

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie des procédés

Option : Génie Chimique

par:

MAMMERI Halima & KEDDAR Khouloud

Thème:

Elaboration des billes d'alginate à base de diatomite pour application dans une colonne d'adsorption: modélisation et simulation

Soutenu le.24./06/2025 devant le jury composé de:

Mme.Tahraoui Douma Naima	Pr/ UHB-Chlef	Présidente
Mme. Henini Gania	Pr/ UHB-Chlef	Examinatrice
Mme. Ouagued Malika	MCA/ UHB-Chlef	Encadrante
Mr. Djafer Abderrahmen	Pr/ UHB-Chlef	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2024-2025

Résumé

Ce travail propose une solution alternative pour l'élimination des colorants des effluents industriels, en utilisant la fuchsine basique comme colorant modèle. Des billes composites ont été élaborées à partir d'alginate de sodium et de diatomite, réticulées avec différents agents, puis caractérisées. Elles ont ensuite été testées en adsorption, à la fois en mode batch et en colonne dynamique, afin d'évaluer leur capacité à adsorber et éliminer efficacement le colorant. Une simulation numérique sous MATLAB a été réalisée pour modéliser les transferts de masse dans la colonne et comparer les prédictions du modèle aux données expérimentales. Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation de matériaux naturels pour un traitement durable des eaux colorées.

Mots-clés : diatomite, alginate de sodium, agents réticulants, adsorption, billes composites, fuchsine basique, système batch, colonne dynamique, modélisation, simulation.

المخلص

يقترح هذا العمل حلاً بديلاً لإزالة الأصباغ من مياه الصرف الصناعية، باستخدام الفوشين الأساسي كنموذج للصبغة. تم تحضير خرزات مركبة من ألجينات الصوديوم والدياتوميت، وربطها باستخدام عوامل ربط مختلفة، ثم تم توصيفها. خضعت هذه الخرزات لاختبارات الامتزاز في نظام دفعي وداخل عمود ثابت، لتقييم كفاءتها في امتصاص وإزالة الصبغة. كما تم إجراء محاكاة رقمية باستخدام برنامج MATLAB لنمذجة انتقال الكتلة داخل العمود، ومقارنة تنبؤات النموذج بالبيانات التجريبية. يندرج هذا العمل ضمن إطار تهمين المواد الطبيعية من أجل معالجة مستدامة لمياه الصرف الملونة.

الكلمات المفتاحية: الدياتوميت، ألجينات الصوديوم، عوامل الربط، الامتزاز، الخرزات المركبة، الفوشين الأساسي، النظام الدفعي، العمود الثابت، النمذجة، المحاكاة.

Abstract

This work proposes an alternative solution for the removal of dyes from industrial effluents, using basic fuchsin as a model dye. Composite beads were prepared from sodium alginate and diatomite, crosslinked with different agents, and then characterized. They were tested for adsorption performance in both batch and fixed-bed column modes to evaluate their effectiveness in dye adsorption and removal. A numerical simulation using MATLAB was carried out to model mass transfer in the column and compare the model predictions with experimental data. This study contributes to the valorization of natural materials for the sustainable treatment of colored wastewater.

Keywords: diatomite, sodium alginate, crosslinking agents, adsorption, composite beads, basic fuchsin, batch system, fixed-bed column, modeling, simulation.

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier, en premier lieu, Allah le Tout-Puissant, de nous avoir permis de mener à bien ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à nos parents, qui nous ont soutenus moralement et matériellement tout au long de notre vie. Que Dieu leur accorde santé, bonheur et longue vie.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à notre encadreur de mémoire, Dr. OUAGUED Malika, pour les efforts qu'elle a déployés durant l'élaboration de ce travail, pour sa disponibilité, sa bienveillance, ses précieux conseils et son accompagnement tout au long des différentes étapes. Nous lui sommes profondément reconnaissants.

Nous adressons également nos vifs remerciements à notre co-encadreur, Pr. DJAFER Abderahmen, pour son soutien constant, ses conseils judicieux et son aide précieuse tout au long de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à la présidente de jury Mme. Tahraoui Douma Naima et à l'examinatrice Mme. Henini Gania d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à Dr. S. Iziane, enseignante à l'Université Khemis Miliana à Ain Defla, pour ses conseils avisés, ses informations précieuses.

Nous exprimons notre sincère gratitude à Mlle B. Henni Chebra, responsable du laboratoire de génie des procédés, pour ses informations utiles et son assistance, ainsi qu'à Dr. Mokhnache, enseignant au département de génie des procédés, pour son aide précieuse. Un grand merci également à M. Zidane, responsable du laboratoire de génie civil, pour son appui.

Nos sincères remerciements vont à notre chère amie et camarade Habiba, pour son aide précieuse et pour l'ambiance conviviale qu'elle a su instaurer avec nous au laboratoire.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui nous ont soutenus et encouragés, de près ou de loin, tout au long de cette aventure.

Merci à toutes et à tous.

Dédicaces

A mes très chers parents

Mes parents qui été mon soutien numéro un, mon pilier de force et mon refuge qui m'ont toujours éclairé le chemin de la vie, avec leurs sacrifices, tendresse, leurs soutien et prières. Grâce à eux je suis arrivée à ce que je suis aujourd'hui. Peu importe ce que je dis ou fais, je ne les remercierai jamais assez. Que Dieu me les garde et prolonge leur vie.

Je vous aime tellement tous les deux

A mon cher petit frère Mohamed Amine

À qui je souhaite une vie heureuse. Je veux que vous sachiez que je suis fier de vous, vous êtes ma force et mon bonheur, je t'aime tellement.

A mes amis

Khaoula, Nour elhouda et Zaineb, du fond du cœur, je vous dédie ce billet de fin d'études et vous dis à quel point je vous aime. Vous étaiet là pour écouter mes joies et mes peines. Nous avons partagé des rires et des larmes ensemble, que notre amitié reste forte et durable à travers les années.

A mon très cher binôme

Halima avec qui j'ai le plaisir de travailler ainsi qu'à toute sa famille.

A toute la promotion de génie chimique 2025 et l'ensemble de mes amies dans l'Université.

A tous ceux qui me sont chers merci à toutes et à tous.

Zhououd

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail:

À vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, Mammeri Charef et El hamdani Aicha, vous avez fait plus que votre devoir, je veux que vous sachiez que je vous aime, et que je rends louange à Dieu de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille;

A mes adorables frères Ibrahim et Mohamed que j'aime.

A mes chères sœurs Romaiissa et Safia.

A mes tantes et oncles, et à mes cousines et cousins;

A mes très chères amies avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables: Fatima et Bouthaina, qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

A mon très cher binôme Khouloud avec qui j'avais le plaisir de travailler ainsi qu'à toute sa famille.

A toute la promotion 2025 et l'ensemble de mes amis du département de Génie des Procédés.

A toute la famille de Mammeri

A tous ceux qui me sont chers.

Halima

Sommaire

Résumés

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction.....	3
I.1. Diatomite	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie.....	4
I.1.2.1. Gisement de Tahalait près de Sig.....	4
I.1.3.2. Gisement de Ouillis près de Mostaganem	5
I.1.3. Structure de la diatomite	5
I.1.4. Surface spécifique de la diatomite.....	6
I.1.5. Utilisation de la diatomite	9
I.2. Alginate de sodium.....	9
I.2.1. Définition.....	9
I.2.2. Composition.....	10
I.2.2.1. Structure de la chaîne.....	10
I.2.2.2. Dégradation des chaînes	11
I.2.3. Application industrielles des alginates	12
I.3. Techniques de gélification et d'encapsulation.....	13
I.3.1. Définition.....	13
I.3.2. Modèle de la boîte à œufs (Egg-box model).....	14
I.3.3. Étapes de formation des gels d'alginate (exemple de calcium)	14
I.3.4. Matériaux composites	15
I.3.5. Encapsulation et préparation des billes.....	15
I.3.5.1. La gélification par diffusion	15
I.3.5.2. La gélification dans la masse.....	15
I.3.6. Procédés d'encapsulation.....	16
I.3.6.1. Procédés mécaniques.....	16
I.3.6.2. Procédés physico-chimiques.....	16
I.3.6.3. Procédés chimiques.....	17
I.3.7. Application de l'encapsulation	17
I.3.7.1. L'encapsulation dans l'industrie agroalimentaire	17

I.3.7.2. L'encapsulation pour la cosmétique	17
I.3.7.3. L'encapsulation dans l'industrie textile.....	18
I.3.7.4. L'encapsulation dans l'agriculture.....	18
I.4. Adsorption.....	18
I.4.1. Généralités sur l'adsorption.....	18
I.4.2. Types d'adsorption	19
I.4.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption.....	19
I.4.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)	19
I.4.3. Mécanisme d'adsorption.....	20
I.4.4. Modélisation de l'adsorption.....	21
I.4.4.1. Les modèles d'équilibre d'adsorption (Isothermes d'adsorption)	21
1. Modèle de Langmuir.....	22
2. Modèle de Freundlich.....	22
3. Modèle de Temkin.....	23
I.4.5. Modèles de cinétique d'adsorption	23
I.4.5.1. Modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)	24
I.4.5.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.....	24
I.4.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	24
I.4.6. Adsorption dynamique	25
I.4.6.1. Adsorption sur colonne	25
I.4.6.2. Courbe de percée	25
I.4.6.3. Modèles mathématiques relatives à l'adsorption dynamique.....	26
I.4.6.3.1. Modèle de Thomas	26
I.4.6.3.2. Modèle de Bohart- Adams.....	27
I.4.6.3.3. Modèle de Yoon-Nelson.....	27
I.4.6.3.4. Modèle de Clark.....	28
I.4.6.3.5. Modèle BDST (Bed Depth Service Time)	28
I.4.6.3.6. Modèle de Hutchins.....	28
Conclusion.....	29

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des billes d'Alginate-Diatomite

Introduction.....	30
II.1. Matériels et produits.....	30
II.1.1. Matériels.....	30
II.1.2. Produits.....	30
II.2. Elaboration des billes.....	31
II.2.1. Préparation d'adsorbant en poudre.....	31
II.2.2. Préparation de la solution d'alginate-diatomite.....	32
II.2.3. Formation des billes.....	32
II.3. Caractérisation des billes et de la diatomite brute.....	34
II.3.1. Mesure de la taille des billes	34
II.3.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique)	35
II.3.3. Mesure de la teneur en eau.....	37

II.3.4. Porosité des billes.....	38
II.3.5. Analyse de la composition élémentaire des billes d’alginate–diatomite	39
II.3.6. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.....	40
II.3.7. Observation morphologique par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)..	41
II.4. Choix du colorant modèle.....	42
II.4.1. Courbes d’étalonnage des colorants.....	44
II.4.2. Adsorption des colorants sur la diatomite brute.....	45
Conclusion	47

Chapitre III: Étude de l’adsorption discontinue et continue sur des billes d’alginate-diatomite

Introduction.....	49
III.1. Etude de l’adsorption en régime discontinu (batch)	49
III.1.1. Produits et Matériels.....	49
III.1.2. Effet de l’état physique des billes (humides et sèches)	50
III.1.3. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption.....	52
III.1.4. Effet de la concentration initiale du colorant sur l’adsorption.....	54
III.1.5. Effet de la quantité des billes sur l’adsorption.....	55
III.1.6. Modèles de cinétique d’adsorption	56
III.1.6. Modélisation des isothermes d’adsorption.....	59
III.1.7. Coefficient de transfert de masse k_f	62
III.2. Étude du processus d’adsorption dynamique (en continu)	63
III.2.1. Matériels et produits.....	63
III.2.2. Mise en place de la colonne d’adsorption dynamique.....	64
III.2.3. Caractéristiques de la colonne dynamique.....	65
III.2.3.1. La densité apparente du lit (ρ_b).....	66
III.2.3.2. La porosité du lit (ϵ)	67
III.2.3.3. Coefficient de dispersion axiale (D_L)	67
III.2.4. Effet des conditions hydrodynamiques.....	69
III.2.4.1. Effet de la hauteur du lit	70
III.2.4.2. Effet du débit d’écoulement du FB	71
III.2.4.3. Effet de la concentration initiale du FB	72
III.2.4.4. Analyse globale des paramètres d’adsorption.....	73
III.2.5. Application des modèles d’adsorption en mode continu.....	73
III.2.5.1. Effet de la concentration initiale du FB	73
III.2.5.2. Effet du débit d’écoulement du FB	75
III.2.5.3. Effet de la hauteur ($C_0=5$ mg/l, $Q_v =2$ ml/min).....	77
III.2.5.4. Analyse globale des modèles cinétiques.....	78
Conclusion.....	79

Chapitre IV : Modélisation et simulation de la colonne d’adsorption

Introduction	80
IV.1. Modèle Mathématique	80

IV.1.1. Bilan dans la phase fluide (colonne).....	81
IV.1.2. Bilan dans la phase solide (adsorption sur les billes)	81
IV.1.3. Bilan dans la particule (diffusion intra-particulaire)	82
IV.2. Simulation par méthode des différences finies	83
IV.2.1. Convection-dispersion dans la colonne (Discrétisation spatiale et temporelle)..	83
IV.2.2. Diffusion intra-particulaire dans les billes (Discrétisation radiale et temporelle)	84
IV.2.3. Cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre (Discrétisation temporelle).....	85
IV.3. Algorithme de calcul.....	86
IV.4. Résultats de simulation de la colonne d'adsorption.....	87
IV.4. 1. Profil de concentration dans la colonne.....	87
IV.4. 2. Profil de la quantité adsorbée dans les billes.....	87
IV.4.3. Courbe de percée.....	89
IV.4.4. Comparaison avec l'expérience.....	90
Conclusion.....	92
Conclusion générale	95
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure I.1. La diatomite brute	3
Figure I.2. Quelques espèces de diatomées	4
Figure I.3. Diatomite du gisement de Tahalait près Sig, vu sous microscope électronique.....	4
Figure I.4. Diatomite du gisement de Ouillis près de Mostaganem, vu sous microscope électronique	5
Figure I.5. Structure d'une diatomée pennale (Naviculaceae).....	6
Figure I.6. Structure des groupes silanols isolés	6
Figure I.7. Structure des groupes silanols géminaux	7
Figure I.8. Structure des groupes silanols vicinaux	7
Figure I.9. Structure hydroxyle à la surface de la diatomite:	8
Figure I.10. Différents types de liaisons à la surface de la silice	8
Figure I.11. Monomères de la chaîne alginate	10
Figure I.12. Structure chimique de l'alginate de sodium	10
Figure I.13. Interactions entre les unités M	11
Figure I.14. Interactions entre les unités G	11
Figure I.15. Dégradation d'un alginate par mesure de la variation de l'inverse de la viscosité intrinsèque ($1/[\eta]$) après 5 heures à différents pH et à 68°C	12
Figure I.16. Formation des « egg-box » au niveau des monomères guluroniques (G) d'alginate en présence des ions calcium (Ca^{2+}).....	14
Figure I.17. Étapes de formation du gel Ca-alginate (Les points noirs représentent les atomes d'oxygène, les points blancs représentent les ions Ca^{2+}	15
Figure I.18. Représentation particulière de l'adsorption	19
Figure I.19. Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	20
Figure I.20. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	21
Figure I.21. Courbe de percée et principe de la saturation (lit fixe)	26
Figure II .1. Schéma du protocole de préparation de la poudre de diatomite.....	31
Figure II.2. La diatomite en poudre.....	32
Figure II.3. Schéma du procédé de préparation des billes d'alginate de sodium à base de diatomite.....	33
Figure II.4. Les billes dans des différents agents de réticulation.....	34

Figure II.5. Mesure des diamètres des billes à l'aide d'un pied à coulisse digital.....	34
Figure II.6. Méthode de détermination des densités de billes par gravimétrie	36
Figure II.7. Spectres IR de la diatomite brute	40
Figure II.8. Photo MEB de la poudre de la diatomite brute DB à un grossissement de 3000×.....	42
Figure II.9. Différents solutions de colorants.....	43
Figure II.10. Courbe d'étalonnage du Fuchsine basique.....	44
Figure II.11. Courbe d'étalonnage du cristal violet.....	44
Figure II.12. Courbe d'étalonnage du rouge Congo.....	45
Figure II.13. Courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle.	45
Figure II.14. Solutions colorées avants et après adsorption.....	46
Figure III.1. Effet de l'état physique des billes (humides et sèches) sur la quantité adsorbée des billes et sur le taux d'élimination de la fuchsine basique.	51
Figure III.2. Expérience d'adsorption en système batch	52
Figure III.3. Effet de temps de contact sur la quantité adsorbée de la fuchsine basique	53
Figure III.4. Effet de temps de contact sur le taux d'élimination de la fuchsine basique.....	53
Figure III.5. Fuchsine basique avant et après adsorption	54
Figure III.6. Effet de la concentration initiale du FB sur la quantité adsorbée et le taux d'élimination.....	55
Figure III.7. Effet de la masse des billes sur le taux d'élimination de la fuchsine basique.....	56
Figure III.8. Modèle de cinétique de pseudo-premier ordre.	57
Figure III.9. Modèle de cinétique de pseudo-second ordre.....	57
Figure III.10. Modèle de cinétique de diffusion intra-particulaire.	58
Figure III.11. Modèles de l'isotherme de Langmuir,	60
Figure III.12. Modèles de l'isotherme de Freundlich,	60
Figure III.13. Modèles de l'isotherme de Temkin,	60
Figure III.14. Courbe d'estimation du coefficient K_f	62
Figure III.15. Montage expérimental de la colonne d'adsorption en écoulement ascendant.	65
Figure III.16. Schéma simplifié du dispositif expérimental.	65
Figure III.17. Mesure de la densité apparente dans la colonne d'adsorption.	70

Figure III.18. Dégradation du colorant à travers le lit fixe.	70
Figure III.19. Courbes de percée présentant l'effet de la hauteur du lit sur l'adsorption.....	70
Figure III.20. Courbes de percée présentant l'effet du débit d'écoulement du FB sur l'adsorption	71
Figure III.21. Courbes de percée présentant l'effet de la concentration initiale du FB sur l'adsorption.....	72
Figure III.22. Modèle de Thomas suivant la concentration initiale du FB.	73
Figure III.23. Modèle d'Adams-Bohart suivant la concentration initiale du FB.	74
Figure III.24. Modèle de Yoon-Nelson suivant la concentration initiale du FB.	74
Figure III.25. Modèle de Thomas suivant le débit d'écoulement.	75
Figure III.26. Modèle de Bohart-Adams suivant le débit d'écoulement.	75
Figure III.27. Modèle de Yoon-Nelson suivant le débit d'écoulement.	76
Figure III.28. Modèle de Thomas suivant la hauteur de la colonne.	77
Figure III.29. Modèle d'Adams-Bohart suivant la hauteur de la colonne.	77
Figure III.30. Modèle de Yoon-Nelson suivant la hauteur de la colonne.	77
Figure IV.1. Élément de la colonne modélisé.....	80
Figure IV.2. Simulation du profil de concentration du FB dans la colonne.....	87
Figure IV.3. Profil radial de l'adsorption dans une bille au centre de la colonne.....	88
Figure IV.4. Profil radial de l'adsorption dans une bille au centre de la colonne à différents instants.....	89
Figure IV.5. Courbe de percée.....	90
Figure IV.6. Comparaison des Courbes de percée simulées et expérimentales.....	91

Liste des tableaux

Tableau I.1. Quelques utilisations des alginates	13
Tableau I.2. Méthodes d'encapsulation	17
Tableau I.3. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	20
Tableau I.4. Principaux modèles cinétiques	25
Tableaux II.1. les Produit utilisé dans laboratoire	30
Tableaux II.2. Diamètres des billes humides et sèches.....	35
Tableau II.3. Densité des billes sèches et humides.....	36
Tableau II.4. Teneur en eau des billes.....	37
Tableau II.5. Résultats de la porosité des billes.....	38
Tableau II.6. Composition élémentaire chimique des billes et de la diatomite brute	39
Tableaux II.7. Caractéristiques des colorants	43
Tableau II.8. Résultats d'étalonnage.....	45
Tableaux II.9. Taux d'élimination des différents colorants.....	47
Tableau III.1. Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'adsorption de la fuchsine basique (FB).....	50
Tableau III.2. Paramètres cinétiques d'adsorption de la fuchsine basique sur les billes Alg-D.....	58
Tableau III.3. Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption.....	61
Tableau III.4. Mesure de la densité apparente du lit.....	67
Tableau III.5. Mesure de la porosité du lit.....	67
Tableau III.6. Mesure du coefficient de dispersion axiale.....	69
Tableau III.7. Conditions opératoires dans la colonne d'adsorption.....	69
Tableau III.8. Paramètres des différents modèles suivant les différents concentration....	74
Tableau III.9. Paramètres des différents modèles suivant les différents débits.....	76
Tableau III.10. Paramètres des différents modèles suivant les différentes hauteurs.....	78

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
A_b	Absorbance	/
A	Section transversale de la colonne	cm^2
a_s	Surface spécifique externe	cm^2/cm^3
A_c	Paramètres d'équation du modèle de Clark.	/
B	Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.	/
C_e	Concentration de soluté à l'équilibre	mg/l
C_0	Concentration initiale du polluant	mg/l
C_p	Concentration de percée (mg/l).	mg/l
C	Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne	mg/l
C_i^n	Concentration en i-ème position de la colonne et au n-ème instant	mg/l
D_p	Constante de la diffusion intra-particulaire	$\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$
D_b	Diamètre moyen des billes	mm
D	Diamètre de la colonne	cm
D_L	Coefficient de dispersion axiale	cm^2/min
K_L	Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption	$\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich	$\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$
K_T	Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale	L/mg
k_1	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo- second ordre	$\text{g}/\text{mg}/\text{min}$
K_{Th}	Constante de Thomas	$\text{l}/\text{mg} \cdot \text{min}$
K_{BA}	Constante de Bohart-Adams	$\text{l}/\text{mg} \cdot \text{min}$
K_{YN}	Constante de Yoon-Nelson	min^{-1}
K_a	Constante de vitesse du modèle BDST	$\text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
K_H	Constante de vitesse de Hutchins	$\text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
k_f	coefficient de transfert de masse	cm/min
L	Longueur de la cuve	cm
m	Masse de l'adsorbant	g
m_0	Masse initiale des billes	g
m_f	Masse finale des billes	g
n_{fr}	Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant	/
N_0	Capacité d'adsorption	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
q_{\max}	Capacité maximale d'adsorption	
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide	mg/g
q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t	mg/g
Q_v	Débit volumique d'écoulement de la solution dans la colonne	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$
q_j^n	Quantité adsorbée en j-ème position dans la bille et au n-ème instant.	mg/g

Nomenclature

R_g	Constante des gaz parfaits	J/ mol.K
R	Taux d'élimination du colorant	%
R_b	Rayon des billes	cm
R^2	Facteur de correction	
T	Température absolue	K
t	Temps de contact	min
t_p	Temps de percée	min
t_m	Temps moyen de passage	min
u	Vitesse interstitielle de l'écoulement à travers le lit	cm/ min
v	Vitesse d'écoulement dans la colonne	cm/ min
V	Volume	ml
X	Teneur en eau	%
x_i	Ordonné à l'origine qui représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.	cm
Z	Hauteur du lit	cm
Symbole grec:		
τ	Temps correspondant à l'adsorption de 50% d'adsorbant	min
ρ	Densité apparente du lit	g/ml
ρ_{liq}	Densité de l'eau	g/ml
ρ_b	Densité des billes	g/ml
ε_b	Porosité des billes	%
ε	Porosité du lit	
ε_a	Coefficient d'absorption molaire	
σ^2	Variance temporelle	min ²
Δz	Pas spatial	cm
Δt	Pas temporel	min
Δr	Pas radial	cm

Liste des Abréviations

Abréviations	Significations
PH	Potentiel d'Hydrogène.
UV	Ultra-violet
FB	Fuchsine basique
DB	Diatomite brute
Alg-D/CuCl ₂	Billes d'alginate-diatomite réticulées avec CuCl ₂
Alg-D/CaCl ₂	Billes d'alginate-diatomite réticulées avec CaCl ₂
Alg-D/BaCl ₂	Billes d'alginate-diatomite réticulées avec BaCl ₂
Alg-D/FeCl ₃	Billes d'alginate-diatomite réticulées avec FeCl ₃
FTIR	Transformée de Fourier Infrarouge
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MDF	Méthode des différences finies

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

La pollution des ressources en eau par les rejets industriels, notamment les colorants, les métaux lourds et les composés organiques, constitue aujourd'hui une préoccupation environnementale majeure. Ces polluants représentent un danger réel pour la santé humaine ainsi que pour les écosystèmes aquatiques, d'où la nécessité urgente de développer des méthodes efficaces pour leur élimination [1].

Parmi les technologies disponibles, l'adsorption se distingue par sa simplicité, son coût relativement faible et sa grande efficacité, en particulier pour l'élimination des colorants présents dans les effluents. Cependant, la performance de cette méthode dépend fortement du matériau adsorbant utilisé. D'où l'intérêt croissant pour la conception de nouveaux adsorbants performants, durables et respectueux de l'environnement [1].

Dans ce contexte, la diatomite suscite un intérêt particulier en tant que matériau naturel prometteur pour l'adsorption. Il s'agit d'une roche siliceuse d'origine fossile, composée essentiellement de frustules de diatomées microscopiques. Elle se caractérise par une structure poreuse, une faible densité, une grande surface spécifique et une excellente capacité d'adsorption. Ces propriétés en font un support idéal pour le piégeage de divers polluants présents dans l'eau [2].

Afin d'améliorer ses performances et de faciliter sa mise en œuvre, la diatomite peut être incorporée dans une matrice polymérique naturelle telle que l'alginate de sodium. Ce biopolymère biodégradable est capable de former des billes stables par gélification ionique en présence de cations divalents. L'association de la diatomite et de l'alginate permet ainsi d'élaborer des billes composites présentant à la fois une bonne stabilité mécanique et une capacité d'adsorption renforcée.

Ce travail a pour objectif de valoriser la diatomite en développant des billes composites à base de diatomite et d'alginate de sodium. Ces billes seront ensuite testées afin d'évaluer leur efficacité dans l'adsorption de polluants, d'abord en système batch, puis en système dynamique (colonne à lit fixe), dans le but de simuler des conditions proches de celles d'un traitement réel des eaux usées.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique des propriétés physico-chimiques de la diatomite et de l'alginate de sodium, ainsi qu'à l'étude des mécanismes de gélification ionique et d'encapsulation liés à l'utilisation de l'alginate.

Le deuxième chapitre présente la préparation des billes d'alginate à base de diatomite à l'aide de différents agents de réticulation. Il comprend également la caractérisation physico-chimique de ces billes et la sélection d'un colorant modèle adapté aux essais d'adsorption.

Le troisième chapitre est dédié à l'application des billes composites dans le processus d'adsorption. Une première étude expérimentale en système batch permet d'évaluer les principaux paramètres influençant l'efficacité du procédé. Des essais sont ensuite réalisés en système dynamique continu afin d'observer le comportement des billes dans des conditions simulant un traitement réel.

Le quatrième chapitre porte sur le développement d'un modèle mathématique décrivant le transport et l'adsorption en phase liquide dans une colonne à lit fixe. Une simulation numérique est réalisée à l'aide du logiciel MATLAB, en intégrant les paramètres expérimentaux déterminés. Les courbes issues de la simulation sont comparées aux résultats expérimentaux pour valider la précision du modèle et évaluer les performances des billes adsorbantes.

Ce travail s'inscrit dans une approche scientifique intégrée, combinant la valorisation de matériaux naturels, la caractérisation expérimentale, la modélisation mathématique et la simulation numérique, dans le but de proposer une solution fiable, économique et durable pour la dépollution des eaux contaminées.

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

L'adsorption est un processus physico-chimique largement exploité dans divers domaines tels que le traitement des eaux, la dépollution de l'air et la séparation des composés organiques et inorganiques. L'efficacité de ce processus dépend principalement de la nature des matériaux adsorbants, qui doivent posséder une grande surface spécifique, une porosité adaptée et des groupes fonctionnels capables d'interagir avec les polluants. Parmi les matériaux adsorbants naturels, la diatomite et l'alginate de sodium suscitent un intérêt particulier en raison de leurs propriétés uniques et de leur abondance [1].

Ce chapitre propose une synthèse bibliographique sur les propriétés de la diatomite et de l'alginate, ainsi que sur les mécanismes de gélification et d'encapsulation de ce dernier. Il aborde également l'adsorption comme méthode de traitement des effluents contaminés et présente les principaux modèles mathématiques utilisés pour décrire ce processus.

I.1. Diatomite

I.1.1. Définition

La diatomite, ou Kieselguhr, est une roche sédimentaire de couleur claire (Figure I.1), formée par l'accumulation de restes fossiles de diatomées qui sont des algues unicellulaires avec des parois de silice. La membrane ou frustule, capte la silice dissoute dans l'eau et s'en imprègne. Une des conditions principales de formation des frustules est la présence d'eau riche en silice solubilisée [2].



Figure I.1. La diatomite brute [2].

Il existe plusieurs espèces de diatomées (Figure I.2) qui ont des frustules de formes et de structures variées. Les principaux dépôts datent de 20 millions d'années et se trouvent dans plusieurs régions du monde comme la Chine, l'Allemagne, le Danemark, la Russie, l'Algérie, l'Argentine, la France et le plus important gisement connu est situé en Californie aux Etats Unis [2].

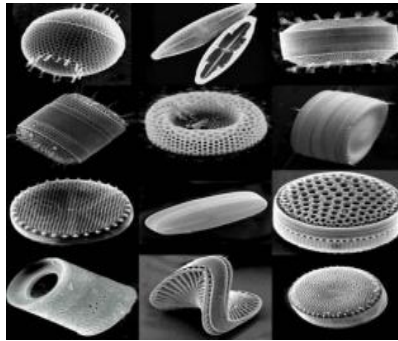


Figure I.2. Quelques espèces de diatomées [3].

I.1.2. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie

Parmi les gisements les plus importants, on peut citer principalement ceux de Tahalait près de Sig et de Ouillis près de Mostaganem. Ces gisements sont des réserves importantes et se situent sur une vaste étendue à l'ouest du pays (Sig, Mostaganem, Chlef, Mohammadia, Ain Larabaa, Hammam Bouhadjar) [4]. Dans ces gisements, l'épaisseur des couches varie entre 20 et 50m [5].

I.1.2.1. Gisement de Tahalait près de Sig

Le gisement de Sig, se situe à 390 Km à l'Ouest d'Alger soit au Sud-Est de la ville de Sig à 15Km de celle-ci. La structure géologique du gisement Tahalait de Sig est constituée par des sédiments marins du Miocène supérieur et par des formations quaternaires. Ce gisement est souterrain et les réserves exploitables ont été estimées à environ 10 millions de tonnes [6].

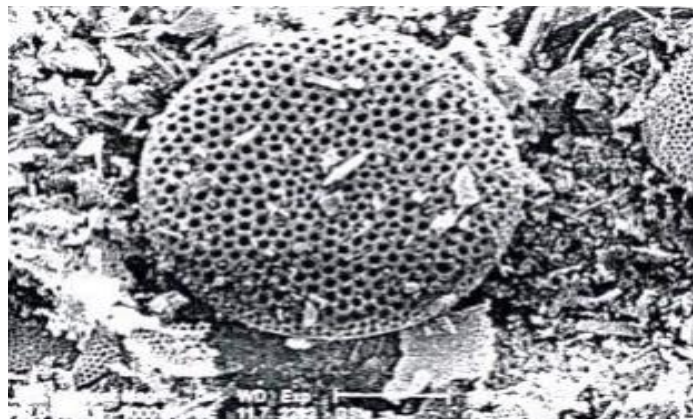


Figure I.3. Diatomite du gisement de Tahalait près Sig, vu sous microscope électronique [6].

I.1.3.2. Gisement de Ouillis près de Mostaganem

Ce gisement est un ensemble d'affleurements de couches de diatomite, apparaissant sous forme de bancs sur une hauteur d'environ 12 mètres. Ces couches sont distinctes sur de très longue distance sous forme de couches intercalaires variables où la puissance en diatomite augmente en profondeur et celle des stériles diminue. Les couches de diatomites potentielles se localisent, en général, à la base et seraient relativement plus faibles que celles du gisement du Sig. L'exploitation du gisement de Ouillis a été antérieurement faite à ciel ouvert et à l'arrêt depuis 1972. Enfin, le gisement de Ouillis serait un dépôt marin et les couches de diatomées de genèse marine sont constituées par une roche très riche en silice [6].

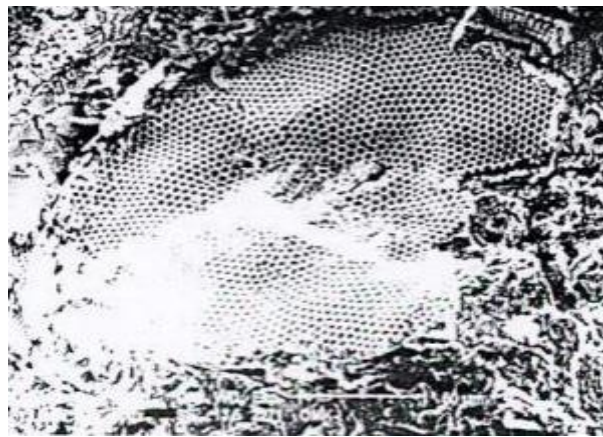


Figure I.4. Diatomite du gisement de Ouillis près de Mostaganem, vue sous microscope électronique [6].

I.1.3. Structure de la diatomite

La taille des diatomées se situe aux environs de 20 à 200 μm , mais certaines peuvent atteindre une taille de 2 mm. Les diatomées sont constituées d'une seule cellule appelée frustule et elles se distinguent des autres algues par une paroi rigide de silice hydratée. Cette paroi est en fait une enveloppe de cellulose constituée de deux valves qui s'emboîtent. L'hypothèque, la plus petite des deux valves, s'emboîte dans l'épithèque comme une boîte et son couvercle. La bordure verticale de l'épithèque, appelée épicingulum, recouvre et cache le bord de l'hypothèque, appelée hypocingulum (voir figure I.5) [7].

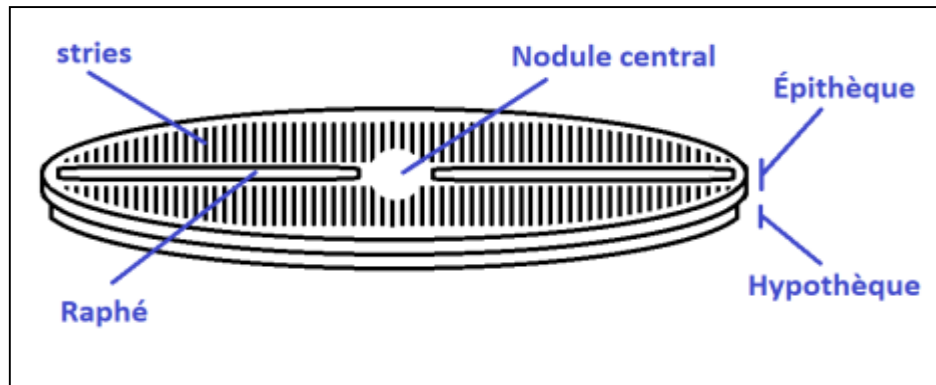


Figure I.5. Structure d'une diatomée pennale (Naviculaceae) [7].

Les valves présentent des ornements particuliers qui sont des structures à détecter dans nos images. Les motifs internes au contour et la géométrie du frustule sont les principales caractéristiques utilisées lors de la classification des espèces de diatomées [7].

I.1.4. Surface spécifique de la diatomite

La surface des diatomites brutes est siliceuse à environ 90%. Elle est constituée d'oxyde de silicium (SiO_2). Cette surface de diatomite naturelle renferme majoritairement des liaisons de monoxyde de silicium SiO . Chaque atome de silicium est associé à quatre atomes d'oxygène [8].

La surface de la silice est généralement recouverte de groupes hydroxyle OH , qui ont un rôle important dans les propriétés d'adsorption de la silice [8].

Il existe trois types de silanols. Ce sont des groupes silanols isolés, géminaux et vicinaux, comme illustrés par les figures ci-dessous. Dans les groupes silanols isolés dans lequel l'atome de silicium est lié à la masse par trois liaisons. Quant au quatrième silanol, il a un groupe hydroxyle isolé qui ne peut pas interagir avec un autre groupe silanol adjacent (Figure I.6) [8].

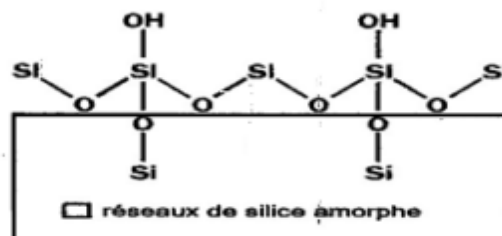


Figure I.6. Structure des groupes silanols isolés [8].

Les groupes silanols géminaux ou deux groupes silanols sont liés à un même atome de silicium

comme le montre la figure ci-dessous (Figure I.7) [8].

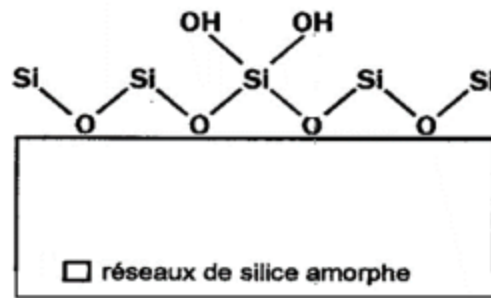


Figure I.7. Structure des groupes silanols géminaux [8].

Enfin, les groupements silanols vicinaux sont portés par deux atomes de silicium adjacents, comme le montre la figure ci-dessous (Figure I.8) [8].

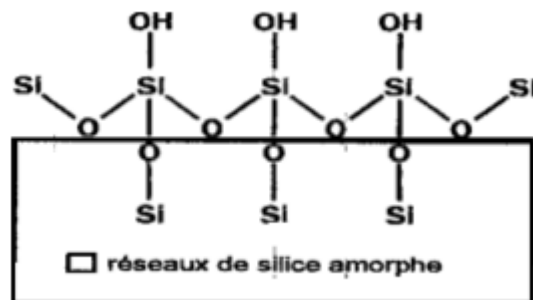


Figure I.8. Structure des groupes silanols vicinaux [8].

Il convient de noter que ces groupes silanols sont responsables du caractère hydrophile de la surface de la silice car ils peuvent interagir avec l'eau par une liaison hydrogène. Le nombre de groupes silanols peut conduire à des surfaces très hydrophiles et vice versa. En d'autres termes, les silanols isolés prédominent ainsi sur la surface déshydratée. Lorsque le degré d'hydratation augmente, le taux de liaison augmente, ce qui diminue la quantité de silanols libres [9].

Les silanols isolés et liés par H à la surface de la diatomite sont liés à l'eau physiquement adsorbée à température ambiante (Figure I.9). Le silicium hydroxyle peut se dissocier en Si-O^- et H^+ ce qui donne une surface chargée négativement. Par conséquent, la diatomite présente une mobilité électrophorétique négative, des propriétés d'adsorption et d'échange de cations (par exemple, des cations métalliques ou colorants) [8].

La diatomite est électropositive par protonation lorsque le pH est inférieur au pHPZC (pH où la charge nette est nulle). Par conséquent, la diatomite peut posséder une excellente capacité d'adsorption sur les cations et les anions en modifiant le pH de la solution [8].

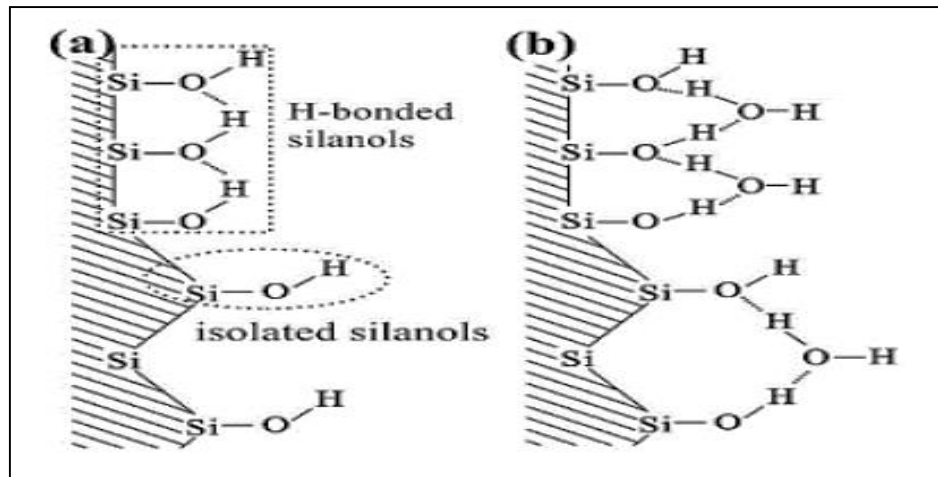


Figure I.9. Structure hydroxyle à la surface de la diatomite: (a) isolée, (b) liée à l'eau physiquement adsorbée [10].

Les groupes silanolisés (-SiOH), le groupe silanol double libre (-Si(OH)₂), et les ponts -Si-OSi avec des atomes d'oxygène sont séparés à la surface de la silice. On trouve également une grande quantité de groupes silanol (-OH) à la surface de la diatomite [11].

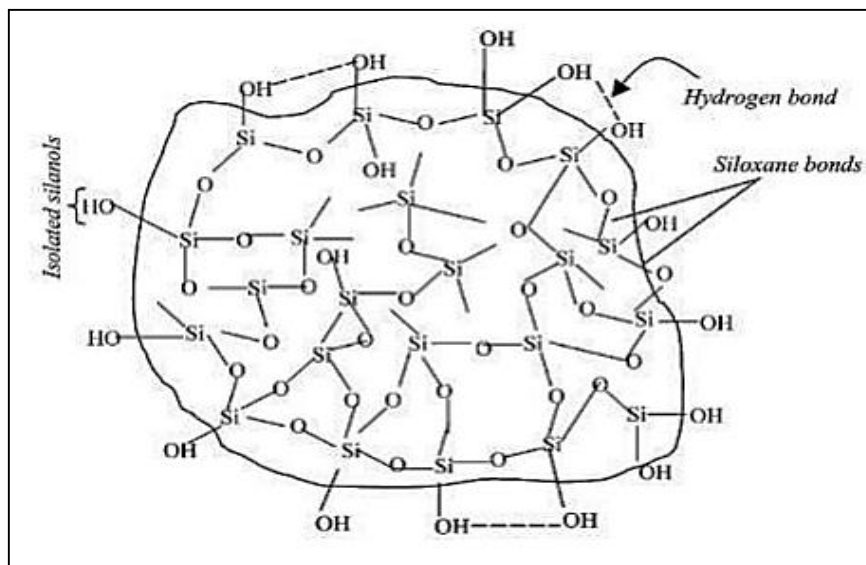
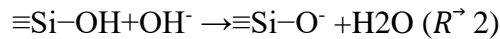
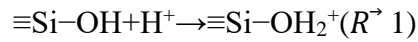


Figure I.10. Différents types de liaisons à la surface de la silice [8].

Les groupes silanol (-OH) s'ionisent dans une solution aqueuse et gagnent ou perdent des protons en fonction du pH. À faible pH, la diatomite est chargée positivement en raison du gain de protons par le groupe -OH (Réaction 1). En revanche, la surface perd des protons et se charge négativement à un pH élevé (Réaction 2) [8].



Ainsi, l'ion hydrogène (H^+) en compétition avec les cations (ions métalliques) et les groupes chimiques à la surface de la diatomite est le principal processus d'adsorption à faible pH [10].

I.1.5. Utilisation de la diatomite

Les caractéristiques naturelles des diatomites telles que la porosité, la faible densité et la forte inertie chimique. Ces propriétés excellentes lui confèrent une large gamme d'application industrielle. La diatomite peut être utilisée dans la purification des eaux potables, comme agent de filtration pour toute sorte de liquides des industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires notamment pour la filtration d'eau et l'huile, afin d'enlever les bactéries. De plus, ce matériau peut être utilisée comme un absorbant des pesticides en milieux poreux, dans la fabrication de quelques sirops pharmaceutiques. Leur grande surface spécifique, leur rigidité et leur microstructure ont permis le développement de nombreuses applications comme support de catalyseur pour plusieurs réactions, abrasive, isolant acoustique, catalyseur et matériaux de construction légers pour le stockage d'énergie thermique [12 ,13]. Une grande capacité d'absorption et une faible masse volumique sont mises à profit dans le domaine des bétons pour des absorbants industriels, ainsi que pour le nettoyage des sols et l'absorption des graisses. C'est une source de nanomatériaux naturels à faible coût en raison de sa disponibilité en grandes quantités à partir de minéraux de diatomite fossilisés [2].

I.2. Alginate de sodium

I.2.1. Définition

L'alginate de sodium est une poudre jaune clair de formule chimique ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$), qui est un bio polymère anionique, non toxique et biodégradable. Il est présent comme le polysaccharide le plus abondant dans les algues brunes, constituant plus de 40 % de son poids sec. Il existe dans la matrice intercellulaire sous forme de gel contenant des ions sodium, calcium, magnésium, strontium et baryum [14,15].

I.2.2. Composition

I.2.2.1. Structure de la chaîne

Les alginate sont constitués d'unités α -L-gulonate (G) et β -D-mannuronate (M) dont la séquence varie (Figure I.11).

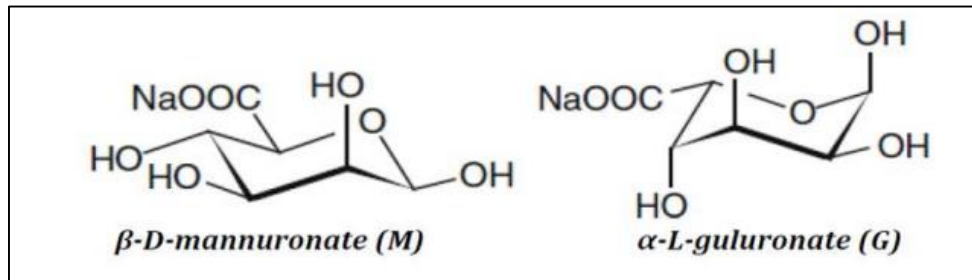


Figure I.11. Monomères de la chaîne alginate [16].

L'enchaînement des deux monomères d'alginate crée trois types de blocs, qui peuvent se former le long de chaînes de longueurs différentes:

- Un bloc homopolymère de résidus gulonates -G-G-G-G-, appelé bloc G;
- Un bloc homopolymère de résidus mannuronate -M-M-M-M-, appelé bloc M;
- Un bloc de résidus mannuronates et gulonates -M-G-M-G-, appelé bloc MG ou GM.

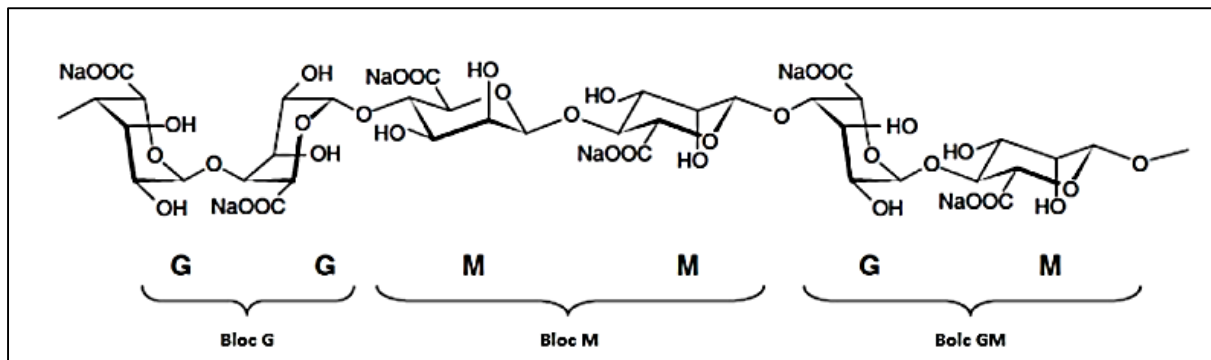


Figure I.12. Structure chimique de l'alginate de sodium [14].

La structure des segments polyacide mannuronique est très proche de celle de la cellulose. Les liaisons diéquatoriales entre unités M donnent à ces segments une structure aplatie, de type ruban. Cette structure est stabilisée grâce à des liaisons hydrogène. Par exemple, le groupement hydroxyle en C3 du monomère M+1 interagit avec l'atome d'oxygène du cycle du monomère M.

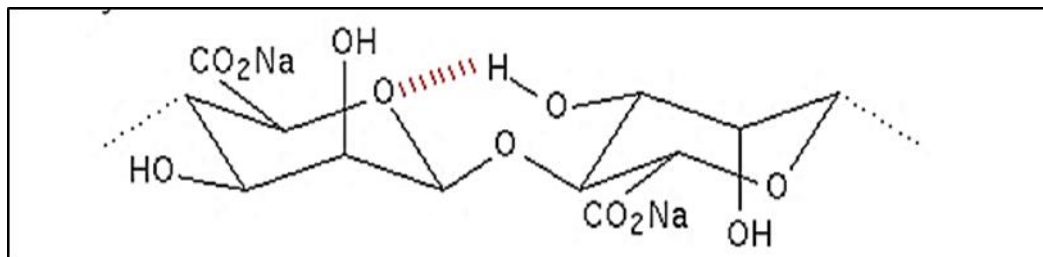


Figure I.13. Interactions entre les unités M [16].

La liaison diaxiale (GG) est très différente de la liaison (MM) car sa structure n'est pas plate et adopte l'arrangement plus rigide d'une boucle. Cette structure est aussi stabilisée par différentes liaisons hydrogène (Figure. I.14). Par exemple, le groupement hydroxyle en C2 du monomère G et le groupement carboxyle du monomère G+1 interagissent par ce type de liaison [16].

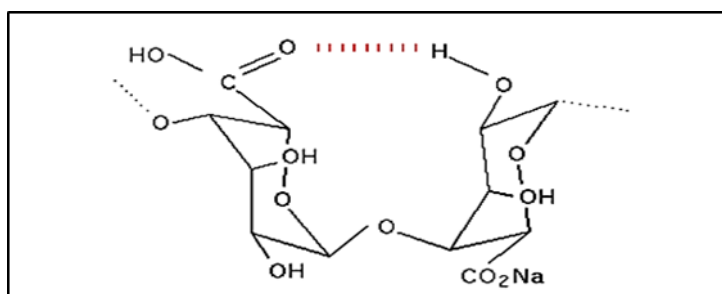


Figure I.14. Interactions entre les unités G [16].

Les blocs MG sont caractérisés par une alternance entre des liaisons axiales-équatoriales et des liaisons équatoriales-axiales. De telles variations dans la tacticité de la chaîne sont responsables d'une plus grande flexibilité des blocs MG comparés aux autres blocs. D'ailleurs, les données de viscosité indiquent que la rigidité des blocs augmente dans l'ordre : $MG < MM < GG$.

De plus, lorsque l'on considère l'alginate comme un polyelectrolyte - en l'occurrence un polyanion - on constate que la répulsion électrostatique entre les groupes chargés sur la chaîne polymère va participer à l'augmentation de la viscosité intrinsèque [16].

I.2.2.2. Dégradation des chaînes

La stabilité des alginates dépend fortement de la température, du pH et de la présence de contaminants. Les liaisons glycosidiques sont susceptibles de rompre lorsque l'alginate est utilisé en milieu acide ou basique. Par exemple, pour des pH inférieurs à 5, l'hydrolyse acide de ces liaisons induit une diminution de la masse molaire par coupure des chaînes [16].

La dégradation des alginates peut être mise en évidence au cours du temps grâce à l'étude de la viscosité intrinsèque d'une solution d'alginate (Figure I.15). En effet, l'inverse de la viscosité

intrinsèque est proportionnel au nombre de liaisons rompues sur la chaîne polysaccharide. Il est donc possible de suivre la stabilité des alginates dans différentes conditions de pH [16].

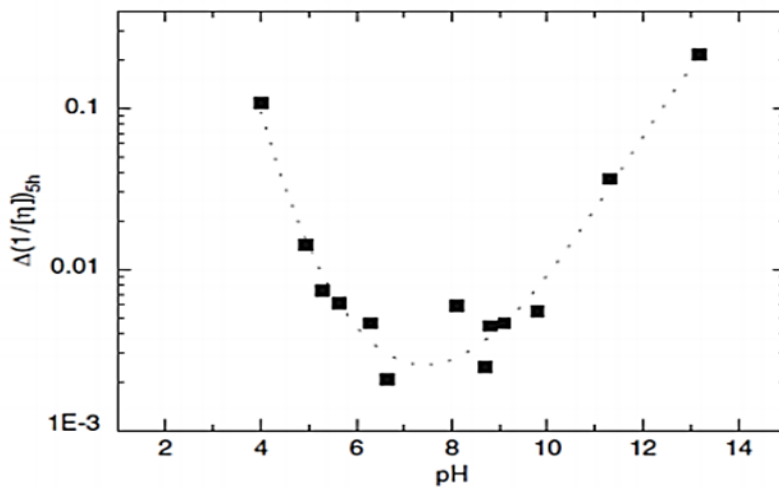


Figure I.15. Dégradation d'un alginate par mesure de la variation de l'inverse de la viscosité intrinsèque ($1/[\eta]$) après 5 heures à différents pH et à 68°C [16].

On constate que pour des pH éloignés du pH neutre, il y a une augmentation de l'inverse de la viscosité qui caractérise une dégradation des chaînes d'alginate. Afin de garantir l'intégrité de l'alginate, il est donc nécessaire de le stocker à température ambiante (les fortes températures favorisant les phénomènes de dépolymérisation) et dans des conditions neutres de pH [16].

I.2.3. Application industrielles des alginates

Les alginates trouvent de nombreuses applications anciennes, actuelles ou en devenir dans différents types d'industries:

- 50% sont destinés à l'industrie textile pour l'impression et la consolidation des couleurs, ...etc.
- 30% concernant l'industrie alimentaire pour épaissir les sucres, pour maintenir la pulpe en suspension dans le jus de fruit...
- 6% concernent l'industrie du papier ;
- 5% sont utilisés pour la fabrication des électrodes de soudure électrique;
- 3% à 4% pour les biotechnologies, secteur en forte progression;
- 5% connaissent des utilisations diverses.

Ces applications sont la conséquence des propriétés de l'alginate. Celui-ci est un agent de texture polyvalent. Il peut être un épaississant (contrôle de la viscosité), un gélifiant, un

stabilisant (notamment par rapport à la chaleur), mais aussi un réducteur de cristaux (produits surgelés) et un protecteur (films alimentaires) [16].

Le tableau (I.1) donne quelques utilisations des alginates.

Tableau I.1. Quelques utilisations des alginates [16].

Application	Rôle de l'alginate
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant).
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface.
Production de céramique	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant.
Pharmaceutique et biotechnologie	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlés de principes actifs, dermatologie et guérison des plaies, empreintes dentaires
Céramique du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction.
Impression des textiles	Fixation, homogénéisation de l'impression, bons contrastes et couleurs des motifs imprimés.

I.3. Techniques de gélification et d'encapsulation

I.3.1. Définition

Les gels, situés entre l'état solide et liquide, se forment par association intermoléculaire, influencée par des constituants mineurs modifiant leurs propriétés. La gélification des alginates produit des textures variées selon les jonctions entre macromolécules et nécessite des réactifs neutralisant les charges répulsives. Leur viscosité, influencée par la concentration, la polymérisation, la température, le pH et les ions bi/trivalents, augmente avec la concentration et la longueur des molécules, mais diminue avec la température [17-20] .

Le rapprochement des chaînes qui accélère la gélification peut se faire, soit par acidification du milieu, soit par addition de divers cations divalents. Une des particularités les plus intéressantes des alginates est qu'ils sont capables de se lier aux cations divalents tels que Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} afin de former des hydrogels. Les alginates présentent une affinité sélective, c'est-à-dire qu'ils se lient plus ou moins facilement aux cations divalents en fonction de la nature de ceux-ci [16-20].

I.3.2. Modèle de la boîte à œufs (Egg-box model)

Le modèle boîte à œufs («Egg-box» model) est la représentation la plus couramment utilisée pour rendre compte des interactions entre les chaînes d'alginate et les cations divalents (Figure I.16). Selon ce modèle, deux unités G de deux chaînes d'alginate différentes se lient au même cation divalent afin de former une jonction. La sélectivité du phénomène tient à la géométrie particulière de la liaison diaxiale entre les unités G qui forment une cavité permettant une « capture » efficace du cation [16-20].

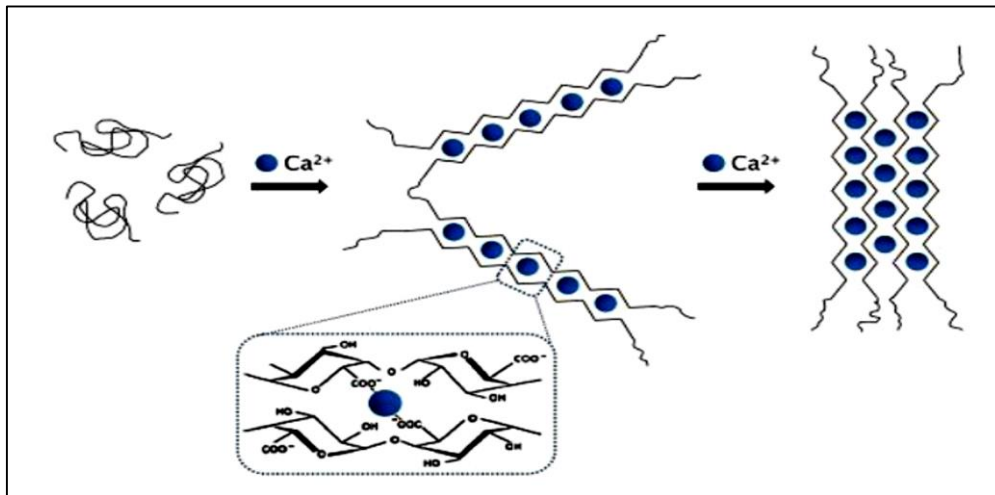


Figure I.16. Formation des « egg-box » au niveau des monomères guluroniques (G) d'alginate en présence des ions calcium (Ca^{2+}) [16].

I.3.3. Étapes de formation des gels d'alginate (exemple de calcium)

L'association des ions calcium (Ca^{2+}) à l'alginate se déroule en trois étapes successives (Figure I.17) [16]:

- 1- **Formation d'un monocomplexe:** Les ions Ca^{2+} se lient à une seule chaîne de guluronate, créant un complexe initial.
- 2- **Formation de dimères «boîte à œufs»:** Ces monocomplexes s'associent pour former des structures dimériques stabilisées par les ions calcium.
- 3- **Association latérale des dimères:** Les dimères «boîte à œufs» s'assemblent en multimères, renforçant la structure du gel.

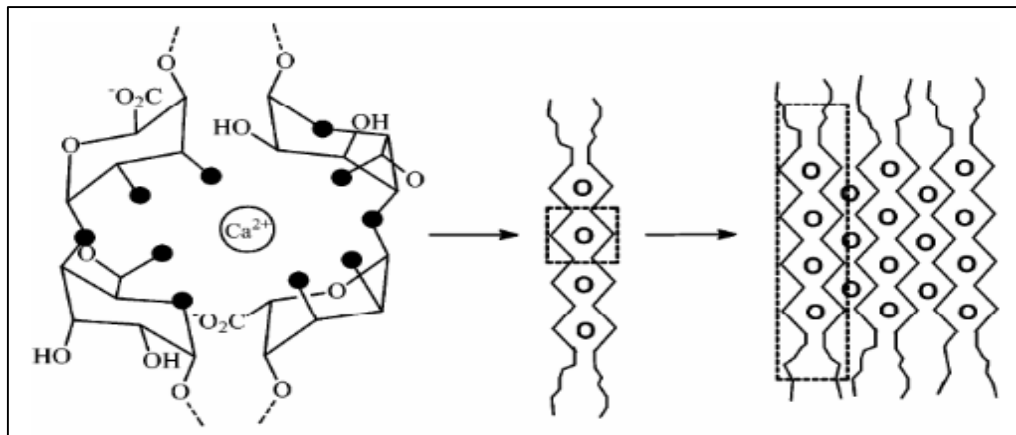


Figure I.17. Étapes de formation du gel Ca-alginate (Les points noirs représentent les atomes d'oxygène, les points blancs représentent les ions Ca²⁺ [16].

I.3.4. Matériaux composites

Les matériaux combinant différents adsorbants permettent d'optimiser leurs propriétés en les encapsulant dans une matrice polymère. Les billes ainsi formées offrent des sites d'adsorption efficaces pour les substances ciblées. Parmi les polymères utilisés, on trouve des polysaccharides naturels (alginate, chitosan, agarose, cellulose) et des polymères synthétiques (polystyrène, polyacrylique). Le choix du polymère et la méthode de réticulation influencent directement les propriétés du gel, telles que la porosité, la biodégradabilité et la capacité de gonflement [19-23].

I.3.5. Encapsulation et préparation des billes

Dans la pratique, la gélification des alginates peut être effectuée selon deux technologies:

I.3.5.1. La gélification par diffusion

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée. Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable [19,20].

I.3.5.2. La gélification dans la masse

Ce procédé nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène [19,20,24].

-La synthèse par extrusion consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate

contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation

[19,20,25].

-La gélification d'un aérosol repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [19,20,26].

-L'émulsion propose une méthode reposant sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion. Une solution d'alginate et de calcium lié (CaCO_3 par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions Ca^{2+} qui gélifient les gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une répartition des tailles moins homogène [19,20,27].

I.3.6. Procédés d'encapsulation

Des nombreuses techniques d'encapsulation sont développées, elles peuvent être classées suivant plusieurs critères [18]:

- La taille des particules obtenues;
- L'emploi ou non de solvant;
- La nature du polymère enrobant;
- La nature du milieu dispersant.

I.3.6.1. Procédés mécaniques

Le matériau carapaces par ce procédé est déposé 'mécaniquement' sur le matériau cœur. Ces procédés regroupent l'utilisation de techniques de pulvérisation, de formation de gouttes et d'extrusion [18].

I.3.6.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques se basent sur la variation de solubilité et des conditions de précipitation du matériau enrobant. Ce phénomène intervient lors de la variation des conditions expérimentales [18].

I.3.6.3. Procédés chimiques

Ces procédés se basent sur la formation in situ du matériau enrobant, par des réactions de polymérisation radicalaire ou de polycondensation [18].

Tableau I.2. Méthodes d'encapsulation [18].

Méthodes d'encapsulation		Gamme de taille de microparticules
Méthodes chimiques	Polycondensation interfaciale	2000 μm – 2
	Polymérisation interfaciale	2000 μm – 2
Méthodes mécaniques	Nébulisation /séchage (spray drying)	200 μm – 1
	Gélification ou congélation de gouttes (priling)	800 μm – 200
	Enrobage en lit fluidisé (spray coating)	5000 μm – 35
	Extrusion/Sphéronisation	200 μm <
Méthodes physico chimiques	Séparation de phase ou coacervation (simple ou complexe)	1200 μm – 2
	Evaporation-extraction de solvant	200 μm – 0,5

I.3.7. Application de l'encapsulation

Dans l'industrie, encapsuler est une volonté et un défi permanent que ce soit pour protéger une espèce face à un milieu agressif ou pour contrôler la libération dans le temps [18].

I.3.7.1. L'encapsulation dans l'industrie agroalimentaire

L'encapsulation est un moyen idéal pour masquer les goûts de certaines substances comme les vitamines. Elle peut permettre aussi d'éviter les interactions entre les différents composants d'un complexe alimentaire et de protéger les principes actifs comme les arômes vis-à-vis de l'oxydation et les sels et les sucres vis-à-vis l'humidité. L'utilisation de microcapsules est même envisagée afin de créer de nouveaux produits [18].

I.3.7.2. L'encapsulation pour la cosmétique

L'encapsulation et la micro-encapsulations sont de véritables révolutions dans le domaine de la cosmétique: un des objectifs est l'utilisation des microcapsules comme réservoirs pour diverses substances cosmétologiquement actives et susceptibles d'être dégradées trop rapidement dans le milieu continu externe du produit : la vitamine E (action anti- radicalaire), la dihydroxyacétone (action bronzante) [18].

I.3.7.3. L'encapsulation dans l'industrie textile

Au début des années 90, d'autres applications commerciales de l'encapsulation sont

apparues dans le domaine textile. Les fabricants dans ce domaine montrent un intérêt très important pour la fabrication des tissus avec une odeur persistante ou bien un composant actif cosmétique se déposant sur la peau. D'autres applications de l'encapsulation telles que les répulsifs pour insectes, les colorants, les vitamines, les antimicrobiens et les matériaux à changement de phase et de couleur [18].

I.3.7.4. L'encapsulation dans l'agriculture

Plusieurs vecteurs colloïdaux peuvent véhiculer des insecticides et des pesticides sous forme ultra-dispersées, ce qui permet d'améliorer la pénétration du principe actif et de la protéger vis à vis des dégradations. Ce qui permet de diminuer les quantités de produit utilisées et protéger l'environnement. L'encapsulation des microstructures présentent aussi un intérêt réel dans la détoxification d'un milieu : en effet, des substances actives peuvent migrer du milieu continu vers la structure interne de la capsule. Ainsi, un tel matériau apparaît utile pour purifier une eau contenant un résidu toxique, ou encore d'un point de vue médical dans le traitement des overdoses [18].

I.4. Adsorption

I.4.1. Généralités sur l'adsorption

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler, parfois sous forme d'une couche mono moléculaire (monocouche) mais parfois en couches multiples (multicouche), à la surface d'un matériau solide. On appelle ça une adsorption. Cette dernière est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses.

L'entité chimique qui est adsorbée est généralement appelée "adsorbat", et le solide sur lequel l'adsorbat est adsorbé est appelé "adsorbant". L'adsorption de substances à la surface d'un corps solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales du corps solide. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, à la suite de laquelle des molécules ou des atomes adsorbés sont détachés du substrat [29].

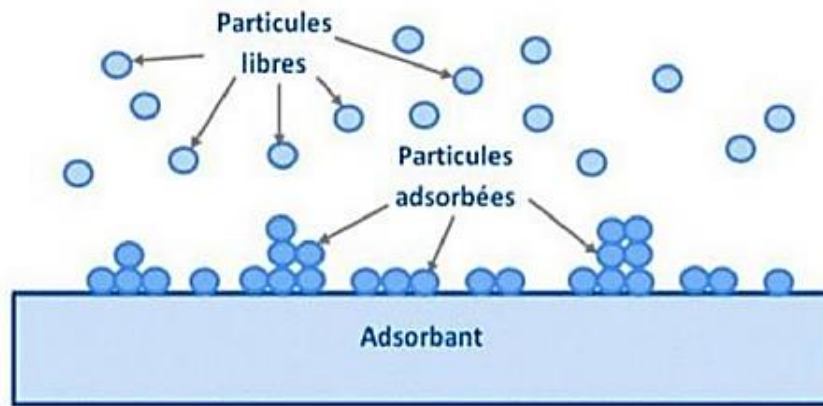


Figure I.18. Représentation particulaire de l'adsorption [28].

I.4.2. Types d'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux types différents selon sa nature: l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

I.4.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Provient d'une réaction chimique en libérant une énergie d'interaction comprise entre 40 et 400 KJ/Mol avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Des modifications peuvent être effectuées dans les structures des molécules [29].

I.4.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

Des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion de faible énergie telles que les liaisons de Van-der-Waals ou électrostatiques auront lieu agissant entre les particules. Ce type ne provoque pas des modifications structurales des molécules. Ce processus est réversible et stable à des températures inférieures à 150°C [29].

La différenciation entre les deux types d'adsorption est possible en utilisant plusieurs critères résumés dans le tableau (I.3).

Tableau I.3. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [31,30].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	Environ 5 Kcal/mol	Environ 10 Kcal/mol
Liaisons	Physique : Van der Waals	Chimique
Cinétique (vitesse d'adsorption)	Rapide et réversible	Lent et irréversible
Spécificité	Processus non spécifiques	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
Les énergies de liaisons	0-40 KJ/mol	>40 KJ/mol

I.4.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes (figure I.19), intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale [32]:

- 1) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains) ;
- 2) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

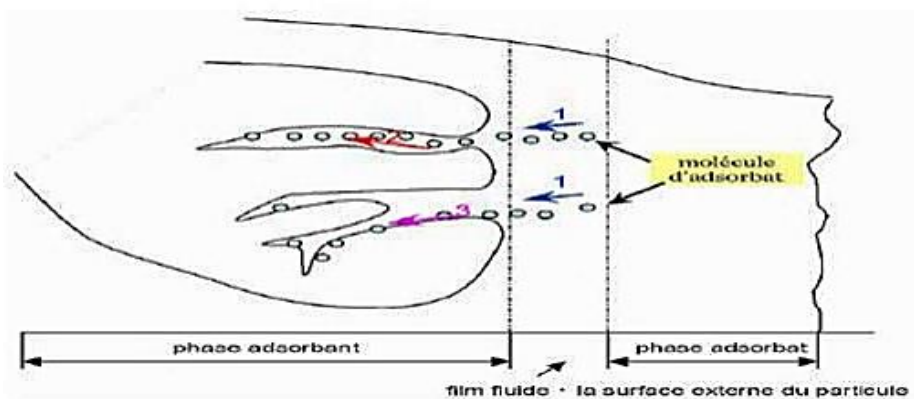


Figure I.19. Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant [33].

I.4.4. Modélisation de l'adsorption

I.4.4.1. Les modèles d'équilibre d'adsorption (Isothermes d'adsorption)

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [34,30,35,36].

$$q_e = f(C_e) \quad (\text{eq. I.1})$$

Avec :

q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

C_e : représente la concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure (I.20.) Illustre la forme de chaque type d'isothermes:

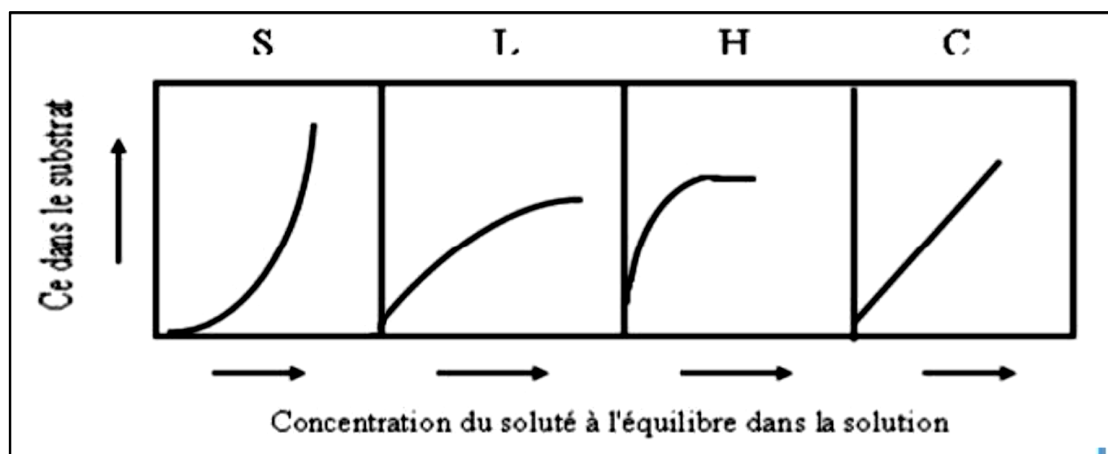


Figure I.20. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [19,30]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [19,30,34,35] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ce qui implique l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface de l'adsorbant. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chaque modèle est donné sous forme d'une équation paramétrée. Les modèles les plus utilisés sont:

1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1916) rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée et les concentrations libres du couple adsorbat/adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [29] :

- l'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant ;
- les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée ;
- les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

L'équation de Langmuir s'écrit:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{eq. I. 2})$$

Avec:

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

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg.g^{-1})

q_{max} : la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

K_L : la constante d'équilibre thermodynamique de Langmuir en relation avec l'énergie d'adsorption en (L.mg^{-1}).

2. Modèle de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich (Freundlich 1906) traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées et s'applique surtout dans le cas de l'adsorption multicouche. L'équation de Freundlich s'écrit: [29.19.30]

$$q_e = K_{Fr} \cdot C_e^{1/n_{fr}} \quad (\text{eq. I.3})$$

Avec:

K_{fr} : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide;

n_{fr} : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est généralement représentée par l'équation:

$$\log(q_e) = \log(K_{fr}) + \frac{1}{n_{fr}} \ln(C_e) \quad (\text{eq. I.4})$$

3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire, en particulier à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre les substances adsorbées sur la surface uniforme.
- L'hétérogénéité de la surface. Le modèle de Temkin et sa forme linéaire sont donnés, respectivement, par les équations (I.5) et (I.6) suivantes :

$$q_e = \frac{Rg.T}{b} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{Eq. I.5})$$

$$q_e = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln C_e \quad (\text{Eq. I.6})$$

Avec:

$B = \frac{Rg.T}{b}$: Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.

K_T : constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

T : température absolue (K).

Rg : constante des gaz parfaits (8.314 J/ mol.K) [15] .

I.4.5. Modèles de cinétique d'adsorption

Pour évaluer le processus ou le mécanisme d'adsorption, différents modèles cinétiques ont été utilisés dans la littérature : le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre et modelé de la diffusion intra-particulaire ces deux modèles sont les plus étudié à fin de modéliser la cinétique d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre [37-30-35].

I.4.5.1. Modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

Pour l'adsorption en phase liquide, le modèle pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren a été exprimé par la relation suivante [34,30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{eq. I.7})$$

Avec:

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1});

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t en (mg/g);

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre par gramme d'adsorbant en (mg/g);

t : le temps de contact en (min).

L'intégration de l'équation I.5 pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, devient:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{eq. I.8})$$

I.4.5.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

Le modèle est proposé par Ho en 1995 pour décrire l'adsorption d'ions métalliques divalents sur la tourbe. Le modèle montre que la vitesse de réaction dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre s'écrit comme suit [38-29]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (\text{eq. I.9})$$

Avec:

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre en ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation (I.7) pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ on trouve:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{eq. I.10})$$

I.4.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps $t^{1/2}$ durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale [34].

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par [34]:

$$q_t = D_p \cdot t^{0.5} + X_i \quad (\text{eq. I.11})$$

Avec

D_p : la constante de la diffusion intra-particulaire en (mg/g min^{1/2}) ;

X_i : c'est l'ordonnée à l'origine qui représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Le tableau I.4 montre les expressions mathématiques pour chaque modèle [39-29].

Tableau I.4. Principaux modèles cinétiques [39]

Modèle	Expression mathématique	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ vs t
Diffusion intra-particulaire	$q_t = K_{int} \cdot t^{0.5} + X_i$	q vs $t^{0.5}$

I.4.6. Adsorption dynamique

I.4.6.1. Adsorption sur colonne

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, affinité adsorbant, granulométrie ...etc [44].

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe).

I.4.6.2. Courbe de percée

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C sortie, alimenté en continu par une solution de concentration C₀ (Figure I.21) [44].

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure I.21):

- le temps de percée, qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé ;
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale. La meilleure efficacité du

procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

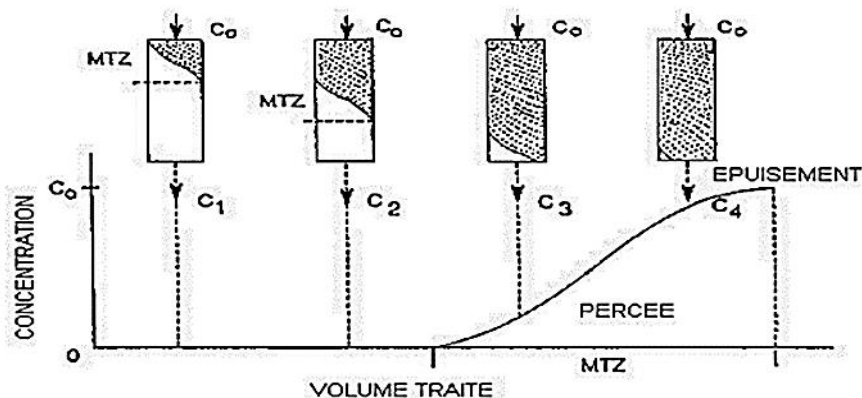


Figure 1.21. Courbe de percée et principe de la saturation (lit fixe) [44].

I.4.6.3. Modèles mathématiques relatifs à l'adsorption dynamique

Plusieurs modèles mathématiques relatifs à l'adsorption dynamique a pour but d'ajuster les courbes de percées qui peuvent être obtenues lorsque l'adsorption sur colonne en lit fixe à lieu. Ce phénomène dépend de plusieurs paramètres opératoires. Ces modèles mathématiques sont:

I.4.6.3.1. Modèle de Thomas

En 1944, thomas a développé ce modèle mathématique pour décrire l'adsorption à travers une colonne en lit fixe. Ce modèle est le plus cité dans la littérature. Le modèle est basé sur la supposition que l'écoulement est du type piston sans dispersion axiale dans le lit, et il suppose ainsi que l'adsorption suit afin décrire l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [38-29-].

L'équation de ce modèle est la suivante:

$$\ln\left[\frac{C_0}{C} - 1\right] = \frac{K_{Th}q_0m}{Qv} - K_{Th}C_0t \quad (\text{eq. I.12})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg.L^{-1}).

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg.L^{-1}).

m : Masse de l'adsorbant (g).

k_{Th} : Constante de Thomas ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur l'adsorbant (mg/g^{-1}).

Q_v : Débit d'alimentation en solution de la colonne ($l \cdot \text{min}^{-1}$)

t : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (min).

I.4.6.3.2. Modèle de Bohart- Adams

En 1920, Bohart et Adams proposent ce modèle pour décrire l'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif. La supposition de ce modèle annonce que la courbe de percée est symétrique c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain d'adsorbant et que la diminution de la capacité d'adsorption résiduelle du charbon en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption. Le modèle est basé sur l'estimation des paramètres tels que la capacité maximale d'adsorption et le coefficient de transfert de masse. La validité du modèle est limitée aux conditions expérimentales et couramment appliqué pour la première partie de la courbe de percée [29-42]. La forme linéaire de ce modèle est la suivante :

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{BA} C_0 t - K_{BA} N_0 \frac{Z}{U_0} \quad (\text{eq. I.13})$$

N_0 et K_{BA} déterminées à partir de la partie linéaire du tracée de $\ln (C/C_0)$ en fonction du temps.

Avec:

C_0, C : Concentration de l'adsorbant initiale et à la sortie respectivement (mg/l).

Z : Hauteur du lit (cm).

U_0 : Vitesse linéaire en (cm/ min).

N_0 : La concentration de saturation (mg/ l).

K_{BA} : Coefficient de transfert de masse (l/mg. min).

I.4.6.3.3. Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson en 1981, ont développé ce modèle pour décrire les courbes de percées de l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Le modèle n'exige pas des informations sur le type de l'adsorbant et les propriétés physiques du lit d'adsorption [41-40]. Le modèle est écrit sous la forme suivante:

$$\ln \left[\frac{C}{C_0 - C} \right] = K_{YN} \cdot t - \tau K_{YN} \quad (\text{eq. I.14})$$

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant.

Avec :

C_0 : Concentration initiale en polluant ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg. l⁻¹).

K_{YN} : Constante de Yoon-Nelson (min⁻¹).

τ : Temps correspondant à l'adsorption de 50% d'adsorbant (min).

I.4.6.3.4. Modèle de Clark

La simulation des courbes de percée ont été définies par Clark. Ce modèle utilise le concept de transfert de masse et la relation de Freundlich pour ce qui est paramètres d'équilibre selon l'équation suivante [35-30]

$$\frac{c_e}{c_0} = \left(\frac{1}{1 + A_c \exp(-r.t)} \right)^{1/n_{fr}} \quad (\text{eq. I.15})$$

Où :

$1/n_{fr}$: paramètre de Freundlich.

A_c et r : paramètres d'équation du modèle de Clark.

I.4.6.3.5. Modèle BDST (Bed Depth Service Time)

Le modèle BDST est un modèle simple qui relie le temps de percée à la hauteur de la colonne en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. L'équation est donnée par la relation suivante [29] :

$$t = \frac{N_0.Z}{c_0.U_0} \frac{1}{K_a c_0} \ln \left[\frac{c_0}{c} - 1 \right] \quad (\text{eq. I.16})$$

Avec :

C : Concentration en ion métallique en sortie de la colonne (mg.l⁻¹).

N_0 : Capacité d'adsorption en (mg.l⁻¹).

U_0 : Vitesse linéaire (cm.min⁻¹).

K_a : Constante de vitesse du modèle BDST (l.mg⁻¹ .min⁻¹).

t : Temps de percée (min).

Z : Hauteur du lit (cm).

C_0 : Concentration initiale su soluté en solution (mg.l⁻¹).

I.4.6.3.6. Modèle de Hutchins

En 1973, Hutchins a proposé un modèle basant sur les travaux de Bohart- Adams. Le modèle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption et d'avoir une estimation de la hauteur critique (H_c) représentant du front d'adsorption [43-29]. L'équation de ce modèle est écrite comme suit :

$$tp = aZ + b \quad (\text{eq. I.17})$$

Avec:

$$a = \frac{N_0}{C_0 U_0} \quad (\text{eq. I.18})$$

$$b = \frac{1}{K_H C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_P} - 1\right) \quad (\text{eq. I.19})$$

En posant $t=0$, nous obtenons:

$$H_c = \frac{-b}{a} \quad (\text{eq. I.20})$$

Avec :

t_p : Temps de percée (min)

Z : Hauteur du lit (cm)

N_0 : Capacité d'adsorption du lit (mg/l)

U_0 : Vitesse linéaire (cm/min)

K_H : Constante de vitesse de Hutchins ($l/mg \cdot \text{min}^{-1}$).

C_p : Concentration de percée (mg/l).

La capacité maximale d'adsorption (N_0) et la constante K_H ont déterminé en varions la hauteur du lit Z, la pente et l'ordonnée à l' origine de la droite $t_p=f(Z)$.

Conclusion

Cette étude bibliographique a mis en évidence l'efficacité de la diatomite et de l'alginate de sodium dans les processus d'encapsulation et d'adsorption. Grâce à sa structure poreuse et sa surface chargée négativement, la diatomite offre une excellente capacité d'adsorption, permettant la rétention efficace de divers composés. L'alginate de sodium, en présence de cations divalents, favorise la formation de billes gélifiées stables et biocompatibles, améliorant ainsi la capture et la libération contrôlée des substances adsorbées. L'association de ces deux matériaux permet d'optimiser les performances d'adsorption en augmentant la capacité de rétention et la stabilité des adsorbants. Ces propriétés en font des candidats prometteurs pour des applications dans les domaines de l'environnement, de la pharmaceutique et de l'agroalimentaire.

CHAPITRE II :
ELABORATION ET
CARACTERISATION DES BILLES
D'ALGINATE-DIATOMITE

Introduction

Ce chapitre porte sur la valorisation de la diatomite en tant que matériau adsorbant, à travers l'élaboration d'un composite sous forme de billes d'alginate à base de diatomite. L'objectif principal est de préparer ces billes composites, d'en réaliser la caractérisation physico-chimique, puis de sélectionner un colorant modèle adapté aux essais d'adsorption à venir. Cette étape préparatoire est essentielle pour optimiser les futures conditions expérimentales et garantir la reproductibilité des résultats.

II.1. Matériels et produits

II.1.1. Matériels

- Etuve.
- Broyeur électrique(controlab).
- Tamis 80 µm modèle (contrôles).
- L'eau distillée.
- Agitateur (VELP scientifica).
- Bicher 250ml, 1L.
- Fioles 50ml, 1L.
- Eprouvette (JOAN LAB).
- Papier aluminium.
- Agitateur chauffante.
- Thermomètre (hanna).
- Barreau magnétique.
- Des boites pétries.
- Spatule.
- Balance.
- Capsule.
- Seringue.
- Pipette graduée.
- Papier film.
- PH mètre (HANNA instruments).
- secoueur (DAIHAN Scientific).
- pied à coulisse digital.
- Des flacons.
- Entonnoir.
- Papier-filtre.
- UV-Visible(SHIMADZU).

II.1.2. Produits

Tableaux II.1.les Produit utilisé dans laboratoire

Produit utilisé	Formule chimique	Modèle
Diatomite roche	N'a pas une formule chimique fixe	Gisement de Sig (Wilaya de Mascara)
Alginate de sodium	$(C_6H_7NaO_6)_n$	/
Chlorure de calcium	$CaCl_2$	LABOSI
Chlorure ferrique	$FeCl_3$	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de cuivre	$CuCl_2$	Sulpelco

Chlorure de baryum	BaCl ₂	Scharlau
--------------------	-------------------	----------

II.2. Elaboration des billes

II.2.1. Préparation d'adsorbant en poudre

Le protocole de préparation de la diatomite comportait plusieurs étapes successives, illustrées dans la Figure II.1:

- *Lavage*: la diatomite a été soigneusement lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés solubles et les particules indésirables.
- *Séchage*: le matériau lavé a été séché dans un four à 100 °C pendant 24 heures pour éliminer l'humidité résiduelle.
- *Broyage*: la diatomite sèche a ensuite été broyée afin d'obtenir une poudre homogène, composée de particules de taille réduite, plus adaptée aux expériences en laboratoire.
- *Tamissage*: enfin, un tamisage a été effectué à l'aide de tamis de diamètre compris entre 160 µm et 50 µm, afin d'obtenir une granulométrie uniforme.

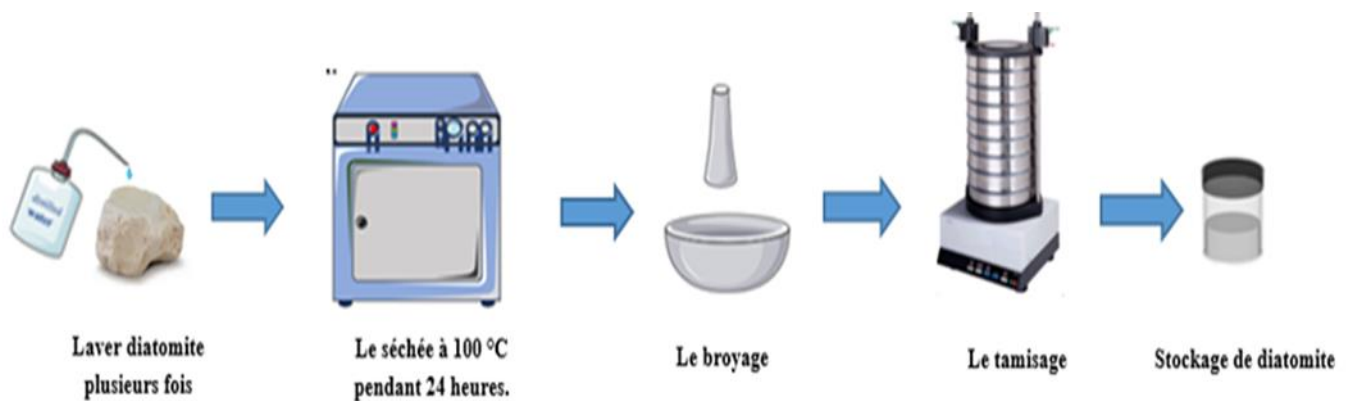


Figure II .1. Schéma du protocole de préparation de la poudre de diatomite.

Les échantillons ont été stockés dans des bouteilles hermétiques, à l'abri de toute perturbation extérieure, et protégés contre toute contamination éventuelle par des produits chimiques, en vue de tests ultérieurs.

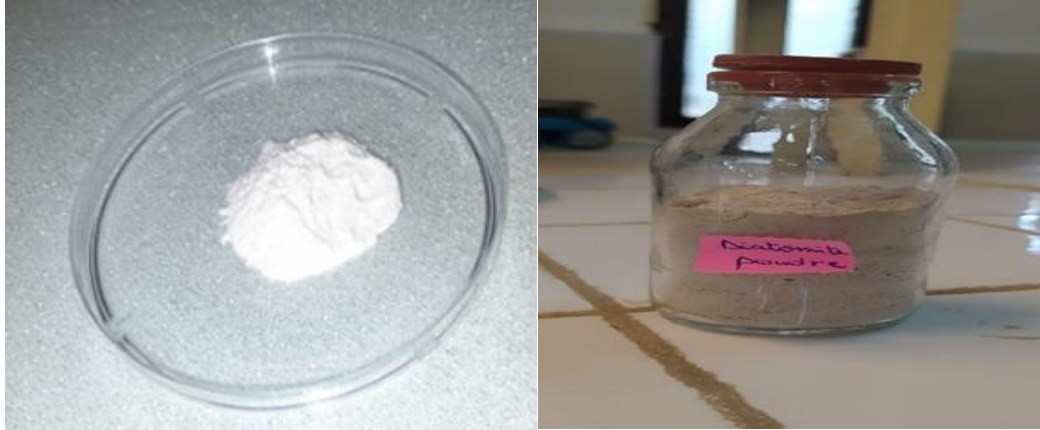


Figure II.2. La diatomite en poudre.

II.2.2. Préparation de la solution d'alginate-diatomite

Le protocole de préparation la solution d'alginate-diatomite est comme suit:

Dissoudre 2 g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau distillée préchauffée à 60 °C. Le mélange a été agité vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures, jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute. Ensuite, 2 g de diatomite ont été ajoutés à cette solution d'alginate, et le tout a été fortement agité pendant 2 heures afin d'obtenir une solution homogène d'alginate et de diatomite. La solution obtenue a été laissée au repos pendant 1 à 2 heures pour permettre l'élimination des bulles d'air générées par l'agitation. La solution d'alginate-diatomite obtenue est de couleur grise et présente une consistance visqueuse.

II.2.3. Formation des billes

Le procédé de préparation de billes d'alginate de sodium à base de diatomite a été mis au point à l'aide de la méthode de synthèse par extrusion, comme le montre le schéma ci-dessous (figure II .3).

La solution d'alginate-diatomite a été versée dans des solutions de chlorure de calcium (CaCl_2), de chlorure ferrique (FeCl_3), de chlorure de cuivre (CuCl_2) ou de chlorure de baryum (BaCl_2) à une concentration de 10 % (p/v) à température ambiante à l'aide d'une seringue. Des billes réticulées alginate-diatomite se sont formées dès que la solution d'alginate-diatomite est entrée en contact avec ces solutions.

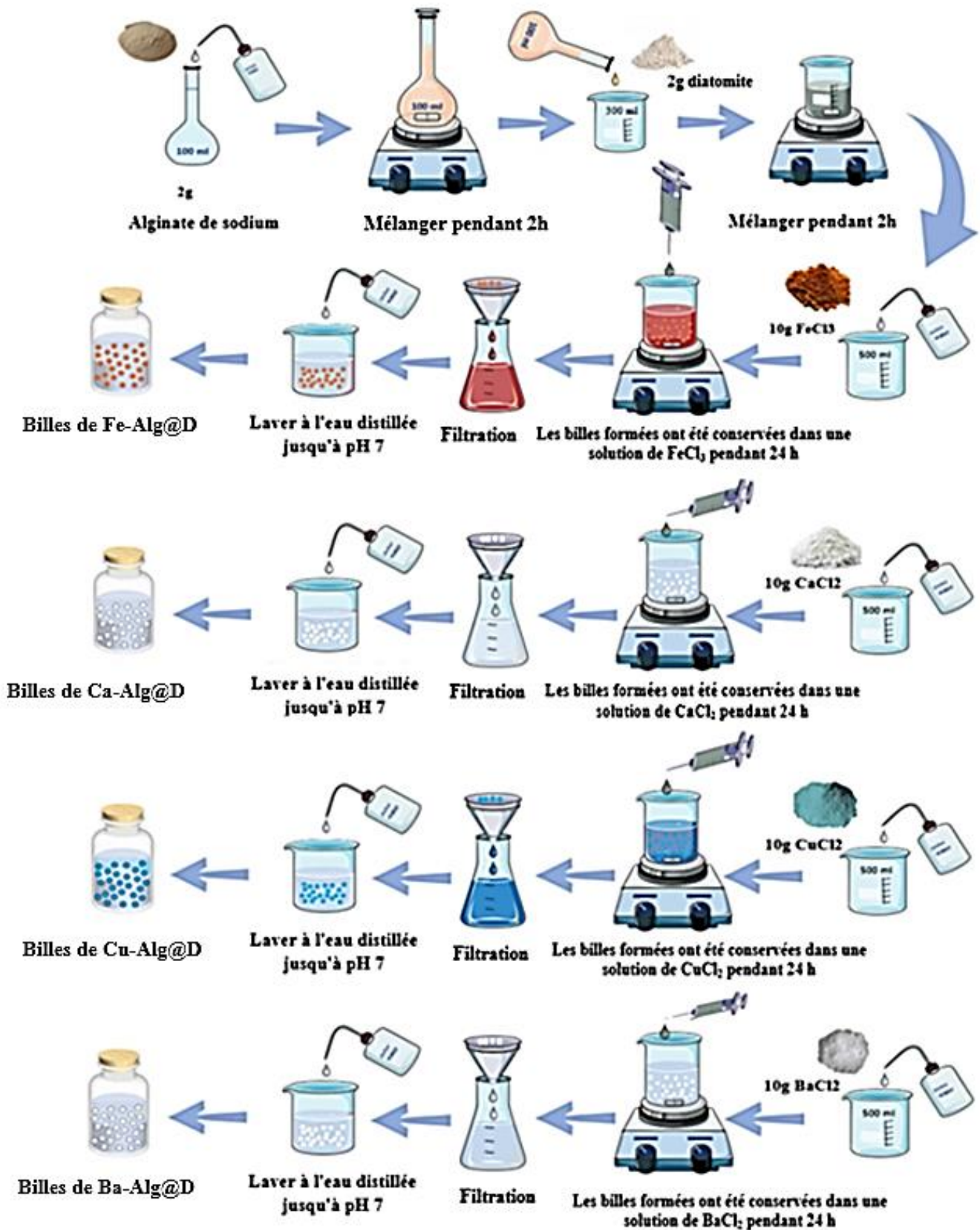


Figure II.3. Schéma du procédé de préparation des billes d'alginate de sodium à base de diatomite.

Les billes fraîchement formées ont été maintenues immergées dans les solutions de CaCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 et BaCl_2 pendant une nuit (24 heures) dans un bécher de 500 ml pour permettre aux billes de durcir. Après le processus de durcissement, les billes ont été soigneusement lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne 7. Les billes obtenues ont été stockées dans de l'eau distillée pour une utilisation ultérieure.



Figure II.4. Les billes dans des différents agents de réticulation.

II.3. Caractérisation des billes et de la diatomite brute

II.3.1. Mesure de la taille des billes

Le diamètre moyen des billes gélifiées humides et sèches a été estimé à l'aide d'un pied à coulisse, en mesurant un échantillon représentatif. Avant la mesure, tous les systèmes étudiés (billes en suspension dans un liquide) ont été filtrés à l'aide d'un entonnoir Büchner. Les billes humides obtenues ont ensuite été déposées sur du papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée. Par ailleurs, des mesures ont également été effectuées sur des billes séchées à l'air libre, notamment pour déterminer leur densité après évaporation de l'eau, dans le but d'évaluer l'impact du séchage sur leurs propriétés physiques.



Figure II.5. Mesure des diamètres des billes à l'aide d'un pied à coulisse digital.

Le tableau suivant synthétise les résultats obtenus :

Tableaux II.2. Diamètres des billes humides et sèches.

Type	Alg-D/BaCl ₂		Alg-D/CaCl ₂		Alg-D/FeCl ₃		Alg-D/CuCl ₂	
L'état physique	Humide	sèche	Humide	sèche	Humide	Sèche	humide	Sèche
D _b (mm)	3.831	2.236	3.448	1.7	4.178	2.4	3.759	2.553

Le diamètre des billes gélifiées varie selon l'agent réticulant utilisé, mais également selon leur état (humide ou sec). En effet, les billes humides présentent un diamètre plus élevé en raison de la présence d'eau qui gonfle le réseau polymérique. Lors du séchage à l'air libre, l'évaporation de cette eau provoque un retrait du gel, entraînant une diminution du diamètre. Ainsi, les billes sèches reflètent une structure plus compacte et rigide, tandis que les billes humides conservent une forme plus dilatée ce qui est bien observé dans les résultats.

On note aussi que:

- ✓ Les billes obtenues avec le CaCl₂ présentent le diamètre moyen le plus élevé, ce qui suggère une expansion ou une réticulation du gel plus efficace.
- ✓ Celles réticulées avec le BaCl₂ affichent le diamètre le plus faible, ce qui pourrait indiquer une structure plus dense.
- ✓ Les billes contenant CuCl₂ et FeCl₃ présentent des diamètres intermédiaires.

De manière générale, un diamètre plus élevé est souvent associé à une porosité interne accrue, et donc à une surface spécifique plus importante, favorable à l'adsorption. Toutefois, les résultats montrent que d'autres facteurs influencent également ce processus, tels que la chimie de surface, la nature des interactions avec l'adsorbat ou encore la structure interne du gel. Ces éléments seront discutés plus en détail dans la suite de ce travail.

II.3.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique)

La masse volumique moyenne des billes gélifiées (ρ_b) a été déterminée par gravimétrie, en réalisant trois mesures indépendantes pour chaque type de bille. L'expérimentation a été effectuée à l'aide d'une balance analytique et de fioles jaugées de 50 mL. La méthode consiste à introduire 2 g de billes gélifiées dans chaque fiole jaugée, puis à compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, comme illustré dans la figure suivante.

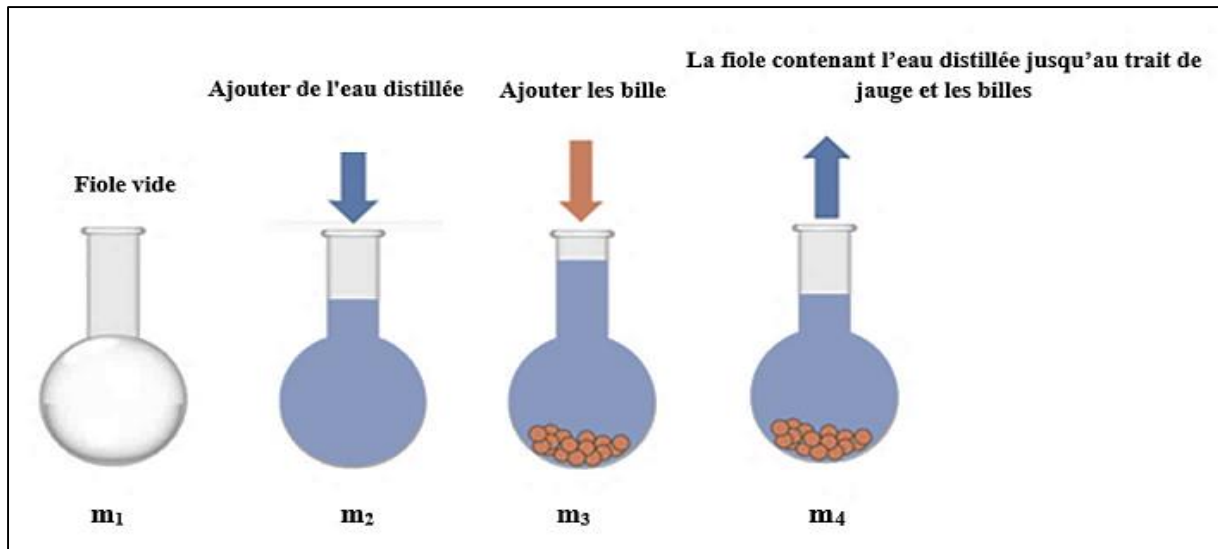


Figure II.6. Méthode de détermination des densités de billes par gravimétrie.

La masse volumique des billes est déterminée par la formule suivante [14]:

$$\rho_b = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_4} \cdot \rho_{liq} \quad (\text{eq. II.1})$$

Avec :

$$\rho_{liq} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{eq. II.2})$$

Où :

m₁:masse de la fiole vide de 50 ml en g.

m₂:masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.

m₃:masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes en g.

m₄:masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

V: volume de fiole vide (50 ml).

Les données sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau II.3. Densité des billes sèches et humides.

Type	Alg-D/BaCl ₂		Alg-D/CaCl ₂		Alg-D/FeCl ₃		Alg-D/CuCl ₂	
L'état physique	Humide	Sèche	Humide	sèche	Humide	sèche	humide	sèche
ρ _b (g/ml)	0.972	0.696	0.971	0.625	0.972	0.684	0.966	0.676

Par analogie au diamètre, la densité des billes gélifiées varie également en fonction du type de réticulant utilisé et de l'état physique des billes (humides ou sèches). Après séchage à l'air libre, la perte d'eau entraîne une diminution du volume plus marquée que celle de la masse, ce qui se traduit généralement par une augmentation de la densité. Ainsi, la mesure de densité sur les billes sèches permet d'évaluer leur compacité et la concentration en matière solide du réseau polymérique.

D'après les résultats, les densités mesurées sont très proches, comprises entre 0,966 et 0,972 g/cm³. Les billes obtenues avec le CaCl₂ et le CuCl₂ présentent les densités les plus élevées. Tandis que celles réticulées avec le FeCl₃ affichent la densité la plus faible. Les billes obtenus avec FeCl₃ et BaCl₂ sont égaux

Une densité plus élevée reflète une concentration plus importante en matière sèche, ce qui peut favoriser une augmentation de l'absorbance, en lien avec une plus grande quantité de matière active dans le volume analysé.

II.3.3. Mesure de la teneur en eau

Des échantillons de billes ont été pesés, puis placés dans une étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en eau des billes a ensuite été déterminée à l'aide de la formule suivante [14] :

$$X(\%) = (m_0 - m_f) \cdot \frac{100}{m_0} \quad (\text{eq. II.3})$$

Où :

m₀: masse initiale des billes humides en g ;

m_f: masse finale des billes séchées en g.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.4. Teneur en eau des billes.

Type	Alg-D/BaCl ₂	Alg-D/CaCl ₂	Alg-D/FeCl ₃	Alg-D/CuCl ₂
Teneur en eau (X)	94.85%	92.09%	93.6 %	93.72%

On observe que les billes obtenues avec CaCl₂ présentent la teneur en eau la plus élevée, tandis que celles réticulées avec BaCl₂ affichent la teneur la plus faible. Les billes contenant

CuCl₂ et FeCl₃ présentent quant à elles des valeurs intermédiaires. On observe ainsi une relation inverse entre la teneur en eau et la capacité d'adsorption des colorants : plus la teneur en eau est élevée, moins l'adsorption est efficace. En effet, une forte teneur en eau peut diluer ou masquer les sites actifs d'adsorption, tandis qu'une teneur plus faible favorise une meilleure fixation des colorants sur les surfaces actives.

II.3.4. Porosité des billes

Le protocole expérimental est comme suit [14] :

- *Détermination du volume total des billes* (volume apparent, incluant les pores)
 - Remplir une éprouvette graduée de 25ml avec un volume initial d'eau V₀ (V₀=10 mL)
 - Ajouter 2g de billes sèches
 - Noter le nouveau volume V_f après immersion des billes
 - Calculer le Volume total des billes avec leurs pores V_t :

$$V_t = V_f - V_0 \quad (\text{eq. II.4})$$

- *Détermination du volume solide des billes* (partie solide sans les pores)
 - Peser environ 2g de billes sèches.
 - Peser une fiole jaugée de 25ml vide: m₀
 - Remplir la fiole avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et peser: m₁.
 - Retirer un peu de liquide, ajouter les billes séchées, puis compléter à nouveau jusqu'au trait de jauge et peser: m₂.
 - Calculer le volume réel des billes V_s:

$$V_s = (m_2 - m_1) / \rho_{liq} \quad (\text{eq. II.5})$$

où ρ_{liq} est la densité de l'eau = 1g/mL

- Calcul de la porosité [14]:

$$\varepsilon_b = \frac{V_t \times V_s}{V_t} \times 100 \quad (\text{eq. II.6})$$

Tableau II.5. Résultats de la porosité des billes.

billes	Alg-D/BaCl ₂	Alg-D/CaCl ₂	Alg-D/FeCl ₃	Alg-D/CuCl ₂
Porosité ε_b	15%	10%	12%	19%

La porosité des billes varie entre 10% et 19%, avec CuCl_2 présentant la porosité la plus élevée (19 %), tandis que CaCl_2 affiche la plus faible (10 %). Cette différence de porosité se reflète dans les volumes adsorbés, qui peut s'expliquer par une structure interne plus ouverte, offrant davantage de sites accessibles pour la fixation des colorants.

II.3.5. Analyse de la composition élémentaire des billes d'alginate–diatomite réticulées

L'analyse élémentaire des différentes formulations d'adsorbants par Fluorescence aux rayons X (XRF) met en évidence l'impact significatif du type de réticulant sur la composition chimique des billes, comparée à la diatomite brute. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau II.6. Composition élémentaire chimique des billes et de la diatomite brute

Composition élémentaire (%)	DB [45]	Alg-D/ BaCl_2	Alg-D/ CaCl_2	Alg-D/ FeCl_3	Alg-D/ CuCl_2
C	8.58	21.1	23.1	25.1	25.0
O	58.12	59.2	55.9	50.0	58.5
Al	0.93	1.2	1.1	1.2	1.0
Si	30.38	15.6	17.2	18.8	12.9
K	0.08	0.1	/	/	/
Fe	0.27	0.3	0.4	4.9	0.2
Ba	/	2.6	/	/	/
Ca	4.60	/	2.4	/	/
Cu	/	/	/	/	2.4
Mg	0.42	/	/	/	/
Na	0.78	/	/	/	/

On observe une augmentation marquée de la teneur en carbone (C) dans toutes les billes réticulées, passant de 8,58 % dans la diatomite brute à plus de 21 % dans toutes les formulations. Cette augmentation traduit clairement l'incorporation de l'alginate, polymère organique riche en groupements carbonés, dans la matrice composite. Les formulations réticulées avec FeCl_3 et CuCl_2 présentent les teneurs les plus élevées en carbone (> 25 %), ce qui suggère une meilleure réticulation ou intégration de l'alginate dans la structure.

On remarque également une baisse marquée de la teneur en silicium dans les billes, suggérant une dilution de la fraction minérale par la matrice organique, en plus d'une réorganisation structurale induite par la réticulation. En parallèle, la teneur en oxygène (O) reste globalement stable

(> 50 %), confirmant la prédominance de composés oxygénés dans la matrice (silice, alginate, oxydes métalliques).

La présence des ions métalliques utilisés comme réticulants est confirmée dans chaque échantillon: Ba^{2+} (2,6 %), Ca^{2+} (2,4 %), Fe^{3+} (4,9 %) et Cu^{2+} (2,4 %). Ces ions peuvent influencer la structure du réseau tridimensionnel formé avec l'alginate. Par exemple, le fer (Fe^{3+}), multivalent, peut induire une réticulation plus dense et rigide, ce qui pourrait limiter la diffusion des molécules adsorbées. À l'inverse, le cuivre (Cu^{2+}) pourrait offrir une bonne réticulation tout en conservant une certaine porosité, favorable à l'adsorption.

Ces observations laissent donc présager que les propriétés adsorbantes des différents matériaux ne dépendront pas uniquement de la quantité d'alginate incorporée, mais aussi de la nature et de la proportion des ions réticulants présents. Cette caractérisation constitue ainsi une base précieuse pour interpréter, par la suite, les résultats d'adsorption en lien avec la structure chimique des matériaux.

II.3.6. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse permettant d'identifier les liaisons chimiques, les groupements fonctionnels et la structure moléculaire des matériaux. Les spectres sont présentés à la figure II.7 pour la diatomite brute.

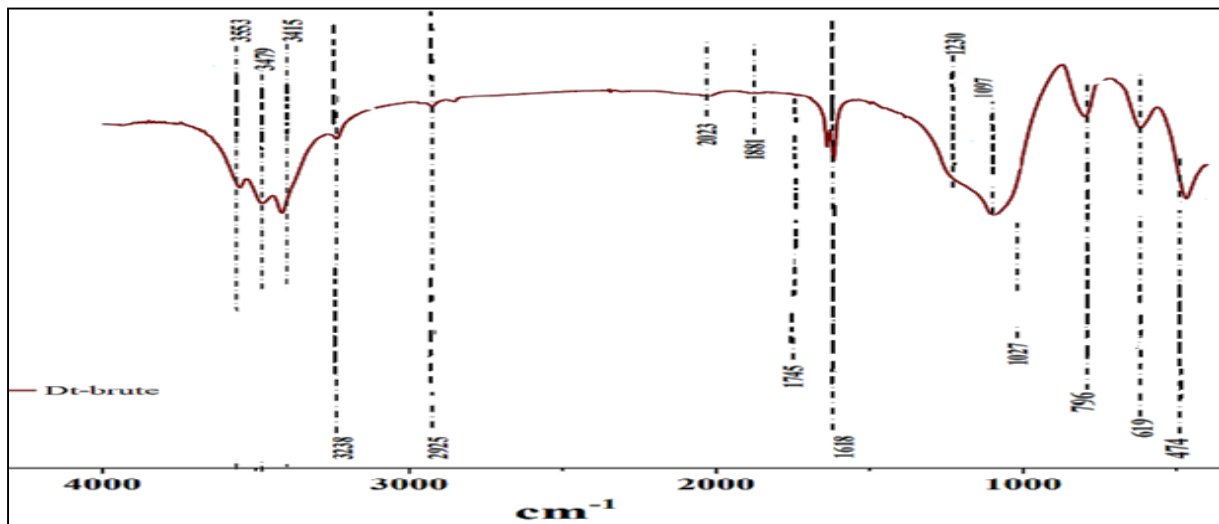


Figure II.7. Spectres IR de la diatomite brute [46].

Les deux spectres révèlent à la fois des similitudes et des différences significatives, témoignant des modifications chimiques induites par la formulation du composite.

Les deux matériaux présentent des bandes entre 470 et 800 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons Si–O et Si–O–Si, confirmant la présence de silice amorphe. La bande intense vers 1000–1100 cm^{-1} dans les billes traduit un chevauchement des vibrations Si–O–Si (diatomite) et C–O–C (alginate), prouvant l'intégration du polymère.

La bande à 1410 cm^{-1} , absente dans la diatomite, est liée aux groupes COO^- de l'alginate, indiquant l'introduction de fonctions carboxylates. La large bande autour de 3400 cm^{-1} , liée aux groupes O–H, est moins intense dans le composite, ce qui suggère une interaction des hydroxyles dans le réseau polymérique, notamment par réticulation avec les ions cuivre.

Une bande située vers 1650 cm^{-1} est visible dans les deux échantillons. Elle est généralement attribuée à la vibration de déformation de l'eau (H–O–H), indiquant la présence d'eau adsorbée dans les matériaux.

Certaines bandes spécifiques de la diatomite brute (1230, 1881, 2023 cm^{-1}), associées aux carbonates, disparaissent dans les billes, probablement à cause de la dilution ou de la modification chimique lors de la formulation.

Le spectre FTIR des billes Alg-D/ CuCl_2 montre que la structure silicatée de la diatomite est préservée, tandis que l'incorporation de l'alginate est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes. Cela valide la formation d'un composite organo-minéral cohérent.

II.3.7. Observation morphologique par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique de la diatomite brute (Figure II.9) a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) afin d'observer la texture de surface, la porosité et l'effet de la réticulation sur la structure des matériaux.

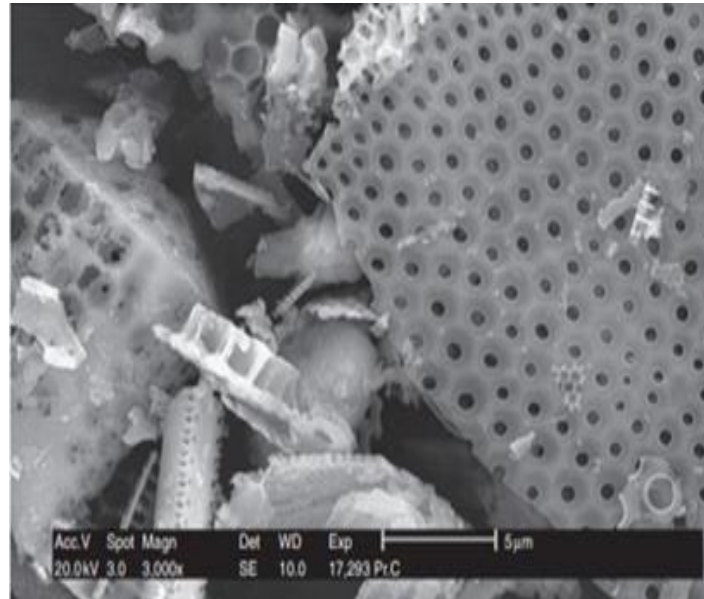


Figure II.8. Photo MEB de la poudre de la diatomite brute DB à un grossissement de 3000× [47].

La micrographie de la diatomite brute révèle une surface très poreuse, constituée de frustules bien définis, caractéristiques des diatomées, présentant une structure régulière en nid d'abeilles. Ces structures, riches en silice amorphe, confèrent à la diatomite une très grande surface spécifique et une porosité naturellement élevée, ce qui en fait un excellent support pour l'adsorption.

La photo MEB pour l'échantillon de diatomite a montré des structures poreuses avec plusieurs diamètres. A partir de la figure 4.1, on remarque que les pores sont majoritairement de forme circulaire comme les nids d'abeilles, nous pouvons également voir la présence d'impuretés [47].

II.4. Choix du colorant modèle

Dans le cadre de cette étude, quatre colorants ont été sélectionnés afin d'évaluer leur affinité avec la diatomite, utilisée ici comme matériau adsorbant: la fuchsine basique, le cristal violet, le rouge Congo et l'orange de méthyle. Ces colorants ont été choisis pour leur diversité structurale, leur nature ionique (cationique ou anionique), et leur fréquence d'utilisation dans les industries textiles et chimiques. Cette diversité permet d'examiner les interactions possibles entre la surface poreuse de la diatomite et différents types de molécules organiques :

- La fuchsine basique et le cristal violet sont des colorants cationiques, ce qui les rend potentiellement plus attirés par des surfaces chargées négativement, comme celles de la diatomite à certains pH.
- Le rouge Congo et l'orange de méthyle sont des colorants anioniques, dont l'interaction dépendra de la charge de surface du support, de la porosité, et de la présence éventuelle de groupes fonctionnels capables de former des liaisons électrostatiques ou hydrogène.

L'objectif de cette sélection est de déterminer le colorant qui présente la meilleure affinité avec la diatomite, en se basant sur la capacité d'adsorption mesurée. Cela permettra de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre la diatomite et différents types de polluants organiques.

Tableaux II.7. Caractéristiques des colorants [48].

Colorant	Type	Couleur	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	λ (nm)
Fuchsine basique	Colorant basique	Rose / Magenta	$C_{20}H_{20}N_3Cl$	337,85	250°C	535
cristal violet	Colorant basique	violet	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	407,98	250°C	535.4
rouge Congo	Colorant acide	rouge	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696,66	360°C	495
orange de méthyle	Colorant acide	orange	$C_{14}H_{14}N_3Cl$	275,74	200°C	458

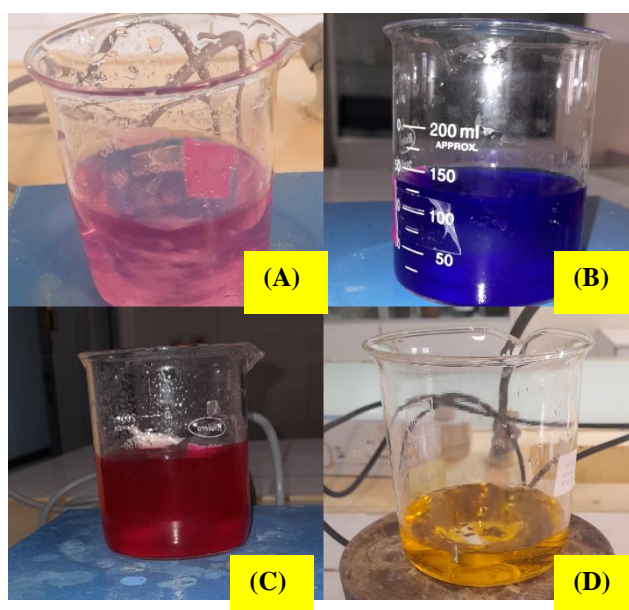


Figure II.9. Différents solutions de colorants.

(A : Fuchsine basique, B : cristal violet, C : rouge Congo, D : orange de méthyle)

II.4.1. Courbes d'étalonnage des colorants

Dans cette partie, la détermination de la concentration des quatre colorants a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, en s'appuyant sur le principe de la courbe d'étalonnage. Cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert, qui stipule que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante, selon la relation suivante [53]:

$$A_b = \varepsilon_a \cdot L \cdot C \quad (\text{eq. II.7})$$

Où A_b est l'absorbance, ε_a le coefficient d'absorption molaire, L la longueur de la cuve, et C la concentration.

Pour chaque colorant, une série de solutions étalons de concentrations comprises entre 1 et 5 mg/l a été préparée, et leur absorbance a été mesurée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (λ_{max}) propre à chaque composé. Les résultats obtenus ont permis de tracer une courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration), qui a ensuite servi à déterminer la concentration des solutions inconnues par interpolation sur la droite de régression linéaire.

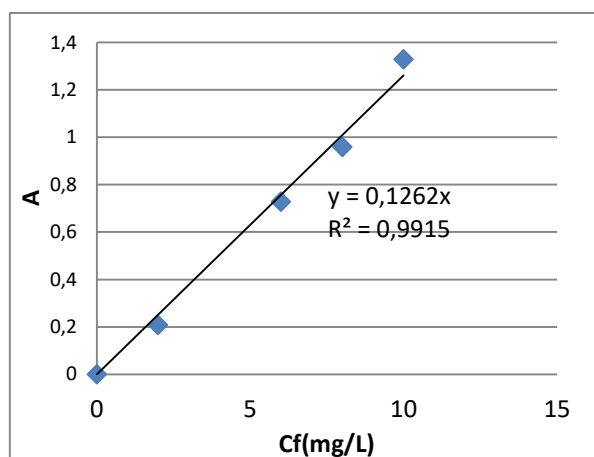


Figure II.10. Courbe d'étalonnage du Fuchsine basique

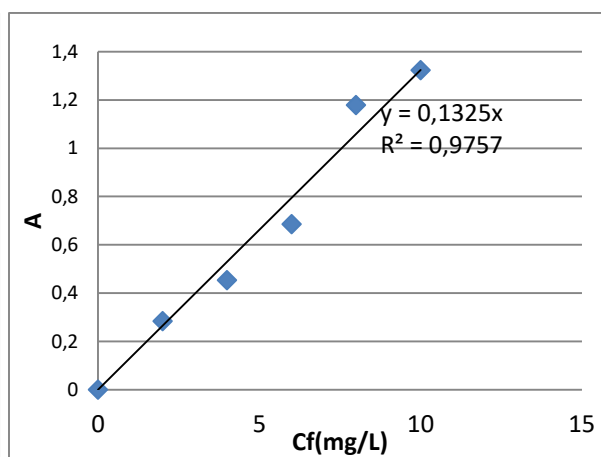


Figure II.11. Courbe d'étalonnage du cristal violet.

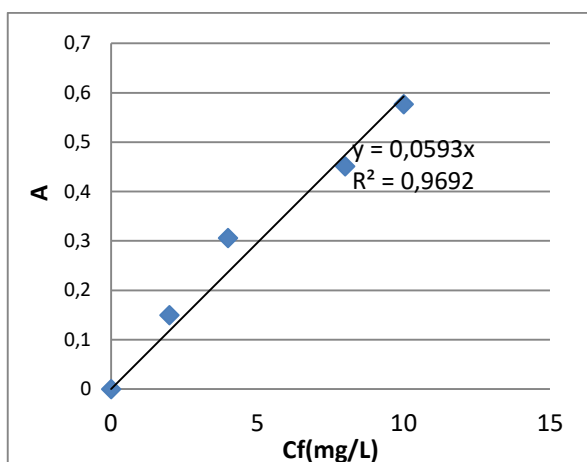


Figure II.12. Courbe d'étalonnage du rouge Congo.

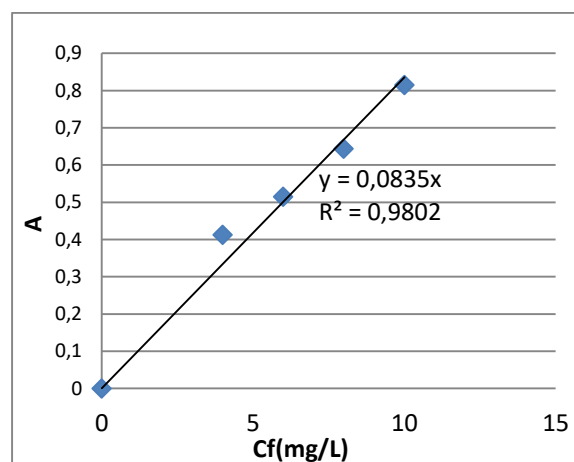


Figure II.13. Courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle.

Les résultats obtenus, permettant de visualiser la relation entre la concentration et l'absorbance de chaque colorant, ont été regroupés dans le tableau ci-dessous. Ces données servent de base à la détermination des concentrations des solutions inconnues.

Tableau II.8. Résultats d'étalonnage.

Le nom du colorant	Fuchsine basique	Cristal violet	Rouge Congo	Orange de méthyle
A_b	$A_b = 0,126. C$	$A_b = 0,132. C$	$A_b = 0,059. C$	$A_b = 0,083. C$
Facteur de correction	$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,975$	$R^2 = 0,969$	$R^2 = 0,98$

II.4.2. Adsorption des colorants sur la diatomite brute

Afin d'évaluer la capacité absorbante de la diatomite brute vis-à-vis de différents colorants, une série d'expériences a été réalisée en conditions contrôlées. L'objectif de ce protocole est d'étudier l'efficacité d'élimination des colorants en solution aqueuse par adsorption sur la diatomite. Pour ce faire, des tests d'adsorption en phase discontinue ont été menés, en mettant en contact une masse connue de diatomite avec une solution de colorant de concentration déterminée. L'évolution de la concentration des colorants après contact avec l'adsorbant a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Le protocole détaillé est présenté ci-dessous :

- Dissoudre 1 mg de chaque colorant dans 100 ml d'eau distillée afin de préparer une solution mère à une concentration de 10 mg/L. Prélever ensuite 50 ml de cette solution pour les tests d'adsorption.
- Ajouter 1 g de diatomite brute à chaque solution colorée prélevée.
- Agiter le mélange pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur magnétique, afin de favoriser le contact entre les molécules de colorant et les sites actifs présents à la surface de la diatomite.
- Après agitation, filtrer le mélange pour séparer la diatomite chargée de colorant du surnageant. Centrifuger ensuite le filtrat pour éliminer les éventuelles particules fines en suspension.1
- Mesurer l'absorbance des solutions traitées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, à la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) propre à chaque colorant.
- Déterminer la concentration résiduelle des colorants, puis calculer le taux d'élimination de chaque colorant par la formule suivante [15]:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{eq. II.8})$$

Où :

R : taux d'élimination du colorant (%)

C_0 : concentration initiale du colorant (mg/L)

C_t : concentration du colorant après adsorption (mg/L).

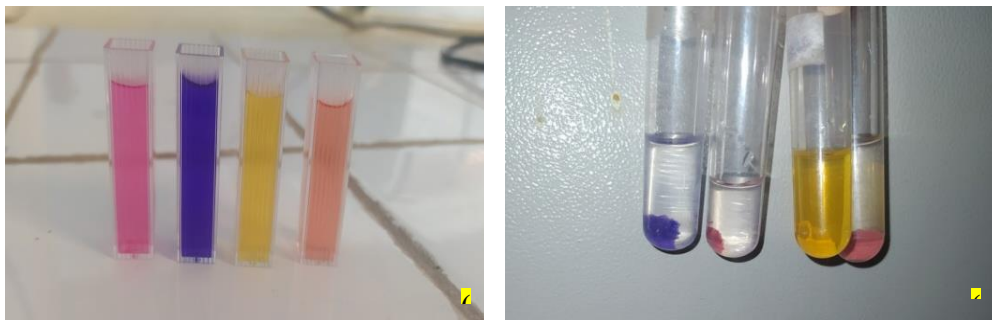


Figure II.14. Solutions colorées avants et après adsorption.

Les résultats obtenus après le traitement des solutions colorées par la diatomite brute sont présentés dans le tableau suivant. Celui-ci regroupe les taux d'élimination des différents colorants.

Tableaux II.9. Taux d'élimination des différents colorants.

Nom du colorant	Fuchsine basique	Cristal violet	Rouge Congo	Orange de méthyle
Taux d'élimination (%)	95.15	97.5	86.61	65

Les résultats montrent que la diatomite brute présente une capacité d'adsorption variable selon la nature des colorants testés. Les taux d'élimination les plus élevés ont été observés pour le cristal violet (97,5 %) et la fuchsine basique (95,15 %), suivis par rouge Congo (86,61 %) et enfin l'orange de méthyle (65%).

La forte adsorption du cristal violet et de la fuchsine basique s'explique par leur caractère cationique, qui favorise une interaction électrostatique avec les charges négatives présentes à la surface de la diatomite. Le rouge Congo et l'orange de méthyle, tous deux de nature anionique, présentent des taux d'élimination moindres, bien que l'orange de méthyle ait montré une adsorption relativement plus importante, suggérant la présence d'autres types d'interactions (telles que les liaisons hydrogène ou les interactions π - π).

Bien que le cristal violet ait présenté le taux d'élimination le plus élevé, très proche de celui de la fuchsine basique, c'est cette dernière qui a été retenue pour la suite des expériences. Le choix ne repose pas uniquement sur l'efficacité d'adsorption, mais également sur plusieurs considérations pratiques et de sécurité:

En premier lieu, la fuchsine basique est plus largement disponible au sein du laboratoire, ce qui facilite sa manipulation répétée pour les essais complémentaires. Par ailleurs, le cristal violet est classé comme un composé plus toxique et potentiellement cancérigène, ce qui impose des mesures de sécurité supplémentaires et limite son usage dans les travaux prolongés. Enfin, la stabilité de la fuchsine basique en solution et sa facilité de détection spectrophotométrique renforcent son intérêt en tant que modèle pour l'étude approfondie du processus d'adsorption sur la diatomite.

Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de valoriser la diatomite par son incorporation dans des billes composites à base d'alginate. Les différentes étapes de préparation, depuis le traitement initial de la diatomite jusqu'à l'élaboration et la caractérisation des billes, ont démontré la faisabilité d'obtenir un matériau adsorbant aux propriétés contrôlées, notamment

en termes de granulométrie, de masse volumique et de teneur en eau. Par ailleurs, la sélection d'un colorant modèle a été guidée par l'efficacité d'adsorption observée, offrant ainsi une base solide pour les prochains essais en adsorption. Ces résultats préliminaires constituent un socle indispensable à l'optimisation des conditions expérimentales dans le traitement des eaux contaminées par des colorants, et ouvrent la voie à des études complémentaires en conditions continues.

CHAPITRE III :
ÉTUDE DE L'ADSORPTION
DISCONTINUE ET CONTINUE SUR
DES BILLES D'ALGINATE-
DIATOMITE

Introduction

Dans le contexte du traitement des eaux colorées, l'adsorption constitue une méthode à la fois simple, efficace et économique pour l'élimination des colorants synthétiques, notamment les colorants basiques tels que la fuchsine basique, connue pour sa toxicité et sa résistance à la biodégradation. Ce chapitre s'intéresse à l'évaluation des performances des billes d'alginate-diatomite comme matériau adsorbant. Une première approche expérimentale en système batch a permis d'examiner plusieurs paramètres influençant l'efficacité du processus. Ensuite, des essais en système dynamique continu, via une colonne à lit fixe, ont été menés afin de simuler des conditions plus proches d'une application industrielle. Cette double approche vise à valider le potentiel de ce matériau pour un usage pratique dans le traitement des effluents colorés.

III.1. Etude de l'adsorption en régime discontinu (batch)

Afin d'évaluer le potentiel des billes d'alginate-diatomite comme matériau adsorbant, une première série d'expériences a été conduite en régime discontinu (système batch). Cette démarche a permis d'analyser l'influence de plusieurs paramètres sur l'efficacité du processus d'adsorption :

- L'état physique des billes (sèches ou humides), qui peut impacter la diffusion du colorant et l'accessibilité des sites actifs au sein de la matrice;
- Le temps de contact, facteur déterminant pour l'atteinte de l'équilibre d'adsorption ;
- La quantité de billes utilisées, dont l'augmentation accroît la surface active disponible, améliorant ainsi la capacité d'élimination;
- La concentration initiale du colorant, explorée à travers l'établissement des isothermes d'adsorption, permettant de modéliser le comportement du système à l'équilibre et d'estimer la capacité maximale d'adsorption.

Ces investigations menées en système batch fournissent une compréhension détaillée du comportement du matériau dans des conditions expérimentales maîtrisées, constituant une base essentielle pour de futures applications à plus grande échelle.

III.1.1. Produits et Matériels

- Bêchers en verre 100 ml
- Pipettes et éprouvettes graduées
- Balance électronique.
- Spatule et capsule

- Secoueur
- Agitateur magnétique
- Barreaux magnétiques
- Cuves pour UV-Visible
- Spectrophotomètre UV-Visible
- Solutions de fuchsine basique à différentes concentrations.
- Billes d'alginate diatomite réticulées avec différents agents: Alg-D/CuCl₂, Alg-D/FeCl₃, Alg-D/CaCl₂ et Alg-D/BaCl₂.

Les conditions opératoires retenues pour cette étude sont regroupées dans le tableau ci-dessous, dans le cadre de l'évaluation de l'effet des principaux paramètres influençant le processus d'adsorption en batch.

Tableau III.1. Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'adsorption de la fuchsine basique (FB).

Paramètres	Valeurs
C ₀ (mg/L)	10-200
V (mL)	50
m _{billes} (g)	0,1-1
T (°C)	25
PH	6
λ (nm)	535

III.1.2. Effet de l'état physique des billes (humides et sèches)

Afin d'évaluer l'influence de l'état physique des billes d'alginate-diatomite (humides ou sèches) sur la cinétique d'adsorption de la fuchsine basique, des expériences en système batch ont été réalisées en utilisant des billes réticulées avec différents agents: Alg-D/CuCl₂, Alg-D/FeCl₃, Alg-D/CaCl₂ et Alg-D/BaCl₂. Pour chaque type de bille, deux séries d'expériences ont été menées dans des conditions opératoires identiques, à l'exception de l'état physique des billes (humides ou sèches).

Dans chaque essai, une masse équivalente de billes (0,25 g), soit humides, soit séchées à l'air libre pendant trois jours, a été introduite dans 50 ml d'une solution aqueuse de fuchsine basique à une concentration initiale de 10 mg/. Le mélange a été agité à température ambiante à l'aide d'un agitateur orbital.

Après 26 heures de contact sous agitation, les billes ont été séparées de la solution par décantation, puis les concentrations résiduelles de fuchsine basique ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée. Les résultats obtenus ont été représentés sous forme d'histogrammes montrant la quantité adsorbée par les billes ainsi que le taux d'élimination du colorant, afin de comparer l'efficacité des différentes billes selon leur état physique et leur nature chimique (réticulant utilisé).

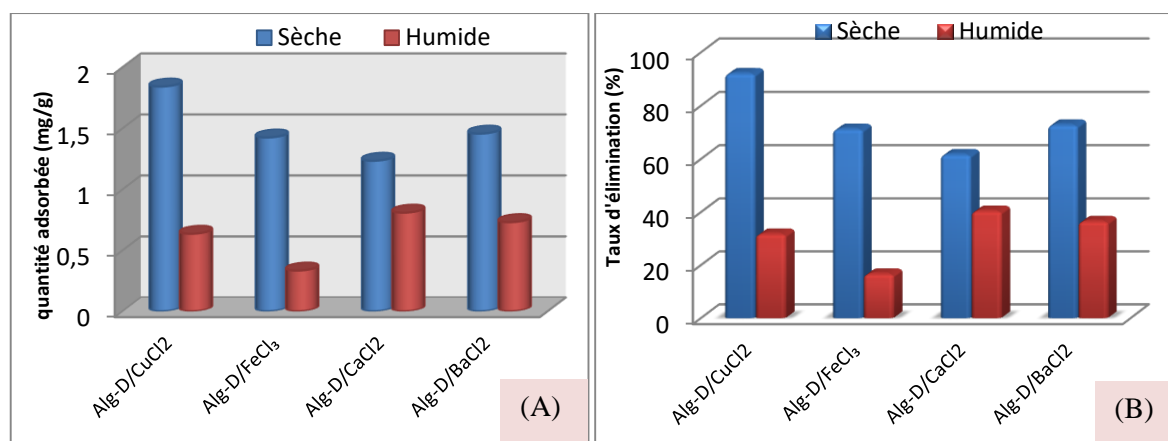


Figure III.1. Effet de l'état physique des billes (humides et sèches) sur la quantité adsorbée des billes et sur le taux d'élimination de la fuchsine basique.

L'état physique des billes d'alginate-diatomite a une influence décisive sur la performance d'adsorption de la fuchsine basique. Les billes sèches se distinguent par des quantités adsorbées et des taux d'élimination significativement plus élevés que les billes humides, indépendamment du réticulant utilisé. Cette amélioration s'explique par une structure poreuse plus accessible, libérée de l'excès d'eau, ce qui favorise à la fois la diffusion du colorant et l'exposition optimale des sites actifs. En revanche, les billes humides, contenant encore de l'eau interstitielle, peuvent freiner la diffusion de la fuchsine et limiter l'interaction avec les sites adsorbants, ce qui se traduit par une efficacité réduite. Cette tendance est particulièrement marquée pour les billes à base de FeCl₃, dont la performance passe de 1,42 mg/g (71 %) à seulement 0,33 mg/g (33 %) en milieu humide. De façon générale, le réticulant CuCl₂ reste le plus performant, même en condition humide (0,63 mg/g), mais c'est en condition sèche qu'il atteint son potentiel maximal (1,84 mg/g, 92 %). Ces résultats ont justifié le choix des billes sèches comme support d'adsorption pour les expérimentations suivantes, notamment l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption, et les tests en colonne.

III.1.3. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée en préparant plusieurs béchers de 50 mL contenant des solutions de fuchsine basique, chacune mise en contact avec une masse identique de billes sèches (0,25g) d'alginate-diatomite réticulées avec différents agents. Les solutions, toutes à la même concentration initiale ($C_0=10\text{mg/l}$), ont été agitées sur un agitateur orbital à une vitesse de 50 tr/min, à température ambiante.



Figure III.2. Expérience d'adsorption en système batch.

Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps, allant de 0 à 26 heures de contact. Après séparation des billes, les concentrations résiduelles de fuchsine basique ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats ont été présentés sous forme de courbes représentant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps, ainsi que du taux d'élimination, afin de caractériser la cinétique du processus d'adsorption.

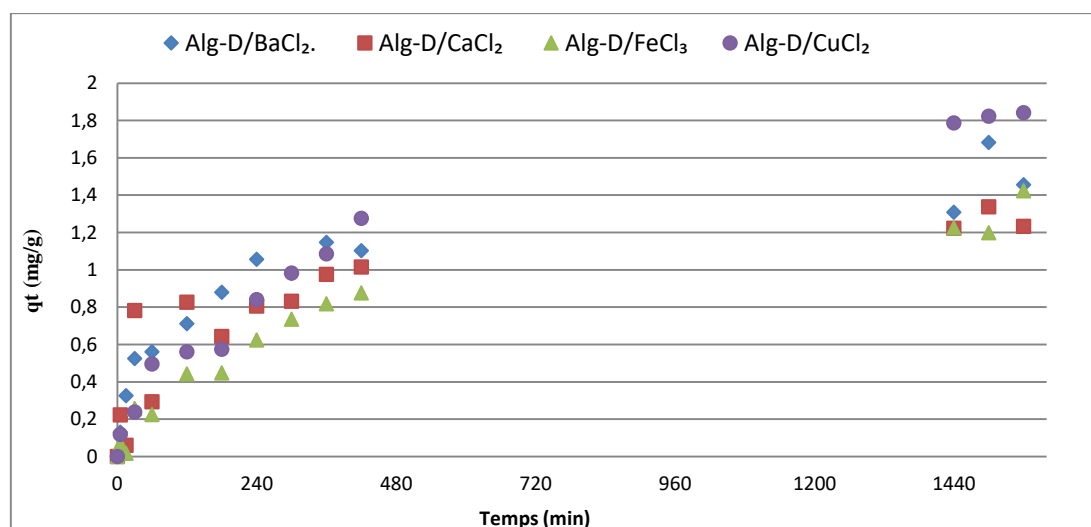


Figure III.3. Effet de temps de contact sur la quantité adsorbée de la fuchsine basique.

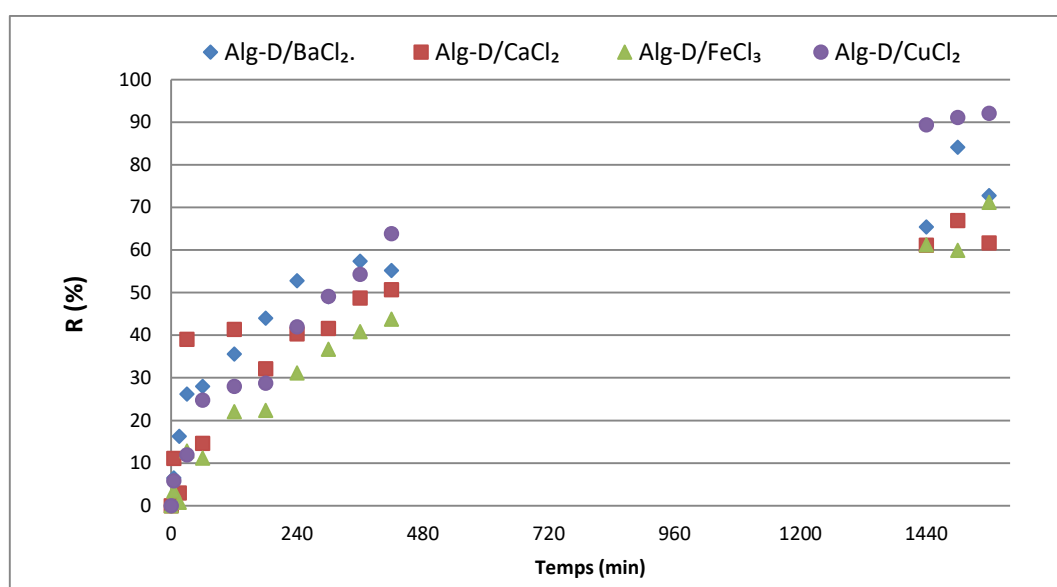


Figure III.4. Effet de temps de contact sur le taux d'élimination de la fuchsine basique.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact montre des différences notables selon le type d'agent réticulant utilisé dans la synthèse des billes d'alginate-diatomite. D'une manière générale, l'adsorption de la fuchsine basique augmente avec le temps pour tous les matériaux, traduisant un processus progressif de saturation des sites actifs. Cependant, la cinétique varie sensiblement selon le réticulant. Les billes réticulées avec CuCl_2 affichent la cinétique d'adsorption la plus rapide et la capacité finale la plus élevée, atteignant 1,84 mg/g après 1560 min (26 h) avec un rendement de 92 %, ce qui reflète une forte affinité entre la fuchsine basique et la matrice Cu^{2+} .

À l'opposé, les billes à base de FeCl_3 présentent une cinétique plus lente, avec une adsorption marquée uniquement après plusieurs heures de contact ; elles atteignent une quantité finale de 1,42 mg/g. Les billes Alg-D/ BaCl_2 présentent un profil cinétique plus régulier, atteignant progressivement 1,45 mg/g, tandis que celles réticulées au CaCl_2 atteignent 1,23 mg/g mais montrent des fluctuations dans la cinétique, probablement dues à une structure de réseau moins stable ou une accessibilité variable des sites d'adsorption.

Ces résultats soulignent l'importance du temps de contact pour optimiser l'adsorption, particulièrement dans le cas des systèmes réticulés avec des agents à cinétique plus lente comme FeCl_3 , et confirment que CuCl_2 permet non seulement une adsorption efficace mais aussi rapide. Ces performances justifient la sélection des billes Alg-D/ CuCl_2 pour les études ultérieures en batch ainsi que pour les essais en adsorption dynamique.

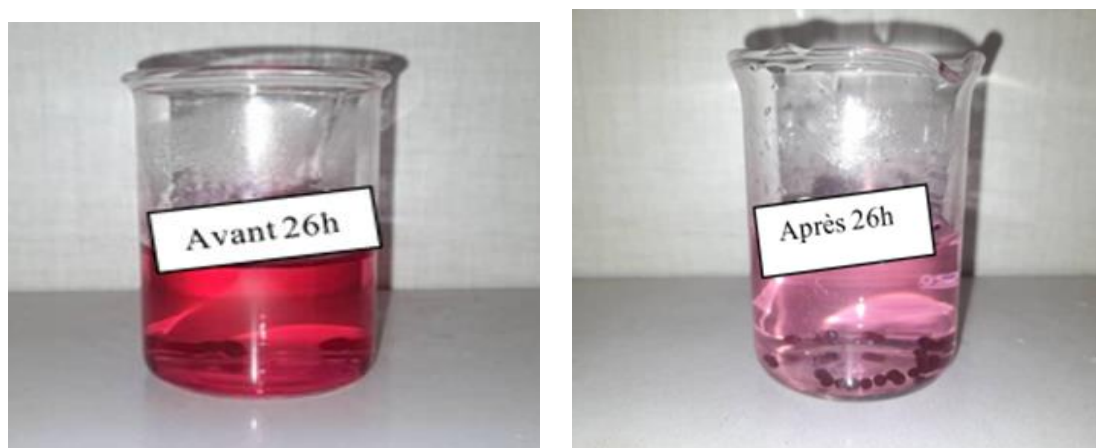


Figure III.5. Fuchsine basique avant et après adsorption

III.1.4. Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de la concentration de la fuchsine basique sur l'adsorption, 0,25 g de billes sèches Alg-D/ CuCl_2 ont été mises en contact avec 50 mL de solutions de FB présentant différentes concentrations initiales (10, 25, 50, 75, 100 et 200 mg/L). Les béchers ont été placés sur un agitateur à température ambiante afin de garantir une bonne interaction entre les billes et la solution. Après 26 heures de contact, les billes ont été séparées par décantation, et les solutions obtenues ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour mesurer leur absorbance.

Les résultats obtenus, représentés sous forme d'histogramme, permettent d'évaluer l'impact de la masse de billes sur l'efficacité de l'adsorption.

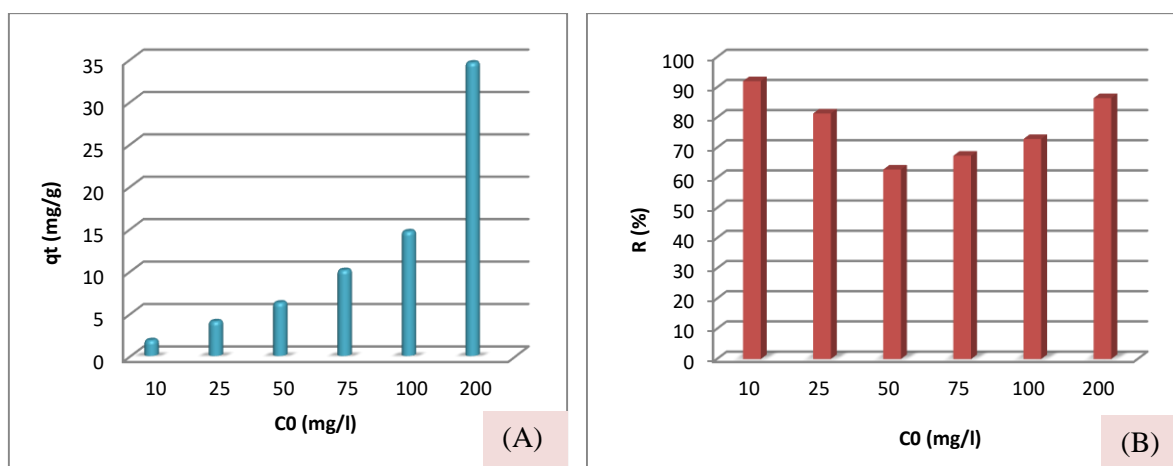


Figure III.6. Effet de la concentration initiale du FB sur la quantité adsorbée et le taux d'élimination.

L'étude de l'effet de la concentration initiale en fuchsine basique sur l'adsorption par les billes sèches Alg-D/CuCl₂ met en évidence une double tendance: la capacité d'adsorption q augmente progressivement avec la concentration initiale, passant de 1,84 mg/g à 10 mg/L jusqu'à 34,58 mg/g à 200 mg/L. Cette évolution traduit une plus grande disponibilité en molécules de colorant dans la solution, favorisant une occupation accrue des sites actifs du matériau adsorbant.

Parallèlement, le taux d'élimination R montre une variation moins linéaire: il est maximal à faible concentration (92 % à 10 mg/L), puis diminue (jusqu'à 62,76 % à 50 mg/L), avant de remonter à 86,44 % à 200 mg/L. Ce comportement suggère qu'à faible concentration, presque tout le colorant est capté, alors qu'à plus forte concentration, les sites actifs tendent à se saturer. Toutefois, l'augmentation de R à très haute concentration pourrait indiquer une amélioration du transfert masse ou une réorganisation interne des billes permettant une adsorption plus efficace. Ainsi, l'analyse conjointe de q et R permet de conclure que les performances des billes augmentent avec la concentration en polluant, tout en mettant en évidence les limites liées à la saturation des sites et aux phénomènes d'équilibre d'adsorption.

III.1.5. Effet de la quantité des billes sur l'adsorption

L'étude de l'influence de la quantité des billes sur l'adsorption a été réalisée selon le protocole suivant: plusieurs béchers hermétiquement fermés ont été préparés, chacun contenant un même volume de solution de fuchsine basique à concentration initiale constante (10 mg/l). Dans chaque bécher, une masse différente de billes sèches Alg-D/CuCl₂ a été introduite: 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 0,75 g et 1 g.

Les béchers ont été placés sur un agitateur à température ambiante afin de garantir une bonne interaction entre les billes et la solution. Après 26 heures de contact, les billes ont été séparées, et les solutions obtenues ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour mesurer leur absorbance.

Les résultats obtenus, représentés sous forme d'histogramme, permettent d'évaluer l'impact de la masse de billes sur l'efficacité de l'adsorption.

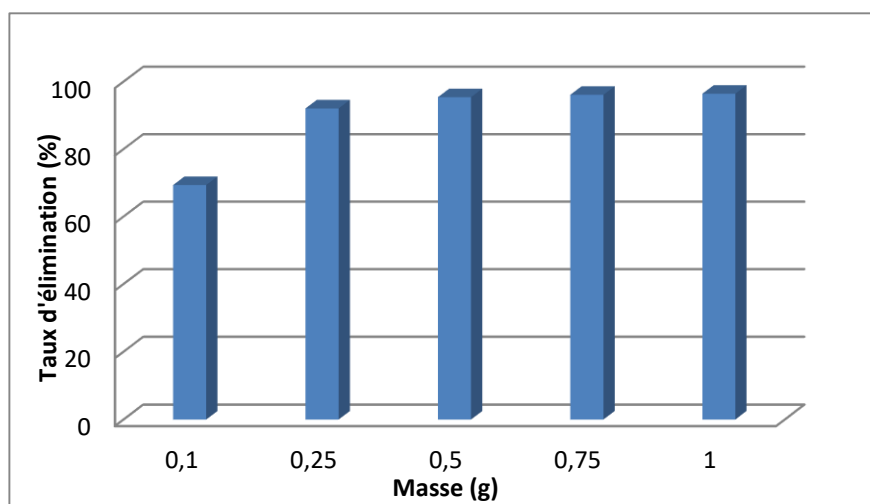


Figure III.7. Effet de la masse des billes sur le taux d'élimination de la fuchsine basique.

On observe qu'à une masse de 0,1 g, le taux d'élimination du colorant atteint 69 %, tandis qu'il s'élève à 96 % avec une masse de 1 g. Ces résultats indiquent clairement que l'augmentation de la quantité de billes améliore l'efficacité de l'adsorption. En effet, plus la masse de billes introduite dans la solution est importante, plus le nombre de sites actifs disponibles pour fixer les molécules de colorant est élevé, ce qui favorise une meilleure élimination. Cette tendance montre que la quantité de billes a un effet direct et significatif sur la capacité d'adsorption. Toutefois, on remarque qu'à partir d'une certaine masse (autour de 0,75 à 1 g), l'augmentation du taux d'élimination devient moins marquée, suggérant une saturation progressive du système. À ce stade, la solution est presque totalement purifiée, et la capacité maximale d'adsorption des billes est pratiquement atteinte.

III.1.6. Modèles de cinétique d'adsorption

Afin de mieux comprendre le mécanisme du processus d'adsorption de la fuchsine basique sur les différentes billes, trois modèles cinétiques ont été étudiés: le modèle du pseudo-

premier ordre, celui du pseudo-deuxième ordre, ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire.

Les représentations linéaires de ces modèles sont illustrées dans les figures III.6, III.7 et III.8. Les paramètres cinétiques obtenus, ainsi que les coefficients de détermination (R^2), sont récapitulés dans le tableau III.2.

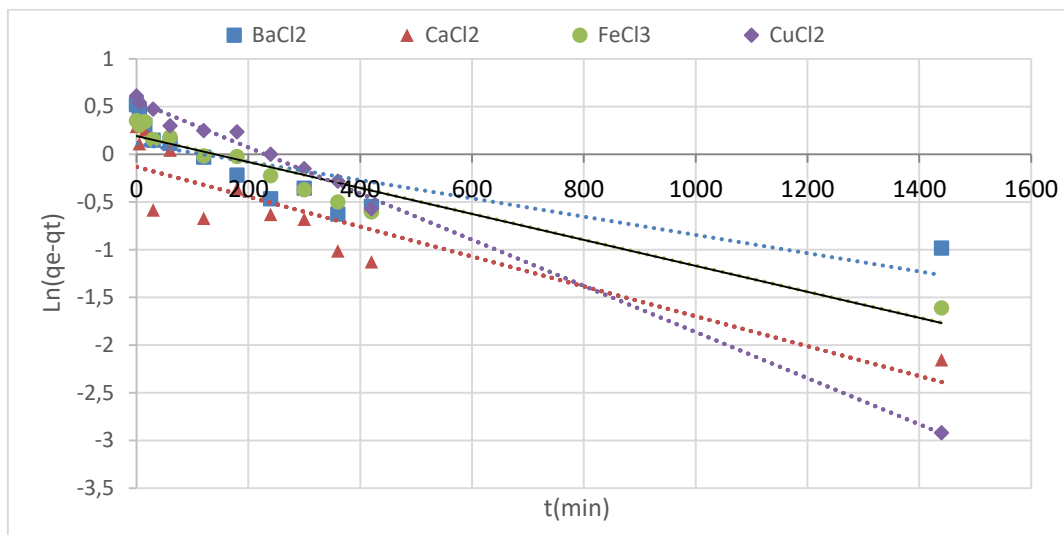


Figure III.8. Modèle de cinétique de pseudo-premier ordre.

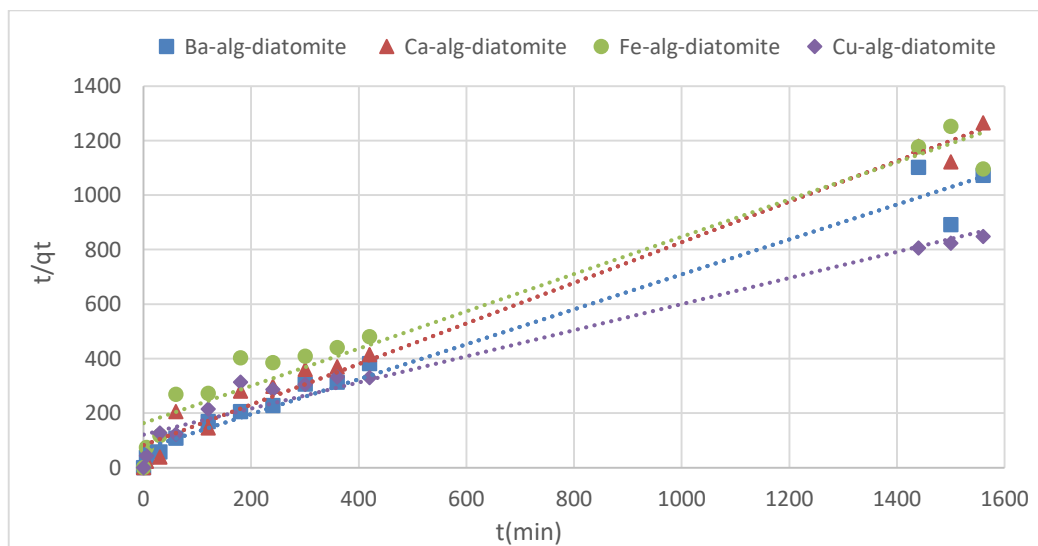


Figure III.9. Modèle de cinétique de pseudo-second ordre.

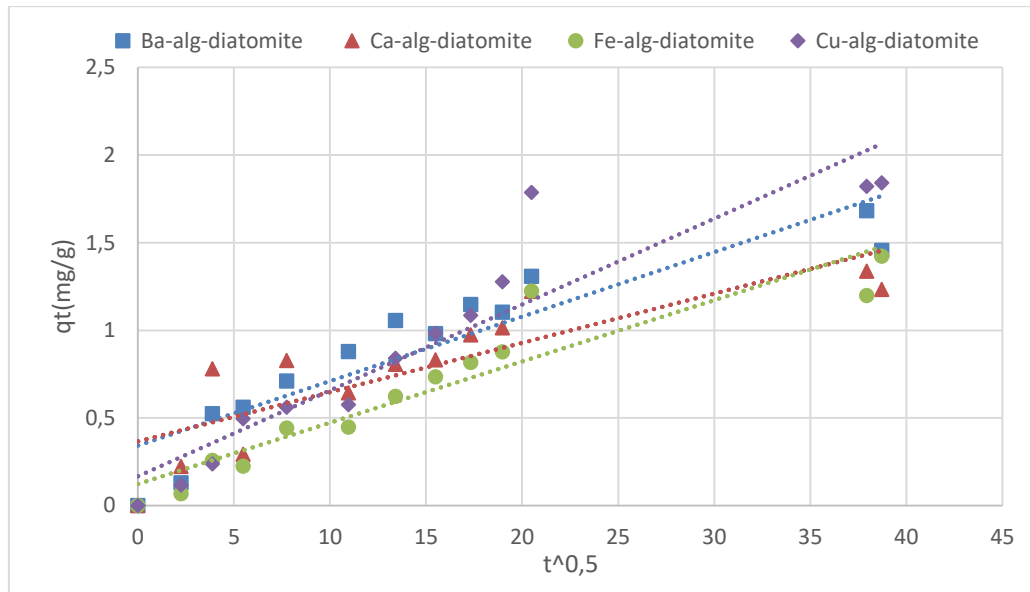


Figure III.10. Modèle de cinétique de diffusion intra-particulaire.

Tableau III.2. Paramètres cinétiques d'adsorption de la fuchsine basique sur les billes Alg-D.

Modèle	Paramètre	Alg-D/BaCl ₂	Alg-D/CaCl ₂	Alg-D/FeCl ₃	Alg-D/CuCl ₂
Pseudo premier ordre	R ²	0,7995	0,8019	0,9425	0,9809
	K ₁ (min ⁻¹)	0,001	0,0016	0,0012	0,0027
Pseudo second ordre	R ²	0,977	0,9756	0,7307	0,96
	K ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0064	0,0053	0,0015	0,0019
Diffusion intra-particulaire	R ²	0,7828	0,7889	0,9554	0,879
	D _p (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,0343	0,0286	0,0339	0,049

L'analyse des paramètres cinétiques d'adsorption de la fuchsine basique met en évidence une dépendance marquée du mécanisme d'adsorption au type de réticulant utilisé dans la formulation des billes d'alginate-diatomite. Les résultats montrent que le modèle du pseudo-deuxième ordre offre la meilleure corrélation pour les billes Alg-D/BaCl₂, Alg-D/CaCl₂ et Alg-D/CuCl₂ ($R^2 > 0,96$), ce qui suggère que l'adsorption suit principalement un mécanisme chimique impliquant des interactions spécifiques entre les groupements fonctionnels du colorant et les sites actifs du matériau. En revanche, pour Alg-D/FeCl₃, les modèles du pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,9425$) et de la diffusion intra-particulaire ($R^2 = 0,9554$) présentent tous deux un bon ajustement, indiquant un mécanisme probablement mixte dominé par des phénomènes physiques, tels que la diffusion au sein des pores du matériau, associés à une adsorption de type physisorption.

Ces différences s'expliquent par les propriétés propres aux ions métalliques utilisés comme réticulants. Les ions divalents (Ba²⁺, Ca²⁺) forment des réseaux de réticulation plus souples et homogènes, favorisant une accessibilité aisée aux sites d'adsorption, ce qui facilite une adsorption chimique rapide. À l'inverse, les ions multivalents comme Fe³⁺ créent des structures plus rigides et denses, réduisant la porosité interne et limitant la diffusion du colorant, ce qui accentue l'importance de la résistance au transfert de masse.

Dans le cas du Alg-D/CuCl₂, les résultats montrent une très bonne adéquation aux modèles du pseudo-premier ($R^2=0,98$) et pseudo-deuxième ordre ($R^2=0,96$), tandis que l'ajustement au modèle de diffusion intra-particulaire est plus faible ($R^2=0,879$), suggérant que l'adsorption se fait majoritairement par interaction chimique, avec une contribution secondaire de la diffusion. Ainsi, la nature du réticulant module fortement la structure, la porosité et la distribution des sites actifs dans les billes, influençant directement le mécanisme cinétique prédominant dans le processus d'adsorption.

III.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de mieux comprendre le comportement d'adsorption de la fuchsine basique sur les différentes billes Alg-D/BaCl₂, Alg-D/CaCl₂, Alg-D/CuCl₂ et Alg-D/FeCl₃, les données expérimentales ont été ajustées à trois modèles d'isothermes classiques: Langmuir, Freundlich et Temkin. Ces modèles permettent d'identifier la nature des interactions entre l'adsorbant et le colorant, qu'elles soient homogènes, hétérogènes ou influencées par l'énergie d'interaction. Les représentations linéaires de chaque isotherme sont présentées dans les figures III.11 à III.13,

tandis que les valeurs des paramètres calculés pour chaque modèle et chaque type de bille sont récapitulées dans le tableau III.3.

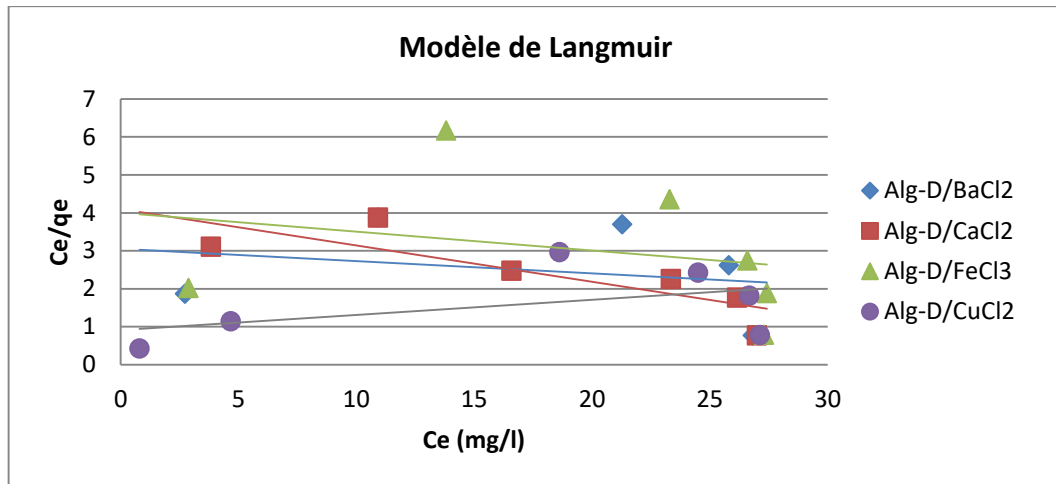


Figure III.11. Modèles de l'isotherme de Langmuir.

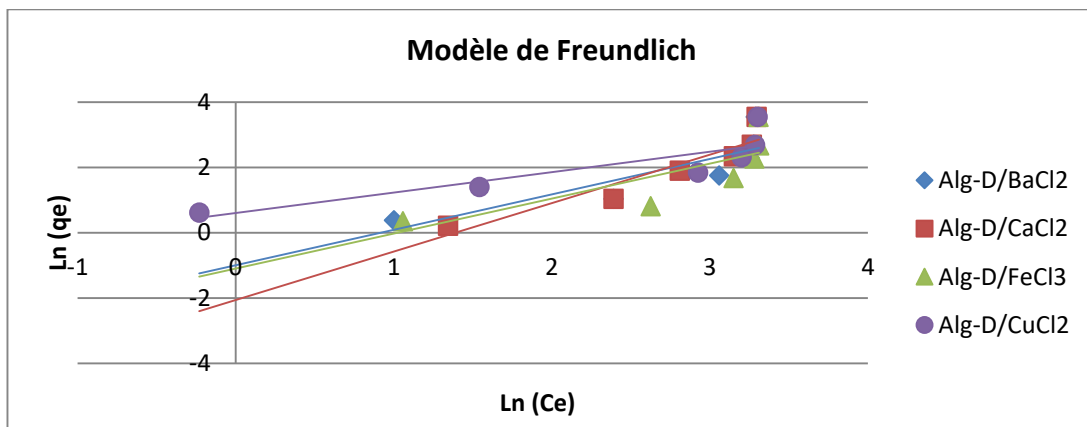


Figure III.12. Modèles de l'isotherme de Freundlich.

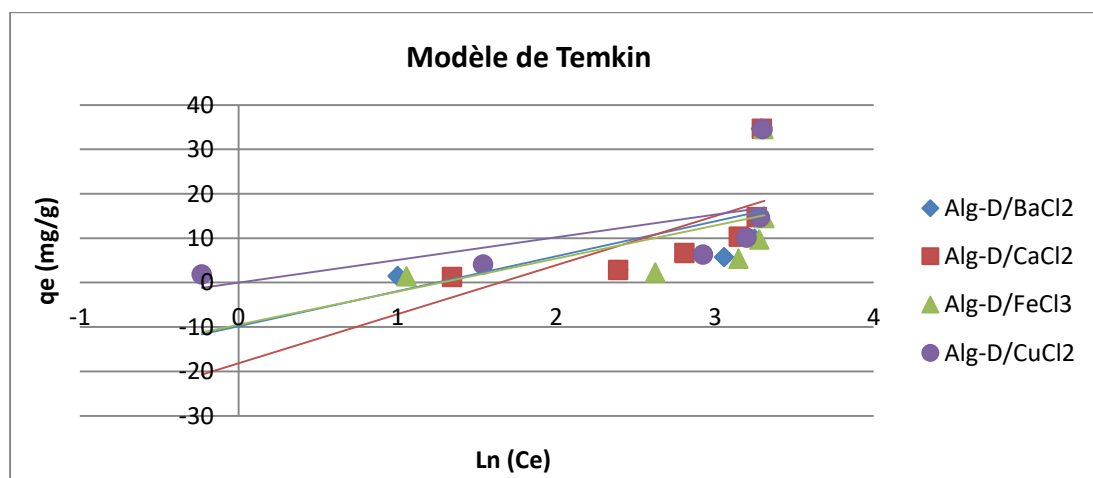


Figure III.13. Modèles de l'isotherme de Temkin.

Tableau III.3. Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption.

Modèle	Paramètre	Alg/D-BaCl ₂	Alg/D-CaCl ₂	Alg/D-FeCl ₃	Alg/D-CuCl ₂
Langmuir	R ²	0,0716	0,6862	0,0636	0,2218
	K _L (L/mg)	-0,01	-0,023	-0,012	0,043
Freundlich	R ²	0,7336	0,8707	0,8889	0,9885
	K _{Fr} (mg/g)	0,3701	0,1276	0,004	0,6243
	n	0,92	0,6753	0,2125	1,7848
Temkin	R ²	0,3357	0,4589	0,2821	0,3661
	K _T (L/mg)	0,2869	0,193	0,2794	1,0032

Les résultats montrent clairement que le choix de l'agent réticulant influence fortement la performance d'adsorption et la validité des modèles isothermes appliqués. Le modèle de Freundlich est celui qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales pour l'ensemble des adsorbants, avec des coefficients de corrélation R² relativement élevés, notamment pour Alg/D-CuCl₂ (R² = 0,9885), Alg/D-FeCl₃ (0,8889) et Alg/D-CaCl₂ (0,8707), indiquant une adsorption en milieu hétérogène et multicouches. Le coefficient K_{Fr} est le plus élevé pour Alg/D-CuCl₂ (0,6243 mg/g), indiquant une grande capacité d'adsorption. L'exposant n > 1 uniquement pour Alg/D-CuCl₂ (n = 1,78) suggère une adsorption favorable pour ce matériau, contrairement aux autres (n < 1), qui indiquent une adsorption difficile ou limitée.

Le modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène, est globalement inadapté ici, avec des R² très faibles (< 0,7) et des valeurs de K_L incohérentes (souvent négatives), ce qui remet en question sa validité pour ce système.

Le modèle de Temkin, qui prend en compte les interactions adsorbant-adsorbat, présente des R² moyens, mais également son meilleur ajustement pour Alg/D-CuCl₂, avec une constante K_T=1,0032 L/mg, suggérant des interactions favorables et une énergie d'adsorption plus élevée.

On conclue que les billes d'Alginate-Diatomite réticulé avec CuCl₂ présente les meilleures performances d'adsorption du fuchsine basique, avec une adsorption hétérogène favorable et de fortes interactions adsorbant-adsorbat (Temkin). Ce matériau est donc le plus efficace parmi ceux étudiés, tandis que les adsorbants réticulés avec FeCl₃ et CaCl₂ montrent des capacités moindres, et le BaCl₂ le moins performant.

III.1.7. Coefficient de transfert de masse k_f

Le coefficient de transfert de masse représente la vitesse à laquelle une substance est transportée depuis la phase liquide vers la surface de l'adsorbant. Pour sa détermination, le protocole expérimental suivant a été appliqué: une solution de fuchsine basique à une concentration initiale de 5 mg/l a été préparée, puis répartie dans plusieurs béchers. Dans chaque bécher, 100 mL de solution ont été mélangés avec 0,1 g de billes d'adsorbant. L'agitation a été maintenue à haute vitesse (150–200 rpm) afin d'assurer une bonne homogénéité du milieu. À des temps déterminés, des échantillons ont été prélevés, les billes séparées par décantation, et l'absorbance des solutions mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Les résultats ont été exploités en traçant les courbes de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps, permettant ainsi d'estimer le coefficient k_f .

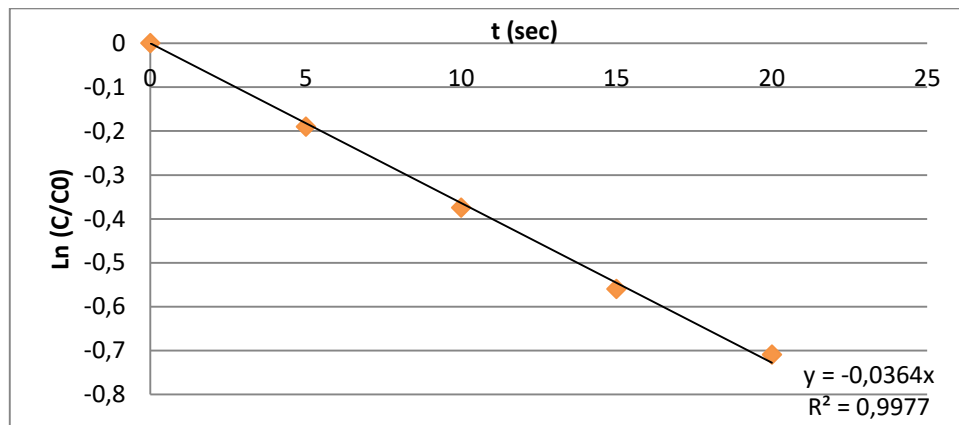


Figure III.14. Courbe d'estimation du coefficient K_f

Lorsque le transfert de masse externe est le mécanisme limitant, la cinétique d'adsorption peut être décrite par l'équation suivante[49] :

$$\text{Si } C_{eq} < C_0 \rightarrow \ln(C_t/C_0) = -k_f \cdot as \cdot t \quad (\text{eq. III.1})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale du colorant (mg/l)

C_t : concentration à l'instant t (mg/l)

k_f : coefficient de transfert de masse externe (cm/min)

as : surface spécifique externe (cm²/cm³), donnée par[49]:

$$as = 3/R_b \quad (\text{eq. III.2})$$

Pour une géométrie sphérique, où R_b est le rayon des billes (en cm).

En utilisant ces relations ainsi que la pente de la courbe précédente, on obtient:

$$k_f = 0,001456 \text{ cm/s} = 0,08736 \text{ cm/min}$$

La valeur du coefficient de transfert de masse est tout à fait raisonnable pour ce système. Elle traduit une vitesse modérée de transfert de masse externe, typique pour des billes de cette taille en solution aqueuse.

III.2. Étude du processus d'adsorption dynamique (en continu)

Après avoir évalué les performances des billes d'alginate-diatomite en système discontinu (batch), il est indispensable d'examiner leur efficacité dans des conditions plus proches d'un procédé industriel. Pour ce faire, des essais ont été réalisés en régime dynamique continu, à l'aide d'une colonne d'adsorption à lit fixe.

Dans ce type de configuration, la solution contaminée par la fuchsine basique est injectée en continu à travers une colonne remplie de billes adsorbantes. Le suivi de la concentration en sortie permet de tracer une courbe de percée, paramètre essentiel pour caractériser le comportement dynamique du système.

L'étude en colonne présente plusieurs intérêts:

- Simuler des conditions d'écoulement en continu, similaires à celles rencontrées dans les unités de traitement des eaux;
- Evaluer la capacité d'adsorption en régime dynamique;
- Déterminer les temps de percée et de saturation ;
- Comparer les performances obtenues à celles du système batch, en vue d'une éventuelle transposition à l'échelle industrielle.

Cette approche représente ainsi une étape cruciale pour valider l'applicabilité du matériau dans des conditions réelles de traitement des eaux colorées.

III.2.1. Matériels et produits

- Burette graduée (hauteur: 100 cm ; diamètre: 1,7cm)
- Pompe péristaltique
- Réservoir d'alimentation
- Tuyaux en plastique
- Balance électronique

- Spatule et capsule
- Chronomètre
- Règle graduée
- Cuves
- Spectrophotomètre UV-Visible
- Tubes à essai
- Seringue
- Solutions de fuchsine basique à différentes concentrations.
- Billes sèches Alg-D/CuCl₂.
- Billes en verre

III.2.2. Mise en place de la colonne d'adsorption dynamique

Le système d'adsorption dynamique utilisé dans cette étude repose sur un montage en écoulement ascendant. Il se compose d'un réservoir d'alimentation contenant une solution de fuchsine basique, relié à une colonne d'adsorption par un tuyau assurant l'alimentation continue en solution.

La colonne est constituée d'une burette graduée de 100 cm de hauteur et de 1,7 cm de diamètre interne, partiellement remplie de billes sèches d'alginate-diatomite réticulées avec du CuCl₂ (Alg-D/CuCl₂). À la base de la colonne, une couche de billes en verre est placée pour servir de support, permettant à la fois une répartition homogène du flux ascendant et la stabilisation du lit d'adsorbant.

Les billes adsorbantes sont disposées au-dessus de cette couche, formant ainsi le lit fixe. La solution contaminée s'écoule de bas en haut à travers la colonne, assurant un contact optimal entre le colorant et le matériau adsorbant tout en limitant les risques de canalisation ou de compactage.

À la sortie de la colonne, un second tuyau permet de recueillir la solution traitée. Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers, puis analysés par spectrophotométrie UV-visible afin de suivre l'évolution de la concentration en colorant et d'établir les courbes de percée caractéristiques du système.

La figure III.13 illustre le montage réel de la colonne d'adsorption, tandis que la figure III.14 présente un schéma simplifié de l'installation expérimentale.

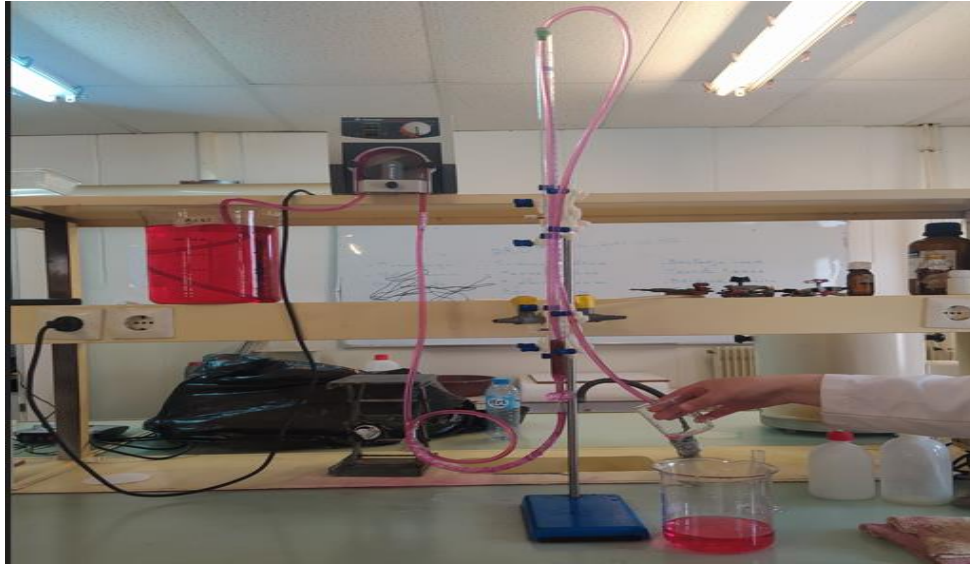


Figure III.15. Montage expérimental de la colonne d'adsorption en écoulement ascendant.

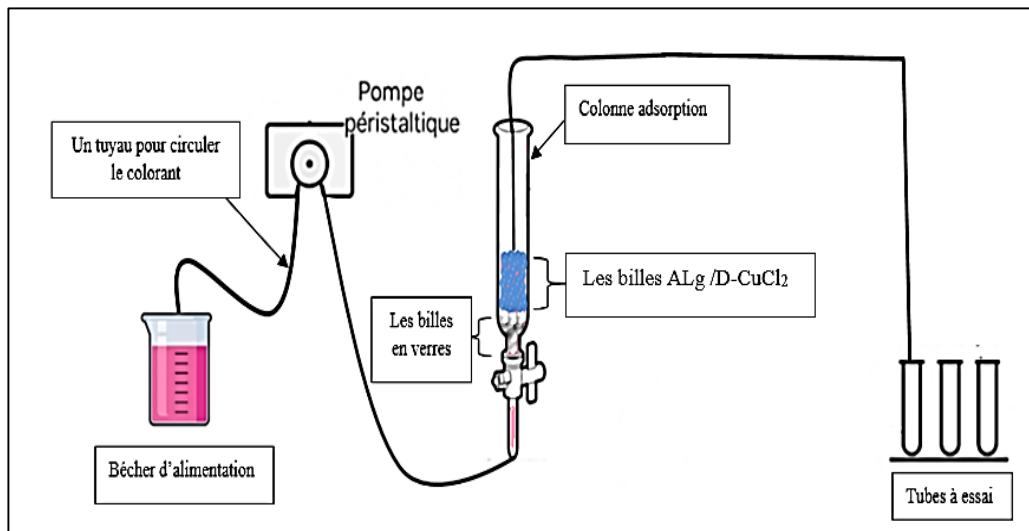


Figure III.16. Schéma simplifié du dispositif expérimental.

III.2.3. Caractéristiques de la colonne dynamique

Afin de mieux comprendre et modéliser le comportement de la colonne d'adsorption dynamique, il est nécessaire de déterminer certaines caractéristiques physico-hydrauliques du lit fixe. Ces paramètres sont essentiels pour évaluer les performances globales du système et pour interpréter correctement les courbes de percée.

Dans cette section, trois grandeurs fondamentales seront déterminées: la densité apparente du lit, la porosité du lit ainsi que le coefficient de dispersion axiale dans le lit.

La détermination expérimentale de ces paramètres est indispensable pour une modélisation fiable du procédé en régime dynamique, et constitue une étape clé dans la conception et l'optimisation de systèmes d'adsorption en colonne.

III.2.3.1. La densité apparente du lit (ρ_b)

Elle correspond à la masse des billes adsorbantes par unité de volume occupé dans la colonne. Elle donne une idée de la compacité du lit et influence directement la quantité d'adsorbant disponible par unité de volume.

Nous avons suivi le protocole expérimental suivant : une fine couche de billes de verre a été placée au fond de la colonne. Ensuite, 10 g de billes sèches d'alginate-diatomite ont été introduites dans la colonne. Un léger tassement a été effectué pour simuler des conditions réelles de densité en lit fixe. La hauteur occupée par les billes a ensuite été mesurée avec précision. À partir de la masse introduite et du volume occupé par le lit, la densité apparente du lit a été calculée selon la relation [50]:

$$\rho = \frac{m}{V_{lit}} = \frac{m}{A \times Z} \quad (\text{eq. III.3})$$

Où m est la masse des billes (g), A est la surface de colonne (cm^2) et Z la hauteur de la couche de billes (cm).



Figure III.17. Mesure de la densité apparente dans la colonne d'adsorption.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4. Mesure de la densité apparente du lit.

Paramètre	Valeur
La masse des billes (g)	10

La hauteur de la couche de billes (cm)	9
Diamètre de la colonne (cm)	1.7
La densité apparente du lit (g/cm ³)	0,4895

III.2.3.2. La porosité du lit (ϵ)

Elle représente la fraction du volume total occupée par les vides (interstices entre les billes). Elle conditionne l'écoulement de la solution à travers la colonne et joue un rôle important dans le transfert de matière.

En versant doucement de l'eau distillée à l'aide d'une éprouvette graduée, jusqu'à ce que le niveau atteigne le sommet du lit sans recouvrir les billes, on mesure le volume d'eau ajouté. Ce volume correspond à l'espace interstitiel entre les billes et permet ainsi de calculer la porosité du lit [51].

$$\epsilon = \frac{V_{eau}}{V_{lit}} = \frac{V_{eau}}{A \times Z} \quad (\text{eq. III.4})$$

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.5. Mesure de la porosité du lit.

Paramètre	Valeur
Le volume d'eau versé (cm ³)	8
La hauteur de la couche de billes (cm)	10
Diamètre de la colonne (cm)	1,7
La porosité du lit	0,3524

III.2.3.3. Coefficient de dispersion axiale (D_L)

Il quantifie l'étalement du front d'adsorption au sein de la colonne. Ce paramètre permet d'évaluer les effets de diffusion longitudinale dus aux variations de vitesse et aux interactions entre les particules et le fluide.

Nous avons suivi le protocole expérimental suivant:

- La colonne a été remplie de billes d'adsorbant sur une hauteur de 20 cm, puis connectée à une pompe alimentée en eau distillée. Le débit d'écoulement a été soigneusement réglé à 14 mL/min afin d'assurer une circulation constante et maîtrisée du fluide.
- Parallèlement, une solution de fuchsine basique à 100 mg/L a été préparée. À l'instant initial ($t = 0$), un volume de 1 ml de cette solution concentrée a été injecté rapidement à l'entrée de la colonne à l'aide d'une seringue, sans interrompre le flux d'eau distillée.
- L'écoulement de l'eau se poursuit à débit constant immédiatement après l'injection. Un chronomètre est déclenché au moment précis de l'injection afin de suivre l'évolution temporelle du passage du traceur dans la colonne. Des échantillons de l'effluent sont prélevés à intervalles de temps réguliers à la sortie de la colonne.
- Le prélèvement se poursuit jusqu'à ce que la concentration du colorant mesurée en sortie devienne négligeable, indiquant que le traceur a entièrement traversé la colonne. À partir des données obtenues, une courbe de réponse du traceur est tracée. Celle-ci permet ensuite d'appliquer la méthode des moments pour déterminer le coefficient de dispersion axiale dans le lit.

Méthode des moments[52]:

1. Moment d'ordre 0 (aire):

$$M_0 = \sum C_i \cdot \Delta t \quad (\text{eq. III.5})$$

2. Moment d'ordre 1 (temps moyen de passage):

$$tm = \sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t / M_0 \quad (\text{eq. III.6})$$

3. Moment centré d'ordre 2 (variance temporelle):

$$\sigma^2 = \sum (t_i - tm)^2 \cdot C_i \cdot \Delta t / M_0 \quad (\text{eq. III.7})$$

4. Calcul du coefficient de dispersion axiale (cm^2/s):

$$D_L = u^2 \cdot \sigma^2 / 2Z \quad (\text{eq. III.8})$$

Où u est la vitesse interstitielle dans le lit (cm/min).

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.6. Mesure du coefficient de dispersion axiale.

Paramètre	Valeur
La vitesse interstitielle (cm/min)	6,1679
La hauteur de la couche de billes (cm)	20
Diamètre de la colonne (cm)	1,7
Le coefficient de dispersion axiale (cm ² /min)	7,913

III.2.4. Effet des conditions hydrodynamiques

L'objectif de cette étude est d'analyser l'influence de trois paramètres clés sur le processus d'adsorption dynamique: la hauteur du lit fixe, le débit d'écoulement dans le lit, et la concentration initiale du colorant. Pour chaque condition expérimentale, les courbes de percée (rapport C/C_0 en fonction du temps) sont établies, permettant de suivre l'évolution du processus d'adsorption et de déterminer le point de saturation de la colonne. Les résultats vont mettre en évidence l'effet de ces paramètres sur la forme des courbes ainsi que sur l'efficacité globale du système. Les différences observées en termes de temps de percée et de saturation selon les conditions opératoires offrent des pistes d'optimisation pour améliorer les performances de la colonne d'adsorption.

Les conditions opératoires retenues pour cette étude sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.7. Conditions opératoires dans la colonne d'adsorption.

Paramètre	Valeurs
Z (cm)	7 – 10 – 15 (correspond à différentes masse de billes)
Q_v (ml/min)	2 – 5 – 10
C_0 (mg/l)	5 – 7 – 10
T (°C)	25
PH	6
λ (nm)	535

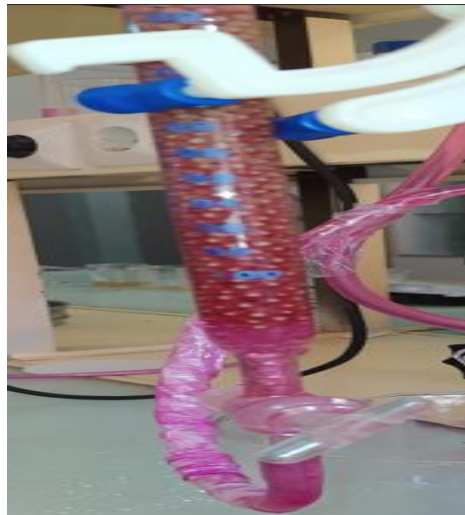


Figure III.18. Dégradation du colorant à travers le lit fixe.

III.2.4.1. Effet de la hauteur du lit ($C_0=5 \text{ mg/l}$, $Q_v = 2 \text{ ml/min}$)

Dans cette expérience, le débit a été fixé à 2 ml/min et la concentration initiale en fuchsine basique à 5 mg/l, tandis que la hauteur du lit a été variée afin d'étudier son influence sur le processus d'adsorption. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure suivante.

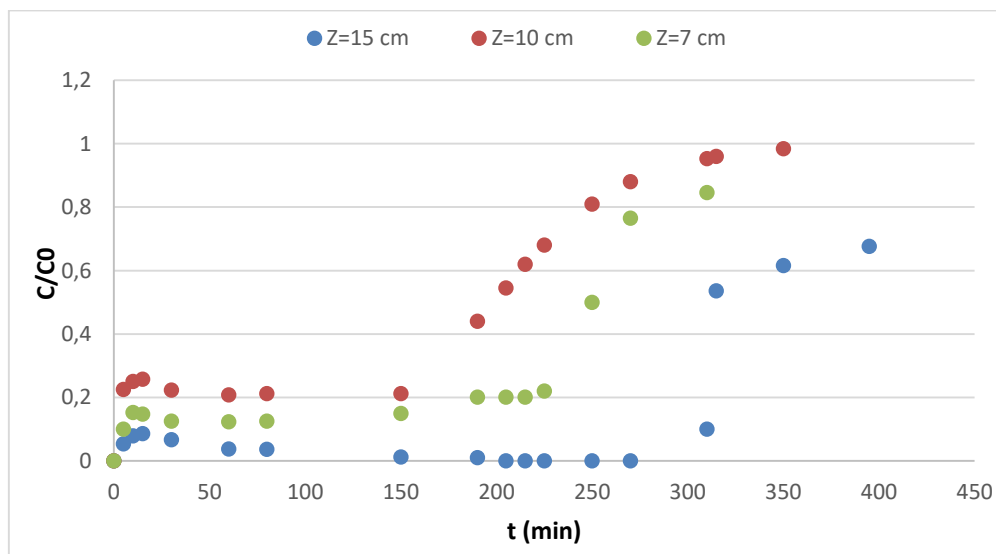


Figure III.19. Courbes de percée présentant l'effet de la hauteur du lit sur l'adsorption.

L'augmentation de la hauteur du lit adsorbant a un effet significatif sur l'efficacité du processus d'adsorption dynamique, notamment en prolongeant le temps de percée et en retardant la saturation de la colonne. Comme l'illustre la figure III.17, lorsque la hauteur du lit passe de 7 cm à 15 cm, le temps de saturation augmente de manière notable, passant de 310 minutes à 395 minutes. Cette amélioration s'explique par le fait qu'un lit plus haut offre un plus

grand nombre de sites actifs et une surface de contact accrue entre la phase liquide et l'adsorbant, permettant un meilleur temps de résidence du colorant à l'intérieur de la colonne.

La courbe associée à la hauteur de 15 cm reste proche de zéro pendant une longue période, traduisant une efficacité élevée et un bon maintien de la capacité d'adsorption. En revanche, les courbes correspondant aux hauteurs de 10 cm et 7 cm montrent une montée plus rapide de (C/C_0) , signalant une saturation plus précoce. Ces résultats confirment que l'augmentation de la hauteur du lit améliore non seulement la performance globale du système, mais permet aussi une meilleure utilisation du matériau adsorbant, en retardant significativement l'apparition du front d'épuisement.

II.2.4.2. Effet du débit d'écoulement du FB ($C_0=5$ mg/l , $Z =7$ cm)

Dans cette expérience, la hauteur du lit fixe a été maintenue à 7 cm et la concentration initiale en fuchsine basique à 5 mg/L. Le paramètre étudié est le débit d'écoulement, qui a été varié afin d'évaluer son influence sur le processus d'adsorption en colonne. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

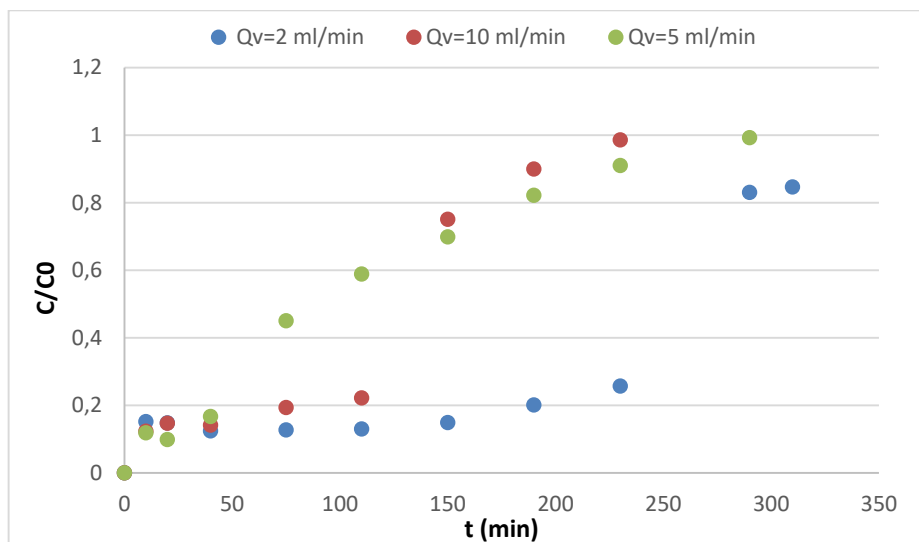


Figure III.20. Courbes de percée présentant l'effet du débit d'écoulement du FB sur l'adsorption

Les résultats indiquent clairement que l'augmentation du débit entraîne une diminution du temps de saturation de la colonne. Plus précisément, pour un débit de 2 mL/min, la saturation est atteinte à environ 310 minutes, alors qu'à 5 mL/min, elle est réduite à 290 minutes, et à 10 mL/min, elle chute encore à 230 minutes. Cette tendance s'explique par le fait qu'un débit plus élevé réduit le temps de contact entre la phase liquide et le matériau adsorbant, limitant ainsi le

transfert de masse et l'efficacité globale de l'adsorption. La solution traverse plus rapidement le lit, ce qui empêche les molécules de colorant de diffuser efficacement vers les sites actifs. En revanche, à débit plus faible, le front de percée est retardé, traduisant une meilleure utilisation de la capacité du lit fixe. Ces résultats soulignent l'importance d'un compromis entre temps de traitement et rendement d'adsorption pour optimiser le fonctionnement en colonne dynamique.

III.2.4.3. Effet de la concentration initiale du FB ($Z=7$ cm , $Q_v = 2$ ml/min)

Dans cette expérience, la hauteur du lit fixe a été maintenue à 7 cm et le débit d'écoulement du FB dans le lit à 2 ml/min. Le paramètre étudié est la concentration initiale du FB introduite dans la colonne, qui a été variée afin d'évaluer son influence sur le processus d'adsorption en colonne. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

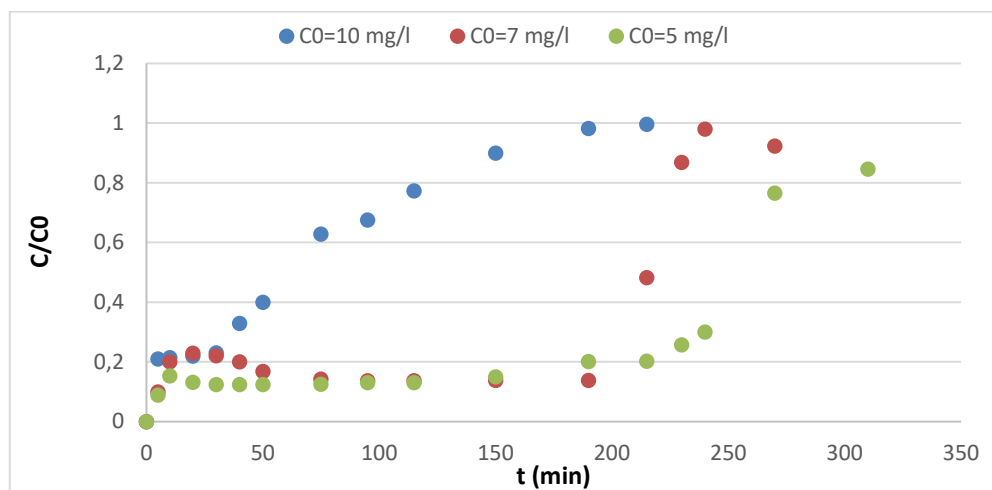


Figure III.21. Courbes de percée présentant l'effet de la concentration initiale du FB sur l'adsorption.

Les résultats expérimentaux montrent clairement que l'augmentation de la concentration initiale en fuchsine basique accélère la saturation de la colonne. En effet, lorsque la concentration passe de 5 à 10 mg/L, le temps nécessaire pour atteindre la saturation diminue progressivement: il est de 310 minutes pour 5 mg/L, chute à 265 minutes pour 7 mg/L, et atteint 215 minutes pour 10 mg/L.

Cette tendance s'explique par la quantité accrue de soluté présente dans la phase liquide à concentration élevée, ce qui exerce une pression plus forte sur les sites actifs d'adsorption disponibles. Par conséquent, ces sites sont rapidement occupés, conduisant à une saturation plus rapide du lit. Ce phénomène souligne l'importance de la concentration initiale comme paramètre clé dans la conception et l'optimisation des systèmes d'adsorption en continu.

III.2.4.4. Analyse globale des paramètres d'adsorption

Les conditions optimales pour une adsorption efficace de la fuchsine basique sur les billes d'alginate-diatomite sont obtenues avec une hauteur de lit de 15 cm, un débit de 2 mL/min et une concentration initiale de 5 mg/L ou 10 mg/L selon l'objectif recherché. Une hauteur de lit élevée permet un temps de contact plus long et une plus grande masse adsorbante, améliorant ainsi la rétention. Un faible débit ralentit la saturation de la colonne, favorisant une meilleure interaction entre le soluté et l'adsorbant. Concernant la concentration, une valeur de 5 mg/L retarde la percée, ce qui est idéal pour maximiser l'efficacité d'adsorption, tandis qu'une concentration de 10 mg/L augmente la quantité totale adsorbée. Ainsi, pour une rétention maximale, il est préférable d'utiliser $C_0 = 5$ mg/L, alors que pour maximiser la capacité d'adsorption totale, $C_0 = 10$ mg/L est plus avantageux.

III.2.5. Application des modèles d'adsorption en mode continu

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption dynamique de la fuchsine basique sur les billes Alg-D/CuCl₂, nous avons modélisé les résultats obtenus aux moyens de trois modèles cinétiques tel que: Thomas, Adam-Bohart, Yoon-Nelson:

III.2.5.1. Effet de la concentration initiale du FB (Z=7 cm , Qv =2 ml/min)

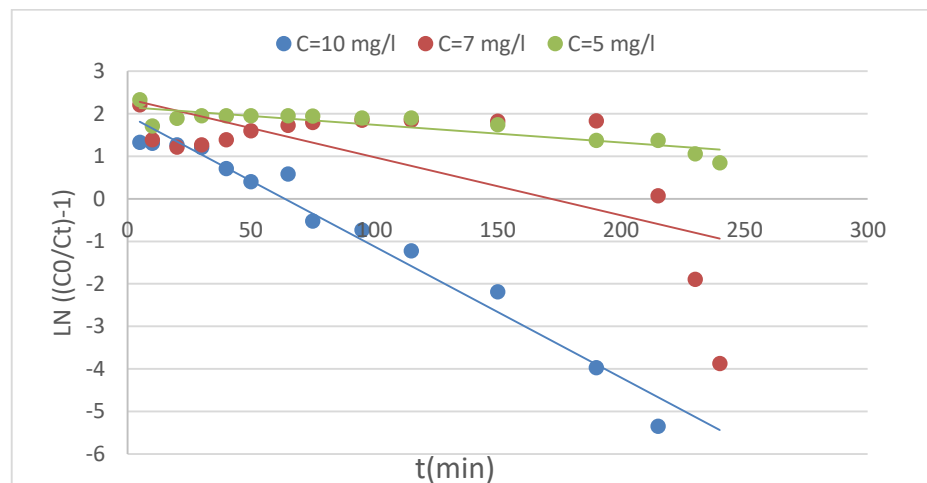


Figure III.22. Modèle de Thomas suivant la concentration initiale du FB.

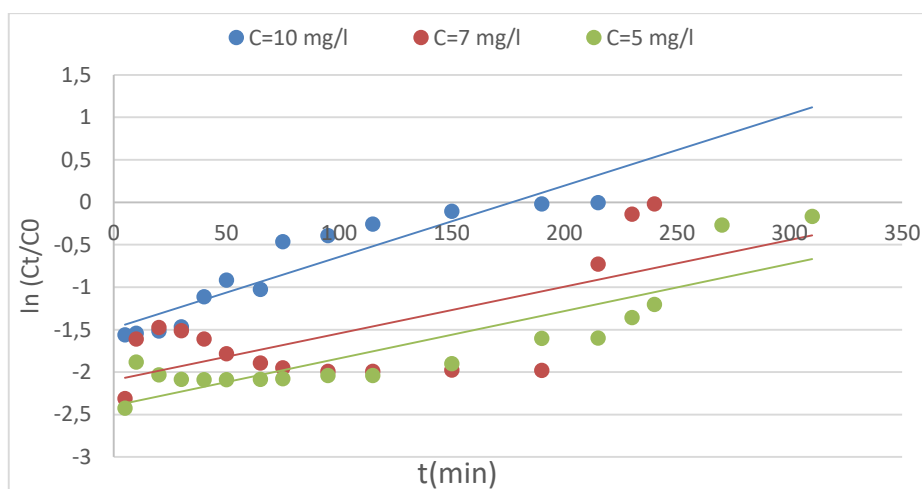


Figure III.23. Modèle d'Adams-Bohart suivant la concentration initiale du FB.

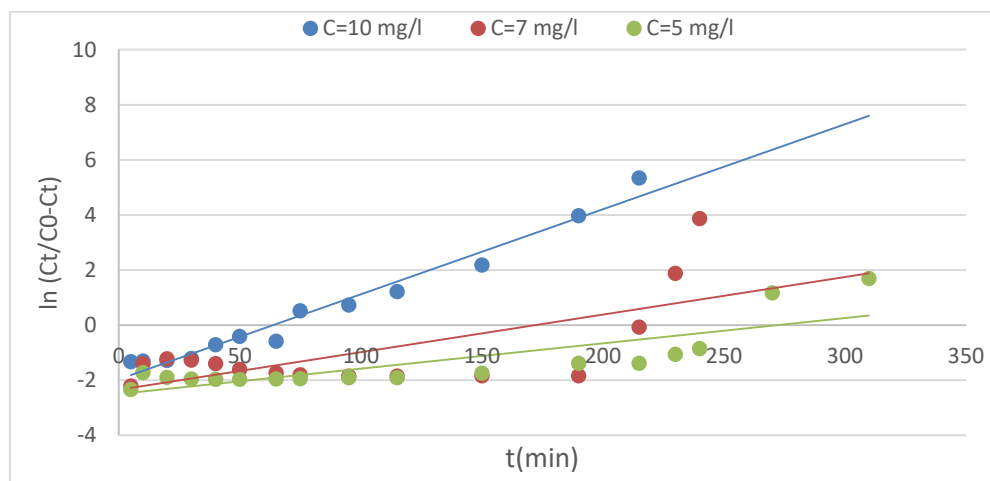


Figure III.24. Modèle de Yoon-Nelson suivant la concentration initiale du FB.

Le Tableau III.8 représente respectivement les valeurs de R^2 et les paramètres calculés pour chaque modèle à différents concentrations initiales de la fuchsine basique.

Tableau III.8. Paramètres des différents modèles suivant les différentes concentrations.

Modèle	Paramètre	$C_0=5 \text{ mg/l}$	$C_0=7 \text{ mg/l}$	$C_0=10 \text{ mg/l}$
Modèle de Thomas	R^2	0,773	0,4613	0,9694
	$K_{th}(\text{ml}/\text{min}.\text{mg})$	0,0008	0,0019	0,0031
Modèle de Adams-Bohart	R^2	0,7681	0,4392	0,8673
	$K_A (\text{L}/\text{mg}.\text{min})$	0,0011	0,0008	0,0008
Modèle de Yoon-Nelson	R^2	0,6696	0,4613	0,9694
	$K_y (\text{min}^{-1})$	0,0092	0,0136	0,0308

L'analyse des modèles cinétiques en fonction de la concentration initiale montre que l'ajustement s'améliore nettement avec l'augmentation de C_0 , en particulier pour les modèles de Thomas et Yoon-Nelson, qui atteignent un excellent coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9694$) à 10 mg/L. Les constantes cinétiques K_{Th} et K_Y augmentent également, indiquant une accélération du processus d'adsorption à plus forte concentration, due à un gradient de concentration plus élevé. Le modèle d'Adams-Bohart présente une amélioration plus modérée, avec des constantes K_A relativement stables. Ainsi, les résultats confirment que 10 mg/L est la concentration optimale pour modéliser efficacement la cinétique d'adsorption, car elle permet un ajustement plus fiable des modèles et reflète une meilleure performance cinétique.

III.2.5.2. Effet du débit d'écoulement du FB ($C_0=5$ mg/l , $Z =7$ cm)

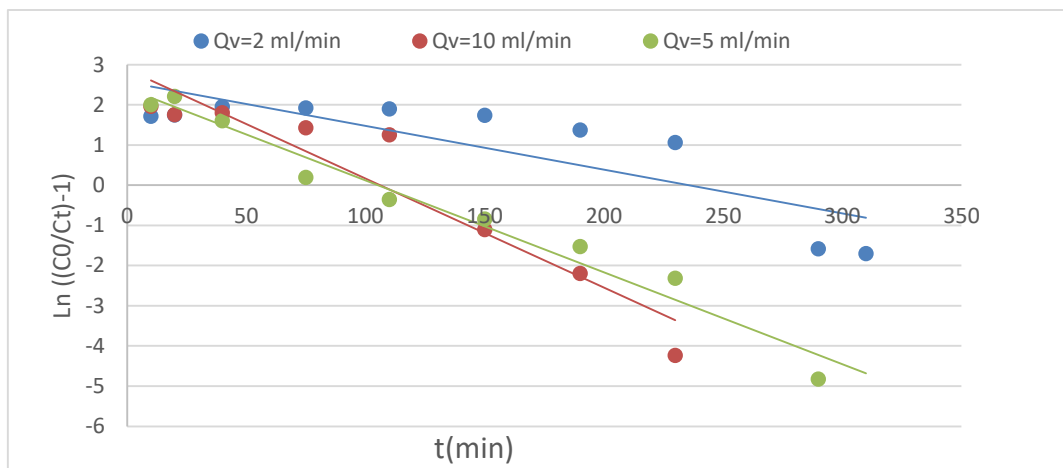


Figure III.25. Modèle de Thomas suivant le débit d'écoulement.

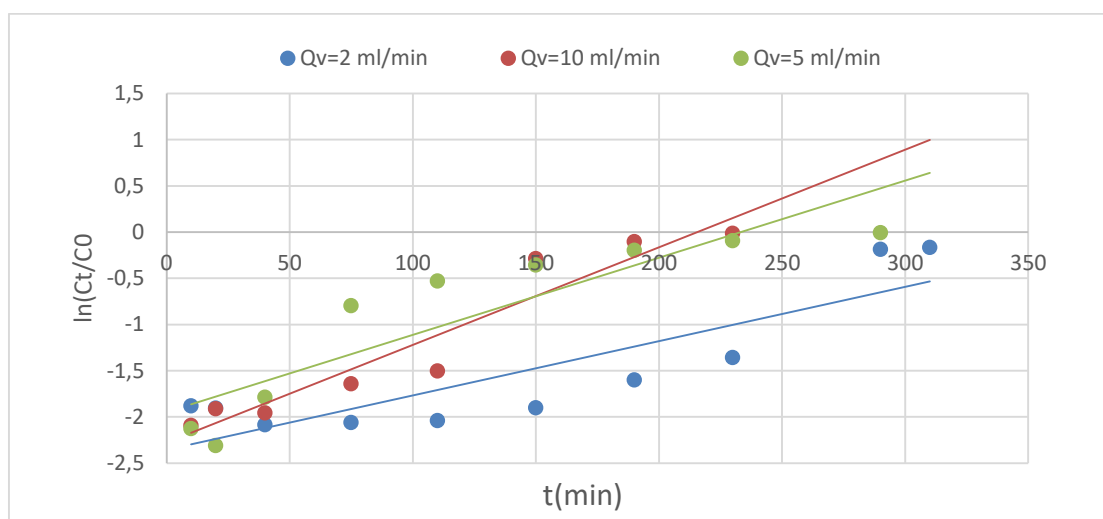


Figure III.26. Modèle de Bohart-Adams suivant le débit d'écoulement.

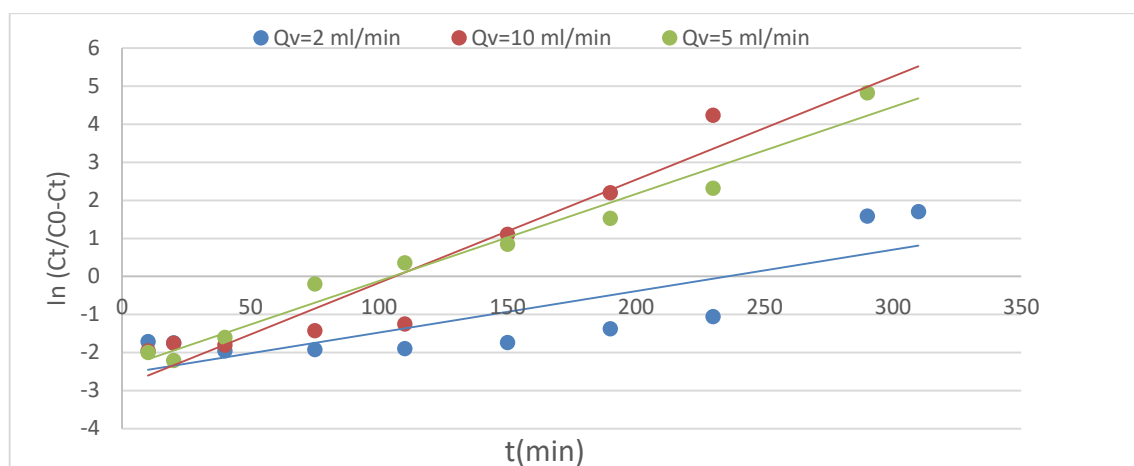


Figure III.27. Modèle de Yoon-Nelson suivant le débit d'écoulement.

Le Tableau III.9 représente respectivement les valeurs de R^2 et les paramètres calculés pour chaque modèle à différents débits d'écoulement du FB à travers la colonne.

Tableau III.9. Paramètres des différents modèles suivant les différents débits.

Modèle	Paramètre	Qv=2 ml/min	Qv=5 ml/min	Qv=10 ml/min
Modèle de Thomas	R^2	0,7016	0,9694	0,9013
	$K_{th}(ml/min.mg)$	0,0022	0,0046	0,0054
Modèle de Adams-Bohart	R^2	0,7565	0,8075	0,9222
	$K_A (L/mg.min)$	0,0012	0,0016	0,0021
Modèle de Yoon-Nelson	R^2	0,7016	0,9694	0,9013
	$K_Y (min^{-1})$	0,0109	0,0229	0,0271

L'interprétation des modèles cinétiques en fonction du débit d'écoulement montre que l'ajustement est optimal à 5 mL/min, avec un R^2 élevé pour les trois modèles, en particulier pour Thomas et Yoon-Nelson ($R^2 = 0,9694$). À ce débit, les constantes cinétiques K_{Th} , K_A , et K_Y augmentent de manière significative, traduisant une cinétique plus rapide due à une meilleure dynamique de contact entre le soluté et l'adsorbant. Toutefois, bien que le R^2 du modèle de Thomas diminue légèrement à 10 mL/min, les constantes continuent d'augmenter, indiquant un transfert de masse plus rapide mais une efficacité d'adsorption potentiellement réduite par un temps de contact plus court. En revanche, à 2 mL/min, les R^2 sont plus faibles malgré une meilleure rétention, ce qui suggère que la modélisation cinétique est moins précise à faible débit. Ainsi, 5 mL/min représentent un bon compromis entre qualité d'ajustement et performance cinétique.

III.2.5.1. Effet de la hauteur ($C_0=5 \text{ mg/l}$, $Q_v=2 \text{ ml/min}$)

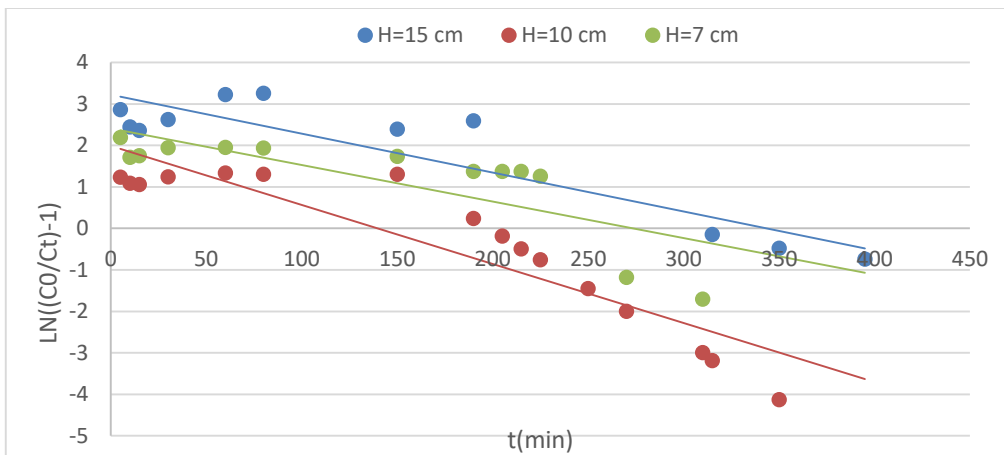


Figure III.28. Modèle de Thomas suivant la hauteur de la colonne.

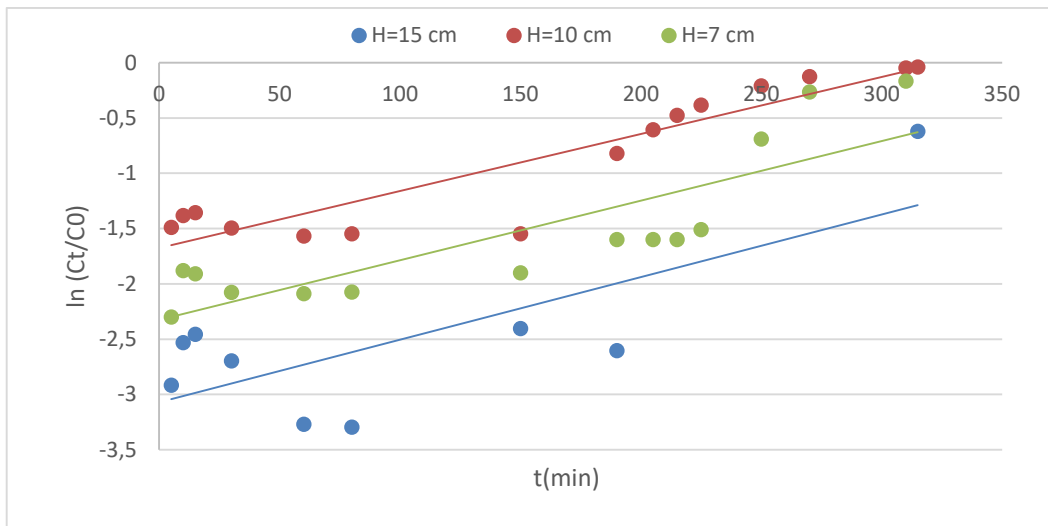


Figure III.29. Modèle d'Adams-Bohart suivant la hauteur de la colonne.

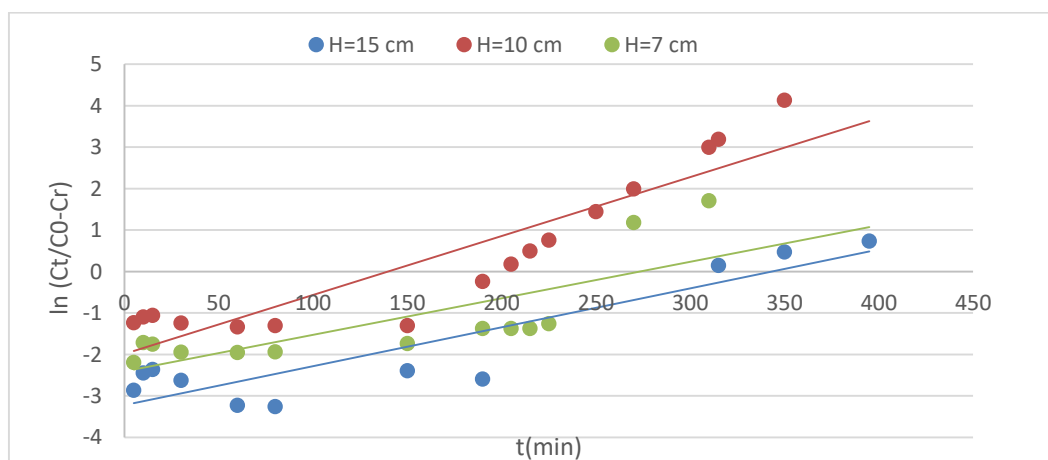


Figure III.30. Modèle de Yoon-Nelson suivant la hauteur de la colonne.

Le Tableau III.10 représente respectivement les valeurs de R^2 et les paramètres calculés pour chaque modèle à différents hauteurs du lit.

Tableau III.10. Paramètres des différents modèles suivant les différentes hauteurs.

Modèle	Paramètre	Z=15 cm	Z=10 cm	Z=7 cm
Modèle de Thomas	R^2	0,8186	0,8406	0,6039
	K_{th} (ml/min.mg)	0,00188	0,00284	0,00176
Modèle de Adams-Bohart	R^2	0,5647	0,8584	0,7163
	K_A (L/mg.min)	0,0014	0,00078	0,0007
Modèle de Yoon-Nelson	R^2	0,8186	0,8406	0,6039
	K_y (min^{-1})	0,0094	0,0142	0,0088

L'ajustement des modèles cinétiques montre que la hauteur de lit de 10 cm offre la meilleure corrélation pour les trois modèles, en particulier pour Adams-Bohart ($R^2 = 0,8584$). Le modèle de Thomas et celui de Yoon-Nelson s'ajustent bien à 10 et 15 cm, mais perdent en précision à 7 cm, où les R^2 sont plus faibles. Les constantes cinétiques diminuent globalement avec l'augmentation de la hauteur, ce qui reflète un ralentissement de la cinétique dû à un temps de contact plus long. Ainsi, 10 cm est optimal pour la modélisation, tandis que 15 cm reste préférable pour maximiser l'efficacité d'adsorption.

III.2.5.4. Analyse globale des modèles cinétiques

L'analyse des modèles cinétiques de Thomas, Adams-Bohart et Yoon-Nelson appliqués aux variations de la hauteur de lit, de la concentration initiale et du débit d'écoulement met en évidence l'impact significatif de ces paramètres sur l'efficacité d'adsorption et la qualité d'ajustement des modèles. Les résultats montrent que la meilleure modélisation (R^2 élevé) est généralement obtenue à des conditions intermédiaires, notamment pour une hauteur de lit de 10 cm, une concentration initiale de 10 mg/L, et un débit de 5 mL/min. Ces conditions favorisent à la fois une cinétique d'adsorption rapide, une bonne capacité d'adsorption, et une adéquation optimale avec les modèles théoriques. Le modèle de Thomas et celui de Yoon-Nelson se montrent les plus sensibles aux variations de concentration et de débit, tandis que le modèle d'Adams-Bohart s'adapte mieux à des hauteurs de lit intermédiaires. Ainsi, les conditions optimales pour concilier efficacité d'adsorption et précision de modélisation sont atteintes avec un lit de 10–15 cm, un débit de 5 mL/min, et une concentration initiale de 10 mg/L.

Conclusion

Ce chapitre a permis de démontrer de manière approfondie le potentiel de l'adsorption comme procédé efficace pour l'élimination de la fuchsine basique, un colorant cationique toxique et persistant, en utilisant des billes composites d'alginate-diatomite. Parmi les différents agents réticulants testés, le CuCl_2 s'est révélé le plus performant, avec des taux d'élimination atteignant 95 % et une quantité adsorbée maximale de 1,84 mg/g pour les billes sèches, confirmant une forte affinité entre le colorant et la matrice réticulée au cuivre.

L'étude paramétrique en système discontinu a révélé que l'adsorption est fortement influencée par des facteurs tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant et la concentration initiale du colorant. Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre s'est avéré le plus adapté à la description du processus, suggérant une adsorption de nature chimiquement contrôlée. Du point de vue des isothermes, les modèles de Freundlich et Temkin ont montré un bon ajustement aux données, indiquant une adsorption sur des surfaces hétérogènes avec une énergie d'interaction décroissante, ce qui est cohérent avec la complexité de la surface des billes composites.

En conditions dynamiques, l'adsorption en lit fixe a permis d'évaluer le comportement de l'adsorbant dans un système continu simulant des conditions proches de celles de l'industrie. Les courbes de percée obtenues ont confirmé que des hauteurs de lit plus importantes (15 cm), des débits plus faibles (2 mL/min), et des concentrations d'entrée modérées (5–10 mg/L) favorisent la performance du système. Les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et Adams-Bohart ont été appliqués aux données expérimentales, avec de bons coefficients de corrélation pour les configurations optimales, notamment pour le modèle de Thomas à haute concentration, ce qui confirme la validité du mécanisme d'adsorption dans le lit fixe.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats montre que l'adsorption de la fuchsine basique sur des billes d'alginate-diatomite est un procédé robuste, sélectif et adaptable, pouvant être optimisé en fonction des paramètres opératoires. Grâce à sa simplicité, sa faible consommation énergétique et la régénéralité potentielle du matériau, ce procédé se positionne comme une alternative prometteuse et durable pour le traitement des eaux colorées industrielles.

CHAPITRE IV:
MODELISATION ET SIMULATION
DE LA COLONNE D'ADSORPTION

Introduction

Dans ce chapitre, nous développons un modèle mathématique décrivant le transport et l'adsorption de la fuchsine basique en phase liquide au sein d'une colonne fixe de billes d'alginate diatomite réticulées par CuCl_2 . Le modèle repose sur les équations de convection-diffusion couplées à une isotherme d'adsorption de type Freundlich et une cinétique de pseudo-premier ordre. Le système est ensuite résolu numériquement à l'aide de MATLAB, en appliquant des méthodes de discrétisation temporelle et spatiale adaptées. L'objectif principal est de simuler l'évolution temporelle et spatiale de la concentration du soluté ainsi que la charge adsorbée dans le lit, afin de prédire le percement de la colonne, le profil d'adsorption radial ou axial, et l'efficacité globale du procédé.

IV.1. Modèle Mathématique

Les équations de bilan de masse pour un élément de la colonne et pour une panicule d'adsorbant à l'intérieur de chaque élément fournissent le point de développement du modèle mathématique décrivant le comportement dynamique du système.

On considère un élément de la colonne, comme le montre la figure suivante, à travers lequel s'écoule un liquide de concentration $C(z,t)$ en adsorbat:

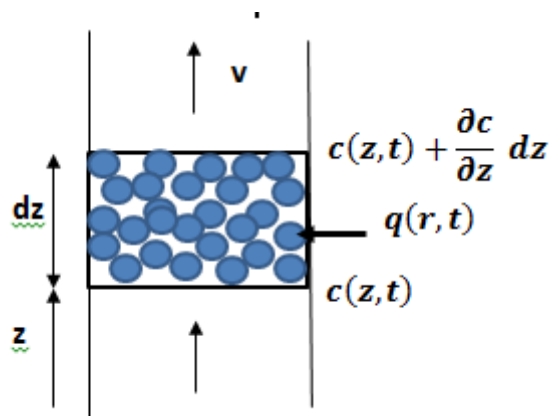


Figure IV

.1. Élément de la colonne modélisé.

La colonne d'adsorption est modélisée en considérant trois bilans principaux:

1. Bilan de matière dans la phase fluide (convection-dispersion) ;

2. Bilan de matière dans la phase solide (adsorption sur les billes) ;
3. Bilan de matière dans les particules (diffusion intra-particulaire).

IV.1.1. Bilan dans la phase fluide (colonne)

En considérant un écoulement piston à dispersion axial, l'évolution de la concentration en phase liquide dans une tranche dz de la colonne est régie par l'équation de convection-dispersion avec adsorption [49]:

$$\left(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) Adz - \left(u \cdot \frac{\partial C}{\partial z}\right) Adz = \left(\rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t}\right) Adz + \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}\right) Adz \quad (\text{eq. IV.1})$$

- Le terme $\left(\varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) Adz$ décrit la dispersion du soluté (diffusion);
- Le terme $\left(u \cdot \frac{\partial C}{\partial z}\right) Adz$ représente la convection du soluté le long de la colonne;
- Le terme $\left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}\right) Adz$ représente l'accumulation dans la phase fluide;
- Le terme $\left(\rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t}\right) Adz$ représente le transfert de matière entre le fluide et la surface des billes absorbantes (accumulation dans la phase solide).

Ce qui donne par simplification [49]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \left(\frac{\rho_b}{\varepsilon}\right) \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{eq. IV.2})$$

Avec:

C : Concentration du soluté dans la phase liquide, (mg/L);

u : vitesse interstitielle de l'écoulement à travers le lit, (cm/s),

D_L : Coefficient de dispersion axiale, (cm^2/s) ;

ρ_b : Densité apparente du lit fixe, (g/cm^3) ;

ε : Porosité de la colonne ;

q : Quantité moyenne adsorbée sur les particules, (mg/g).

Conditions initiales et aux limites dans la colonne:

- Initialement ($t=0$): la colonne ne contient pas de colorant ($C=0$)
- Entrée de la colonne: Concentration imposée à l'entrée C_0 .
- Sortie de la colonne: Condition de Neumann (flux nul, donc $\partial C/\partial z=0$)

IV.1.2. Bilan dans la phase solide (adsorption sur les billes)

Considérant un équilibre instantané à la surface externe des billes entre le polluant dans la phase liquide et adsorbée. La concentration adsorbée évolue selon la cinétique d'adsorption. Si l'adsorption suit la cinétique du pseudo-premier ordre, alors [54]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1(q_e - q) \quad (\text{eq. IV.3})$$

Où K_1 : Constante de cinétique pseudo-premier ordre, (min^{-1}).

Avec un terme supplémentaire pour q_e (équilibre d'adsorption selon Freundlich):

$$q_e = K_{fr} \cdot C^{1/n_{fr}} \quad (\text{eq. IV.4})$$

Avec:

K_{fr} : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide, ($1/\text{mg}$);

n_{fr} : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

IV.1.3. Bilan dans la particule (diffusion intra-particulaire)

Le transfert de matière à l'intérieur des billes suit l'équation de diffusion sphérique [55]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_p \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{eq. IV.5})$$

Avec:

D_p : Coefficient de diffusion intra-particulaire, ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

r : Coordonnée radiale à l'intérieur de la particule ($0 \leq r \leq R$) (cm).

Conditions initiales et aux limites dans les billes:

- Initialement ($t=0$): pas d'adsorption dans les billes ($q=0$)
- Centre de la bille ($r=0$), pas de flux, donc symétrie: $\frac{\partial q}{\partial r} = 0$
- Surface de la bille ($r=R$): équilibre avec la concentration du fluide (flux proportionnel au transfert de masse):

$$D_p \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) = k_f \cdot (C - C_s) \quad (\text{eq. IV.6})$$

Avec k_f le coefficient de transfert de masse externe et C_s la concentration en surface de la bille.

L'adsorption ne se produit pas instantanément sur toute la bille mais suit une diffusion progressive vers le centre:

- Si D_p est faible, l'adsorption sera limitée par la diffusion dans la bille.
- Si k_f est faible, le transfert sera limité par la résistance externe.

Nous supposons que la concentration de surface C_s est en équilibre avec q suivant l'isotherme de Freundlich [55]:

$$C_s = \left(\frac{q_e}{K_{fr}} \right)^{n_{fr}} \quad (\text{eq. IV.7})$$

IV.2. Simulation par méthode des différences finies

La méthode des différences finies (MDF) est une approche numérique qui permet d'approximer les dérivées des équations différentielles en utilisant des différences entre des valeurs discrètes d'un domaine (temps, espace, etc.).

La méthode des différences finies permet de transformer les équations différentielles complexes en systèmes algébriques simples résolubles sur un maillage spatial et temporel. En utilisant des schémas explicites, nous obtenons une solution itérative facile à implémenter en MATLAB mais qui peut nécessiter un pas de temps suffisamment petit pour éviter l'instabilité numérique.

Dans notre modèle de colonne d'adsorption, nous utilisons la MDF pour résoudre trois équations:

- Convection-dispersion dans la colonne ;
- Diffusion intra-particulaire dans les billes ;
- Cinétique d'adsorption pseudo-deuxième ordre.

IV.2.1. Convection-dispersion dans la colonne (Discrétisation spatiale et temporelle)

Nous discrétisons l'espace de la colonne en N_z points, le temps en N_t pas de temps et on divise la bille en N_r couches radiales avec [56]:

Δz : pas spatial;

Δt : pas temporel;

Δr : pas radial;

C_i^n : concentration en i -ème position de la colonne et au n -ème instant ;

q_j^n : quantité adsorbée en j -ème position dans la bille et au n -ème instant.

On approxime les dérivées comme suit [56]:

- a. Dérivée temporelle (avance dans le temps - schéma explicite):

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} \quad (\text{eq. IV.8})$$

b. Terme de convection (différence centrée):

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{C_{i+1}^n - C_{i-1}^n}{2\Delta z} \quad (\text{eq. IV.9})$$

c. Terme de diffusion (différence centrée):

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \approx \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{\Delta z^2} \quad (\text{eq. IV.10})$$

d. Le terme transfert de matière entre le fluide et la surface des billes:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \approx \frac{q_{Nr}^{n+1} - q_{Nr}^n}{\Delta t} \quad (\text{eq. IV.11})$$

Le schéma numérique final de l'équation est [56]:

$$C_i^{n+1} = C_i^n - v \cdot \Delta t \left(\frac{C_{i+1}^n - C_{i-1}^n}{2\Delta z} \right) + D_L \cdot \Delta t \left(\frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \left(\frac{\rho_b}{\varepsilon} \right) \cdot (q_{Nr}^{n+1} - q_{Nr}^n) \quad (\text{eq. IV.12})$$

Ce schéma est explicite, ce qui signifie que chaque valeur est calculée directement à partir des valeurs précédentes.

Conditions initiales et aux limites dans la colonne:

- Initialement: $C_i^1 = 0$
- Entrée de la colonne: $C_1^{n+1} = C_0$
- Sortie de la colonne: $C_{Nz}^{n+1} = C_{Nz-1}^{n+1}$

IV.2.2. Diffusion intra-particulaire dans les billes (Discrétisation radiale et temporelle)

On approxime les dérivées comme suit [57] :

a. Dérivée radiale première (différence centrée) :

$$\frac{\partial q}{\partial r} \approx \frac{q_{j+1}^n - q_{j-1}^n}{2\Delta r} \quad (\text{eq. IV.13})$$

b. Dérivée radiale seconde (différence centrée):

$$\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \approx \frac{q_{j+1}^n - 2q_j^n + q_{j-1}^n}{\Delta r^2} \quad (\text{eq. IV.14})$$

Le schéma numérique final de l'équation est [57]:

$$q_j^{n+1} = q_j^n + D_p \cdot \Delta t \left(\left(\frac{q_{j+1}^n - 2q_j^n + q_{j-1}^n}{\Delta r^2} \right) + \left(\frac{2}{j \cdot \Delta r} \right) \left(\frac{q_{j+1}^n - q_{j-1}^n}{2\Delta r} \right) \right) \quad (\text{eq. IV.15})$$

Conditions initiales et aux limites dans la colonne:

➤ Initialement: $q_j^1 = 0$

➤ Au centre de la bille ($r=0$): $\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \Rightarrow q_1 = q_2 \Rightarrow q_1^{n+1} = q_2^{n+1}$

À la surface ($r=R$): $-\frac{D_p(q_{Nr} - q_{Nr-1})}{\Delta r} = k_f (C - C_s)$ (eq. IV.16)

Ce qui donne: $q_{Nr} = q_{Nr-1} - \frac{k_f \cdot \Delta r}{D_p} (C - C_s)$ (eq. IV.17)

Avec la concentration de surface C_s est en équilibre avec q_{Nr} suivant l'isotherme de Freundlich:

$$C_s = \left(\frac{q_{Nr}}{K_{fr}} \right)^{n_{fr}} \quad (\text{eq. IV.18})$$

Finalement, la condition aux limites devient [57]:

$$q_{Nr}^{n+1} = q_{Nr-1}^{n+1} - \frac{k_f \cdot \Delta r}{D_p} \left(C_i^{n+1} - \left(\frac{q_{Nr}}{K_{fr}} \right)^{n_{fr}} \right) \quad (\text{eq. IV.19})$$

Ces équations doivent être résolues à chaque pas de temps dans la simulation

IV.2.3. Cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre (Discrétisation temporelle)

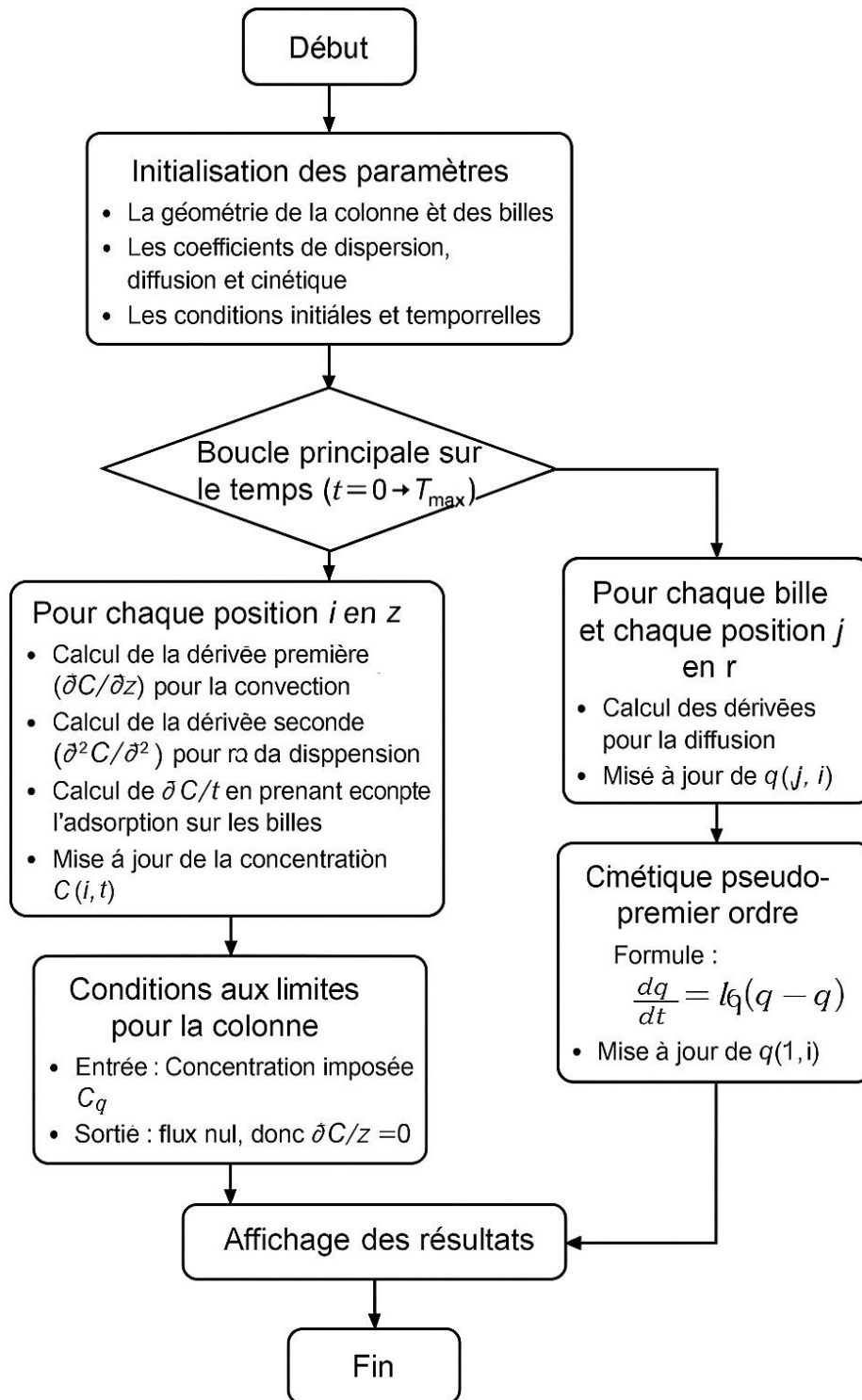
$$q_{Nr}^{n+1} = q_{Nr}^n + K_1 \cdot \Delta t \cdot (q_e - q_{Nr}^n) \quad (\text{eq. IV.20})$$

Avec [58] :

$$q_e = K_{fr} \cdot (C_i^{n+1})^{1/n'} \quad (\text{eq. IV.21})$$

Aucune discrétisation spatiale, car cette équation est locale à chaque position dans la colonne.

IV.3. Algorithme de calcul



IV.4. Résultats de simulation de la colonne d'adsorption

IV.4. 1. Profil de concentration dans la colonne

La figure IV.2 illustre le profil de concentration de la fuchsine basique dans une colonne d'adsorption, par les billes d'alginate diatomite, en fonction du temps et de la hauteur, obtenu par simulation numérique.

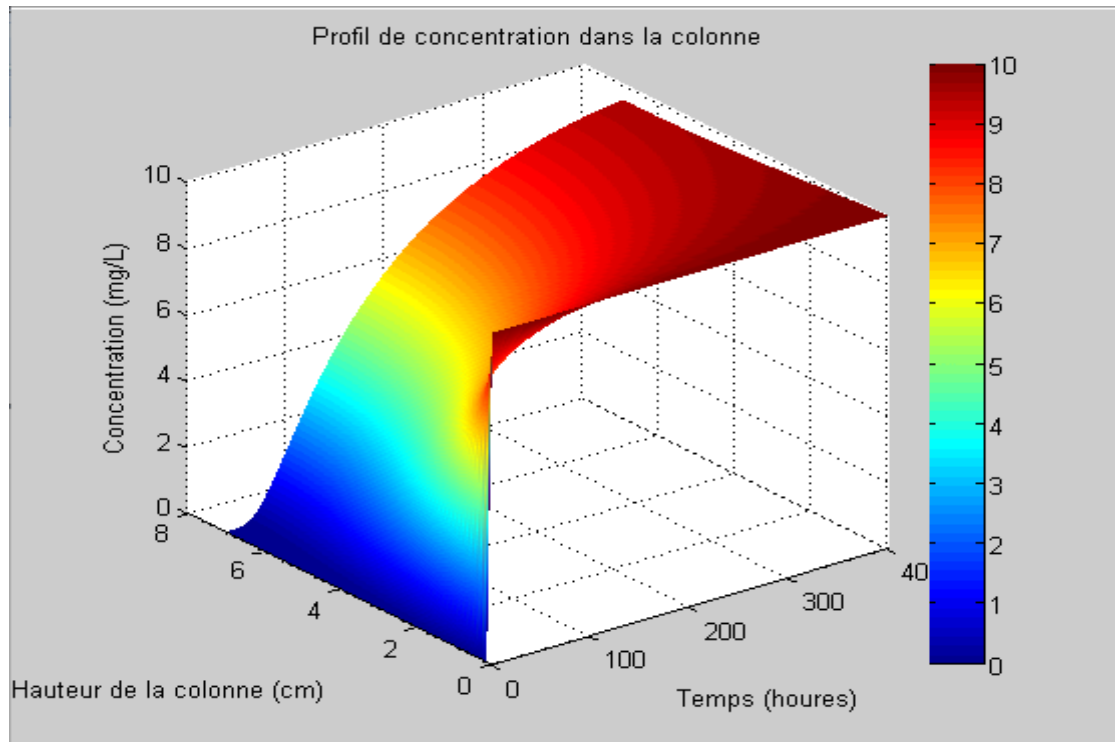


Figure IV.2. Simulation du profil de concentration du FB dans la colonne.

On observe qu'au début du processus, la colonne est entièrement exempte de colorant (zone bleue), ce qui correspond à l'étape d'adsorption initiale. Avec le temps, un front de concentration se développe et progresse le long de la colonne, traduisant l'avancée du percement. Ce front, net et incliné, indique une adsorption relativement rapide avec peu de dispersion axiale. À partir d'un certain moment, la partie amont de la colonne devient saturée (zone rouge), et la concentration atteint celle de l'entrée, signe que la capacité d'adsorption locale est épuisée. Ce comportement est typique des systèmes d'adsorption dynamique et peut être comparé à des données expérimentales via des courbes de percement.

IV.4. 2. Profil de la quantité adsorbée dans les billes

La figure suivante représente le profil radial de l'adsorption du colorant dans une bille, prise au centre de la colonne, en fonction du rayon R (en cm).

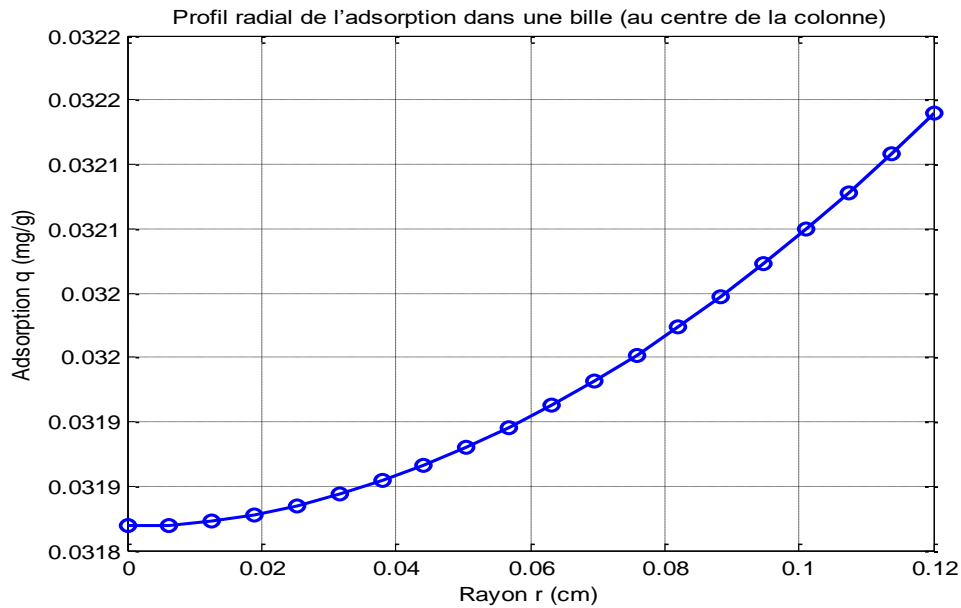


Figure IV.3. Profil radial de l'adsorption dans une bille au centre de la colonne.

On y observe une légère augmentation progressive de la quantité adsorbée $q(r)$ depuis le centre de la bille (rayon nul) jusqu'à sa périphérie. Ce comportement indique que la diffusion du soluté à l'intérieur de la bille est en cours, mais pas encore totalement homogène : le colorant pénètre plus rapidement les couches extérieures, tandis que le centre reste légèrement moins chargé. Cette variation radiale témoigne d'un gradient de concentration interne, typique d'un transfert de masse contrôlé par diffusion intra-particulaire, ce qui est souvent le cas dans les premières phases du processus d'adsorption dynamique. Le profil suggère également que la bille n'a pas encore atteint l'équilibre d'adsorption, car sinon $q(r)$ serait constant sur tout le rayon. Cette information est précieuse pour ajuster le modèle cinétique ou pour évaluer la résistance à la diffusion dans le solide.

La figure suivante représente l'évolution du profil radial de l'adsorption $q(r)$ dans une bille, située au milieu de la colonne (position axiale fixe), à différents instants (de 0 à 350 minutes).

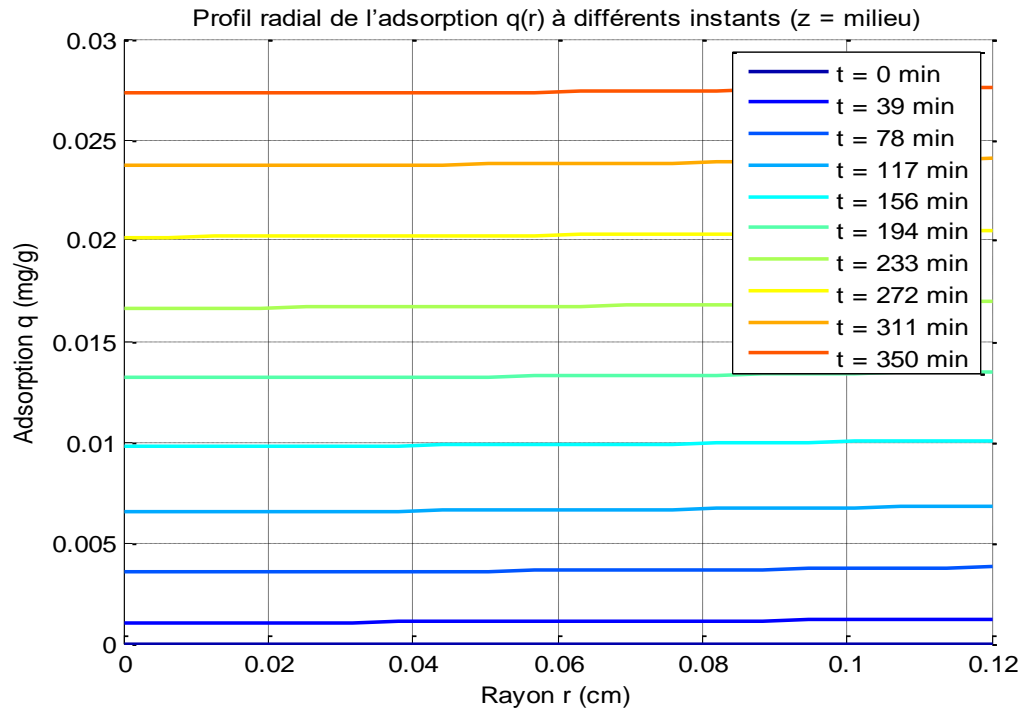


Figure IV.4. Profil radial de l'adsorption dans une bille au centre de la colonne à différents instants.

On observe une série de courbes quasi horizontales dont la valeur augmente progressivement avec le temps. Cela indique que l'adsorption évolue principalement en intensité (valeur de q) mais reste radialement quasi homogène, c'est-à-dire que la diffusion du colorant à l'intérieur des billes est suffisamment rapide pour uniformiser la concentration en soluté adsorbé à chaque instant donné. Cette homogénéité suggère que le transfert de masse intra-particulaire n'est pas limitant dans cette configuration. Par ailleurs, la montée progressive des courbes montre la cinétique d'accumulation du colorant sur le solide adsorbant jusqu'à atteindre une quasi-saturation à $t=350$. Ce profil confirme que l'adsorption se fait de manière uniforme dans les billes avec une cinétique relativement lente, mais contrôlée, permettant un bon équilibre entre diffusion et adsorption.

IV.4.3. Courbe de percée

La figure IV.5 illustre l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps résultante de la modélisation et la simulation de la colonne d'adsorption dynamique :

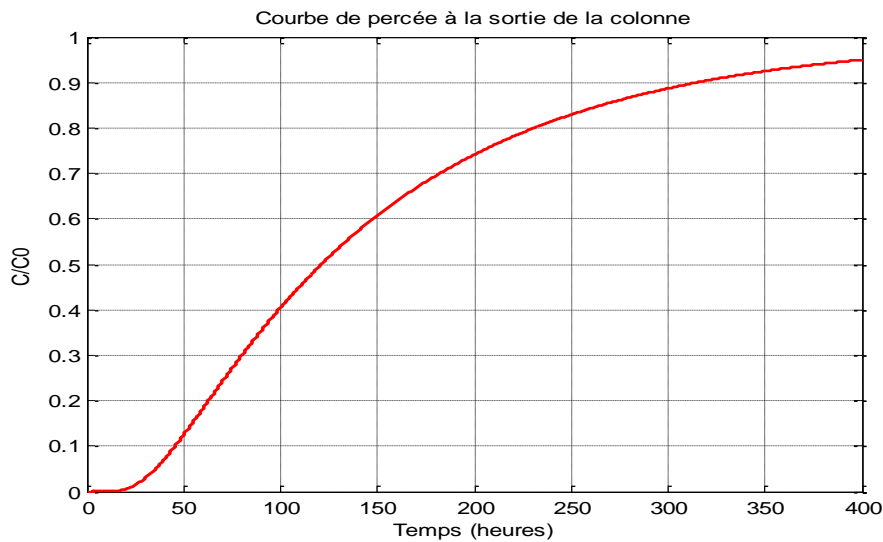


Figure IV.5. Courbe de percée.

La courbe simulée présente une forme sigmoïdale typique des systèmes d'adsorption en lit fixe. On observe une phase initiale plate, durant laquelle $C_0 \approx 0$, indiquant que le colorant est efficacement retenu par le lit adsorbant, c'est la zone de saturation partielle ou la zone de travail utile de la colonne. Ensuite, la concentration en sortie augmente progressivement, traduisant l'apparition du front d'adsorption et la percée progressive du colorant. Cette montée régulière indique un transfert de masse bien modélisé, avec peu de dispersion axiale et une dynamique de percement réaliste. Enfin, la courbe tend asymptotiquement vers $C/C_0=1$, montrant que la colonne atteint la saturation complète autour de 400 minutes, au-delà de laquelle l'adsorbant ne retient plus le colorant. Cette courbe témoigne d'un comportement d'adsorption cohérent avec les phénomènes attendus en colonne dynamique, et suggère que le modèle utilisé reproduit fidèlement le processus d'adsorption simulé.

IV.4.4. Comparaison avec l'expérience

Afin d'évaluer la cohérence du modèle avec le comportement réel du système d'adsorption, on compare les courbes de percée obtenues par simulation numérique et expérimentation pour différentes configurations opératoires de la colonne d'adsorption,

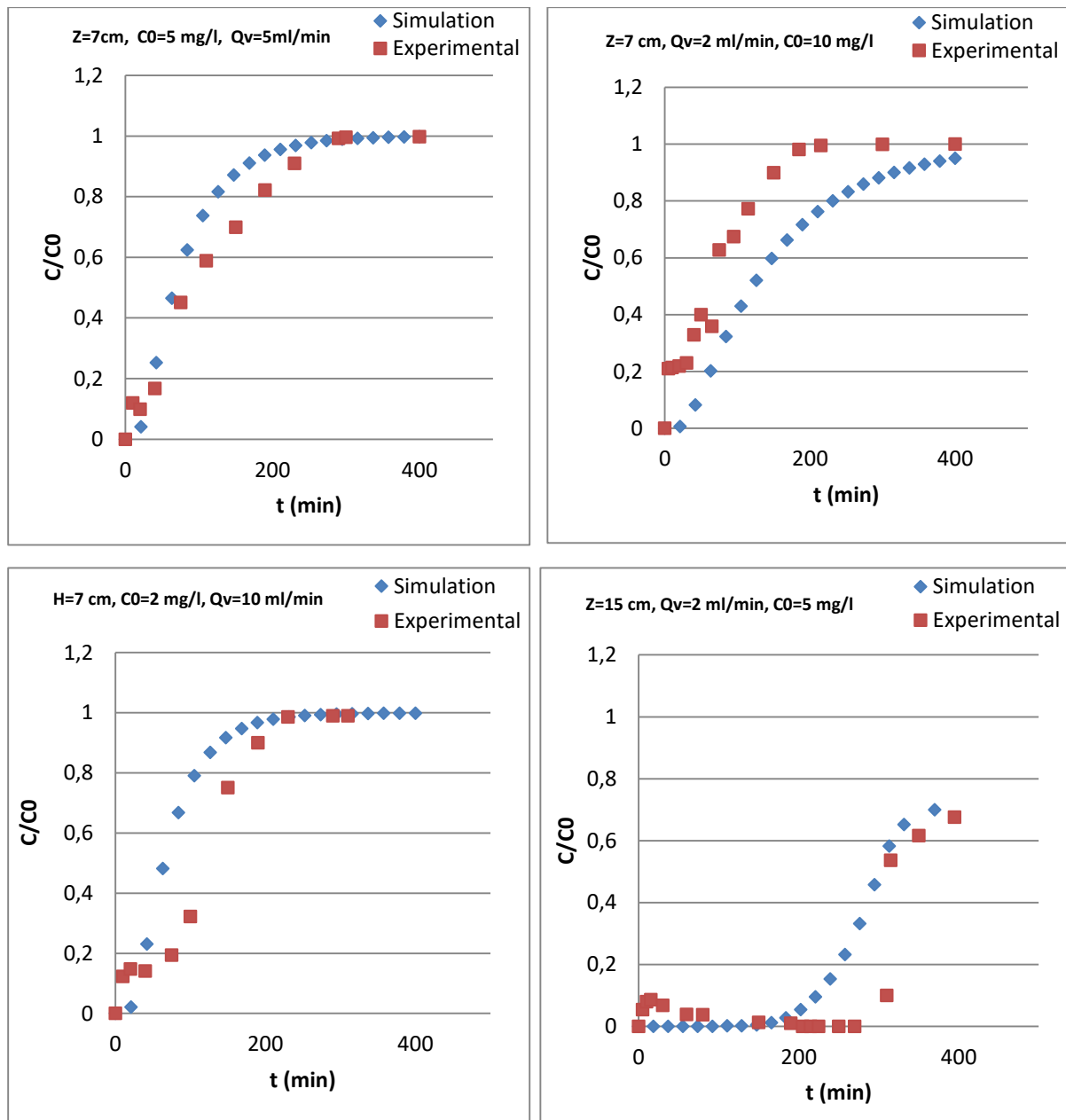


Figure IV.6. Comparaison des Courbes de percée simulées et expérimentales.

Dans l'ensemble, les courbes simulées suivent bien les tendances expérimentales, avec une montée progressive du rapport C/C_0 jusqu'à la saturation, bien que de légers écarts soient observés, notamment au niveau du temps de percée ou de la pente des courbes. Ces différences peuvent s'expliquer par des phénomènes réels non pris en compte dans le modèle, tels que les canaux préférentiels ou les hétérogénéités du lit. L'influence des paramètres opératoires est également bien captée: une concentration initiale plus élevée ou un débit plus fort accélère la percée, tandis qu'une hauteur de lit plus importante améliore l'efficacité d'adsorption en retardant la saturation. Cette bonne concordance entre simulation et expérimentation indique

que les paramètres retenus pour la modélisation sont globalement bien ajustés et que le modèle utilisé est pertinent pour décrire la dynamique d'adsorption du fuchsine basique par les billes d'alginate-diatomite.

Conclusion

Ce chapitre a permis de développer et d'appliquer un modèle mathématique décrivant le comportement de l'adsorption de la fuchsine basique en colonne à lit fixe, en tenant compte des phénomènes de convection, de diffusion axiale et de transfert de masse intra-particulaire, couplés à une isotherme de Freundlich et une cinétique de pseudo-premier ordre. La résolution numérique du modèle, effectuée sous MATLAB à l'aide de la méthode des différences finies, a permis de simuler l'évolution spatiale et temporelle de la concentration du soluté dans la colonne ainsi que de la quantité adsorbée dans les billes.

Les simulations ont montré une progression cohérente du front d'adsorption, une bonne diffusion intra-particulaire, et une courbe de percée globalement en accord avec les résultats expérimentaux. Ces observations confirment la pertinence du modèle pour décrire la dynamique du procédé. Malgré quelques écarts dus à des effets non modélisés, le travail réalisé constitue une base solide pour la compréhension et l'optimisation du système d'adsorption.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été de concevoir et d'évaluer un matériau adsorbant composite, à base d'alginate de sodium et de diatomite, pour le traitement effluents liquides, en particulier pour l'élimination des colorants synthétiques tels que la fuchsine basique, reconnue pour sa toxicité et sa persistance dans l'environnement. Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

La diatomite, grâce à sa structure naturellement poreuse et à sa surface chargée négativement, a permis une bonne rétention des molécules cationiques telles que la fuchsine basique. Elle a agi comme un excellent piègeur, en raison de sa surface spécifique élevée et de ses propriétés d'échange ionique. L'alginate de sodium, quant à lui, est un biopolymère naturel capable de former, en présence de cations divalents (Ca^{2+} , Cu^{2+} , etc.), des billes gélifiées stables. La combinaison de ces deux matériaux a permis d'améliorer à la fois la capacité d'adsorption et la stabilité mécanique du matériau composite, le rendant ainsi adapté à diverses applications environnementales.

Les étapes de préparation et de caractérisation ont permis de maîtriser les propriétés structurales des billes, essentielles au processus d'adsorption. Une structure plus poreuse a favorisé la diffusion des molécules adsorbées, augmentant ainsi le nombre de sites actifs disponibles pour interagir avec le colorant.

Les essais en régime discontinu (batch) ont montré que les performances d'adsorption dépendaient fortement de paramètres tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant et la concentration initiale du polluant. Les billes réticulées avec CuCl_2 (Alg-D/ CuCl_2) se sont révélées les plus efficaces parmi les différentes formulations testées (Alg-D/ BaCl_2 , Alg-D/ FeCl_3 , Alg-D/ CaCl_2), atteignant un taux d'élimination de 92 % et une capacité maximale d'adsorption de 1,84 mg/g. Cela suggère une forte affinité entre les ions Cu^{2+} et la fuchsine basique. L'ajustement aux modèles cinétiques a montré que le mécanisme suivait principalement le modèle du pseudo-premier ordre, suggérant une adsorption dominée par des interactions chimiques. Par ailleurs, les isothermes de Freundlich et de Temkin, adaptés à des surfaces hétérogènes, ont bien décrit le comportement du système.

En régime dynamique (colonne à lit fixe), les tests ont permis de simuler des conditions plus proches de l'échelle industrielle. L'adsorption a été optimisée avec des hauteurs de lit plus

importantes, des débits faibles et des concentrations modérées, confirmant la stabilité et la performance du matériau en écoulement continu. Les modèles de Thomas, Yoon-Nelson et Adams-Bohart ont bien ajusté les données expérimentales, validant ainsi les mécanismes de transfert observés.

Un modèle mathématique a été développé pour simuler les phénomènes de transfert dans la colonne d'adsorption en régime dynamique. La résolution du système d'équations aux dérivées partielles a été effectuée par la méthode des différences finies, et la simulation a été implémentée sur Matlab. Les résultats numériques ont montré une bonne concordance avec les observations expérimentales.

En conclusion, les billes composites alginate-diatomite représentent une solution efficace, durable et écologiquement viable pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels. Ce système présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, économique, peu énergivore et facilement adaptable selon les besoins. Il constitue ainsi une solution prometteuse pour la dépollution des effluents liquides dans une perspective de développement durable.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by cellulose-based adsorbents: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4056-4073(2015).
- [2] Benayache S., *Elaboration et caractérisation d'un composite à base de diatomite*, thèse de doctorat, Université Annaba-Algérie, 2020.
- [3] [<http://www.mii.org/Minerals/photodiatom.html>].
- [4] Belhouadjeb, B. *Etude comparatives entre l'exploitation à ciel ouvert et l'exploitation souterraine du gisement de Kieselguhr de Ouillis*. Projet de Fin d'Etudes: Mines et métallurgie : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1969).
- [5] Van Den Broeck, Jules. *La Diatomite (Kieselgur), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*. Société des silices fossiles de France, (1948).
- [6] Hadjadj-Aoul, Ouassini. *Elaboration d'un gel de silice à base de diatomite algérienne : Etude du rendement*. Projet de fin d'études : Génie chimique : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (2000).
- [7] London, U. C. *An Insight into Micropalaeontology*. www.ucl.ac.uk/GeolSci/micropal/, 2008. [Online ; accessed 2018].
- [8] A, Djemai «*étude de l'adsorption de colorant par la diatomite algérienne*», mémoire de projet de fin d'étude, école nationale polytechnique(2022).
- [9] Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*, Wiley interscience, New York, (1979).
- [10] Zhao, Yan, Tian, Guangyan, Duan, Xinhui, et al. *Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no 27, p. 11638- 11652. Doi:10.1021/acs.iecr.9b01941, (2019).
- [11] Al-Ghouti, M., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M. N. M., et al. *Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study*. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 287, no 1, p. 6-13, (2003).
- [12] Inchaurredo N., J. Font, C.P. Ramos, P. Haure, *Naturel diatomites : Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II*, *Applied catalysis B : Environmental* 181 (2016) 481-494.
- [13] Jeong S.G., Jeon J., Lee, J-H, Kim Su., *Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties*, *Heat and Mass Transfer* 62 (2013) 711-717.
- [14] A, Merakchi, « *Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux* ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019.
- [15] A, Saidani A, Douba « *Préparation des billes à base de montmorillonite et d'alginate. Application à l'adsorption du vert malachite.* » Mémoire de fin d'études de Master 2023. Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

[16] F, Hamimed, « Elaboration de billes à base d'alginate. Étude rhéologique et de comportement ». Thèse de doctorat, Université M'hamedBougarra – Boumerdès, 2016

[17] Del Gaudio, P., Colombo P., Colombo G., Russo P. and Sonvico F. (2005). "Mechanisms of formation and disintegration of alginate beads obtained by prilling." *International Journal of Pharmaceutics* 302(1-2): 1-9.

[18] I.Ferhat , Y. Boussalem, Elaboration des billes magnétiques gélifiées poreuses à base de charbon actif en poudre, d'alginate et de carbonate de calcium pour l'élimination du « Bleu de Méthylène ». Mémoire de fin d'études de Master 2020, UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

[19] Abdellahi. ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, Thèse de Doctorat,2010, Université de Limoges, France.

[20] Y. Hammache , Synthèse et caractérisation d'un composite à base de zéolithe - alginate.application dans la récupération des ions uranyles à partir des effluents aqueux. Mémoire de fin d'études de Master 2016, universite de m'hamedbougara de boumerdes

[21] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres Et M. Rinaudo, Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, *Biomaterials*, 1999, 20(15): 1427-1435.

[22] Crini G., 2005.- Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30: 38 70

[23] Y.A. Morch, I. Donatiet B.L. Strand. Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} and Sr^{2+} on alginate microbeads. *Biomacromol.* 2006, 7: 1471-1480.

[24] Khaknegar, B. and Ettinger R. L (1977), "Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions." *Journal of Oral Rehabilitation* 4(4): 369-376

[25] V.Rocher, J. M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research.* 2008, 42(4-5): 1290-1298.

[26] D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockaret I. W Marison. Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization. *Biotechnol. Bioengine.* 2000, 70(1): 41-53.

[27] Q. Zhao, PhD, B.Han et al. Drug Delivery in Nanamedicine. *Nanomedic. Nanotechnolo. Biol. Medic.* 2007, 3: 4 -63.

[28] H, Zeghache, « Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux « charbon actif » ». Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi ,2019.

[29] M.SEDIRI «Contribution A La Modelisation De L'adsorption Dynamique : Etude Comparative », Thèse de doctorat 2017, Université YAHIA Farès de MEDEA

[30] Z. Ghodbane Ch. Ghorab «Etude Cinetique De L'adsorption Des Colorants De Synthese Sur Un Charbon Actif» Mémoire de fin d'études de Master 2020,Universite Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

- [31] CHITOURE, Chems Eddine. Physico-chimie des surfaces. Tome 2 l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^{ème} édition
- [32] S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, *ActaChim. Slov.* 50 (2003) 663–675.
- [33] F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. CEBEDOC. SPRI. Liège, (1998).
- [34] H. Aksas. «Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels». Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2013).
- [35] Ho YS, G. McKay. «Kinetic model for lead (II) sorption onto peat». *Ads SciTechnol*, 16, (1998), pp 943-55.
- [36] FERRARI, LUCIA, KAUFMANN, JOSEF, WINNEFELD, FRANK et PLANK, JOHANN. "Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements." *Journal of colloid and interface science*, vol. 347, no 1, p. 15-24. Doi:10.1016/j.jcis.2010.03.005, (2010).
- [37]BOUCHELTA, Chafia. Etude de l'adsorption des métaux Hg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cr⁶⁺ sur charbon actif grain. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine,2003.
- [38] Aksu, Z., Gonen, F. (2003). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *J. Process. Biochem.* 39, 599–613
- [39] Tufenkji, N. ;Elimelech, M. (2004). Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO Interactions. *Langmuir*.20,10818 – 10828
- [40] S.BOUCHAREB «Optimisation et modélisation de la biosorption du phénol sur des biomatériaux innovants composites en modes batch et continu», THESE DE DOCTORAT 2023, Ecole Nationale Polytechnique
- [41] Gupta, S., Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.* 150, 352-365.
- [42] Foo, KY., Hameed, H. B. (2012). Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chem. Eng. J* 203, 81-87.
- [43] Kumar, R., Bhatia, D., Singh, R., Rani, S., Bishnoi, Narsi R. (2011). Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass trichoderma virid in a continuous packed bed column. *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 65, 1133-1139.
- [44] H ,Gani . I ,Khelifi , «Etude de l'adsorption en mode dynamique sur des adsorbants a base d'(oxy)hydroxydes de fer». Mémoire de master, Université BLIDA 1 , 2021.
- [45] Sun Z, Zhang Y, Zheng S et al (2013) Preparation and thermal energy storage properties of parafn/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials. *Thermochim Acta* 558:16– 21.

- [46] RADJAI, MANELLE. Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux. Mémoire Magister : Génie chimique : université ferhat abbas – setif 1 ufas(algerie).
- [47] MERADI, HAZEM, BAHLOUL, LYNDA, BOUBENDIRA, KHALED, et al. Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application. Energy Procedia, vol. 74, p. 1282-1288, (2015).
- [48] Humeau, *Accueil – Humeau.com*. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.humeau.com/>.
- [49] Ruthven, D.M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley.
- [50] Levenspiel, O. (1999). Chemical Reaction Engineering (3^e éd.). Wiley.
- [51] Cussler, E. L. (2009). Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems (3^e éd.). Cambridge University Press.
- [52] Treybal, R. E. (1980). Mass-Transfer Operations (3^e éd.). McGraw-Hill.
- [53] K.BELAID .R.GUENANA , «Adsorption du Cuivre (II) par les billes composites (Alginate /Coquille d’œuf)». Mémoire de fin de cycle, Université A. Mira – Bejaia, 2021
- [54] Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. Journal of the American Chemical Society, 66(10), 1664-1666.
- [55] Gupta, V. K., & Ali, I. (2012). Environmental water: Advances in treatment, remediation and recycling. Elsevier
- [56] Smith, G. D. (1985). Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods. Oxford University Press
- [57] LeVeque, R. J. (2007). Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems. SIAM.
- [58] Crank, J. (1975). The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press.

