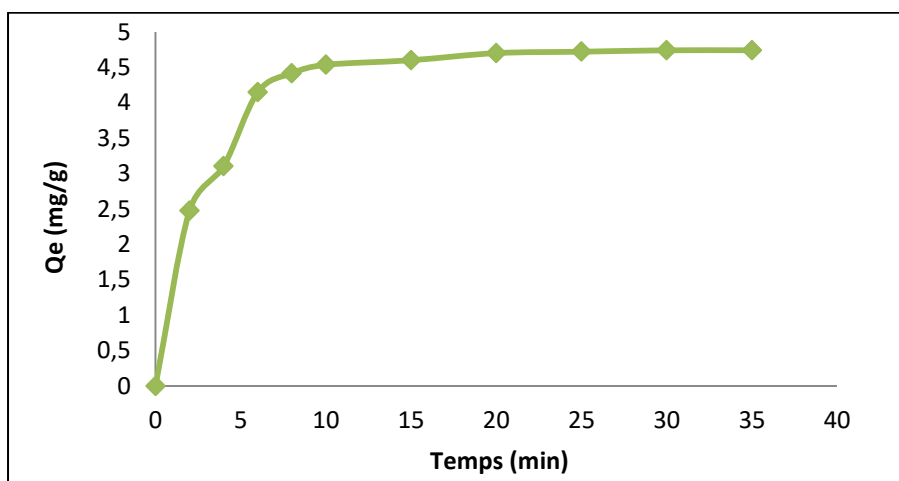


Figure V.9 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant ETL par la marne ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $m = 0,3 \text{ g}$ ).



**Figure V.10 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g).



**Figure V.11 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g).

L'adsorption du colorant par les trois argiles utilisées augmente avec le temps et passe par deux étapes distinctes :

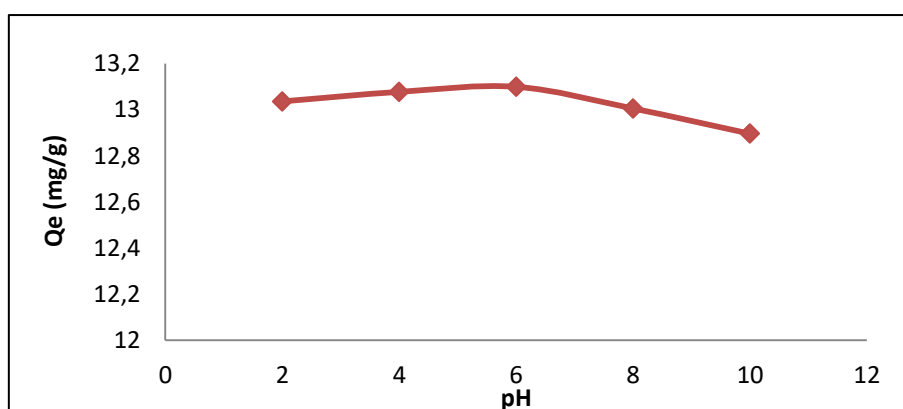
- Une vitesse d'élimination importante due à une sorption rapide par la surface externe de l'adsorbant. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence de nombreux sites actifs de sorption facilement accessibles au polluant présent dans la solution [158, 159, 162, 163].
- Un ralentissement de la vitesse de sorption jusqu'au stade d'équilibre. Ceci peut être expliqué par la diminution ou l'absence de sites actifs disponibles en surface ce qui provoque des forces répulsives entre les molécules du colorant fixées sur la surface de l'adsorbant et les molécules restant dans la solution [160].

L'équilibre de sorption du colorant est obtenu après un temps d'agitation de 20 min pour la marne, de 15 min pour l'argile de Bouzghaia et de 25 min pour la bentonite. La capacité maximale de rétention,  $Q_e$ , est égale à 12,7 mg/g pour la marne de Hranfa, à 6,6 mg/g pour l'argile de Bouzghaia, et à 4,7 mg/g la bentonite de Maghnia.

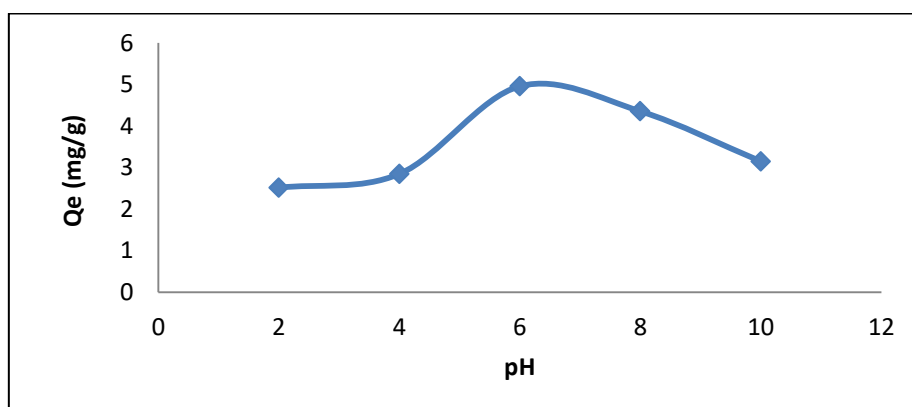
Les temps de 20 min, 15 min et 25 min ont ensuite été choisis comme temps d'équilibre pour, respectivement, la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia.

### V.2.2. Effet de pH

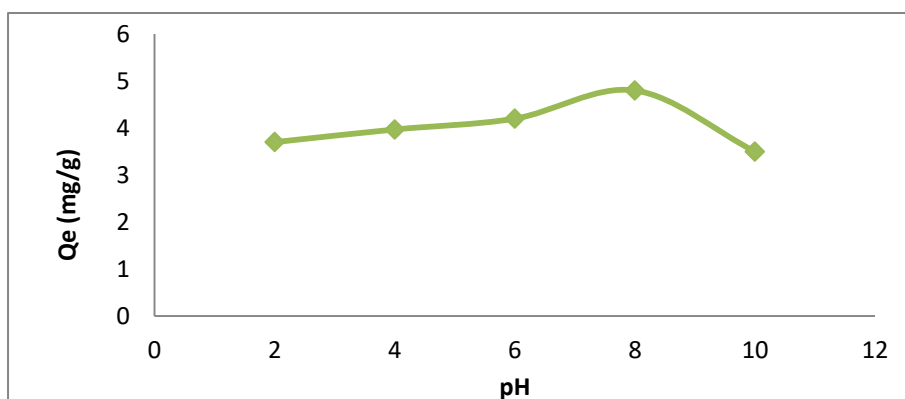
Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des espèces ioniques (anions/cations) dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Les figures V.12, V.13 et V.14 montrent l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant sur les trois adsorbants utilisés.



**Figure V.12 :** Influence du pH sur l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g ;  $t = 20$  min).



**Figure V.13 :** Influence du pH de l'adsorption sur colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g ;  $t = 15$  min).



**Figure V.14 :** Influence du pH sur l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g ;  $t = 25$  min).

Les tendances des courbes peuvent être expliquées sur la base du point de charge nulle (PCN = 8,4 pour la marne, 7 pour l'argile de Bouzghaia et 8 pour la bentonite de Maghnia). Pour des valeurs de pH supérieures au PCN, les surfaces des grains pour les trois argiles étudiées sont chargées négativement, elles sont positives pour des valeurs de pH inférieures au PCN. Ceci explique l'évolution de la capacité sorbée du colorant. A des valeurs de pH inférieur à 8 (loin du PCN), les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface du sorbant et le colorant [3, 139].

Au fur et à mesure que le pH du milieu augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente. La charge négative des sites du sorbant ne favorise pas la sorption du colorant anionique par cause de la répulsion électrostatique [164].

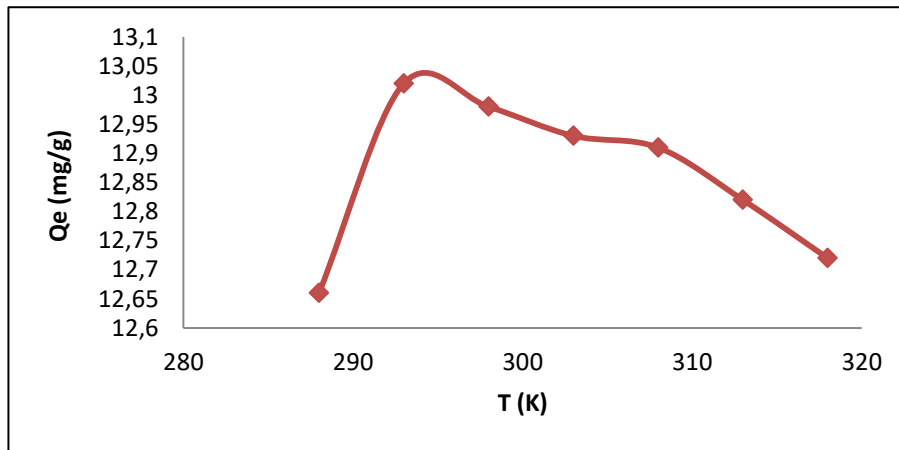
### V.2.3. Effet de la température

Il est connu que l'augmentation de la température influe sur la mobilité des molécules. Ceci favorise la diffusion de l'adsorbat à travers l'interface solide-liquide et dans les pores de l'adsorbant du fait de la diminution de la viscosité de la solution [88].

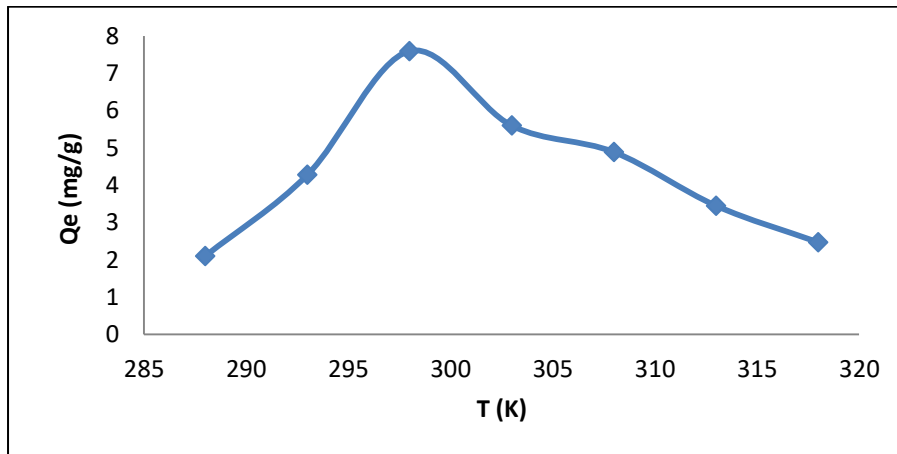
Les figures V.15, V.16 et V.17 indiquent que la quantités adsorbées diminuent avec l'augmentation de la température (à partir de 20°C). Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et donc, chaque augmentation de la température défavorise son déroulement [165-167]. Dans le cas particulier de cette étude, le processus d'adsorption du colorant ETL est avantageux pour ces argiles



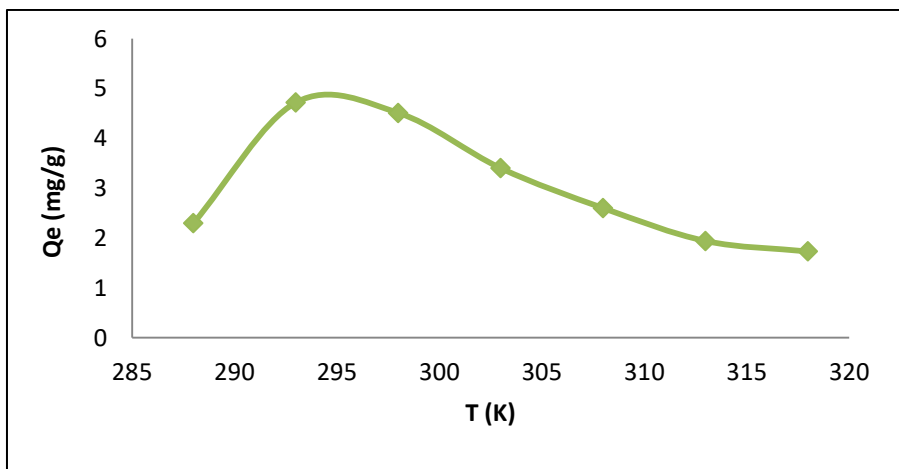
dans la mesure où il ne nécessite pas d'énergie thermique pour sa mise en œuvre.



**Figure V.15 :** Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g ;  $t = 20$  min).



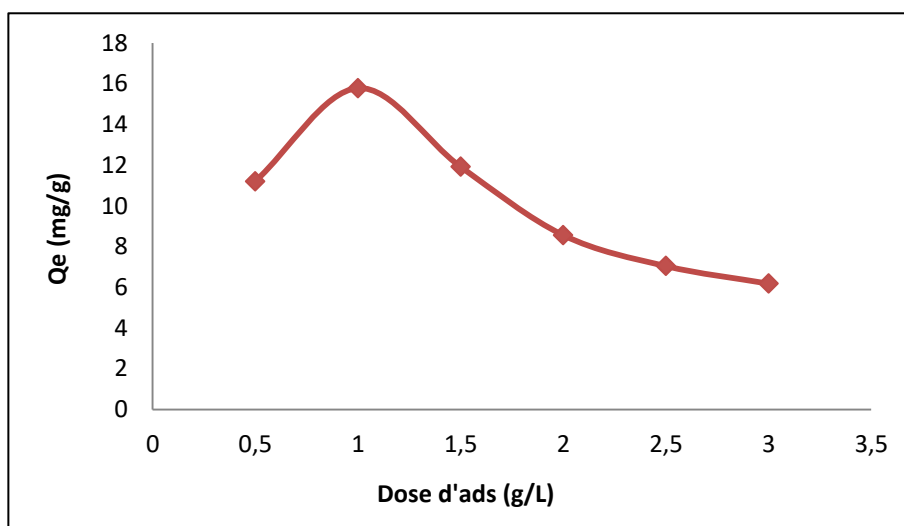
**Figure V.16 :** Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g ;  $t = 15$  min).



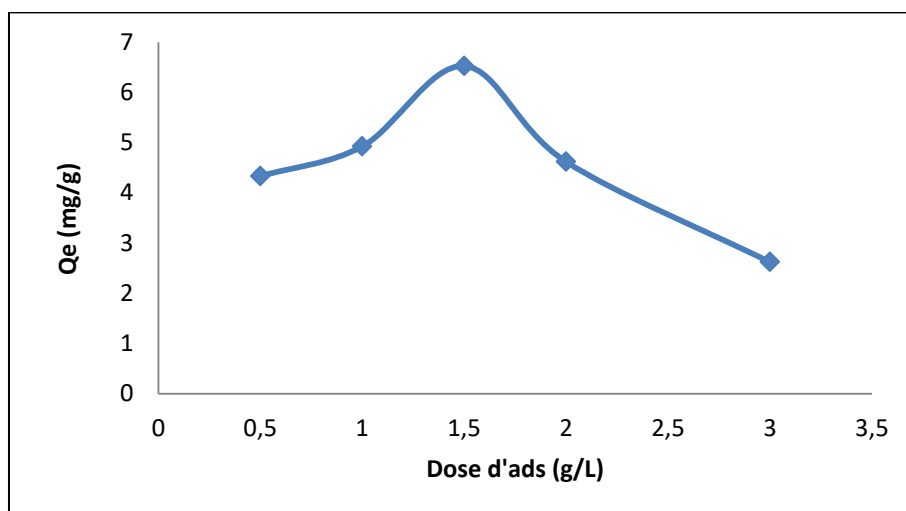
**Figure V.17 :** Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $m = 0,3$  g ;  $t = 25$  min).

### V.2.4. Effet de la dose d'adsorbant

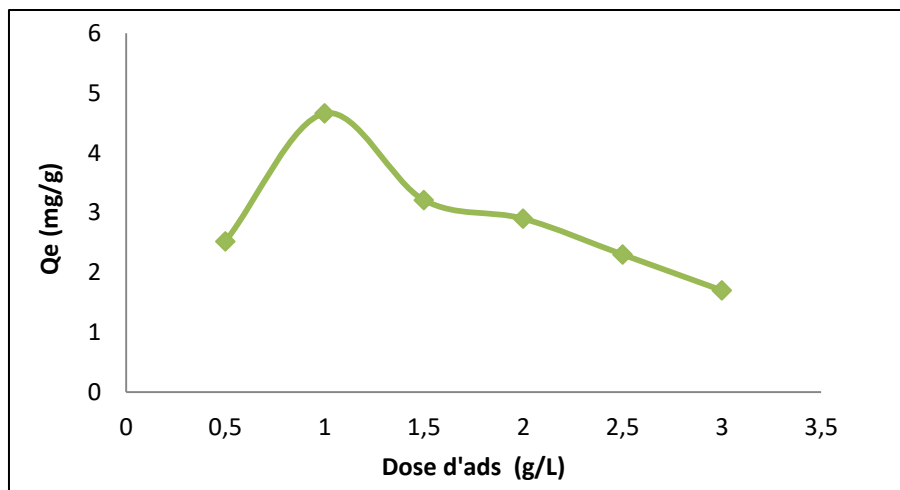
Pour examiner l'influence du rapport solide-liquide de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant ETL pour les trois adsorbants utilisés, différentes masses d'adsorbant (0,1 g ; 0,2 g ; 0,3 g ; 0,4 g ; 0,5 g et 0,6 g) ont été dispersées dans 200 mL d'une solution de concentration 20 mg/L, ce qui correspond à des rapports liquide/solide respectifs de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 g/L. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures V.18, V.19 et V.20.



**Figure V.18 :** Effet de la dose d'adsorbant sur adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $t = 20$  min).



**Figure V.19 :** Effet de la dose d'adsorbant sur adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $t = 15$  min).



**Figure V.20 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia ( $C_0 = 20$  mg/L ;  $t = 25$  min).

Ces figures montrent que les quantités de polluant adsorbé à l'équilibre augmentent d'une façon significative lorsque la dose de l'adsorbant passe de 0,5 à 1,0 g/L pour la marne et la bentonite, et de 0,5 à 1,5 g/L pour l'argile de Bouzghaia. Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont alors de 12,4 mg/g pour la marne de Hranfa, de 4,7 mg/g pour la bentonite de Maghnia et de 6,6 mg/g pour l'argile de Bouzghaia. Au-delà de 0,5 g/L, les quantités maximales à l'équilibre sont inversement proportionnelles avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. L'augmentation de la capacité de rétention en fonction de l'augmentation de la masse de l'adsorbant est principalement due à un accroissement important de la surface d'adsorption mettant ainsi plus de sites actifs d'adsorption susceptibles d'interagir avec les polluants [86, 168]. L'allure décroissante des courbes au-delà de [1,0 -1,5 g/L] peut être attribuée à l'agglomération des grains en entraînant une diminution de la surface de contact [3].

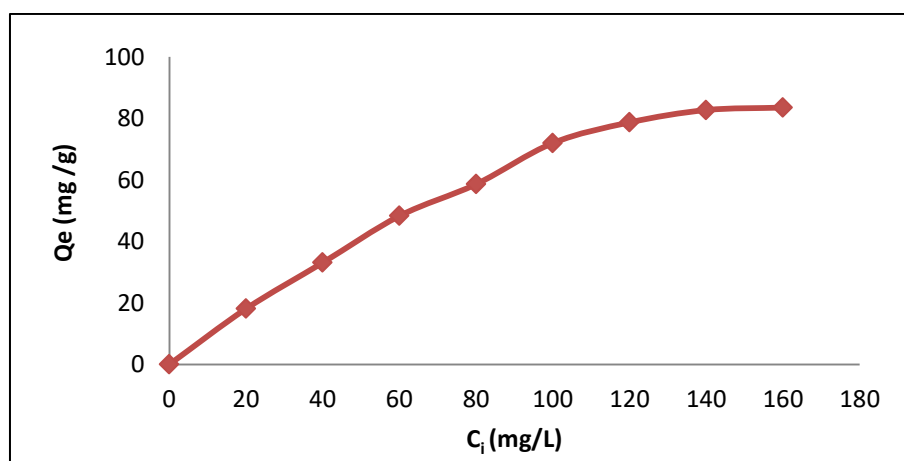
Le tableau V.2 présente des données de la littérature sur la capacité d'adsorption de différents matériaux naturels, pour différents colorants organiques et des conditions expérimentales proches de celles adoptées dans cette étude en termes de dose d'adsorbant et de concentration initiale de colorant. Les capacités mesurées pour nos trois adsorbants sont comparables, en particulier pour la marne de Hranfa qui, malgré sa nature très hétérogène et sa faible teneur en argile, présente des performances d'adsorption intéressantes, ouvrant la voie à des applications technologiques potentielles.

**Tableau V. 2 :** Capacité d'adsorption de différents matériaux naturels pour différents colorants organiques.

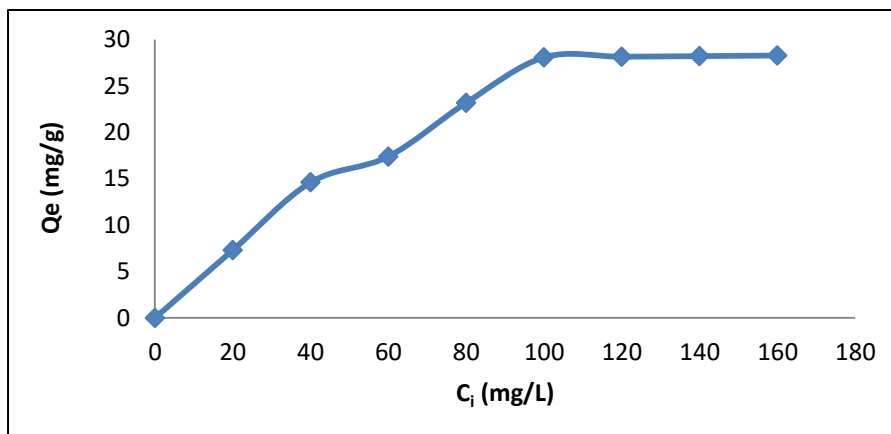
Adsorbant	Colorant	Surface spécifique ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Capacité d'adsorption $Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Référence
Pierre de datte	Bleu de méthylène	-	9	[84]
Argile brute marocaine d'Alhoceima	Bleu de méthylène	-	19	[83]
Bentonite de Mostaganem	Bemacid Red (E5R)	40	104	[86]
Bentonite de Mostaganem	Bemacid Yellow (E-4G)	110	12	[85]
Boue activée séchée	Bemacid Red (E5R)	4	38	[3]
Diatomite de Sig	Orange bezaktiv	16	18	[87]
Diatomite de Sig	SRL-150	21	14	[88]
Marne de Hranfa	Bemacid Red (E-TL)	40	12,6	Notre étude
Bentonite de Maghnia	Bemacid Red (E-TL)	13	4,7	Notre étude
Argile de Bouzghaia	Bemacid Red (E-TL)	48	6,6	Notre étude

### V.2.5. Effet de concentration initiale d'adsorbat

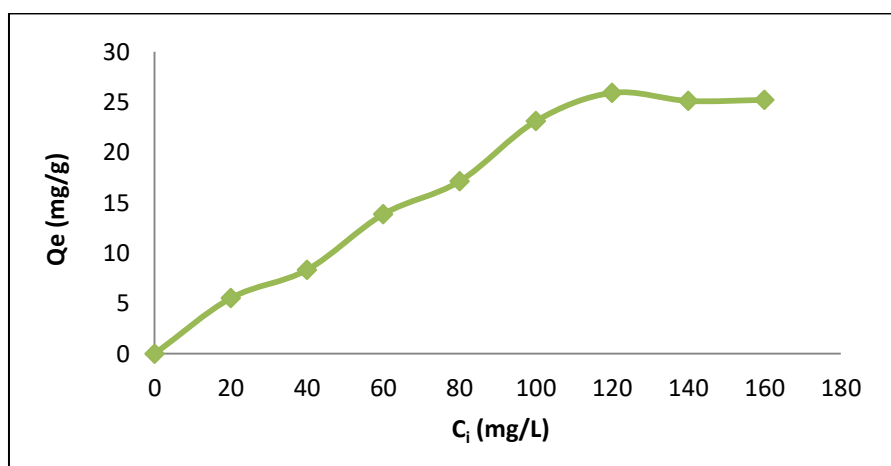
D'après la revue bibliographique, la concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide [169, 170]. Dans le but d'étudier cet effet, nous avons considéré des valeurs variant de 20 à 160 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V.21, V.22, et V.23.



**Figure V.21 :** Effet de la concentration initiale de l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa.



**Figure V.22 :** Effet de la concentration initiale de l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia.



**Figure V.23 :** Effet de la concentration initiale de l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia.

En analysant ces résultats, nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant ETL jusqu'à un palier où la quantité adsorbée du colorant sur les trois argiles devient constante. On observe une linéarité des courbes pour les faibles concentrations. Ceci montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

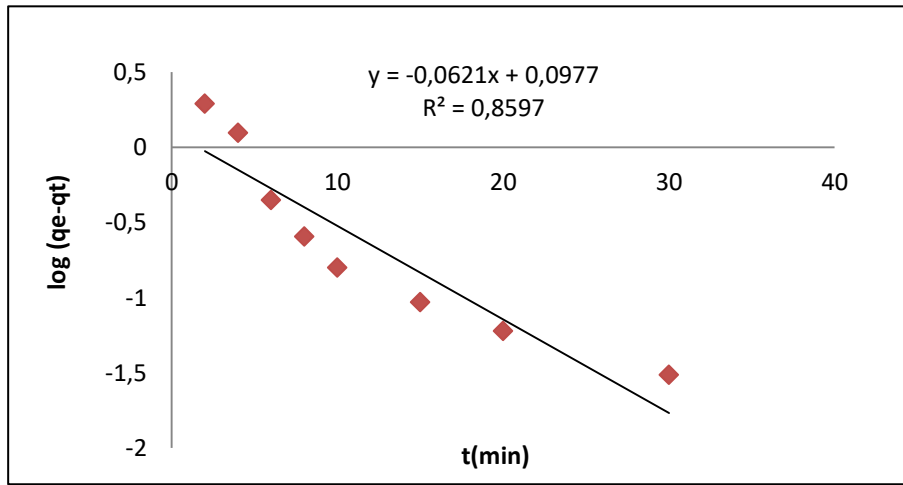
On constate que la concentration optimale du colorant est obtenue qu'à partir du palier, cette dernière est égale à 140 mg/L pour la marne, 100 mg/L pour l'argile de Bouzghaia et 120 mg/L pour la bentonite.

### V.3. Cinétiques d'adsorption

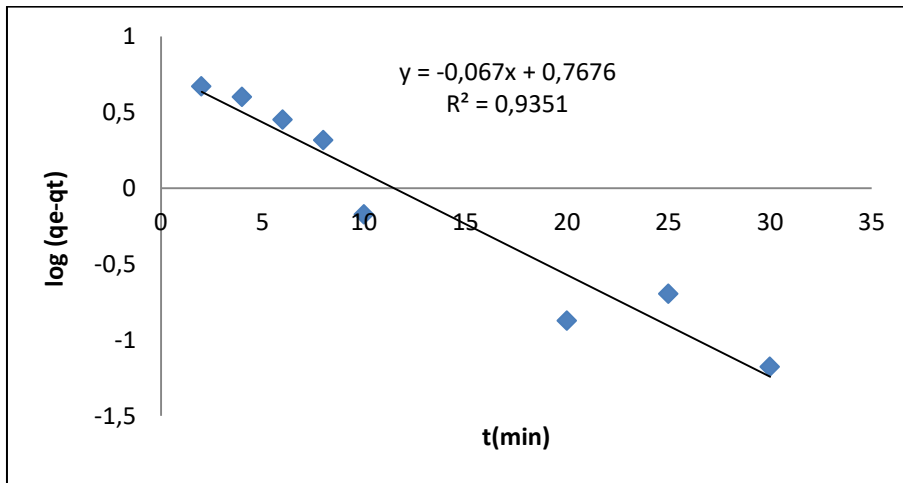
Les données cinétiques ont été analysées par le biais des trois modèles les plus courants (déjà discutés dans le chapitre I), afin de déterminer les constantes des vitesses d'adsorption.

#### V.3.1. Cinétique du pseudo premier ordre

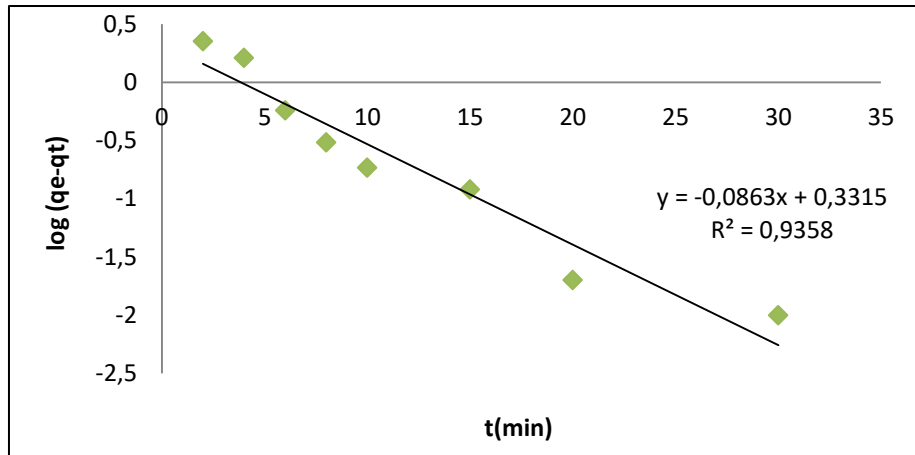
La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . Les résultats obtenus ont été présentés sur les figures V.24, V.25 et V.26. Les résultats du calcul des constantes sont récapitulés dans le tableau V.3.



**Figure V.24 :** Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre du colorant ETL par la marne de Hranfa.



**Figure V.25 :** Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia.

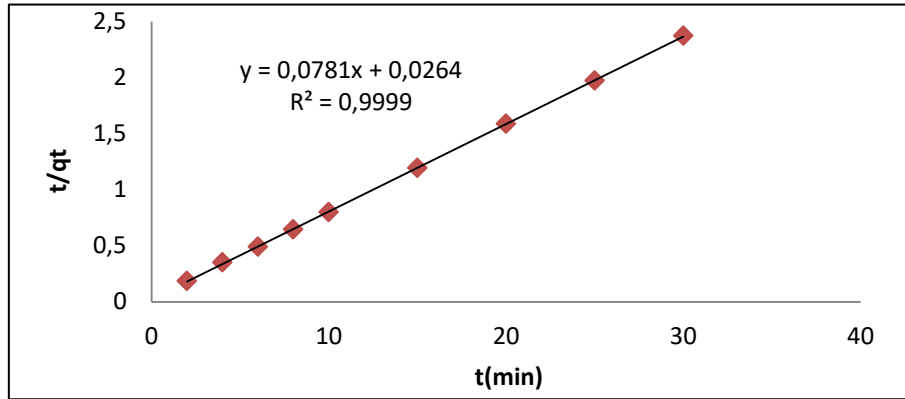


**Figure V.26 :** Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre du colorant ETL par la bentonite de Maghnia.

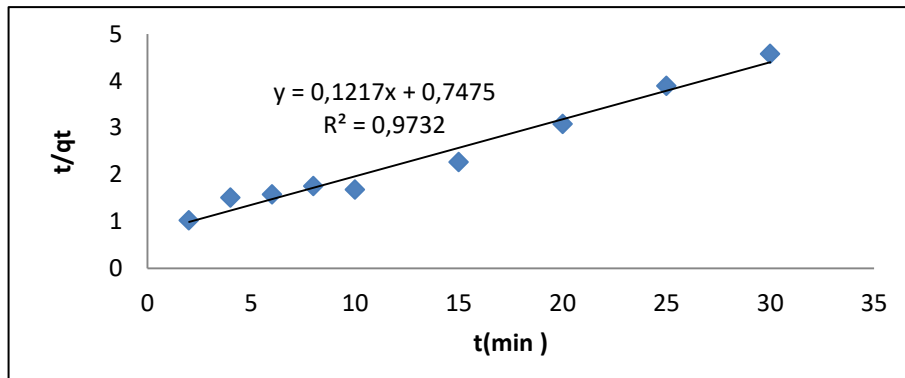
Les courbes obtenues montrent que la linéarisation n'est pas vérifiée. Les valeurs du coefficient de régression  $R^2$  sont inférieures à 1. Les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre, déterminées théoriquement à partir des ordonnées à l'origine de ces droites, soit  $q_{ecal}$  (marne) = 1,1 mg/g ;  $q_{ecal}$  (argile) = 2,2 mg/g ;  $q_{ecal}$  (bentonite) = 1,4 mg/g, sont différentes de celles obtenues expérimentalement, soit  $q_{eexp}$  marne = 12,4 mg/g ;  $q_{eexp}$  argile 6,6 mg/g ;  $q_{eexp}$  bentonite = 4,7 mg/g. Ce permet de conclure que les cinétiques de réaction ne sont pas d'ordre 1.

### V.3.2. La cinétique du pseudo deuxième ordre

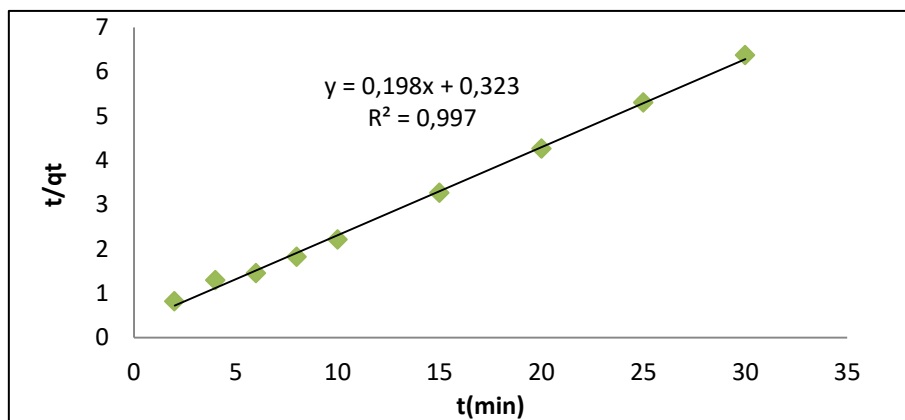
A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre (§.I.1.6.2), la constante de vitesse  $k_2$  peut être calculée graphiquement en traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (figures V.27, V.28 et V.29).



**Figure V.27 :** Linéarisation du modèle du pseudo deuxième ordre du colorant ETL pour la marne de Hranfa.



**Figure V.28 :** Linéarisation du modèle du pseudo deuxième ordre du colorant ETL pour l'argile de Bouzghaia.



**Figure V.29 :** Linéarisation du modèle du pseudo deuxième ordre du colorant ETL pour la bentonite de Maghnia.

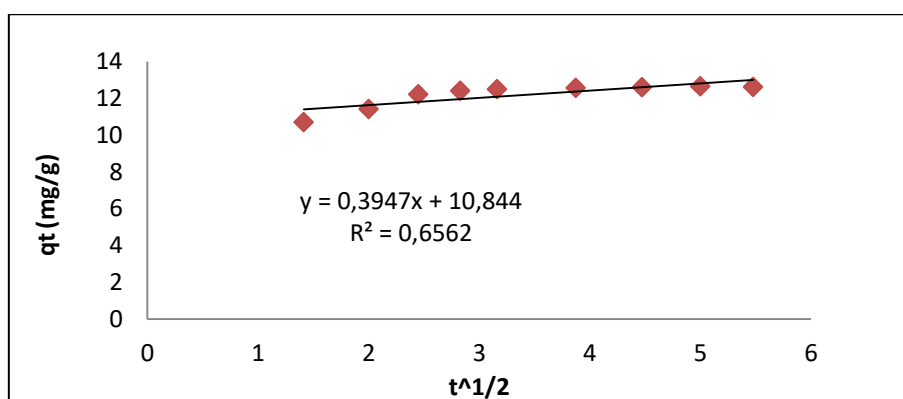


Les résultats relatifs à l'application de ce modèle (tableau V.3) indiquent que la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  augmente avec la concentration initiale et la valeur de  $R^2$  tend vers l'unité.

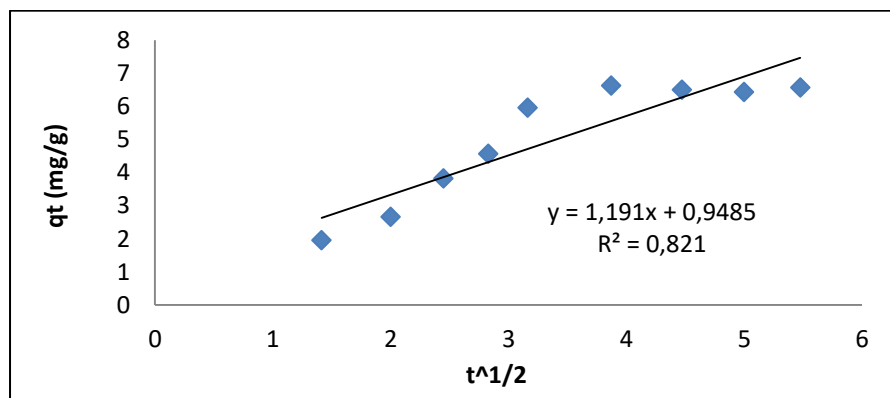
La quantité du rouge Bemacid fixée à l'équilibre, déterminé théoriquement, est de 12,8 mg/g pour la marne, de 5,1 mg/g pour l'argile de Bouzghaia et de 8,3 mg/g pour la bentonite, en bon accord avec les données expérimentales (12,7 mg/g pour la marne ; 6,5 mg/g pour l'argile de Bouzghaia ; 4,7 mg/g pour la bentonite). Le modèle du pseudo deuxième ordre décrit donc bien les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant ETL sur les trois adsorbants utilisés.

### V.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

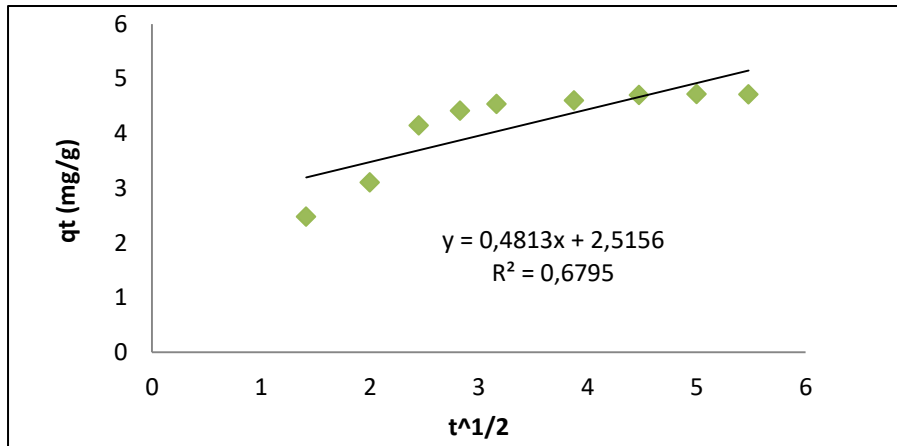
L'application aux données expérimentales de l'équation (I.10) du chapitre I, d'après Weber et Morris, avec le tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ , permet d'examiner l'applicabilité du modèle de diffusion intraparticulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption (figures V.30, V.31 et V.32).



**Figure V.30 :** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire du colorant ETL par la marne de Hranfa.



**Figure V.31 :** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia.



**Figure V.32 :** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire du colorant ETL par la bentonite de Maghnia.

D'après ces figures, les données issues du modèle s'éloignent des données expérimentales. Le facteur de corrélation ( $R^2$ ) de l'équation linéaire est très faible, entre 0,6 et 0,8, pour les trois argiles (Tableau V.3). Ce modèle ne s'adapte donc pas aux résultats expérimentaux du processus d'adsorption du colorant ETL sur les adsorbants utilisés.

**Tableau V.3 :** Paramètres déterminés pour les trois modèles considérés.

Modèles	Paramètres	Marnede Hranfa	Argile de Bouzghaia	Bentonite de Maghnia
Pseudo premier ordre	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,143	0,154	0,198
	$q_{\text{ecal}}$	1,10	2,15	1,39
	$q_{\text{eexp}}$	12,66	6,63	4,72
	$R^2$	<b>0,859</b>	<b>0,935</b>	<b>0,935</b>
Pseudo deuxième ordre	$K_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,234	0,0196	0,121
	$q_{\text{ecal}}$	<b>12,82</b>	<b>8,26</b>	<b>5,05</b>
	$q_{\text{eexp}}$	<b>12,66</b>	<b>6,63</b>	<b>4,72</b>
	$R^2$	<b>0,999</b>	<b>0,973</b>	<b>0,997</b>
Diffusion intraparticulaire	$K_{\text{int}}$ ( $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{0.5}$ )	0,394	1,191	0,481
	$R^2$	<b>0,656</b>	<b>0,821</b>	<b>0,679</b>

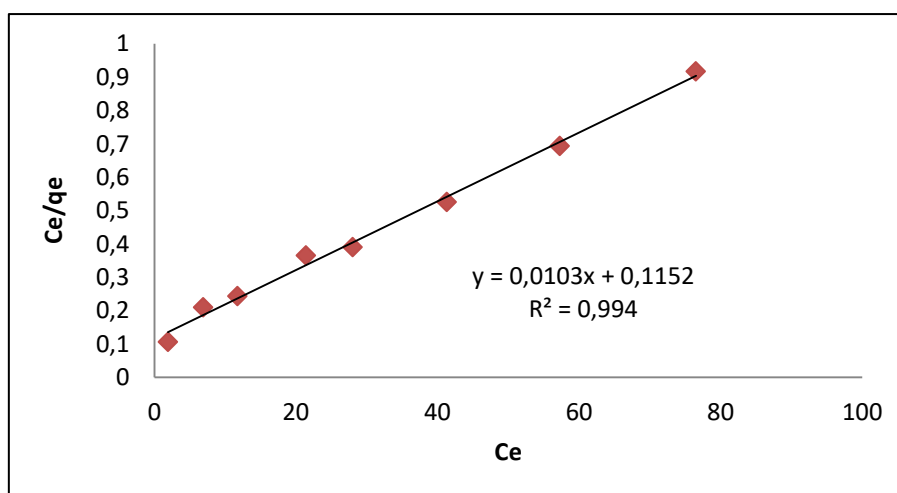
#### V.4. Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption correspond à l'évolution de la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre présente dans la solution en contact avec l'adsorbant ( $C_e$ ).

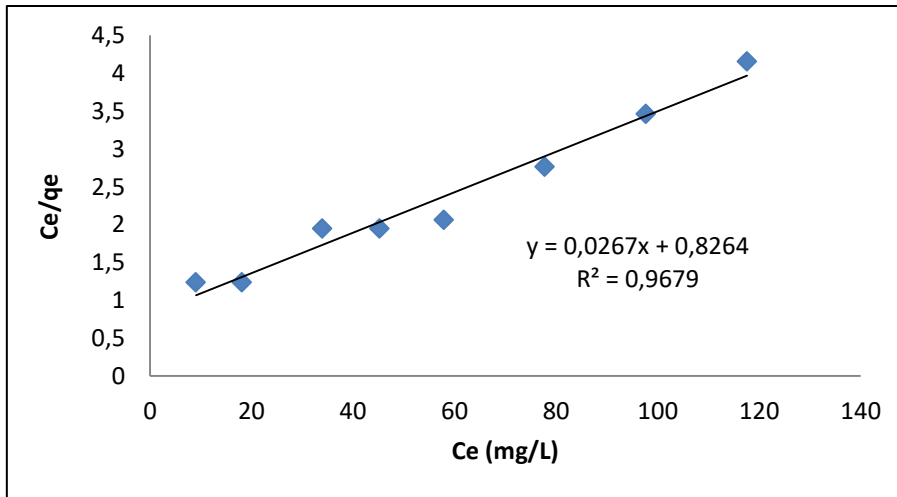
Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention du colorant textile ETL sur les trois adsorbants utilisés, trois modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

##### V.4.1. Isotherme de Langmuir

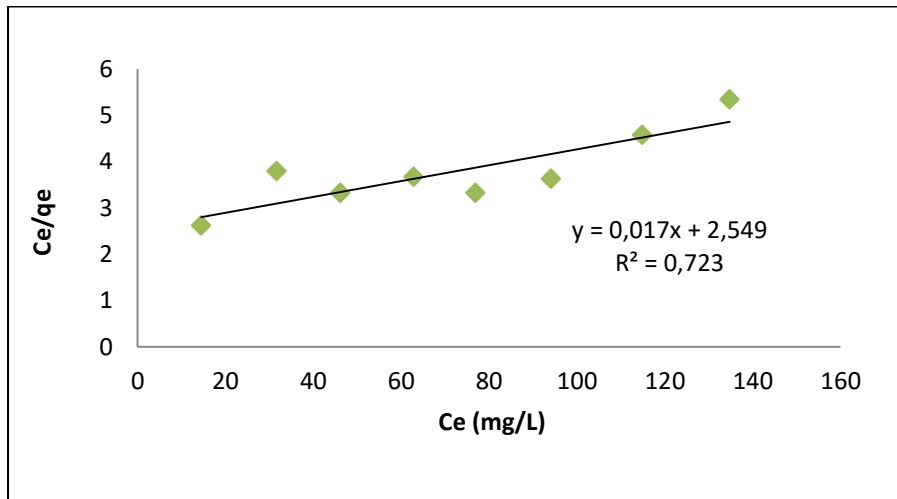
Cette isotherme est décrite dans le chapitre I (§.I.1.5.2 ; équation I.3). Les représentations graphiques sont présentées sur les figures V.33, V.34 et V.35, sur lesquelles sont tracées les droites ( $C_e/q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ). A partir de ces droites, les valeurs de la capacité maximale d'adsorption pour une monocouche ( $Q_m$ ) et la constante d'adsorption de Langmuir ( $b$ ) sont calculées à l'aide des pentes et des ordonnées à l'origine. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.4.



**Figure V.33 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa.



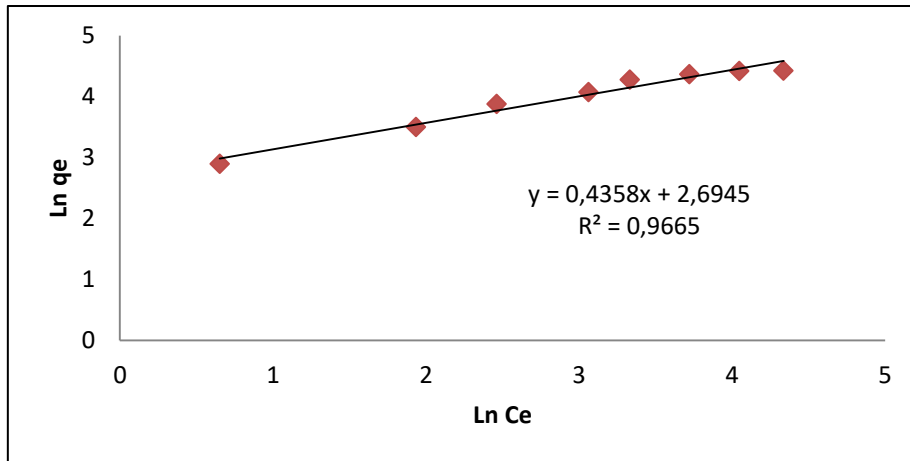
**Figure V.34 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant ETL par l'argile de bouzghaia.



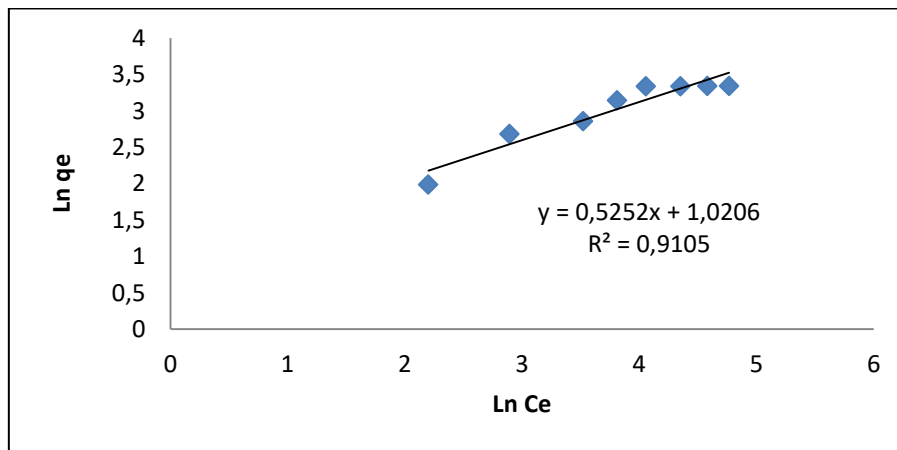
**Figure V.35 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia.

#### V.4.2. Isotherme de Freundlich

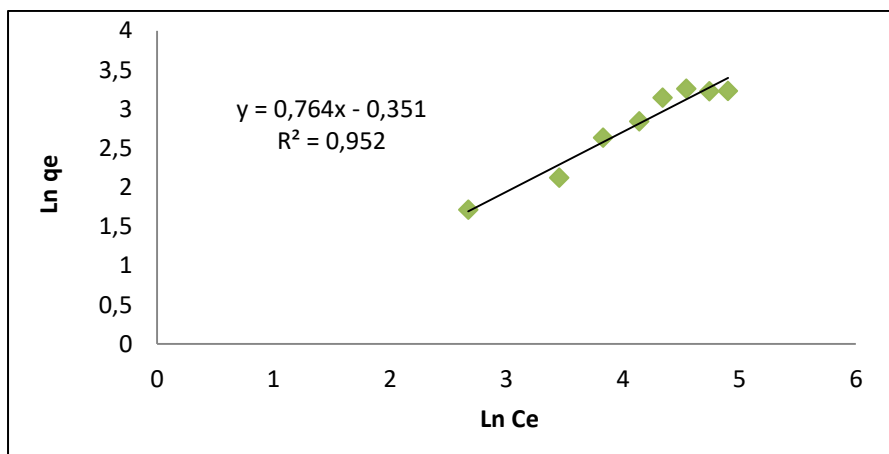
La représentation graphique de la variation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  conduit à des droites de régression à partir desquelles les valeurs théoriques de  $n$  et  $K_F$  sont calculées. Ces droites linéaires sont tracées respectivement pour l'adsorption du colorant ETL sur les trois adsorbants utilisés, elles sont représentées sur les figures V.36, V.37 et V.38. Les valeurs extraites sont reportées dans le tableau V.4.



**Figure V.36 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa.



**Figure V.37 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia.



**Figure V.38 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant ETL par la bentonite de Maghnia.

### V.4.3. Isotherme de Temkin

La linéarisation des isothermes expérimentaux par le modèle de Temkin, via la variation de  $Q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , est présentée pour les trois adsorbants sur les figures V.39, V.40 et V.41.

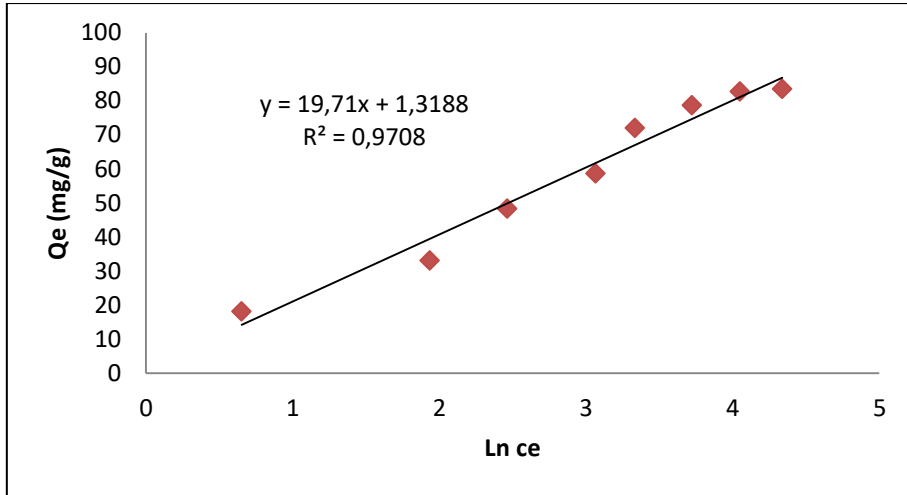


Figure V.39 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa.

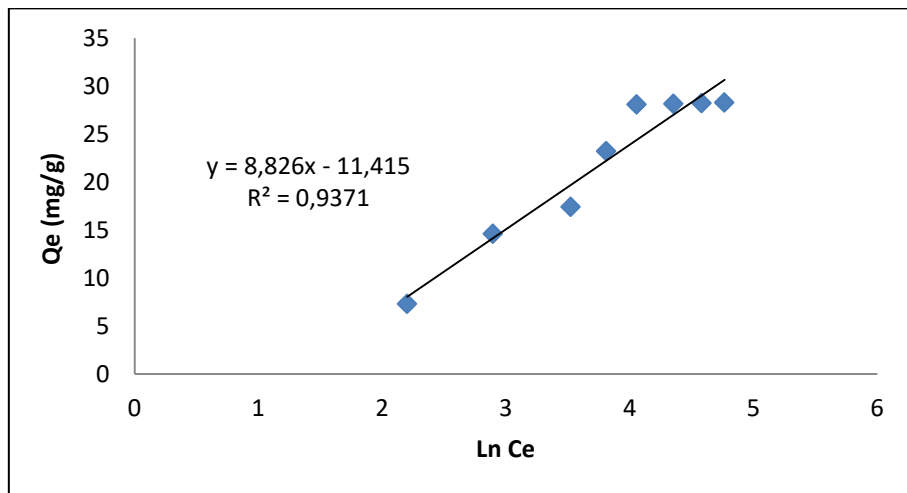
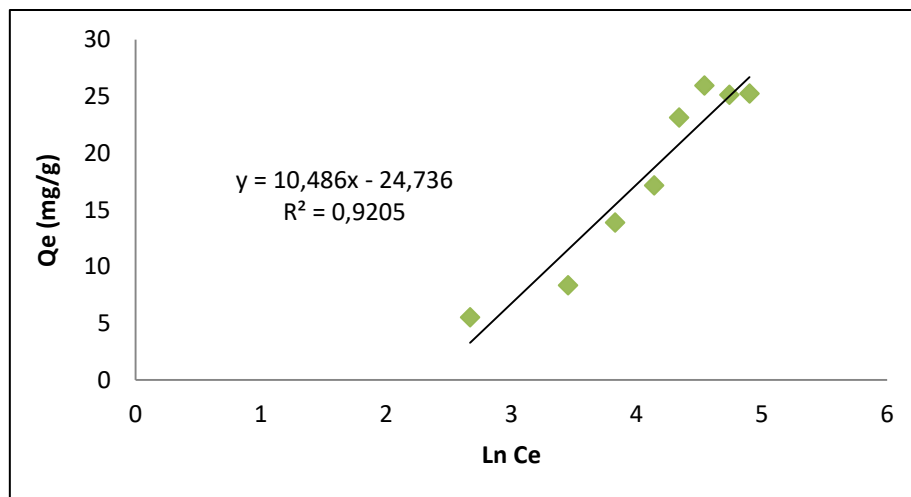


Figure V.40 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant ETL par l'argile de Bouzghaia.



**Figure V.41** : Isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant ETL par la Bentonite de Maghnia.

A partir des équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs  $K_T$  et  $B_T$  reportés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4** : Paramètres et facteurs de corrélation de différentes isothermes d'adsorption du colorant ETL par la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia.

Types d'isothermes	Adsorbat	Paramètres	Marne de Hranfa	Argile de Bouzghaia	Bentonite de Maghnia
<b>Langmuir</b>	Rouge Bemacid	$q_m$ (mg/g)	100	38,46	58,82
		b	0,086	0,031	0,00666
		$R_L$	0,352	0,617	0,883
		<b><math>R^2</math></b>	<b>0,994</b>	<b>0,967</b>	<b>0,723</b>
<b>Freundlich</b>		$K_f$	15,75	2,8	0,701
		$1/n$	0,435	0,525	0,764
		<b><math>R^2</math></b>	<b>0,966</b>	<b>0,910</b>	<b>0,952</b>
<b>Temkin</b>		$B_T$	19,71	8,826	10,48
		$K_T$	1,068	0,27	0,094
		<b><math>R^2</math></b>	<b>0,970</b>	<b>0,937</b>	<b>0,920</b>

D'après les résultats numériques extraits des représentations graphiques des trois isothermes dont les valeurs de  $R^2$ , il apparaît clairement que l'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa et sur l'argile de Bouzghaia obéit plutôt au modèle de Langmuir dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Seule, une couche mono-moléculaire se forme sur le solide ;
- L'adsorption est localisée, c'est à dire que la molécule reste adsorbée sur son site définitivement ;
- La surface est énergiquement homogène.

Pour la bentonite de Maghnia, les résultats numériques sont en faveur du modèle de Freundlich dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

### V.5. Etude thermodynamique

Les données expérimentales obtenues à différentes températures et une pression atmosphérique de l'ordre de 1 bar ont été utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ). Ces paramètres sont liés à la constante d'équilibre  $K_c$  à partir de l'expression de l'enthalpie libre standard :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_c$$

Le tracé de  $\ln K_c = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (pente de la droite) et de  $\Delta S^\circ$  (ordonnée à l'origine). Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues sont regroupées dans le tableau V.5.

**Tableau V.5 :** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia.

	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)						
			288K	293 K	298K	303K	308K	313K	318K
<b>Marne de Hranfa</b>	-4,484	9,603	-7,249	-7,297	-7,345	-7,393	-7,441	-7,489	-7,537
<b>Argile de Bouzghaia</b>	-3,364	-21,076	2,706	2,811	2,917	3,022	3,128	3,233	3,338
<b>Bentonite de Maghnia</b>	-19,696	-79,972	3,336	3,736	4,136	4,536	4,936	5,335	5,735



Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard obtenues ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ) pour la marne de Hranfa à différentes températures, indiquent le caractère favorable et spontané du processus d'adsorption [165]. Les valeurs positives de  $\Delta G^{\circ}$  obtenues pour l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia indiquent la présence d'une barrière d'énergie dans le procédé d'adsorption sur ces deux supports [171].

Les valeurs négatives de  $\Delta H^{\circ}$  confirment la nature exothermique du processus de rétention du colorant ETL par les adsorbants utilisés, avec un mode d'adsorption de type physique (physisorption) [172].

Les valeurs négatives de  $\Delta S^{\circ}$  pour l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia, indiquent qu'il y a une diminution de l'aspect aléatoire (désordre) du système à l'interface solide/soluté durant le processus d'adsorption [173]. La valeur positive de  $\Delta S^{\circ}$  pour la marne de Hranfa indique qu'il y a un désordre très important à l'interface de l'adsorbant.

#### **V.6. Bilan sur l'étude de l'adsorption, sur les trois adsorbants sélectionnés**

L'étude de l'adsorption a porté, de façon préliminaire sur l'adsorption d'un cation de métal lourd,  $Cd^{2+}$ , et de façon beaucoup plus approfondie, sur l'adsorption d'un colorant organique utilisé dans l'industrie textile, le rouge Bemacid rouge ETL.

Dans le cas de  $Cd^{2+}$ , l'adsorption par la marne de Hranfa et la bentonite de Maghnia est plus rapide que l'adsorption par l'argile de Bouzghaia, l'équilibre de sorption du cadmium étant respectivement atteint après cinq, dix et trente-cinq minutes. Les capacités maximales de rétention sont assez proches pour les trois adsorbants, de l'ordre de 13 mg/g, valeurs comparables à celles précédemment obtenues lors de travaux de recherche antérieurs portant sur l'adsorption par autres matériaux inorganiques [161].

Dans le cas du colorant organique rouge Bemacid ETL, l'équilibre de sorption du colorant est obtenu après un temps d'agitation de 20 min pour la marne de Hranfa, de 15 min pour l'argile de Bouzghaia et de 25 min pour la bentonite de Maghnia. La capacité maximale de rétention,  $Q_e$ , est égale à 12,7 mg/g pour la marne de Hranfa, à 6,6 mg/g pour l'argile de Bouzghaia, et à 4,7 mg/g la bentonite de Maghnia. Ces valeurs sont comparables à celles précédemment publiées pour d'autres adsorbants naturels. C'est en particulier le cas pour la marne de Hranfa qui, malgré sa nature très hétérogène et sa faible teneur en argile, présente des performances d'adsorption intéressantes, ouvrant la voie à des applications technologiques potentielles. Parmi les trois modèles cinétiques testés (pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et diffusion intraparticulaire), c'est le modèle du pseudo deuxième ordre qui décrit le mieux les

résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant ETL sur les trois adsorbants étudiés. Concernant les modèles d'isothermes, ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été considérés. L'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa et sur l'argile de Bouzghaia obéit plutôt au modèle de Langmuir, alors que pour la bentonite de Maghnia, les résultats numériques sont en faveur du modèle de Freundlich. Enfin, l'étude thermodynamique a principalement montré le caractère favorable et spontané du processus d'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa alors que pour l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia, la présence d'une barrière d'énergie dans le procédé d'adsorption est mise en évidence.

***Chapitre VI :***  
***Couplage adsorption et séparation***  
***membranaire***



## **Introduction**

Les résultats précédents sur l'adsorption ont montré que, malgré une faible teneur en phase argileuse, la marne de Hranfa présente une bonne capacité d'adsorption du colorant industriel choisi comme modèle, le rouge Bemacid ETL. Par ailleurs, il s'agit d'une ressource locale largement disponible et dont le coût d'extraction et de conditionnement est réduit. Nous avons donc choisi de prioriser nos efforts sur cet adsorbant pour la mise en œuvre du procédé hybride. A partir des résultats sur sa caractérisation physicochimique, il est apparu que les grains submillimétriques issus du broyage et du tamisage initiaux ont une faible tenue mécanique et ont donc tendance à se désagréger facilement en particules élémentaires dont les plus fines présentent une taille de l'ordre du micromètre. Ceci nous a permis de choisir un type de membrane céramique garantissant la rétention de ces particules les plus fines dans la boucle de traitement. Nous avons ainsi opté pour une membrane de microfiltration avec une taille de pores de 0,1  $\mu\text{m}$  pour la couche séparative.

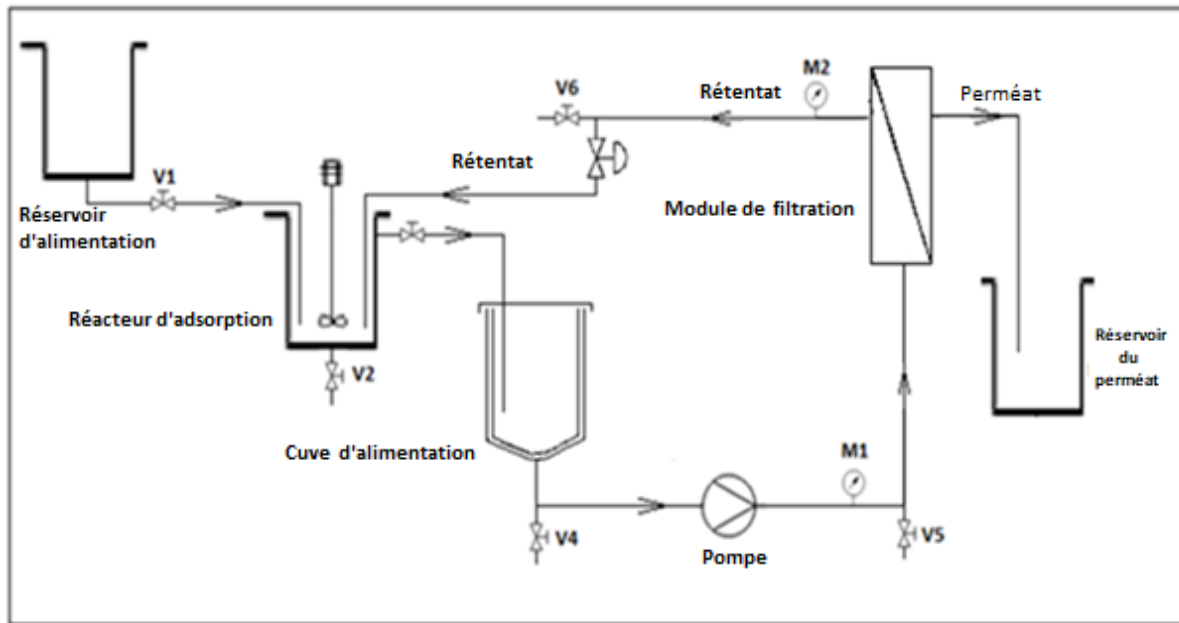
Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus pour différentes configurations utilisées avec notre pilote. Trois étapes successives ont en effet été adoptées pour notre étude : la filtration d'une suspension d'adsorbant en absence de colorant afin de tester l'efficacité de la rétention des particules d'adsorbant par la membrane dans la boucle de traitement ; la filtration d'une solution de colorant en absence d'adsorbant afin d'évaluer la rétention potentielle du colorant par la seule membrane ; la filtration d'une suspension d'adsorbant avec ajout continu de solution aqueuse de colorant dans la boucle afin de tester le bon fonctionnement et l'efficacité du procédé hybridé envisagé.

### **VI.1. Filtration d'une suspension d'adsorbant en absence de colorant**

La première série d'expériences menées avec notre pilote consistait en des tests sans colorant pour suivre l'évolution de la turbidité, indicative de la présence de particules solides en suspension, dans différentes parties de la boucle de filtration et dans le perméat.

Il convient de rappeler ici la constitution du pilote utilisé via sa représentation schématique (figure VI.1) et la fourniture de quelques caractéristiques importantes. Un réservoir d'alimentation de 14 L est connecté à un réacteur d'adsorption de 11 L agité mécaniquement. Le trop-plein du réacteur verse dans la boucle de filtration. Le volume total de liquide dans la boucle est égal à 19 L. La pression transmembranaire est fixée à 0,5 bar (et la vitesse de circulation à  $\sim 1 \text{ m / s}$ ). Le perméat a été recueilli dans une cuve de perméat tandis que le rétentat a été réinjecté dans le fond du réacteur d'adsorption. Le débit du réservoir

d'alimentation vers le réacteur d'adsorption a été contrôlé pour être aussi proche que possible du débit de perméat sortant (dans la plage de 20 à 25 mL min<sup>-1</sup>).



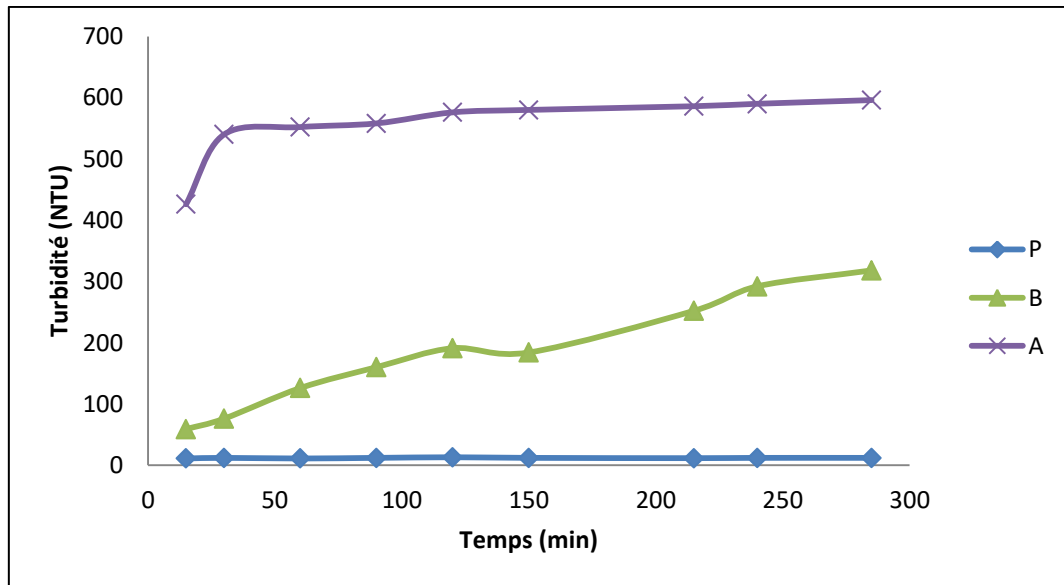
**Figure VI.1 :** Représentation schématique du pilote hybride développé.

Les conditions expérimentales pour cette première série d'essais sont résumées dans le tableau VI.1.

**Tableau VI.1 :** Caractéristiques spécifiques adoptées pour les différentes séries d'expériences réalisées avec le pilote hybride.

	Configuration 1 Absence de colorant	Configuration 2 Absence d'adsorbant	Configuration 3 Adsorbant + colorant
Masse d'adsorbant initialement introduite dans le réacteur d'adsorption (g)	80	0	80
Concentration massique de colorant dans le réservoir d'alimentation (mg/L)	0	80	110
Débit d'entrée de la solution depuis le réservoir d'alimentation vers le réacteur d'adsorption (mL/min)	25	22	24
Débit de perméat recueilli (mL/min)	25	23	25

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure VI.2. La turbidité mesurée devient rapidement élevée dans la partie supérieure du réacteur d'adsorption conduisant logiquement à une augmentation progressive de la turbidité dans l'alimentation du module de filtration, les plus fines particules de marne étant entraînées par le trop-plein. En revanche, la turbidité reste égale à zéro dans le perméat montrant la parfaite aptitude de la membrane utilisée à retenir les particules de marnes à l'intérieur de la boucle.



**Figure VI.2 :** Evolution de la turbidité dans les différentes parties du pilote. A = partie supérieure du réacteur d'adsorption ; B = boucle de filtration ; P = perméat.

## VI.2. Filtration du colorant en absence de marne

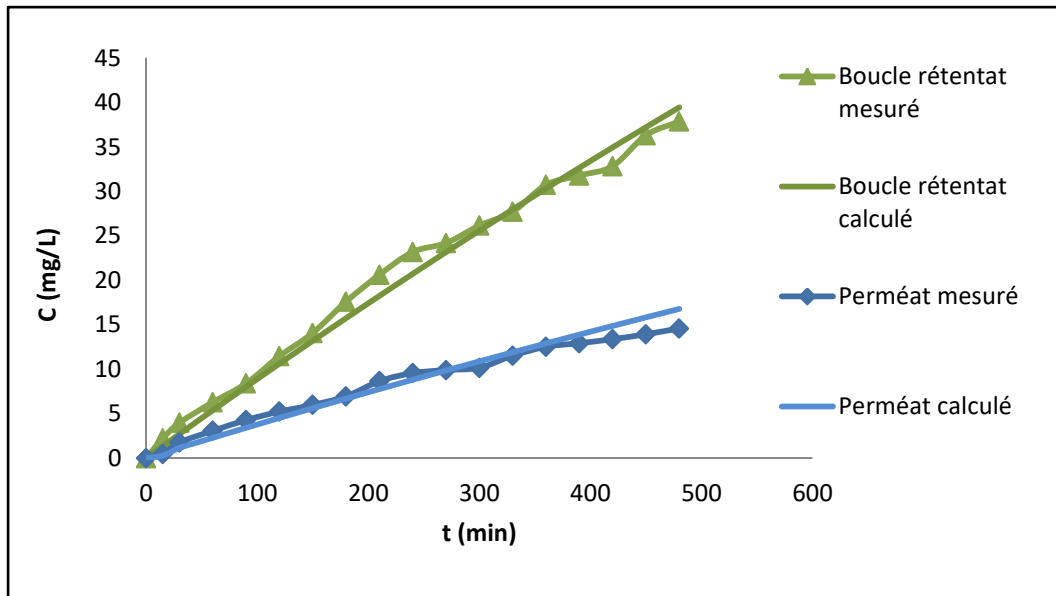
La deuxième série d'expériences a consisté en des tests sans marne pour tester l'aptitude de la membrane à retenir de colorant en absence d'adsorbant.

Les conditions expérimentales pour cette deuxième série d'essais sont résumées dans le tableau VI.1.

L'évolution de la concentration en colorant dans la boucle et dans le perméat est présentée sur la figure VI.3.

Au cours de ces expériences, le rapport de la concentration en colorant dans le perméat,  $C_P(t)$ , à la concentration en colorant dans la boucle,  $C_B(t)$ , apparaît comme relativement constant et égal à  $\sim 0,45$ . Un tel niveau de rétention est très élevé étant donné que le poids moléculaire d'un tel colorant organique n'est pas supérieur à deux mille grammes par mole [174], ce qui est de deux ordres de grandeur inférieur au seuil de poids moléculaire de la membrane

utilisée. avec la couche de séparation de la taille des pores de 0,1  $\mu\text{m}$ . Cela pourrait être dû à une adsorption de colorant à la surface et à l'intérieur des pores de la membrane qui apparaît comme entièrement colorée après utilisation.



**Figure VI.3 :** Evolution de la concentration en colorant dans la boucle :  $C_B(t)$  (B), et dans le perméat :  $C_P(t)$  (P).

Les droites calculées correspondent à un  $C_P(t)/C_B(t)$  supposé constant et égal à 0,45. Le détail des calculs est donné en annexe 2.

### VI.3. Couplage adsorption-séparation membranaire

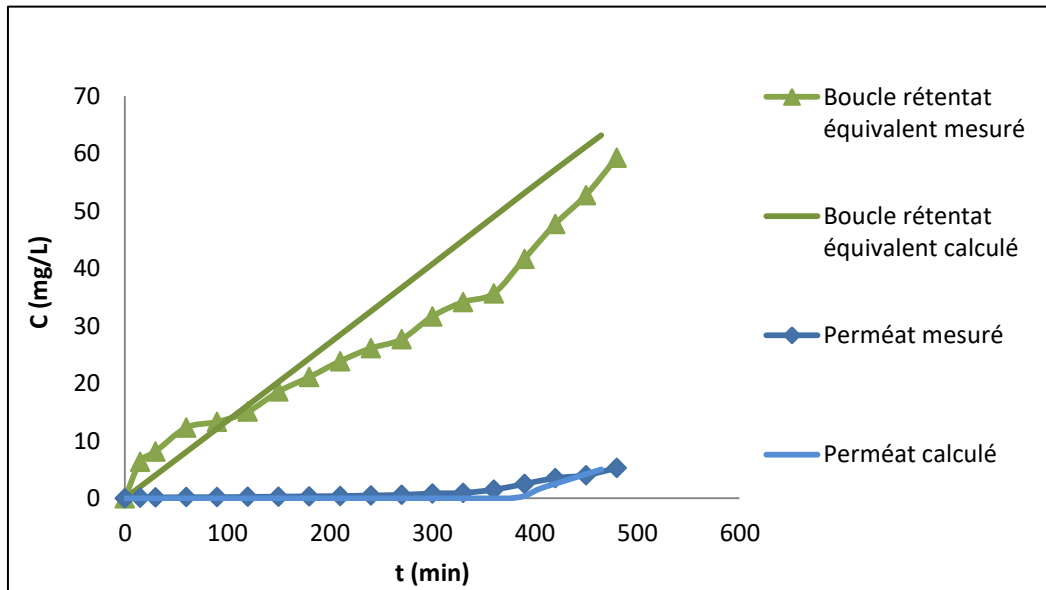
La troisième série d'expériences a été réalisée à la fois avec du colorant et de la marne afin de tester les performances du procédé hybride.

Les conditions expérimentales pour cette dernière série d'essais sont résumées dans le tableau VI.1.

Les résultats présentés sur la figure VI.4 se différencient clairement de ceux obtenus sans adsorbant (figure VI.3). Le principal résultat est que la concentration de colorant dans le perméat,  $C_P(t)$ , est inférieure à 1 mg/L jusqu'à 330 minutes après le début de l'expérience, puis commence à augmenter (figure VI.5). Cette évolution observée expérimentalement est en fait assez proche du cas idéal pour lequel aucun colorant ne traverserait la membrane tant que l'adsorbant n'est pas saturé (adsorption totale et instantanée et pas de colorant libre dans la boucle avant saturation de l'adsorbant). Les courbes idéales simulées, calculées en utilisant une capacité d'adsorption  $Q_e$  égale à 12 mg/g (cf. chapitre précédent), sont également tracées



sur les figures VI.4 et VI.5. Le détail des calculs est disponible en annexe 2. Dans les conditions idéales précédemment définies, le temps nécessaire pour avoir du colorant libre dans la boucle et qui peut ainsi traverser la membrane est de 364 minutes.

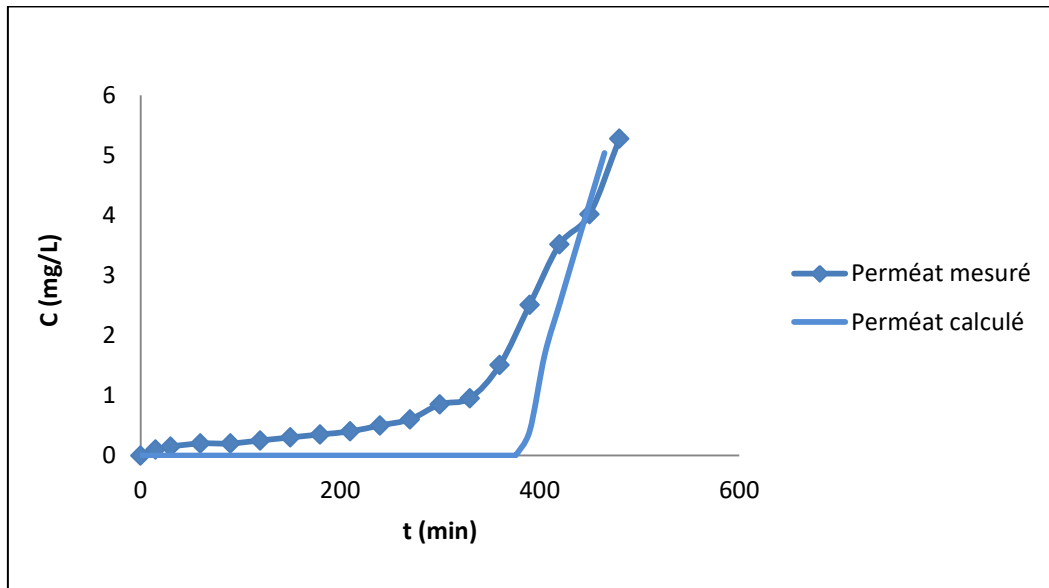


**Figure VI.4 :** Evolution des concentrations en colorant – valeurs mesurées (symboles) et calculées (ligne continue) pour la concentration globale de colorant dans la boucle (colorant libre + colorant adsorbé) :  $C_{B,eq}(t)$  ( $B_{eq}$ ) – valeurs mesurées (symboles) et calculées (ligne continue) pour la concentration en colorant dans le perméat :  $C_P(t)$  (P).

La concentration globale de colorant dans la boucle en tenant compte des espèces libres et des espèces adsorbées,  $C_{B,eq}(t)$ , a été déterminée après filtration sur papier filtre 4 microns et rinçage du filtrat, avec ajout d'eau pure pour diluer les solutions avant les mesures d'absorbance. On peut voir sur la figure VI.4 que les valeurs mesurées de  $C_{B,eq}(t)$ , sont inférieures à celles calculées à partir des flux d'entrée et de sortie dans la boucle. Ceci peut s'expliquer par une libération incomplète du colorant physisorbé sur le filtrat, conduisant à une sous-estimation de la concentration globale de colorant dans la boucle.

Il faut également mentionner que pendant toute la série d'expériences, le débit de perméat sous la pression transmembranaire choisie, soit 0,5 bar, est resté quasiment le même compte-tenu de l'incertitude des mesures (de 23 à 25 mL min<sup>-1</sup>). En conséquence, aucun traitement de nettoyage n'a été nécessaire. Le débit mesuré correspond à une perméance à l'eau de 380-420 Lm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> en accord avec la valeur attendue pour la membrane de microfiltration utilisée. Ceci montre qu'aucun colmatage ne s'est produit, provoqué par la présence de l'adsorbant et / ou de l'adsorbant dans la charge. Ceci indique également que la présence des particules de

marne en suspension dans la boucle n'a pas induit de dégradation notable par abrasion de la couche supérieure de la membrane.



**Figure VI.5 :** Courbes de percée expérimentale (symboles) et calculée (ligne continue) du colorant dans le perméat données par l'évolution de la concentration en colorant dans le perméat  $C_P(t)$  (P).

Un enjeu avant un éventuel développement technologique de ce procédé hybride est la gestion du remplacement de l'adsorbant avant sa saturation complète. L'idée initiale était d'arrêter l'agitation du réservoir d'adsorption afin de permettre une sédimentation rapide des grosses particules d'adsorbant. Cependant, du fait de la fragilité de ces gros agrégats de marne présentant une microstructure hétérogène et de leur facile attrition en suspension donnant naissance à des particules plus fines, une telle procédure n'est pas possible. Une vidange complète de la boucle de traitement doit être donc envisagée.

#### VI.4. Bilan des essais réalisés sur le pilote hybride

Les expériences se sont focalisées sur l'utilisation de la marne de Hranfa comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant industriel des eaux usées textiles (Rouge Bemacid) et sur sa mise en œuvre dans un procédé hybride non conventionnel couplant l'adsorption à la séparation membranaire.

Les résultats obtenus dans cette étude du système hybride couplant adsorption et filtration membranaire (microfiltration) sont validés pour une courbe de percée de la concentration en colorant dans l'eau sortant de la boucle de filtration assez proche de la courbe idéale. Ceci

peuvent être indiquer une adsorption totale et instantanée et pas de colorant libre dans la boucle avant saturation de l'adsorbant. Ce système hybride mis en oeuvre est simple à utiliser. Aucun colmatage de la membrane céramique utilisée n'a été observé au cours de l'ensemble des essais réalisées.

***Conclusion générale***

## **Conclusion générale**

Les colorants et les métaux lourds forment un groupe important de substances chimiques qui peuvent contaminer l'écosystème et affecter la santé humaine. La dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines par ces polluants constitue l'un des principaux impacts environnementaux causés par le rejet non contrôlé de ces produits, conduisant ainsi à une dégradation continue des ressources hydriques.

Les techniques de dépollution mises actuellement en œuvre sont très diverses tout comme les développements technologiques en cours d'étude pour une amélioration des performances de traitement des eaux et les adapter au mieux aux conditions propres à chaque source de rejet et aux spécificités locales associées.

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement qui nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. L'utilisation des adsorbants naturels dans le domaine de traitement des eaux et en particulier de la rétention des colorants industriels contenus dans les eaux usées des industries textiles, est en plein essor ces dernières années.

Etant donné le vif intérêt suscité par ces matériaux, nous avons voulu tester cette approche sur trois adsorbants minéraux naturels disponibles localement, à savoir la marne de Hranfa, l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia. Par nos travaux, nous avons voulu également innover en concevant un procédé hybride simple et robuste, couplant adsorption et séparation membranaire, et permettant le traitement en quasi-continu des effluents pollués, avec une mise en œuvre aisée des adsorbants.

Les adsorbants sélectionnés ont tout d'abord été étudiés sur le plan de leurs propriétés physicochimiques. Ils se sont tous révélés être constitués de plusieurs phases solides de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie différentes. Leurs surfaces spécifiques sont comprises entre 13 et 48 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont faibles si on les compare à celles de charbons actifs, adsorbants de référence, qui peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Une sélection granulométrique initiale par tamisage après broyage, a permis de sélectionner des agrégats submillimétriques dont la sédimentation est rapide,

permettant ainsi une récupération aisée des adsorbants saturés en polluants. Les observations par microscopie électronique et les études de sédimentation ont cependant montré une fragmentation aisée de ces agrégats submillimétriques en particules élémentaires microniques.

L'étude des performances en adsorption a porté, de façon préliminaire sur l'adsorption d'un cation de métal lourd,  $Cd^{2+}$ , et de façon beaucoup plus approfondie, sur l'adsorption d'un colorant organique utilisé dans l'industrie textile, le rouge Bemacid ETL.

Dans le cas de  $Cd^{2+}$ , l'adsorption par la marne de Hranfa et la bentonite de Maghnia est plus rapide que l'adsorption par l'argile de Bouzghaia, l'équilibre de sorption du cadmium étant respectivement atteint après cinq, dix et trente-cinq minutes. Les capacités maximales de rétention sont assez proches pour les trois adsorbants, de l'ordre de 13 mg/g, valeurs comparables à celles précédemment obtenues lors de travaux de recherche antérieurs portant sur l'adsorption par d'autres matériaux inorganiques.

Dans le cas du colorant organique rouge Bemacid ETL, l'équilibre de sorption du colorant est obtenu après un temps d'agitation de 20 min pour la marne de Hranfa, de 15 min pour l'argile de Bouzghaia et de 25 min pour la bentonite de Maghnia. La capacité maximale de rétention,  $Q_e$ , est égale à 12,7 mg/g pour la marne de Hranfa, à 6,6 mg/g pour l'argile de Bouzghaia, et à 4,7 mg/g la bentonite de Maghnia. Ces valeurs sont comparables à celles précédemment publiées pour d'autres adsorbants naturels. C'est en particulier le cas pour la marne de Hranfa qui, malgré sa nature très hétérogène et sa faible teneur en argile, présente des performances d'adsorption intéressantes, ouvrant la voie à des applications technologiques potentielles. Parmi les trois modèles cinétiques testés (pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et diffusion intraparticulaire), c'est le modèle du pseudo deuxième ordre qui décrit le mieux les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant ETL sur les trois adsorbants étudiés. Concernant les modèles d'isothermes, ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été considérés. L'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa et sur l'argile de Bouzghaia obéit plutôt au modèle de Langmuir, alors que pour la bentonite de Maghnia, les résultats numériques sont en faveur du modèle de Freundlich. Enfin, l'étude thermodynamique a principalement montré le caractère favorable et spontané du processus d'adsorption du colorant ETL sur la marne de Hranfa alors que pour l'argile de Bouzghaia et la bentonite de Maghnia, la présence d'une barrière d'énergie dans le procédé d'adsorption est mise en évidence.

Pour la mise en œuvre du procédé hybride couplant adsorption et séparation membranaire, les travaux se sont focalisés sur l'utilisation de marne de Hranfa peu coûteuse et abondante comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant industriel des eaux usées textiles.

Les résultats obtenus à l'aide du pilote hybride développé valident l'intérêt de cette approche avec une courbe de percée de la concentration en colorant dans l'eau sortant de l'unité de traitement assez proche de la courbe idéale considérant qu'aucune molécule de colorant ne traverse la membrane tant que l'adsorbant n'est pas saturé. Le pilote mis en œuvre est simple à utiliser et robuste. Aucun colmatage ou abrasion significatif de la membrane céramique utilisée n'a été observé au cours de l'ensemble des expériences réalisées.

Un problème reste à traiter avant un éventuel développement technologique du procédé hybride. Il concerne le mode de remplacement de l'adsorbant avant sa saturation complète. L'approche initialement envisagée était d'arrêter ponctuellement l'agitation du réservoir d'adsorption afin de permettre une sédimentation rapide des grosses particules d'adsorbant. Cependant, du fait de la fragmentation précédemment signalée en particules plus fines, une telle procédure n'est pas possible. Une vidange complète de la boucle de traitement doit donc être envisagée à ce stade.

De nouvelles expériences sont à conduire avec d'autres adsorbants naturels disponibles localement, afin de les comparer à la marne de Hranfa en termes de performances d'adsorption et de facilité de rechargement des unités.

On peut enfin rajouter que des membranes céramiques bon marché, préparées à partir d'argiles locales, pourraient probablement remplacer avantageusement la membrane de microfiltration en alumine utilisée pour cette étude.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [1] FLORKE M., KYNAST E., BARLUND I., EISNER S., WIMMERA F., ALCAMO J., Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development: global simulation study, *Glob. Environ Change* 23 (1) (2013) 144–156.
- [2] Journal Officiel de la République Algérienne., 2009 - Décret exécutif n° 93-160 portant sur les rejets. (Tout déversement, écoulement, jets, dépôts directs ou indirects d'effluents liquides industriels dans l'environnement).
- [3] DJAFER A., DJAFER L., MAIMOUN B., AYRAL A., Reuse of waste activated sludge for textile dyeing wastewater treatment by biosorption: performance optimization and comparison, *Water and Environmental Journal* 31 (1) (2017) 105-112.
- [4] CHARUMATHI D., DAS N., Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C.Tropicalis*, *Desalination* 285 (2012) 22–30.
- [5] PERINEAU F., MOLINIER J., GAZET A., Adsorption of ionic dyes on wool carbonizing waste, *Water Research* 17 (5) (1983) 559-67.
- [6] YANG Y., LADISCH C., LADISCH R., Cellulosic adsorbents for treating textile mill effluents, *Enzyme and Microbial Technology* 10 (1988) 632-636.
- [7] Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: A review, *Bioresour. Technol.* 79 (2001) 251–262.
- [8] VOLESKY B., *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boston/Boca Raton, FL, 1990.
- [9] DALI YUCEF Z., BOUABDASSELEM H., BETTAHAR N., Élimination des composés organiques par des argiles locales, *Compte Rendus Chimie* 9 (10) (2006) 1295-1300.
- [10] DOGAN M., ABAK H., ALKAN M., Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 172–181.
- [11] VAUGHAN T., SEO CW., MARSCHALL WE., (2001), Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresour. Technol.*, 78, 133-139.
- [12] BAGHRICHE O., DJEBBAR K., SEHILI T., Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences et Technologie*, 27 (2008) 57-62.
- [13] BAGANE M., GUIZA S., Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 25 (2000) 615-626.
- [14] AMARA SINGHE B.M.W.P.K., WILLIAMS RA., Tea waste as low-cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 299–309.
- [15] KAIKAKE K., HOAKI K., SUNADA H., DHAKAL RP., BABA Y., Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: adsorption equilibrium of cadmium (II), *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2787–2791.
- [16] SCIBAN M., RADETIC B., KEVRESAN Z., KLASNJA M., Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 402–409.
- [17] SHAFAEI A., ASHTIANI FZ., KAGHAZCHI T., Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 311–316.
- [18] GURSES A., DOGAR C., YALCIN M., ACIKYILDIZ M., BAYRAK R., KARACA S., The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *J. Hazard. Mater.* 131 (2006) 217–228.
- [19] RODRIGUEZ ARANA JM., MAZZOCO RR., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 656–661.

- [20] AL-GHOUTI MA., KHRAISHEHMA M., AHMAD MNM., ALLEN S., Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 589–598.
- [21] YANG Y., WANG G., WANG B., LI Z., JIAX., ZHOU Q., ZHAO Y., Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01* : kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling, *Bioresource Technology* 102 (2011) 828-834.
- [22] REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LE CLOIREC P., Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2067-2073.
- [23] LESAGE N., Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels, Thèse de doctorat, l'INSA de Toulouse, (2005).
- [24] LOSI ME., AMRHEIN C., FRANKENBERGER W.T., Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated ground water by reduction and precipitation in surface soils. *J. Environ. Qual.*, (23), 141- 1150, (1994).
- [25] CHITOUR CE., physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz solide, 2<sup>ème</sup> édition augmentée, (OPU), (2004).
- [26] SPOSITO G., (1989), *The chemistry of soils*, Oxford University Press, New York.
- [27] KAST W., OTTEN W., (1987), The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters. *Intern. Chem. Eng.*, 29 (2), 197, 1987.
- [28] MONIQUE TH., *Chimie des eaux*, édition Paris, p.77 à 79.
- [29] ARRIS S., Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale, Thèse de doctorat, Université de Constantine-Algérie, (2008).
- [30] NORDINE N., Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, Université de Sidi- Bel-Abbès, (2018).
- [31] FRIPIAT J., CHAUSSIDON J., JELLI A., *Chimie-Physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates*. Ed., Masson et Cie, (1971) Paris.
- [32] CHOUCANE T., Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques, Thèse doctorat, Université d'Annaba, (2009).
- [33] ATHEBA GP., Traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, (2009).
- [34] BENGUELLA B., Valorisation des argiles Algériennes, application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Algérie, (2009).
- [35] BOUGDAH N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de magister, Université de Skikda, (2007).
- [36] AGUEDAL H., Etude des propriétés sportives d'un matériau naturel. Evaluation de son comportement comme barrière réactive dans un sol, Thèse de Doctorat, (2018).
- [37] ERRAIS E., Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011).
- [38] BOULKRAH H., Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de magister, Université de Skikda, (2008).
- [39] AKSAS H., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2013).
- [40] TALIDI A., Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohamed V-Agdal Rabat, (2006).

- [41] BOUKRAA A., MESSEMMECHE F., Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre, *Revue science des matériaux*, Laboratoire LARHYSS 2352-9954. 25-41.
- [42] BAGANE M., Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 25 (2000) 615-626.
- [43] OZER A., Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, (141).753–761.
- [44] EDELINE F., *L'épuration physico-chimique théorie et technologie des eaux*, Ed cebedoc Sprl, Liège (1998).
- [45] WEBER W.J., MC GINLEY R.M., KATZ L.E., *J. Water. Research.*, 25, 499-528, (1991).
- [46] LANGMUIR I., *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361.
- [47] MECHRAFI E., adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques, Thèse de doctorat, Université Mohammed V Agdal Rabat (2002).
- [48] FREUNDLICH H., *Kapillarchemie*. AkademischeVerlagsgesellschaft, Leipzig, Germany (1909).
- [49] MCINTYRE G., RODRIGUES JJ., THACKSTONE L., WILSON DJ., Inexpensive heavy removal by foam flotation, *J. Water Pollution Control Federation*, 55, 1144 -1149, (1983).
- [50] HAND DW., CRITTENDEN J.C., ASCE M., THACKER W.E., User oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model, *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 82-101, (1983).
- [51] LAGERGREN S., (1898), About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, *KungligaSvenska Vetenskapsakademiens*, 24, 1-39.
- [52] HOY S., MCKAYG., (1999), Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34, 451- 465.
- [53] CHAKIR A., BESSIERE J., EL KACEMI K., MAROUF B., A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46, (2002).
- [54] BOURAS O., Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [55] CHOUMANE F.Z., Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [56] TIZAOUI K., Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes, Thèse de magister, Université de Tlemcen, (2013).
- [57] MILLOT G., (1964). *Géologie des argiles*. Edition Masson, Paris.
- [58] FABRIES J., WEISBORD A., (1991), Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre.
- [59] BOUAZZA F., Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2012).
- [60] GAUTIER M., Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets, Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2008).
- [61] CAILLERE S., HENINI S., RAUTUREAU M., (1982), *Minéralogie des argiles Structure et propriétés physicochimiques*. Tome II. Edition Masson.
- [62] PEDRO G., (1994), *Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol*. Edition Masson.
- [63] CHIUY C., HUANG N., HUANG JF., (1990), Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and surfaces. 46, 327-337.

- [64] WAKIM J., Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, (2005).
- [65] LEFEVBRE I., LAJUDIE A., (1987), Détermination des capacités d'échange des argiles, corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques, Note technique C. E. A, SESD/8711.
- [66] SING KS., GREGG J., (1982), Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York.
- [67] JOUENNE CA., (1964), Traité de céramique et matériaux minéraux. Tome II. Edition Masson.
- [68] GRIMM E., (1968), Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
- [69] ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV TZ., GAID A., (1988), Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16, 292-299.
- [70] PEJON O J., LE ROUX A., GUIGNARD D., Comportement à l'eau des roches argilo-marneuses, suivi du gonflement, importance de la minéralogie et des textures. Bulletin de l'association internationale de géologie de l'ingénieur, Paris N°55, pp105-119 (1997).
- [71] BOUDLAL O., KHATTAOUI M., KICHI H, Caracterisation of marls of great kabylia (Algeria), Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur JNGG2014 – Beauvais 8-10 juillet 2014.
- [72] DELTEIL J., FENETB. GUARDIA P., POLVELCHE J., (1971), Géodynamique de L'Algérie Nord-Occidentale C. Somme. Soc. Géol. France.
- [73] HEDYATULAH MR., Colorants Synthétiques, presse université de France, (1976).
- [74] SWAMY J., (1998), The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, Thèse de doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March.
- [75] HUNGER K., Industrial dyes: chemistry, properties, applications, Edition: Wiley vch (2003).
- [76] REFFAS A., Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, (2010).
- [77] LAMRI N., Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [78] BENDOUB S., Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2009).
- [79] GUENDOUB S., Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, Thèse de doctorat, Université d'Annaba, (2014).
- [80] BENOSMAN BENGRINE A., Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de magister, Université de TLEMCEM, (2011).
- [81] KOPRIVANAC N., SOVANAC G., GRABARIC Z., PAPIĆ S., Treatment of wastewater from dye industry. Environ technol, (1993), (14) 385-390.
- [82] TAN BH., ENG TT, OMAR AKM., Removal of dyes and industrial dyes by magnesium chloride, Wat. Res, 2000, (34)597-601.
- [83] SADKI H., ZIAT K., SAIDI M., Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, Journal of Materials and Environmental Science 5 (2014) 2060-2065.
- [84] BELALA Z., JEGUIRIM M., BELHACHEMI M., ADDOUN F., GWENAËLLE., Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Desalination 271(2011) 80-87.

- [85] ZAHAF F., DALI N., MAROUF R., OUADJENIA F., Removal of a textile dye by pillared clay, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* 6 (1) (2015) 11-14.
- [86] DJAFER A., KOUADRI MOUSTEFAI S., IDDOU A., SI ALI B., Study of bimaicid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells, *Desalination and Water Treatment* 52 (40-42) (2014) 7723-7732.
- [87] AGUEDAL H., HENTIT H., MEROUANI D., IDDOU A., ŠIŠKINS A., JUMAS J., Improvement of the Sorption Characteristics of Diatomite by Heat Treatment, *Key Engineering Materials* 721 (2017) 111-116.
- [88] AGUEDAL H., IDDOU A., AZZIZ A et al, Effect of thermal regeneration of diatomite adsorbent on its efficacy for removal of dye from water, *International Journal of Environmental Science and Technology* 16 (1) (2019) 113-124.
- [89] BOUDIA R., MIMANNE G., BENHABIB K., PIRAULT-ROY L., Preparation of mesoporous activated carbon from date stones for the adsorption of Bemacid Red, *water science and technology*, 79.9, 2019.
- [90] BOSCH F., Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques et mesostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2004).
- [91] DJAFER L., Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membrane à effet photocatalytique à base de TiO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université de Chlef, (2011).
- [92] AUDINOS R., ISOARDS P., Glossaire des termes techniques des Procédés à membranes, Société française de filtration, 1986, p 142.
- [93] NECHAD A., Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzghaia, Mémoire de magister, université de Chlef, (2009).
- [94] BACCHIN P., (2008). Principe de base de la filtration membranaire. Hal-00201760, version 1.
- [95] BELFORT G., DAVIS R.H., ZYDNEYAL., 1994. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96, 1–58.
- [96] BAKER R.W., 1991. *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*. Noyes Data Corporation.
- [97] METAICHE M., Maître de Conférences, TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, (2014).
- [98] MAUREL A., AIMAR P., BACCHIN P., MAUREL A., 2013b. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines* base documentaire : TIB318DUO.
- [99] MAUREL A., AIMAR P., BACCHIN P., MAUREL A., 2013a. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert. *Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines* base documentaire : TIB318DUO.
- [100] CAUSSERAND C., Membranes : principes et applications de la Nanofiltration, Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, TOULOUSE, (2016).
- [101] LEITNER L., Etude d'un procédé de filtration membranaire à sélectivité variable et contrôlée utilisant des membranes de polydiméthylsiloxane en milieu organique, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Lorraine, France, (2013).
- [102] MELISA H., Etude des méthodes d'élaboration et de la mise en œuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro pollution bio-réfractaire dans l'eau, Thèse de doctorat, (2013).

- [103] DESCLAUX S., REMIGYJ.C., 2013b. Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.
- [104] BACCHIN P., Principes de bases de la filtration membranaire, 2ème Ecole d'Eté Franco Maghrébine " Sciences et Technologies à Membranes ", Sep 2005, Monastir, Tunisia.
- [105] PONTIE M., COL L., Techniques séparatives à membrane, théorie, applications et perspectives, Paris, Union internationale pour les applications de l'électricité, 2001 ; 212p.
- [106] BERLAND JM., JUERY C., Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, document technique FNDAEN°14, Décembre 2002.
- [107] HARRLEKAS F., Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de doctorat en cotutelle. Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut national polytechnique de Lorraine. France, (2008).
- [108] WEI AI M., Glissement moléculaire dans les matériaux lignocellulosiques : mesures de perméabilité apparente et identification de paramètres morphologiques, Thèse de doctorat, Université PARIS-SACLAY, (2016).
- [109] MOUSSA RAGUEH D., Filtration de silices précipitées : mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts, Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, (2011).
- [110] BOUCHOUX A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de doctorat, Université PAUL SABATIER, TOULOUSE III, (2004).
- [111] NOEL F., Simulation numérique de la formation d'un dépôt de particules sur une surface poreuse, application à la filtration d'arrêt, Thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de TOULOUSE, (2006).
- [112] ELKHABBAZE H., Traitement des solutions modèles de lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, Thèse de doctorat, Université Mohammed AGDAL, (2008).
- [113] AIMAR P., Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Mise en œuvre et performances, Technologies de l'eau, Techniques de l'ingénieur, 2006, W 4 110.
- [114] VIATCHESLAV FREGER, ADI BEN-DAVID, Use of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Analysis of Partitioning of Solutes between Thin Films and Solution, Anal. Chem. 2005, 77, 6019-6025.
- [115] FREGER V., Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: an atomic force microscopy study, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 3710.
- [116] NIGHTINGALE ER., Phenomenon logical theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, Journal of Physical Chemistry, 9, 1959, 1381-1387.
- [117] CHARFI A., Etude d'un procédé membranaire de traitement des eaux usées : effet des paramètres biotiques et abiotiques sur le colmatage de la membrane, Thèse de doctorat, Université de Carthage, (2014).
- [118] MONNOT M., Conception d'une filière intensifiée par membrane pour le dessalement autonome d'eau de mer : étude du prétraitement et de son effet sur le biocolmatage, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, (2015).
- [119] FAKHFEKH HAMDENI R., Performances du système hybride précipitation/microfiltration et de la nanofiltration dans l'élimination du fer pour la potabilisation de l'eau, Thèse de doctorat, Université de LYON, (2017).

- [120] LEIKNES T., The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 21, Issue 1, 2009, Pages 8-12.
- [121] DIALYNAS E., DIAMADOPOULOS E., Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination*, Volume 238, Issues 1–3, March 2009, Pages 302-311.
- [122] GANIYU SO., ERIC D. VAN HULLEBUSCH., CRETIN M., ESPOSITO G., OTURAN MA., Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues : A critical review, *Separation and Purification Technology*, (156), 891-914.
- [123] PARK H., CHOI H., As(III) removal by hybrid reactive membrane process combined with ozonation *Water Research*, (45)1933-1940.
- [124] PAN Z., SONG C., LI L., WANG H., PAN Y., WANG C., LI J., WANG T., FENG X., Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment : Recent advances and future prospects *Chemical Engineering Journal* , (376), 120909.
- [125] ESPINDOLA J.C., SZYMANSKI K., CRISTOVÃO R.O., MENDES A., VITORVILARV JP., MOZIA S., Performance of hybrid systems coupling advanced oxidation processes and ultrafiltration for oxytetracycline removal, *Catalysis Today*, (328). 274-280.
- [126] MOLINARI R., BORGESSE M.A., DRIOLI E., PALMISANO L., SCHIAVELLO M., Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water, *Catalysis Today*, (75) 77-85.
- [127] MOZIA S., TOMASZEWSKA M., W.MORAWSKIA.W., Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process, *Desalination* (198) 183-190.
- [128] KERTESZ S., CAKL J., JIRANKOVA H., Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment, *Desalination*, (343) 106-112.
- [129] MOZIA S., Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, (73)71-91.
- [130] HUO Y., XIE Z., WANG XD., LI H., HOANG M., CARUSO RA., Methyl orange removal by combined visible-light photocatalysis and membrane distillation, *Dyes and Pigments*, (98)106-112.
- [131] QIU L., CHENG R., SONG Q., QIU Q., WANG Y., WANG Y., HAN Q., HU M., A kind of integrated device for advanced treatment of industrial wastewater by granular active carbon coupling ceramic membrane and use method hereof, (2018).
- [132] WANG J., SONG H., CHEN S., HE J., JI C., Adsorption-membrane separation coupling device for removing antibiotics in wastewater and wastewater treatment method, (2019).
- [133] REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LE CLOIREC P., Lead removal by a natural polysaccharide in membrane reactors, *Water Science and Technology*, 49 (1) (2004) 163-170.
- [134] ZHENG X., CHEN D., WANG Z., LEI Y., R CHENG R., Nano-TiO<sub>2</sub> membrane adsorption reactor (MAR) for virus removal in drinking water, *Chemical Engineering Journal*, 230 (2013) 180–187.
- [135] LARAKEB M., YUCEF L., ACHOUR S., Etude comparative de l'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de Maghnia, *Larhyss*, (2014), pp. 87-100.
- [136] JOUENNE CA., *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*, Septima, Paris, (1984).

- [137] HUNTER R. J., Potential in colloid science: principles and applications, Academic Press, New York (1989).
- [138] M NASIRUDDIN KHAN., A SARWAR., (2007), Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*. 14 (3) : 461–469.
- [139] HASNAIN ISA M., SIEW LANG L., ASAARI F. A.H., AZIZ HAMIDI A., AZAMRAMLI N., DHAS JAYA PAUL A., Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, Dye and pigments, (2007), (74) 446-453.
- [140] DJAFER A., GUITARNI F., IDDOU A., TEMDRARA L., KOUADRI MOUSTEFAI S., OUALI MS., Elimination of red Bimacid dye in aqueous solution by biosorption and adsorption, *Journal Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 7723-7732.
- [141] Orelis-Environnement, mini-pilote membrane organique ou céramique, notice d'exploitation, NL007/Rev 12/2014.
- [142] [http://www.orelis-environnement.com/files/downloads/FR%20-%20A3%20-%20Brochure\\_commerciale\\_Minipilote\\_10.pdf](http://www.orelis-environnement.com/files/downloads/FR%20-%20A3%20-%20Brochure_commerciale_Minipilote_10.pdf).
- [143] GUYON E., PEDREGOSA A., SALVIAT B., Matière et matériaux. De quoi est fait le monde ? Collection Bibliothèque scientifique, Belin, Paris, (2010).
- [144] MIMANNE G., BENHABIB K., BENGHALEM A., TALEB S., The Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria, *Mater. Environ. Sci.* 5 (4) (2014) 1298-1307.
- [145] JOZJA N., BAILLIF P., TOURAYJ.S., PONS C.H., MULLER F., BURGEVIN C., Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite, *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736, (2003).
- [146] CHOUCANE T., CHOUCANE S., BOUKARI A., Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables*, 16, 313 – 335, (2013).
- [147] ROUQUEROL F., LUCIANI L., LEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J., Texture des matériaux divisés - Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux, dossier P1050, *Techniques de l'Ingénieur*, Paris (2017).
- [148] ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., BEURROIES I., LEWELLYN P., DENOYEL R., Texture des matériaux divisés- Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote, dossier P1051, *Techniques de l'Ingénieur*, Paris (2017).
- [149] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [150] Dubinin M.M., (1979). *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim*, p.1961.
- [151] FERHAT M., Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique, mémoire de magister, 2012, Université de TIZI-OUZOU.
- [152] DONG-SU K., Measurement of point of zero charge of bentonite by solubilization technique and its dependence of surface potential on pH, *Environ. ENG. Res.* (8).222-227, 2003.
- [153] SAKURAI K, TESHIMA A., KYUMA K., Changes in Zero Point of Charge (ZPC), Specific Surface Area (SSA), and Cation Exchange Capacity (CEC) of kaolinite and montmorillonite, and strongly weathered soils caused by Fe and Al coatings, *Soil Science and Plant Nutrition*, 36 (1), 73-81, 1990.
- [154] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, Publisher: John Wiley and Son, Chichester, Engl. (1979)
- [155] J. M. Cazes, Zero point charge and structure of silicates, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 66 (10) (1969)1602-1611.



- [156] SOMASUNDARAN P., Agar G., The zero point of charge of calcite, *J. Colloid Interface Sci.* 1967, 24, 433–440.
- [157] RINGBOM A., *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris (1967).
- [158] DINÇER AR., GÜNEŞ Y., KARAKAYA N., Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyes tuffs from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 141 (3) (2007) 529-535.
- [159] YANEVA Z., KOUMANOVA B., Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 293 (2006) 303-311.
- [160] KUMAR S., ZAFAR M., PRAJAPATI J.K., KUMAR S., KANNEPALLI S., Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 287–294.
- [161] YADANAPARTHI S. K. R., GRAYBILL D., VONWANDRUSZK R., Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 1–15.
- [162] AJMAL M., KHAN AH., AHMAD S., AHMAD A., Rôle of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes, *Wat. Res.*, 1998, Vol. 32, p. 3085-3091.
- [163] BOUCHEMAL F., ACHOUR S., Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, *Larhyss Journal.*, 2007, Vol. 06, p. 81-89.
- [164] NAMASIVAYAM C., KAVITHA D., Removal of congo red from water by adsorption on to activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigments* 54 (2002) 47–58.
- [165] BARKAT M., CHEGROUCHE S., MELLAH A., BENSMAN B., NIBOU D., BOUFATIT M., Application of Algerian Bentonite in the Removal of Cadmium (II) and Chromium (VI) from Aqueous Solutions, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 4 (4) (2014) 210-226.
- [166] HOSSEINI-BANDEGHARAEI A., HOSSEINI M.S., SARW-GHADI M., ZOWGHI S., HOSSEINI E., HOSSEINI-BANDEGHARAEI H., Equilibrium and Thermodynamic Study of Cr(VI) Sorption into Toluidine Blue o-Impregnated XAD- 7 Resin Beads and Its Application for the Treatment of Wastewaters Containing Cr(VI), *Chemical Engineering Journal*, 160, 190-198, Kinetics, (2010).
- [167] JIANGA Y., PANG H., LIAO B., Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 164, p. 1–9.
- [168] SINGH V., SHARMA AK., TRIPATHI DN., SANGHI R., Poly (methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 955–966.
- [169] KHATTARIA SD., SINGH MK., Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 167, p. 1089–1094.
- [170] OZACAR M., AYHANSENGIL I., A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 2005, (40)565–572.
- [171] ANSARI R., SEYGHALI B., 2013, Application of wood sawdust modified with cationic surfactants for efficient removal of acidic dyes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies, *Eur. Chem. Bull.* 2013, 2(7), 499-506.
- [172] BENGUELLA B., YACOUTA-NOUR A., Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie* 12 (2009) 762e771.

[173] KADIRVELU K., THAMARAISELVI K., NAMASIVAYAM C., Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 497–505.

[174] ZAHARIA C., SUTEU D., Textile organic dyes - characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents - a critical overview, *Organic Pollutants Ten Years after the Stock hold Convention: Environmental and Analytical Update* (Publisher: InTech, Rijeka, Croatia) (2012) 55-86.

# *Annexes*

### **A1.1. Analyse chimique des argiles par fusion alcaline**

Ces analyses chimiques ont été réalisées au laboratoire de contrôle de qualité de la cimenterie d'Oued-Sly (ECDE), Chlef.

La méthode d'analyse utilisée est basée sur la fusion alcaline des solides, selon le mode opératoire suivant :

#### ▪ **Instructions pour l'analyse par fusion alcaline d'une poudre minérale**

- Sécher, broyer finement (à moins de 100  $\mu\text{m}$ ) et homogénéiser les matières à analyser.
- Peser, sur un verre de montre, 0,5 g de l'échantillon à 0,0001 g près (soit m).
- Verser l'échantillon dans un creuset en platine propre et calciné.
- Ajouter environ 0,5 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et mélanger intimement au moyen d'un agitateur en verre.
- Couvrir le mélange avec environ 0,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour éviter la projection de matière lors de la fusion.
- Préchauffer le creuset sur une plaque chauffante.
- Placer le creuset dans un four à moufles à 1000°C pendant une (01) heure.
- Sortir le creuset et le tremper directement dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau distillée froide afin de détacher la masse de matière adhérente aux parois du creuset.
- Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique (1:1, c.a.d 50% HCl d'une solution pure pour analyse à 37% massique avec 50% Eau distillée), la solution finale devient 18% massique).
- Transvaser le contenu du creuset dans une capsule en porcelaine propre en lavant plusieurs fois le creuset avec de l'eau distillée chaude.
- Couvrir la capsule à l'aide d'un verre de montre et la mettre sur un bain-marie jusqu'à évaporation (aspect gélatineux).
- Placer la capsule dans une étuve de séchage à 100°C pendant 3 heures.
- Retirer et ajouter avec précaution 5 ml d'acide chlorhydrique (2 N).
- Porter la capsule sur un bain de sable durant 10 minutes.
- Filtrer la solution sur filtre moyen sans cendres (bande jaune) et recueillir le filtrat dans une fiole de 500 ml.
- Laver le précipité 10 à 12 fois avec de l'eau distillée bouillante pour éliminer les chlorures.

- Laisser refroidir le filtrat jusqu'à température ambiante et compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

### A1.2. Détermination de la teneur en silice (SiO<sub>2</sub>)

- Introduire le filtre et son contenu dans un creuset en porcelaine (ou alumine) propre et préalablement calciné et pesé (m<sub>1</sub>).
- Bruler complètement le filtre en plaçant le creuset à l'entrée du four à mouffles.

Placer le creuset dans le four à 1000 ± 50°C pendant une (1) heure.

- Retirer et laisser refroidir dans un dessiccateur jusqu'à température ambiante.
- Peser, soit (m<sub>2</sub>).
- Calculer le pourcentage massique en silice comme suit :

$$SiO_2\% = \frac{(m_2 - m_1)}{m_2} \cdot 100 \quad (A1.1)$$

### A1.3. Détermination de la teneur en l'oxyde de calcium (CaO)

- Prélever à l'aide d'une pipette 50 mL du filtrat de la silice.
  - Mettre dans un bêcher de 600 mL et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à environ 200 mL.
- Ajouter ensuite :
- 20 mL d'une solution de triéthanolamine (TEA).
  - 10 mL d'une solution de KOH (2N) afin de porter le pH de la solution à 13.
  - 0,2 à 0,3 g d'indicateur Calcon (apparition d'une coloration violette).
  - Titrer avec une solution d'EDTA (Sel Disodique de l'Éthylène Diamine Tétracétique) à 0,03 M, jusqu'au virage bleu limpide.
  - Noter le volume d'EDTA versé, soit V<sub>1</sub>.
  - Calculer le pourcentage massique en CaO comme suit :

$$CaO \% = [0,03 \cdot 56,08 \cdot 500 \cdot T_{(EDTA)} \cdot V_1 \cdot 100] / [1000 \cdot 50 \cdot m_1] \quad (A1.2)$$

Avec :

T(EDTA) : Titre de l'EDTA (en g de CaO / mL d'EDTA),

m<sub>1</sub> : masse de l'échantillon d'analyse.

#### A1.4. Détermination de la teneur en oxyde de magnésium (MgO)

- Prélever et mettre dans un bécher de 600 mL, 50 mL du filtrat de la silice à l'aide d'une pipette.
- Diluer la solution avec de l'eau distillée jusqu'à 200 mL

Ajouter :

- 20 mL de solution de triéthanolamine 1 : 4 (un volume de triéthanolamine pour 4 volumes d'eau distillée).
- 10 mL d'une solution tampon pH 10.
- 0,2 g à 0,3 g de l'indicateur de pourpre de phtaléine jusqu'à apparition d'une teinte violette.
- Titrer avec la solution d'EDTA 0,03 M jusqu'au virage au rose pâle.
- Lire le volume d'EDTA versé, soit V<sub>2</sub>.
- Calculer le pourcentage massique en MgO comme suit :

$$\text{MgO \%} = [0,03*40,311*500*T_{(\text{EDTA})}*(V_1-V_2)*100] / [1000*50*m_1] \quad (\text{AI.3})$$

#### A1.5. Détermination de la teneur en oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

- Prélever 50 ml de la solution du filtrat de la silice.
- Verser dans un bécher de 600 ml et diluer avec de l'eau distillée jusqu'à 150 -200 mL.

Ajouter :

- Quelques gouttes de bromophénol (2 à 3 mL).
- NH<sub>4</sub>OH (1:10) jusqu'à coloration bleu (verser goutte à goutte).
- 25 mL de HCl 0,1 N.
- 25 mL d'une solution tampon pH 1.4 (virage au jaune clair).
- 0,2 à 0,3 g d'acide salicylique (coloration violette).
- Chauffer la solution a environ 50°C (à ne pas dépasser).
- Titrer avec la solution d'EDTA 0,03 M jusqu'au virage de la couleur vers le jaune pâle.
- Lire le volume d'EDTA versé, soit V<sub>EDTA</sub>.
- Calculer le pourcentage massique en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme suit :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = [0,03*159,692*500*T_{(\text{EDTA})}*V_{(\text{EDTA})}*100] / [2*1000*50*m_1] \quad (\text{AI.4})$$

### A1.6. Détermination de la teneur en oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ )

- Laisser refroidir la solution ayant servi au dosage de  $Fe_2O_3$ , lui ajouter :
  - Goutte à goutte une solution d'acétate d'ammonium ( $CH_3COONH_4$ ) jusqu'au virage bleu clair.
  - 05 ml d'acide acétique (virage de la solution au vert clair).
  - 20 à 25 gouttes d'indicateur PAN jusqu'à coloration rouge pomme.
  - 03 à 04 gouttes d'une solution de complexes de cuivre.
- Chauffer jusqu'à ébullition (coloration violette de la solution), maintenir en légère ébullition.
- Titrer avec la solution d'EDTA 0,03 M de titre TEDTA jusqu'au virage de jaune au jaune pâle.
- Noter le volume d'EDTA versé, soit VEDTA.
- Calculer le pourcentage massique en oxyde d'alumine ( $Al_2O_3$ ) comme suit :

$$Al_2O_3\% = [0,03*101,961*500*T_{(EDTA)}*V_{(EDTA)}*100] / [2*1000*50*m_1] \quad (A1.5)$$

### A1.7. Détermination de la perte au feu (PAF)

La perte en poids exprimée en (%) est la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1100°C, rapportée au poids initial. elle permet de connaître la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la cuisson.

La perte au feu a été mesurée par la mise d'une quantité d'argile dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit  $M_0$ . Le creuset est mis dans un four, avec augmentation progressive de la température jusqu'à 1000 °C pendant 1h. Le creuset a ensuite été retiré et mis dans un dessiccateur pour refroidir et pesé, soit  $M_1$ .

Le pourcentage de la perte au feu est défini par la relation :

$$\% (\text{Perte au feu}) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (A1.6)$$

Avec :

$M_0$  : masse d'un échantillon après calcination.

$M_1$  : masse d'un échantillon avant calcination.

### **A2.1. Méthode de calcul des concentrations en colorant en absence de marne**

Les équations suivantes sont appliquées pour le calcul des concentrations massiques dans la boucle  $C_B(t)$ , perméat instantané  $C_p(t)$  et dans le réservoir du perméat  $C_r(t)$ .

- Volume restant dans le réservoir d'alimentation, ( $V_{ra}$ )(L)

$$V_{ra} = Va - \left( t_n * \frac{Drb}{1000} \right) \quad (A2.1)$$

- Volume versé entre  $t_{n-1}$  et  $t_n$  dans la boucle, ( $V_{vr}$ ) (L)

$$V_{vr}(L) = (t_n - t_{n-1}) * \frac{Drb}{1000} \quad (A2.2)$$

- Volume total versé dans la boucle, ( $V_{tb}$ )(L)

$$V_{tb} = t_n - \frac{Drb}{1000} \quad (A2.3)$$

- Volume versé entre  $t_{n-1}$  et  $t_n$  dans le réservoir de perméat, ( $V_{rp}$ ) (L)

$$V_{rp}(L) = (t_n - t_{n-1}) * \frac{Dpr}{1000} \quad (A2.4)$$

- Volume de perméat récupéré dans le réservoir de réception, ( $V_{rr}$ ) (L)

$$V_{rr} = t_n * \frac{Dpr}{1000} \quad (A2.5)$$

- Masse de colorant rentrée dans la boucle, ( $m_{rb}$ ) (g)

$$m_{rb} = \frac{\text{Masse de colorant}}{Va} * V_{tb} \quad (A2.6)$$

- Volume dans la boucle, ( $V_B$ ) (L)

$$V_B = V_b + (Drb - Dpr) * \frac{t_n}{1000} \quad (A2.7)$$

- Concentration moyenne dans l'intervalle en  $t_{n-1}$  et  $t_n$  (et en négligeant la perte sur l'intervalle par le perméat), ( $C_{moy}$ ) (mg/L)

$$C_{moy} = \frac{(m_{rb})(n) - (m_{tsb})(n-1)}{(V_B)n} * 1000 \quad (A2.8)$$

- Masse de colorant sortie de la boucle entre  $t_{n-1}$  et  $t_n$ , ( $m_{sb}$ ) (g)

$$m_{sb} = \frac{(V_{rp}) * (C_{moy}) * CP_{rp}}{1000} \quad (A2.9)$$

- Masse totale de colorant sortie de la boucle, ( $m_{tsb}$ )(g)

$$m_{tsb} = m_{tsb}(n-1) + m_{sb}(n) \quad (A2.10)$$



- Concentration massique de colorant dans la boucle,  $C_b(t)$  (mg/L)

$$C_b(t) \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{((m_{rb})n - (m_{tsb})n) * 1000}{(V_B)n} \quad (A2.11)$$

- Concentration massique de colorant dans le perméat,  $C_p(t)$  (mg/L)

$$C_p(t) \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{1000 * (m_{sb})n}{(V_{rp})n} \quad (A2.12)$$

- Concentration massique de colorant dans le réservoir de perméat,  $C_r(t)$  (mg/L)

$$C_r(t) \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{1000 * (m_{tsb})n}{(V_{rr})n} \quad (A2.13)$$

## A2.2. Méthode de calcul des concentrations en colorant en présence de marne

Nous avons suivi la même méthode de calcul pour la filtration du colorant sans marne, seules les équations suivantes qui ont changé :

- Concentration moyenne dans l'intervalle en  $t_{n-1}$  et  $t_n$  (et en négligeant la perte sur l'intervalle par le perméat), ( $C_{moy}$ ) (mg/L)

$$C_{moy} = \frac{((m_{rb})(n) - (\text{masse nécessaire à la saturation de l'argile})) - (m_{tsb})(n-1)}{(V_B)n} * 1000 \quad (A2.14)$$

- Concentration massique équivalente de colorant dans la boucle,  $C_{béq}(t)$  (mg/L)

$$C_{béq}(t) \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{((m_{rb})(n) - (m_{sb})(n)) * 1000}{(V_B)n} \quad (A2.15)$$

- Concentration massique de colorant dans la boucle,  $C_b(t)$  (mg/L)

$$C_b(t) \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{((m_{rb})(n) - (\text{masse nécessaire à la saturation de l'argile})(n)) - (m_{tsb})}{(V_B)n} * 1000 \quad (A2.16)$$

**A2.3 : Résultats de la simulation numérique pour le calcul des concentrations en colorant en absence et en présence de marne.**

**Tableau A2.1 : Filtration du colorant « ETL » sans marne.**

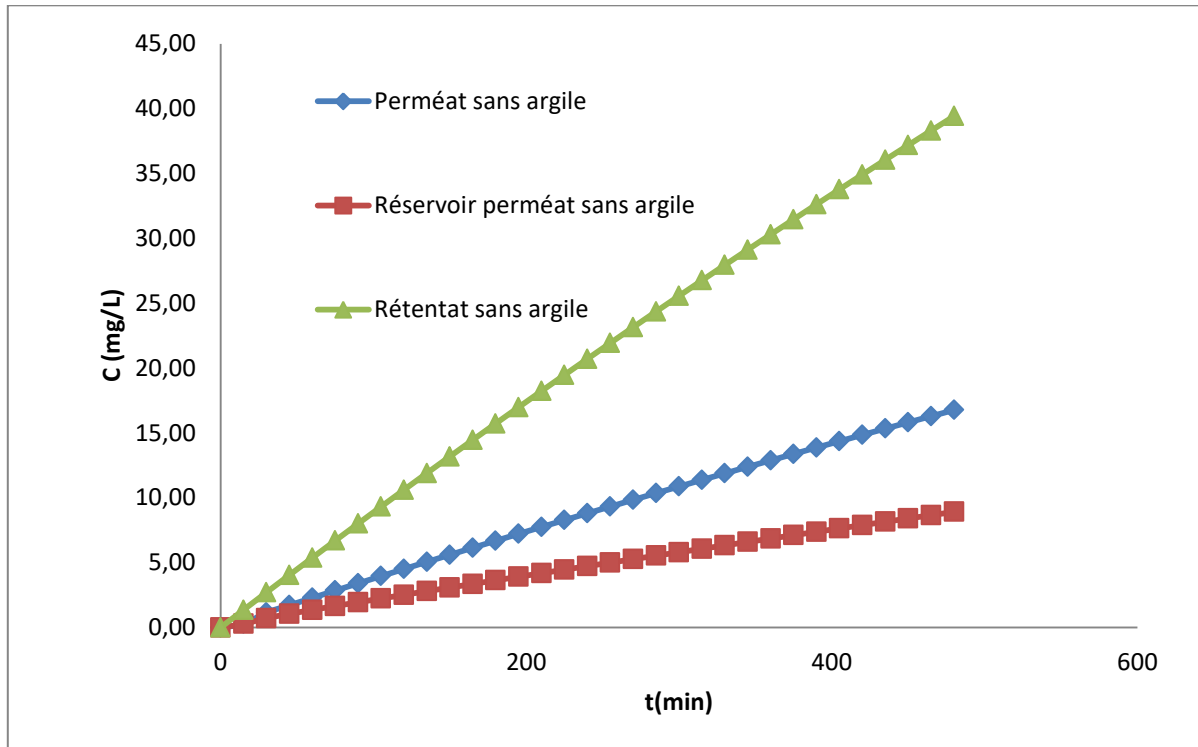
<i>t (min)</i>	<i>V<sub>ra</sub> (L)</i>	<i>V<sub>vr</sub> (L)</i>	<i>V<sub>tb</sub> (L)</i>	<i>V<sub>rp</sub> (L)</i>	<i>V<sub>rr</sub> (L)</i>	<i>m<sub>rb</sub> (g)</i>	<i>V<sub>B</sub> (L)</i>	<i>C<sub>moy</sub> (mg/L)</i>	<i>m<sub>sb</sub> (g)</i>	<i>m<sub>tsb</sub> (g)</i>	<i>C<sub>b</sub> (t) (mg/L)</i>	<i>C<sub>p</sub> (t) (mg/L)</i>	<i>Cr (t) (mg/L)</i>
0	14,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	19,000	0,0	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
15	13,670	0,330	0,330	0,344	0,344	0,026	18,986	0,7	0,0001	0,0001	1,36	0,29	0,29
30	13,340	0,330	0,660	0,344	0,688	0,052	18,972	2,7	0,0004	0,0005	2,71	1,15	0,72
45	13,010	0,330	0,990	0,344	1,031	0,078	18,959	4,1	0,0006	0,0011	4,05	1,72	1,05
60	12,680	0,330	1,320	0,344	1,375	0,104	18,945	5,4	0,0008	0,0019	5,38	2,29	1,36
75	12,350	0,330	1,650	0,344	1,719	0,130	18,931	6,7	0,0010	0,0029	6,70	2,85	1,66
90	12,020	0,330	1,980	0,344	2,063	0,156	18,917	8,1	0,0012	0,0040	8,01	3,41	1,95
105	11,690	0,330	2,310	0,344	2,407	0,182	18,903	9,4	0,0014	0,0054	9,32	3,96	2,24
120	11,360	0,330	2,640	0,344	2,750	0,207	18,890	10,7	0,0016	0,0069	10,61	4,51	2,52
135	11,030	0,330	2,970	0,344	3,094	0,233	18,876	12,0	0,0017	0,0087	11,90	5,06	2,80
150	10,700	0,330	3,300	0,344	3,438	0,259	18,862	13,3	0,0019	0,0106	13,18	5,61	3,08
165	10,370	0,330	3,630	0,344	3,782	0,285	18,848	14,6	0,0021	0,0127	14,46	6,15	3,36
180	10,040	0,330	3,960	0,344	4,126	0,311	18,834	15,8	0,0023	0,0150	15,72	6,69	3,64
195	9,710	0,330	4,290	0,344	4,469	0,337	18,821	17,1	0,0025	0,0175	16,98	7,22	3,92
210	9,380	0,330	4,620	0,344	4,813	0,363	18,807	18,4	0,0027	0,0202	18,23	7,75	4,19
225	9,050	0,330	4,950	0,344	5,157	0,389	18,793	19,6	0,0028	0,0230	19,47	8,28	4,46
240	8,720	0,330	5,280	0,344	5,501	0,415	18,779	20,9	0,0030	0,0260	20,70	8,81	4,73
255	8,390	0,330	5,610	0,344	5,845	0,441	18,765	22,1	0,0032	0,0292	21,93	9,33	5,00
270	8,060	0,330	5,940	0,344	6,188	0,467	18,752	23,3	0,0034	0,0326	23,15	9,85	5,27
285	7,730	0,330	6,270	0,344	6,532	0,493	18,738	24,5	0,0036	0,0362	24,36	10,36	5,54
300	7,400	0,330	6,600	0,344	6,876	0,519	18,724	25,8	0,0037	0,0399	25,56	10,87	5,81
315	7,070	0,330	6,930	0,344	7,220	0,545	18,710	27,0	0,0039	0,0438	26,76	11,38	6,07
330	6,740	0,330	7,260	0,344	7,564	0,570	18,696	28,2	0,0041	0,0479	27,95	11,89	6,34
345	6,410	0,330	7,590	0,344	7,907	0,596	18,683	29,4	0,0043	0,0522	29,13	12,39	6,60
360	6,080	0,330	7,920	0,344	8,251	0,622	18,669	30,5	0,0044	0,0566	30,30	12,89	6,86
375	5,750	0,330	8,250	0,344	8,595	0,648	18,655	31,7	0,0046	0,0612	31,47	13,38	7,12
390	5,420	0,330	8,580	0,344	8,939	0,674	18,641	32,9	0,0048	0,0660	32,62	13,88	7,38
405	5,090	0,330	8,910	0,344	9,283	0,700	18,627	34,0	0,0049	0,0709	33,78	14,36	7,64
420	4,760	0,330	9,240	0,344	9,626	0,726	18,614	35,2	0,0051	0,0760	34,92	14,85	7,90
435	4,430	0,330	9,570	0,344	9,970	0,752	18,600	36,3	0,0053	0,0813	36,06	15,33	8,15
450	4,100	0,330	9,900	0,344	10,314	0,778	18,586	37,5	0,0054	0,0867	37,18	15,82	8,41
465	3,770	0,330	10,230	0,344	10,658	0,804	18,572	38,6	0,0056	0,0923	38,31	16,29	8,66
480	3,440	0,330	10,560	0,344	11,002	0,830	18,558	39,7	0,0058	0,0981	39,42	16,77	8,92

*Annexe 2 : Méthode de calcul Résultats de la simulation numérique*

**Tableau A2.2 : Filtration du colorant « ETL » avec marne.**

<i>t (min)</i>	<i>V<sub>ra</sub> (L)</i>	<i>V<sub>vr</sub> (L)</i>	<i>V<sub>lb</sub> (L)</i>	<i>V<sub>rp</sub> (L)</i>	<i>V<sub>rr</sub> (L)</i>	<i>m<sub>rb</sub> (g)</i>	<i>V<sub>B</sub> (L)</i>	<i>C<sub>moy</sub> (mg/L)</i>	<i>m<sub>sb</sub> (g)</i>	<i>m<sub>tsb</sub> (g)</i>	<i>Cbéq (mg/L)</i>	<i>Cb(t) (mg/L)</i>	<i>Cp(t) (mg/L)</i>	<i>Cr(t) (mg/L)</i>
0	14,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	19,000	0,0	0,000	0,000	0,000	0,0	0	0
15	13,640	0,360	0,360	0,370	0,370	0,038	18,990	0,0	0,0000	0,0000	2,0	0,0	0,00	0,00
30	13,280	0,360	0,720	0,370	0,740	0,077	18,980	0,0	0,0000	0,0000	4,0	0,0	0,00	0,00
45	12,920	0,360	1,080	0,370	1,110	0,115	18,970	0,0	0,0000	0,0000	6,1	0,0	0,00	0,00
60	12,560	0,360	1,440	0,370	1,480	0,153	18,960	0,0	0,0000	0,0000	8,1	0,0	0,00	0,00
75	12,200	0,360	1,800	0,370	1,850	0,192	18,950	0,0	0,0000	0,0000	10,1	0,0	0,00	0,00
90	11,840	0,360	2,160	0,370	2,220	0,230	18,940	0,0	0,0000	0,0000	12,1	0,0	0,00	0,00
105	11,480	0,360	2,520	0,370	2,590	0,268	18,930	0,0	0,0000	0,0000	14,2	0,0	0,00	0,00
120	11,120	0,360	2,880	0,370	2,960	0,307	18,920	0,0	0,0000	0,0000	16,2	0,0	0,00	0,00
135	10,760	0,360	3,240	0,370	3,330	0,345	18,910	0,0	0,0000	0,0000	18,2	0,0	0,00	0,00
150	10,400	0,360	3,600	0,370	3,700	0,383	18,900	0,0	0,0000	0,0000	20,3	0,0	0,00	0,00
165	10,040	0,360	3,960	0,370	4,070	0,421	18,890	0,0	0,0000	0,0000	22,3	0,0	0,00	0,00
180	9,680	0,360	4,320	0,370	4,440	0,460	18,880	0,0	0,0000	0,0000	24,4	0,0	0,00	0,00
195	9,320	0,360	4,680	0,370	4,810	0,498	18,870	0,0	0,0000	0,0000	26,4	0,0	0,00	0,00
210	8,960	0,360	5,040	0,370	5,180	0,536	18,860	0,0	0,0000	0,0000	28,4	0,0	0,00	0,00
225	8,600	0,360	5,400	0,370	5,550	0,575	18,850	0,0	0,0000	0,0000	30,5	0,0	0,00	0,00
240	8,240	0,360	5,760	0,370	5,920	0,613	18,840	0,0	0,0000	0,0000	32,5	0,0	0,00	0,00
255	7,880	0,360	6,120	0,370	6,290	0,651	18,830	0,0	0,0000	0,0000	34,6	0,0	0,00	0,00
270	7,520	0,360	6,480	0,370	6,660	0,690	18,820	0,0	0,0000	0,0000	36,6	0,0	0,00	0,00
285	7,160	0,360	6,840	0,370	7,030	0,728	18,810	0,0	0,0000	0,0000	38,7	0,0	0,00	0,00
300	6,800	0,360	7,200	0,370	7,400	0,766	18,800	0,0	0,0000	0,0000	40,8	0,0	0,00	0,00
315	6,440	0,360	7,560	0,370	7,770	0,805	18,790	0,0	0,0000	0,0000	42,8	0,0	0,00	0,00
330	6,080	0,360	7,920	0,370	8,140	0,843	18,780	0,0	0,0000	0,0000	44,9	0,0	0,00	0,00
345	5,720	0,360	8,280	0,370	8,510	0,881	18,770	0,0	0,0000	0,0000	46,9	0,0	0,00	0,00
360	5,360	0,360	8,640	0,370	8,880	0,920	18,760	0,0	0,0000	0,0000	49,0	0,0	0,00	0,00
375	5,000	0,360	9,000	0,370	9,250	0,958	18,750	0,0	0,0000	0,0000	51,1	0,0	0,00	0,00
375,8	4,980	0,020	9,020	0,021	9,271	0,960	18,749	0,0	0,0000	0,0000	51,2	0,0	0,00	0,00
390	4,640	0,340	9,360	0,349	9,620	0,996	18,740	1,0	0,0001	0,0001	53,2	1,9	0,41	0,01
405	4,280	0,360	9,720	0,370	9,990	1,034	18,730	4,0	0,0006	0,0008	55,2	3,9	1,68	0,08
420	3,920	0,360	10,080	0,370	10,360	1,073	18,720	6,0	0,0009	0,0017	57,2	5,9	2,53	0,16
435	3,560	0,360	10,440	0,370	10,730	1,111	18,710	8,0	0,0012	0,0029	59,2	7,9	3,37	0,27
450	3,200	0,360	10,800	0,370	11,100	1,149	18,700	10,0	0,0016	0,0045	61,2	9,9	4,21	0,41
465	2,840	0,360	11,160	0,370	11,470	1,188	18,690	11,9	0,0019	0,0064	63,2	11,8	5,04	0,55
480	2,480	0,360	11,520	0,370	11,840	1,226	18,680	13,9	0,0022	0,0085	65,2	13,8	5,87	0,72

La figure suivante (A2.1) représente les courbes des concentrations massiques calculées pour la filtration du colorant en absence de marne.



**Figure A2.1 :** Courbes des concentrations massiques calculées de filtration du colorant en absence de marne.