

N° d'ordre : 03/2007 – E/CI

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene**

**Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés**



**Thèse**  
**Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT D'ETAT**

**En : CHIMIE INDUSTRIELLE**  
**Spécialité : GENIE CHIMIQUE**

**Par : CHABANI Malika**

**ETUDE DE LA DENITRATATION PAR ADSORPTION SUR RESINES  
ECHANGEUSES D'IONS.**

Soutenue le 18 décembre 2007 devant le jury

<b>Mr. S. BELAADI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Président</b>
<b>Mme A. BENSMAILI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>Mr W. AZZI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mr. N. MAMMERI</b>	<b>Professeur à l'ENP</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mme Z. SAADAOUI</b>	<b>Maître de Conférences à l'USTHB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr A. AMRANE</b>	<b>Professeur à l'université de Rennes</b>	<b>Invité</b>

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie de réaction sous la direction du Professeur A. BENSMAILI auquel je tiens à exprimer ma gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et guidé tout au long de cette thèse.

J'exprime à Monsieur le Professeur S.BELAADI, ma sincère reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour avoir accepté d'apprécier ce travail et de présider le jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs N.MAMMERI et W.AZZI et mes remerciements les plus amicaux à Madame Z.SADAoui pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les examinateurs

Que Monsieur Taleb-Ahmed Mourad trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et de mon amour. Qu'il sache que ses encouragements ont été déterminants dans l'accomplissement de ce travail

Enfin, je ne saurais oublier le Professeur A.AMRANE, qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude. Sa disponibilité, ses conseils et compétences scientifiques m'ont énormément aidé à réaliser ce mémoire.

Que mes amies trouvent ici l'expression de ma plus profonde affection

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>18</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>21</b>
<b>I.2.ORIGINE ET EFFETS DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES NITRATES..</b>	<b>21</b>
I.2.1. Origines de la pollution.....	21
I.2.2. Risques inhérents à la pollution par les nitrates.....	21
<b>I.3. TRAITEMENTS D'ELIMINATION DES NITRATES.....</b>	<b>22</b>
I.3.1. Traitement biologique.....	22
I.3.2. Procédés membranaire.....	22
I.3.3. Adsorption.....	23
<b>I.4. MODELISATION DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ENTRE RESINE ET SOLUTION.....</b>	<b>23</b>
I.4.1. Caractéristiques des résines.....	24
I.4.2. Modélisation des interactions physico-chimiques .....	24
I.4.3. Principes de l'adsorption sur résine.....	25
I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	26
I.4.4.1. Nature de l'adsorbat.....	26
I.4.4.2. Nature de l'adsorbant.....	26
I.4.4.3. Température et pH du milieu.....	27
<b>I.5. MODELISATION DE L'EQUILBRE.....</b>	<b>27</b>
I.5.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption.....	27
I.5.1.2. L'adsorption physique.....	27
I.5.1.3. L'adsorption chimique.....	28
I.5.2. Les isothermes d'adsorption .....	28
I.5.2.1. Modèles de l'équilibre d'adsorption.....	29
I.5.2.1.1. Isothermes à deux paramètres.....	30
I.5.2.1.2. Isothermes à trois paramètres .....	34
<b>I.6. MODELISATION DE LA CINETIQUE .....</b>	<b>36</b>
I.6.1. Mécanisme cinétique des échanges entre résine et solution.....	39

I.6.1.1. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la solution autour de la résine.....	39
I.6.1.2. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la résine.....	42
I.6.1.3. Cinétique de fixation contrôlée par réaction chimique.....	52
<b>I.7. CONCLUSION.....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **CHAPITRE II : ETUDE DES ISOTHERMES D'EQUILIBRE**

<b>II.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>73</b>
<b>II.2. MISE AU POINT DE LA METHODE ANALYTIQUE.....</b>	<b>73</b>
<b>II.3. MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>74</b>
II.3.1. Adsorbants.....	74
II.3.2. Préparation de la résine.....	76
II.3.3. Obtention des isothermes.....	76
<b>II.4. RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>76</b>
II.4.1. Influence du temps de contact.....	76
II.4.2. Influence du pH.....	78
II.4.3. Isothermes d'adsorption.....	80
II.4.3.1. Modèles à deux paramètres.....	80
II.4.3.2. Discussion des modèles à deux paramètres.....	105
II.4.3.3. Modèles à trois paramètres.....	105
<b>II.5. TEST DE READSORPTION .....</b>	<b>116</b>
<b>II.6. COMPARAISON DES DEUX RESINES.....</b>	<b>117</b>
<b>II.7. CONCLUSION.....</b>	<b>118</b>

### **Références bibliographiques**

## **CHAPITRE III : ETUDE CINETIQUE DE L'ELIMINATION DES NITRATES SUR IRA 410 DANS UN REACTEUR DISCONTINU**

<b>III.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>124</b>
----------------------------------	------------

<b>III.2.PROCEDURE DE RETENTION EN REACTEUR AGITE FERME</b> .....	124
III.2.1. Contrôle du pH.....	124
III.2.2. Conditionnement de la résine.....	124
III.2.3. Granulométrie par tamisage.....	125
III.2.4. Conception d'un réacteur standard.....	125
III.2.5. Procédure expérimentale pour l'étude cinétique.....	127
<b>III.3. RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	127
III.3.1. Etude paramétrique.....	127
III.3.1.1. Effet de la vitesse d'agitation.....	127
III.3.1.2. Effet de la granulométrie.....	129
III.3.1.3. Effet de la concentration initiale de la solution.....	131
III.3.1.4. Effet de la masse de la résine.....	133
III.3.2. Etude des mécanismes mis en jeu.....	135
III.3.2.1. Etude de la cinétique physique (phénomènes diffusionnels).....	136
III.3.2.2. Détermination des paramètres cinétiques $k_f$ et $D_{eff}$ .....	153
III.3.2.3. Comparaison des résultats.....	161
III.3.2.4. Etude de la cinétique chimique.....	169
III.3.2.5. Modèle général.....	178
III.3.3. Comparaison des différents modèles cinétiques.....	182
<b>III.4. CONCLUSION</b> .....	183
<b>Références bibliographiques</b> .....	185

## **CHAPITRE IV. ETUDE CINETIQUE DE LA DENITRATATION SUR L'AMBERLITE IRA 400**

<b>IV.1.INTRODUCTION</b> .....	189
<b>IV.2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE</b> .....	189
IV.2.1. Détermination du régime limitant.....	193
IV.2.1.1.Approche expérimentale.....	193
IV.2.1.2. Traitement des résultats.....	197
IV.2.2.3. Approche théorique.....	198
<b>IV.3. DISCUSSION DU MODELE CINETIQUE CHOISI</b> .....	216
<b>IV.4. ETUDE THERMODYNAMIQUE</b> .....	217

<b>IV.5. CONCLUSION.....</b>	<b>218</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>220</b>
 <b>CHAPITRE V : CARACTERISATION D'UN LIT DE RESINE PAR VOIE HYDRODYNAMIQUE</b>	
<b>V.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>223</b>
<b>V.2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>223</b>
V.2.1. Généralités sur les milieux poreux.....	223
V.2.2. Régimes d'écoulement dans les milieux poreux.....	224
V.2.3. Etude de la turbulence développée au sein des milieux poreux.....	227
V.2.4. Récapitulation des résultats présentés.....	227
V.2.5. Conclusion de l'étude bibliographique.....	229
<b>V.3. PRINCIPAUX MODELES D'ECOULEMENT.....</b>	<b>230</b>
V.3.1. Les modèles phénoménologiques.....	230
V.3.2. Les modèles géométriques.....	230
V.3.3. Les modèles statistiques.....	230
V.3.4. Les modèles dits généraux.....	230
V.3.5. Choix d'un modèle.....	231
<b>V.4. CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE DES PARTICULES DE RESINES</b>	
<b>V.5. LA POROSITE DU LIT DE RESINES.....</b>	<b>235</b>
<b>V.6. ETUDE EXPERIMENTALE DES CHUTES DE PRESSION.....</b>	<b>235</b>
<b>V.7. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.....</b>	<b>238</b>
V.7.1. Présentation des résultats.....	238
V.7.2. Test d'homogénéité .....	239
V.7.3. Détermination des régimes d'écoulements.....	241
V.7.4. Détermination des paramètres de structure.....	244
<b>V.8. CONCLUSION.....</b>	<b>246</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>248</b>

**CONCLUSION GENERALE.....250**

**REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES.....253**

**ANNEXES :**

Annexe II.1 : Méthodes de dosage

Annexe II.2 : Les propriétés des résines

Annexe II.3 : Tableaux de valeurs

Annexe II.4 : Les Organigrammes et Algorithmes

Annexe IV.1. Tableaux des valeurs

Annexe IV.2. Modèle du cœur rétrécissant

Annexe V.1 : Définition du modèle d'écoulement utilisé

Annexe V.2. : Relation entre le nombre de Reynolds interstitiel et le nombre de Reynolds de  
Particule

## LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

### CHAPITRE I

#### *Les tableaux*

Tableau I.1 : Classification des réactions d'échange ionique selon Helfferich (1962).....	24
Tableau I.2 : Exemples d'isothermes d'adsorption utilisées pour la modélisation de réactions sur résines.....	34

#### *Les figures*

Figure I.1 : Isothermes en solution.....	39
Figure I.2 : Schéma des mécanismes d'adsorption sur un solide.....	38
Figure I.3 : Schéma de transfert de masse en surface dans une particule sphérique.....	49

### CHAPITRE II

#### *Les tableaux*

Tableau II.1 : Etalonnage au réactif sulfo-phénolique.....	73
Tableau II.2 : Etalonnage au réactif salicylate de sodium.....	74
Tableau II.3 : Caractéristiques de l'Amberlite IRA 400 .....	75
Tableau II.4 : Caractéristiques de l'Amberlite IRA 410.....	75
Tableau II.5 : Propriétés des résines.....	76
Tableau II.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur l'Amberlite IRA 400	
Tableau II.7 : Les paramètres du modèle de Dubinin-Radshkevich (D-R).....	86
Tableau II.8 : Comparaison des résultats de la régression linéaire et la régression non linéaire pour le modèle de Freundlich.....	87
Tableau II.9 : Comparaison des résultats de la régression linéaire et la régression non linéaire pour le modèle de Langmuir (IRA 400).....	88
Tableau II. 10 : Le test Khi-deux et écarts au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres pour IRA 400.....	90
Tableau II.11 : Capacité maximale d'adsorption d'IRA 400 en fonction du pH.....	96
Tableau II.12 : Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates par l'Amberlite IRA 410.....	98
Tableau II.13 : Modèle de Langmuir sous formes linéaires.....	99
Tableau II.14 : Ajustement des données aux équations linéaires de Langmuir.....	100
Tableau II.15 : Comparaison des résultats de la régression linéaire et la régression non linéaire pour le modèle de Langmuir (IRA 410).....	100
Tableau II. 16 : Ecarts au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres pour IRA 410.....	101
Tableau II. 17 : Paramètres des isothermes d'adsorption par l'Amberlite IRA 400.....	106
Tableau II. 18: Les écarts entre les résultats d'expérience et d'isotherme pour IRA 400.....	106
Tableau II. 19: capacité maximale d'adsorption en fonction du pH.....	109

Tableau II. 20: Ligne de la table du $\chi^2$ à 29 degrés de liberté (tiré de Thompson 1941).....	110
Tableau II. 21: Paramètres des isothermes d'adsorption par l'Amberlite IRA 410.....	111
Tableau II.22 : Les écarts entre les résultats d'expérience et d'isotherme pour IRA 410.....	112
Tableau II. 23: capacité maximale en fonction du pH.....	114
Tableau II.24 : Comparaison entre les capacités maximales lues et prédites.....	114
Tableau II.25: Ligne de la table du $\chi^2$ à 23 degrés de liberté (tiré de Thompson 1941).....	115
Tableau II.26 : Test de réadsorption.....	116

### **Les figures**

Figure II.1 : courbes d'étalonnage.....	74
Figure II.2 : Effet du temps de contact sur la capacité de fixation par IRA 400.....	77
Figure II.3 : Effet de temps de contact sur l'élimination des nitrates par IRA 410.....	78
Figure II.4 : Influence du pH de la solution sur la rétention des nitrates par IRA 400 .....	79
Figure II.5 : Influence du pH de la solution sur la rétention des nitrates par IRA 410 .....	79
Figure II.6 : Isothermes d'équilibre en milieu acide (présence de HCl) pour IRA 400.....	81
Figure II.7 : Isotherme d'équilibre au pH de la solution (pH = 6.8) à 22°C.....	82
Figure II.8 : Isotherme d'équilibre en milieu basique (présence de NaOH) à 22°C.....	82
Figure II.9 : Equation linéaire de Freundlich pour l'adsorption des nitrates par IRA 400 à différents pH.....	83
Figure II.10 : Equation linéaire de Langmuir pour l'adsorption des nitrates par IRA 400 à différents pH.....	83
Figure II.11 : Equation linéaire de Temkin pour l'adsorption des nitrates par IRA 400 à différents pH.....	84
Figure II.12 : Modélisation des isothermes expérimentales selon Dubinin-Radushkevich en milieu acide.....	85
Figure II.13 : Modélisation d'isotherme expérimentale selon D-R au pH de la solution.....	86
Figure II.14: Modélisation des isothermes expérimentales selon D-R en milieu basique.....	86
Figure II.15 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich en fonction de valeurs mesurées.....	91
Figure II.16 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir (régression non linéaire) en fonction de valeurs mesurées.....	91
Figure II.17 : Représentation de valeurs prédites selon Temkin en fonction de valeurs mesurées.....	92
Figure II.18 : Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles à deux paramètres pour le milieu acide.....	93
Figure II.19 : Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles à deux paramètres pour le milieu basique.....	94
Figure II.20 : Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles à deux paramètres pour le milieu neutre.....	95

Figure II.21 : Isothermes d'équilibre en milieux basique et neutre à $T = 26^{\circ}\text{C}$ pour IRA 410	
Figure II.22 : Isothermes d'équilibre en milieu basique à $T = 26^{\circ}\text{C}$ pour IRA 410.....	97
Figure II.23 : Isothermes expérimentales et simulées pour différents pH, Amberlite IRA 410	
Figure II. 24: Corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon le modèle de Langmuir.....	103
Figure II.25: Corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon le modèle de Temkin.....	104
Figure II.26 : Diagramme de parité, modèle de Sips, IRA 400.....	107
Figure II.27 : Diagramme de parité, modèle de Redlich-Peterson, IRA 400.....	108
Figure II.28 : Isothermes de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des nitrates sur IRA 400 à $T= 22^{\circ}\text{C}$ et différents pH.....	108
Figure II.29 : Effet du pH sur la capacité maximale de la résine Amberlite IRA 400.....	110
Figure II.30 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Sips modifié.....	111
Figure II.31 : Résultats expérimentaux et simulés des équations de Sips et Redlich-Peterson	
Figure II.32: Effet du pH sur la capacité maximale de la résine Amberlite IRA 410.....	115
Figure II.33: Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Sips modifié, pour IRA 410.....	116

### **CHAPITRE III**

#### ***Les tableaux***

Tableau III.1: Granulométrie par tamisage.....	125
Tableau III.2 : Effet de l'agitation sur la cinétique et la capacité de fixation pour IRA 410..	128
Tableau III.3 : Effet de la granulométrie sur la dénitratisation par IRA 410.....	131
Tableau III.4 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique et la capacité de fixation pour IRA 410.....	131
Tableau III.5 : Effet de la masse sur la cinétique et la capacité de fixation pour IRA 410...	134
Tableau III.6: Détermination des coefficients de diffusion externe en fonction des paramètres d'étude.....	135
Tableau III.7 : la constante de vitesse de diffusion de Weber pour IRA 410 en fonction des paramètres d'étude.....	145
Tableau III.8 : Les paramètres du modèle Weber-Morris multiétapes en fonction de l'agitation.....	147
Tableau III.9 : Les paramètres du modèle de Weber-Morris multi-linéaires en fonction de la Granulométrie.....	150
Tableau III.10 : Les paramètres du modèle de Weber-Morris multi-linéaires en fonction de la concentration initiale.....	150

Tableau III.11 : Les paramètres du modèle de Weber-Morris multi-linéaires en fonction de la masse	
Tableau III.12 : coefficient de transfert de masse externe pour la dénitrification sur IRA 410 (approche expérimentale).....	154
Tableau III.13 : validation du modèle Spahn et Schlünder.....	155
Tableau III.14: coefficient de transfert de masse externe pour la dénitrification sur IRA 410 (approche empirique).....	156
Tableau III.15 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon Zhou.....	159
Tableau III.16 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon Urano....	160
Tableau III.17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon modèle <i>HSDM</i> .....	161
Tableau III. 18: Les valeurs de $D_{eff}$ obtenues par différents modèles.....	162
Tableau III.19 : Modélisation de la cinétique chimique homogène.....	169
Tableau III.20 : Modélisation des cinétiques par les équations de Lagergreen et Ho.....	171
Tableau III.21 : Les paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre.....	175
Tableau III.22 : constantes cinétiques de la dénitrification sur IRA 410 selon le modèle de la constante unique	
Tableau III.23 : Comparaison des différents modèles cinétiques	

### ***Les figures***

Figure III.1. Réacteur standard.....	126
Figure III. 2 : Effet de l'agitation sur la cinétique de dénitrification.....	127
Figure III.3 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention des nitrates par l'Amberlite IRA 410.....	129
Figure III.4 : Effet de la taille sur la cinétique de dénitrification par IRA 410.....	130
Figure III.5 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dénitrification sur IRA 410.....	132
Figure III.6 : cinétique de la rétention des nitrates par IRA 410.....	133
Figure III.7 : Effet de la masse sur la dénitrification par IRA 410.....	134
Figure III.8 : Les étapes d'une cinétique hétérogène.....	136
Figure III.9: Test Swirl-speed .....	137
Figure III.10 : Mise en évidence de transfert de masse extraparticulaire : Effet de l'agitation	
Figure III.11 : Mise en évidence de transfert de masse extraparticulaire : Effet de la concentration initiale.....	141
Figure III.12 : Mise en évidence de transfert de masse extraparticulaire : Effet de la taille	
Figure III.13 : Effet de l'agitation sur les phénomènes diffusionnels .....	143
Figure III.14 : Effet de la granulométrie sur les phénomènes diffusionnels.....	143
Figure III.15 : Effet de la concentration initiale sur les phénomènes diffusionnels .....	144
Figure III.16 : Effet de la masse sur les phénomènes diffusionnels .....	144

Figure III. 17 : Evolution de $K_i$ en fonction de la granulométrie.....	146
Figure III.18 : Corrélation entre $C_o$ et $K_i$ .....	147
Figure III.19 : Interprétation des résultats selon le modèle de Weber-Morris multiétagé : Effet de la granulométrie.....	151
Figure III.20 : Interprétation des résultats selon le modèle de Weber-Morris multiétagé : Effet de la concentration initiale.....	152
Figure III.21 : Simulation des cinétiques selon modèle <i>HSDM</i> : effet de l'agitation.....	163
Figure III.22 : Simulation des cinétiques modèle <i>HSDM</i> : effet de la masse.....	164
Figure III.23 : Simulation des cinétiques modèle <i>HSDM</i> : effet de la taille.....	164
Figure III.24 : Interprétation des résultats selon le modèle d'Urano : Effet de la masse.....	165
Figure III.25 : Interprétation des résultats selon le modèle d'Urano : Effet de la taille.....	165
Figure III.26 : Interprétation des résultats selon le modèle d'Urano : Effet de l'agitation....	166
Figure III.27 : Diffusivité effective en fonction de différents paramètres : (a) la masse, (b) la taille, (c) la vitesse d'agitation.....	167
Figure IV.28 : Influence de la variation du coefficient de diffusion interne sur l'allure des Cinétiques.....	168
Figure III. 29 : Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de la masse.....	172
Figure III.30 : Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de la Taille.....	172
Figure III.31 : Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de l'agitation.....	173
Figure III.32: Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de la concentration initiale.....	173
Figure III.33 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de la concentration Initiale.....	176
Figure III.34 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de l'agitation.....	176
Figure III.35 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de la masse.....	177
Figure III.36 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de la taille.....	177
Figure III.37 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de l'agitation.....	179
Figure III.38 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de la taille.....	179
Figure III.39 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de la Masse.....	180
Figure III.40 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de la concentration initiale.....	180

## CHAPITRE IV

### *Les tableaux*

Tableau IV.1 : Cinétique de la rétention des nitrates par Amberlite IRA 400.....	188
Tableau IV. 2: Détermination des coefficients de transfert de masse externe.....	197
Tableau IV.3 : Résultats de la simulation, modèle général (méthode différentielle).....	209
Tableau IV.4: Paramètres thermodynamiques pour la rétention des nitrates par IRA 400...	217

### *Les figures*

Figure IV.1 : Synthèse de l'Amberlite IRA 400.....	190
Figure IV.2 : Effet de l'agitation sur la rétention, pH = 6,8 ; T= 22°C.....	191
Figure IV.3: Effet de la taille sur la cinétique de dénitratisation par IRA400, pH = 6,8 ; T= 22°C	
Figure IV.4 : Effet de la masse sur la rétention des nitrates, pH = 6,8 ; T= 22°C.....	192
Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale, pH = 6,8 ; T= 22°C.....	192
Figure IV.6 : cinétique de la rétention des nitrates par IRA 400.....	193
Figure IV. 7: Interprétation des résultats selon le modèle de Bangham.....	199
Figure IV.8. Effet de l'agitation sur les phénomènes diffusionnels pour IRA 400.....	200
Figure IV.9 : Régression linéaire pour l'estimation de $k_a$ , $m=1g$ , $N=400rpm$ , $d_p=0,565$ cm, $C_o=5mg/l$ .....	202
Figure IV.10 : Vérification de limitation de l'adsorption $m=1g$ , $N=400rpm$ , $d_p=0,565$ cm, $C_o=5mg/l$ .....	203
Figure IV.11 : Interprétation des résultats sur la base du modèle de la constante unique, $m=1g$ ; $N= 400$ rpm ; $d_p= 0, 565$ cm.....	204
Figure IV.12 : Représentation schématique du modèle à cœur rétrécissant, R diminue en fonction du temps.....	205
Figure IV.13 : Interprétation des résultats selon le modèle global du cœur rétrécissant : Effet de la concentration initiale.....	210
Figure IV.14 : Vérification du contrôle de la réaction chimique : méthode différentielle $N= 400$ rpm, $d_p = 0,565$ cm, $C_o= 5$ mg/l.....	211
Figure IV.15 : Vérification du contrôle du transfert interne : méthode différentielle $N = 400$ rpm, $d_p = 0,565$ cm, $C_o= 5$ mg/l.....	211
Figure IV.16 : Evolution des vitesses instantanées (expérimentale et théorique) en régime diffusionnel : méthode différentielle, $N = 400$ rpm, $d_p = 0,565$ cm, $C_o= 18$ mg/l	
Figure IV.17 : Evolution des vitesses instantanées (expérimentale et théorique) en régime chimique : méthode différentielle, $N = 400$ rpm, $d_p = 0,565$ cm, $C_o= 18$ mg/l	
Figure IV.18 : Interprétation des résultats expérimentaux sur la base du modèle cœur rétrécissant, limitation de la vitesse par la diffusion interne : effet de la taille	
Figure IV.19 : Interprétation des résultats expérimentaux sur la base du modèle cœur rétrécissant, limitation de la vitesse par la diffusion interne : effet de la concentration initiale.....	214

Figure IV. 20: Interprétation des résultats expérimentaux sur la base du modèle cœur rétrécissant, limitation de la vitesse par la diffusion interne : effet de l'agitation	
Figure IV.21 : Vérification du contrôle de la réaction chimique : effet du diamètre .....	215
Figure IV.22 : Vérification du contrôle de la réaction chimique : effet de la concentration	
Initiale.....	216
Figure IV. 23 : tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	217

## CHAPITRE V

### *Les tableaux*

Tableau V.1 : Le vocabulaire des différents régimes.....	214
Tableau V.2 : Récapitulation des limites entre les différents régimes d'écoulements.....	228
Tableau V.3 : Conditions opératoires des expériences.....	238
Tableau V.4: Valeurs des écarts relatifs moyens, test de l'homogénéité du lit de résine....	240
Tableau V.5: Valeurs des écarts relatifs moyens, test de l'homogénéité du lit de billes....	240
Tableau V.6 : Comparaison des pertes de charge des deux milieux.....	242
Tableau V.7 : Les paramètres structuraux du lit de billes de verre.....	245
Tableau V.8 : Les paramètres structuraux du lit de résine.....	246
Tableau V.9 : Les caractéristiques du lit de résine.....	246

### *Les figures*

Figure V.1 : Distribution de taille des particules de résine.....	234
Figure V.2 : Dispositif expérimental.....	237
Figure V.3 : Test d'homogénéité du lit de sphères.....	240
Figure V.4 : Test d'homogénéité du lit de résine.....	240
Figure V.5 : Chutes de pression lors d'écoulement d'eau à travers le lit de résine.....	242
Figure V.6 : Comparaison de l'énergie dégradée lors de l'écoulement à travers les deux milieux.....	243
Figure V.7 : Détermination des régimes hydrodynamiques.....	244

## Nomenclature

### Lettres romaines

$A_{vd}$	: surface spécifique dynamique	$(m^{-1})$
$A_{vs}$	: surface spécifique statique	$(m^{-1})$
$b$	: constante de Langmuir ou constant d'Elovich	
$C_e$	: concentration résiduelle à l'équilibre	$(mg/l)$
$C_o$	: concentration initiale en azote nitrique	$(mg/l)$
$C_{NO_3^-}$ , $C$ ou $C(t)$	: concentration en nitrates à l'instant $t$	$(mg/l)$
$C_{NO_3o^-}$	: concentration initiale en nitrates	$(mg/l)$
$C_s$	: concentration à l'interface solide/liquide	$(mg/l)$
$C_R$	: concentration dans le solide	$(mg/l)$
$C_{mat}$	: concentration en matériau	$(g/l)$
$D$	: diamètre de la colonne	$(m)$
$D_c$	: diffusivité microporeuse	$(cm^2/s)$
$D_{eff}$	: coefficient de diffusion effectif intraparticulaire	$(cm^2/s)$
$D_M$	: coefficient de diffusion moléculaire en solution	$(cm^2/s)$
$d_{pore}$	: diamètre moyen de pore	$(m)$
$d_p$ ou $d_{part}$	: diamètre moyen des particules	$(cm)$
$D_p$	: diffusivité poreuse ou macroporeuse	$(cm^2/s)$
$D_s$	: diffusivité superficielle	$(cm^2/s)$
$E$	: énergie d'adsorption	$(kJ/mol)$
$E_d$	: énergie dissipée dans le lit	$(Pa.s^{-1})$
$f$	: fraction de résistance externe	$(-)$
$J_p$	: flux de diffusion poreuse	$(mg/s)$
$J_s$	: flux de diffusion superficielle	$(mg/s)$
$J$	: flux de diffusion interne	$(mg/s)$
$H$	: hauteur du lit	$(m)$
$k$	: constante de la réaction en régime chimique (unité varie selon le modèle)	
$k_a$	: constante d'adsorption	$(l.min^{-1} mg^{-1})$
$k_{de}$	: constante de désorption	$(min^{-1})$
$k_d$	: constante de distribution	$(g/l)$
$k_f$	: coefficient de transfert de masse externe	$(m/s)$
$k_s$	: coefficient de transfert de masse de la diffusion superficielle	$(cm/s)$
$k_w$	: constante de Weber	$(mg/g.s^{1/2})$
$k_1$	: constante de vitesse du 1 <sup>er</sup> ordre	$(s^{-1})$
$k_2$	: constante de vitesse du second ordre	$(g.mg^{-1} s^{-1})$
$k_{fr}$	: constante de Freundlich	

$K$	: constante de Frumkin	
$L$	: dimension caractéristique	(cm)
$m$	: masse de la résine	(g)
$M$	: masse molaire	(g/mol)
$N$	: vitesse rotative	(rpm)
$M_e, N_e$	: constantes empiriques dans l'équation V.6	
$n$	: constante de Freundlich ou de Sips	
$n_f$	: constante de Frumkin	
$q$ ou $q(t)$	: capacité de fixation à l'instant $t$	(mg/g)
$Q$	: débit volumique	(m <sup>3</sup> /s)
$q_e$	: capacité de fixation à l'équilibre	(mg/g)
$q_o$	: capacité de fixation maximale	(mg/g)
$R$	: constante des gaz parfait	
$r$	: distance radiale	(cm)
$r_c$	: rayon des micropores	( $\mu$ m)
$r_p$	: rayon des macropores	( $\mu$ m)
$R_p$	: rayon de la particule	(cm)
$Re_i$	: nombre de Reynolds interstitiel	(-)
$Re_p$	: nombre de Reynolds de pore	(-)
$Re_{part}$	: nombre de Reynolds particulaire	(-)
$t$	: le temps	(min)
$T$	: température	(K)
$U$	: vitesse interstitielle	(m/s)
$U_o$	: vitesse en fût vide (vitesse superficielle)	(m/s)
$v$	: volume de la solution	(l)
$V$	: vitesse apparente de la rétention	(mg/l.min)
$V_o$	: vitesse initiale apparente de la rétention	(mg/l.min)
$V_c$	: vitesse de la rétention en régime chimique limitant	(mg/l.min)
$V_e$	: vitesse de la rétention en diffusion externe limitante	(mg/l.min)
$V_i$	: vitesse de la rétention en diffusion interne limitante	(mg/l.min)
$X$	: taux de la conversion de la résine	(-)
$Z$	: espace entre deux prises de pressions	(m)

### Lettres grecques

$\delta$	: épaisseur du film limite	(cm)
$\Delta G$	: l'énergie libre de Gibbs	(kJ/mol)
$\Delta H$	: l'enthalpie	(kJ/mol)

$\Delta S$	: l'entropie	(kJ/mol)
$\varepsilon$	: porosité du milieu poreux	(-)
$\varepsilon_p$	: indice de porosité de la résine	(-)
$\phi^2$	: Module de Thiele	(-)
$\mu$	: viscosité dynamique	(Pa.s)
$\nu$	: viscosité cinématique	(cm <sup>2</sup> /s)
$\Omega$	: section de la colonne	(m <sup>2</sup> )
$\rho$	: masse volumique de la solution	(g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p$	: masse volumique de la particule	(g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_s$	: la concentration de sites dans le volume de résine	(mg/cm <sup>3</sup> )
$\tau$	: tortuosité	(-)
$\tau_{diff}$	: temps nécessaire à la conversion total	(min)
$\theta$	: taux de recouvrement	(-)

## INTRODUCTION GENERALE

La mise en place de procédés utilisant des résines demande une bonne connaissance des capacités et des vitesses de rétention vis-à-vis des ions à éliminer du fluide à traiter.

En général, l'étude des équilibres permet d'apprécier les capacités du matériau à adsorber diverses molécules, c'est le critère le plus simple pour déterminer la faisabilité d'un processus. D'autre part, l'efficacité du système de fixation dépend fortement de la vitesse de rétention, une étude cinétique est alors nécessaire pour optimiser l'utilisation d'une résine dans un cadre technico-économique.

Dans ce travail, nous envisageons d'éliminer les nitrates selon un procédé d'adsorption sur des résines. Ce type d'opération nécessite une connaissance approfondie de l'état d'équilibre thermodynamique et du comportement cinétique de l'adsorption. Nous décrirons dans un premier temps les aspects théoriques de l'équilibre et de la cinétique de l'adsorption, le chapitre I est consacré à cette étude, et nous étudierons ensuite le comportement observé lors des expériences.

L'équilibre d'un échange ionique entre une résine et une solution est souvent décrit de manière analogue à une réaction en solution homogène. La loi d'action de masse est appliquée pour déterminer la constante de distribution ou d'équilibre. Elle est exprimée en termes d'activité chimique, et supposée constante dans toutes les modélisations. Or, dans la plupart des cas étudiés, le concept de coefficient de distribution constant est inadapté à la description de la rétention. Très peu d'isothermes obtenues expérimentalement ont un comportement linéaire. Le coefficient de distribution est une fonction dépendant des conditions physico-chimiques : concentration en sites de surface, composition chimique de la solution, et pH. Dans l'expression mathématique de cette constante figure les activités chimiques de tous les composés, en phases liquide et solide, participant à la rétention. Il n'est, en effet, pas possible de déterminer les coefficients d'activités des ions au niveau de la phase solide.

Le modèle d'échange d'ions est une approche macroscopique des réactions à l'interface solide-liquide, c'est-à-dire, qu'il faut connaître avec exactitude les réactions qui se déroulent à l'interface.

Pour contourner les incertitudes sur les réactions impliquées à la surface de la résine et l'utilisation d'équations dont les paramètres sont difficilement accessibles, nous avons, dans le chapitre II, étudié les équilibres sous une autre approche, très largement utilisée en adsorption des gaz ou liquide. Il s'agit de décrire les équilibres entre résine et solution par des isothermes d'adsorption. Les modèles qui en découlent de cette approche, fournissent une relation entre la concentration  $C_e$  d'une espèce en solution et la quantité  $q_e$  de cette espèce adsorbée par unité de masse de résine. Cette étude tente de globaliser la rétention sans entrer dans le détail des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau des surfaces.

Les modèles utilisés pour décrire les équilibres de la rétention des nitrates sur deux résines anioniques fortement basiques, vont permettre l'acquisition des paramètres d'équilibre très précieux, notamment la capacité maximale de fixation, indispensable pour la mise en œuvre d'un adsorbant.

Les chapitres III et IV étudient l'échange d'ions sous un autre aspect, plutôt complémentaire pour une opération de séparation, celui de la cinétique.

Dès l'apparition des résines synthétiques, la réaction d'échange ionique entre résine (phase solide) et solution (phase liquide), est traitée comme une cinétique chimique homogène, la résine est considérée quasi-liquide.

Les modèles cinétiques établis (souvent d'ordre deux) échouent parfois à décrire les résultats expérimentaux. L'hypothèse sous laquelle ces modèles reposent, est parfois inadaptée à cause de facteurs limitants d'origines chimique ou physique.

La prise en considération de ces facteurs limitants, a poussé les investigateurs à considérer le système hétérogène, et à développer progressivement des modèles qui intègrent dans leurs expressions mathématiques, les limitations cinétiques d'origine chimique et/ou les limitations diffusionnelles. Ces nouveaux modèles permettent une meilleure représentation des données expérimentales. Le processus de la rétention sur résine, est divisé globalement en trois étapes :

- transfert de masse externe ou extraparticulaire à travers le film limite qui entoure la résine, il est caractérisé par le paramètre  $k_f$ .
- la réaction impliquée en surface, caractérisée par  $k$
- le transfert de masse interne ou intraparticulaire, caractérisé par le paramètre  $D_{eff}$ .

Nous pouvons trouver dans la littérature des modèles simples à un seul paramètre et des modèles très sophistiqués à plusieurs paramètres. Les chapitres III et IV sont consacrés à l'étude des mécanismes mise en jeu, à déterminer les ou l'étape(s) limitante(s) et à l'acquisition des paramètres cinétiques nécessaires au dimensionnement des colonnes fonctionnant en continu.

Une étude, dans le chapitre III, de l'influence de paramètres telles : la vitesse d'agitation, la dimension des particules, la masse et la concentration initiale, permet d'approcher expérimentalement les mécanismes limitants. Des modèles simples à un seul paramètre sont employés pour confirmer les résultats expérimentaux

L'objectif du chapitre IV est de présenter un modèle complet qui comprend trois paramètres ( $k$ ,  $k_f$  et  $D_{eff}$ ). Nous procéderons à des simplifications de manière à ne considérer que l'une ou l'autre des résistances. Les résultats sont ensuite comparés entre eux.

Le passage d'une opération de séparation, étudié en discontinu, à un fonctionnement en continu est indispensable pour la rentabilité du processus. Avant de lancer ce type de fonctionnement, il est nécessaire de comprendre l'effet de l'hydrodynamique sur la performance

d'une colonne de résine. Le chapitre V est consacré à une caractérisation structurale, d'une couche de résine commercialisée, par voie hydrodynamique. L'étude porte sur l'évaluation des pertes de charges en fonction de la vitesse d'écoulement et de déterminer *via* un modèle capillaire à deux paramètres structuraux : la tortuosité et la surface d'échange offerte à l'écoulement.

Le travail est achevé par une conclusion générale et quelques perspectives.

## **I.1. INTRODUCTION**

La compréhension de la rétention des nitrates par une résine échangeuses d'ions passe par une modélisation efficace des processus physico-chimiques. Cette modélisation peut décrire de façon réaliste le transfert des nitrates de la solution vers la résine. Plusieurs approches de la rétention ont été développées, donnant naissance à une multitude de modèles. Certains modèles considèrent le système résine/solution homogène, d'autres comme étant hétérogène en faisant intervenir les limitations diffusionnelles et chimiques. Ce chapitre propose de décrire, après une brève description de la pollution par les nitrates et leurs risques, quelques modèles de rétention.

## **I.2. ORIGINE ET EFFETS DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES NITRATES**

### **I.2.1. Origines de la pollution**

La contamination des eaux par les nitrates est un phénomène de plus en plus prononcé, il est dû en grande partie aux méthodes agricoles de productions intensives qui supposent la concentration d'un grand nombre de têtes de bétail sur de petites surfaces de terrain, et un usage croissant de fertilisants azotés. Les déjections animales résultant de ce type d'élevage produisent non seulement des pollutions locales importantes mais également une sur-nitratation des eaux dans les zones où se pratiquent l'épandage de ces rejets. Ces pratiques conduisent, en effet, à une accumulation de nitrates dans le sol, avec la pluie, l'arrosage ou l'irrigation, cet excès est lixivié vers les aquifères et les contamine.

Les résidus solides urbains et industriels n'ont que très peu d'incidences sur la pollution des eaux souterraines par les nitrates, ils n'ont souvent qu'un effet ponctuel limité à des zones très localisées. Par contre, les déversements liquides urbains peuvent être également une source de contamination.

### **I.2.2. Risques inhérents à la pollution par les nitrates**

Les nitrates n'ont pas un effet toxique direct sur la flore et la faune, mais participent (associés au phosphore) à l'eutrophisation. En effet, ces composés azotés enrichissent l'eau en éléments nutritifs et provoquent un développement accéléré des algues vertes notamment, ceci entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau. Dans les eaux marines, ce phénomène se traduit par la prolifération d'algues qui peuvent, de façon indirecte au travers de la consommation de fruits de mer, devenir toxiques pour l'Homme.

Un autre risque provient de leurs dérivés de transformation dans l'organisme qui sont les nitrites et les nitrosamines. La formation des nitrites, par réduction des nitrates sous l'influence d'une action bactérienne, est l'un des facteurs à l'origine d'une perturbation de l'oxygénation du sang chez les nourrissons (la méthémoglobinémie). Cette intoxication a pour origine l'utilisation d'eau chargée en nitrates pour la préparation des biberons de lait. En effet,

dans l'estomac du bébé, le liquide gastrique, insuffisamment acide, permet le développement de germes réducteurs, les nitrites ainsi formés passent dans la circulation générale. Ces composés changent alors l'hémoglobine, transporteur de l'oxygène, en méthémoglobine qui ne le transporte pas. Le pouvoir d'absorption de l'oxygène par le sang est ainsi progressivement diminué et se traduit par des phénomènes d'asphyxie interne. Par ailleurs, des nitrosamines peuvent également se former in vivo. Elles prennent naissance par action des nitrites sur les amines secondaires ou tertiaires présentes dans les aliments. Ces nitrosamines se sont révélées être cancérigènes chez l'animal, provoquant des tumeurs du foie, de l'œsophage et des reins. Elles sont chez l'Homme suspectées de participer à l'apparition de cancers digestifs.

Devant ces dangers potentiels, il est apparu essentiel d'éviter les concentrations importantes en précurseurs favorisant l'apparition in vivo de nitrites et de nitrosamines et donc de réglementer les taux de nitrates dans les eaux destinées à la consommation.

### **I.3. TRAITEMENTS D'ELIMINATION DES NITRATES**

Parmi les solutions actuelles pour le traitement des eaux contaminées par les nitrates, la mise en place de procédés de traitement par voie biologique, ou physico-chimique, tels que l'adsorption sur résines échangeuses d'ions, l'osmose inverse ou l'électrodialyse, peut être envisagés.

#### **I.3.1. Traitement biologique**

C'est un procédé anaérobie dans lequel les nitrates sont convertis, en présence de bactéries hétérotrophes et d'une source de carbone en azote gazeux. La technologie biologique permet une élimination effective des nitrates, ils ne sont pas déplacés mais transformés. Cependant, même si ce procédé ne produit pas d'effluents concentrés de recyclage difficile, il conduit à la formation de boues dont le traitement peut s'avérer délicat. L'inconvénient d'un tel procédé, est sa lenteur par rapport aux procédés physico-chimiques. Ce procédé demande un suivi plus attentif comme le contrôle de la biomasse afin de la maintenir vivante.

#### **I.3.2. Procédés membranaires**

Le procédé membranaire permet non seulement la rétention de grosses particules et de molécules organiques mais également celui des ions de petite taille. Le mécanisme d'élimination dépend de l'interaction entre la membrane et les ions présents dans l'eau. Ce procédé permet une élimination efficace des nitrates, il présente l'avantage d'être simple, et peut fonctionner en continu. Ses inconvénients, en plus de son coût d'investissement et de fonctionnement élevé, sont sa sensibilité face à des solutions oxydantes et à certains composés organiques et la trop faible minéralisation des eaux après traitement. Ce dernier point rend souvent indispensable le mélange avec une eau non traitée.

### **I.3.3. Adsorption**

L'adsorption est un phénomène connu depuis longtemps et consiste à fixer à la surface d'un matériau une substance en suivant un processus physique ou chimique. L'adsorption sur résines est souvent accompagnée par une libération d'un ion et remplacement par un autre. L'adsorption est une méthode de séparation ancienne mais qui semble avoir de l'avenir, ce procédé est souvent étudié et utilisé. Pour que le processus d'adsorption soit économiquement viable et compétitif, le sorbant utilisé doit être hautement sélectif envers le polluant, de forte capacité d'adsorption et résistant. De plus, l'élimination du polluant ne doit pas entraîner de changements majeurs dans la composition ou le pH de l'eau. Les résines répondent à ces exigences et ont montré leur efficacité dans l'élimination de métaux ou d'anions toxiques.

Pour l'élimination des nitrates, le meilleur rapport coût/efficacité est obtenu avec le procédé de rétention par adsorption sur résines (Bae 2002 et Öztük 2004).

## **I.4. MODELISATION DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ENTRE RESINE ET SOLUTION**

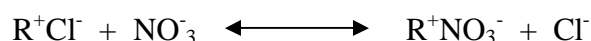
### **I.4.1. Caractéristiques des résines**

Une résine est un solide constitué d'un réseau tridimensionnel de haut polymère, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisés. En solution, elle possède aussi de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs.

Les réactions d'échange d'ions peuvent être classées en trois catégories de réactions chimiques : les neutralisations, les hydrolyses et les réactions de formations de complexes. Dans l'optique d'un traitement quantitatif, Helfferich (1962) propose une classification où les réactions d'échanges d'ions sont réparties en quatre catégories selon le type de processus cinétique qui les décrit. Dans les procédés du type I, les ions libérés par l'échangeur d'ions réagissent avec les ions de la solution (réactions 1 à 4, tableau I.1). Dans ceux du type II, les ions venant de la solution réagissent avec les groupes ioniques fixés sur l'échangeur d'ions (réactions 5 à 7). Dans ceux du type III, les groupes ionogènes non dissociés fixés sur la résine sont ionisés par réaction avec les ions de la solution (réactions 8 à 10). Dans ceux de type IV, les groupes ionogènes non dissociés sont transformés en une autre forme non dissociée par réaction avec les ions de la solution (réaction 11).

Une résine adsorbante ionisée est une résine anionique fortement basique ou acide capable de fixer les anions sur les groupes fonctionnels (Dardel 1986). Les résines utilisées dans ce travail (Amberlite IRA 400 et Amberlite IRA 410) font partie de la classe des adsorbants ionisés. La classification de Helfferich permet de classer les réactions étudiées avec ces résines dans l'une ou l'autre des catégories.

La rétention d'un anion sur une résine anionique peut être représentée par l'équation :



Cette équation correspond à la réaction 2, type I.

**Tableau I.1 : Classifications des réactions d'échange ionique selon Helfferich (1962)**

Type	N°	Etat initial		Etat final	
		Sur résine	En solution	Sur résine	En solution
I	1	$-SO_3^- + H^+$	$Na^+ + OH^-$	$-SO_3^- + Na^+$	$H_2O$
	2	$-N(CH_3)_3^+ + OH^-$	$H^+ + Cl^-$	$-N(CH_3)_3^+ + Cl^-$	$H_2O$
	3	$(-SO_3^-) + H^+$		$-SO_3^- + Na^+$	$AcOH$
	4	$4(-SO_3^-) + 2Ni^{2+}$		$4(-SO_3^-) + 4Na^+$	$Ni_2EDTA$
II	5	$-COO^- + Na^+$	$H^+ + Cl^-$	$-COOH$	$Na^+ + Cl^-$
	6	$-NH_3^+ + Cl^-$	$Na^+ + OH^-$	$-NH_2$	$Na^+ + Cl^- + H_2O$
	7	$-N(CH_2COO)_2^{2-} + 2Na^+$	$Ni^{2+} + 2Cl^-$	$-N(CH_2COO)_2Ni$	$2Na^+ + 2Cl^-$
III	8	$-COOH$	$Na^+ + OH^-$	$-COO^- + Na^+$	$H_2O$
	9	$-NH_2$	$H^+ + Cl^-$	$-NH_3^+ + Cl^-$	
	10	$2[-N(CH_2COO)_2Ni]$	$2Na^+ + EDTA^{4-}$	$2[-N(CH_2COO)_2^{2-}] + 4Na^+$	$Ni_2EDTA$
IV	11	$-N(CH_2COO)_2Ni$	$2H^+ + 2Cl^-$	$-N(CH_2COO)_2$	$Ni^{2+} + 2Cl^-$

#### I.4.2. Modélisation des interactions physico-chimiques

Depuis l'apparition des résines synthétiques, vers les années 40, l'approche envisagée par la majorité des auteurs, ayant étudié la séparation par résines, était basée sur des modèles thermodynamiques. Parmi ces modèles, les modèles d'échanges d'ions, également désignés sous le terme de modèles d'action de masse ont été largement utilisés (Allen 1983, Rodney 1984 Petruzzelli 1987, Liberti 1987 et Helfferich 1990). La théorie de l'échange d'ions repose sur les hypothèses suivantes :

- les sites de surface sont toujours occupés par des ions échangeables remis en solution durant les processus d'échange.
- la charge de surface demeure constante
- le nombre de sites d'échange disponibles pour la sorption est fixé.

L'aspect cinétique, bien que l'échange ionique implique un système hétérogène, est traité comme une cinétique chimique homogène, la phase de l'échangeur est un réactif entièrement dissous. Sous cet aspect, les résines sont considérées comme des quasis liquides, c'est-à-dire comme des électrolytes formés par des ions mobiles dans le solvant de la phase liquide. L'interface liquide/solide est seulement la limite au-delà de laquelle la matrice ne s'étend plus, elle ne présente aucune résistance. Il faut noter qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans l'échangeur ionique et aucune dépendance à l'égard de la taille des particules. Les lois cinétiques qui décrivent les réactions chimiques du second ordre sont

employées pour décrire les réactions d'échange ioniques. Cette approche, très employée au début de l'apparition des résines, ne tient pas compte des phénomènes diffusionnels qui sont, dans la majorité des cas, les étapes déterminantes.

Cette approche présente plusieurs limites. Elle n'est pas en mesure de représenter les phénomènes de rétention à l'intérieur des résines qui traduisent une grande affinité de certains ions pour la matrice. Pour certains matériaux, la rétention interne prédomine sur la rétention externe c'est-à-dire l'échange d'ions. Ce mode de fixation peut jouer un rôle important pour la mise en œuvre d'un matériau.

Par ailleurs, l'hypothèse qui consiste à supposer la capacité d'échange de la matrice constante est très problématique dans certains cas. De nombreuses résines ont des capacités d'échanges variables avec le pH de la solution, la nature du milieu et lors d'échange hétérovalent, ce qui justifie l'emploi d'autres modèles.

Dans cette dernière décennie, nous assistons à une large utilisation de modèles d'isothermes pour décrire les équilibres entre la phase liquide et la phase adsorbée et les modèles non-équilibre des systèmes hétérogènes pour décrire la cinétique (Annesini 2000, Gomez 2001, Rengaraj 2002, Sun 2003, Alguacil 2004, Sivaiah 2005, Hung 2005, Rattana 2006). L'approche d'isothermes consiste à globaliser la rétention sans entrer dans le détail des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau des surfaces. Elle est qualifiée de phénoménologique. Les modèles qui en découlent fournissent une relation entre la concentration d'une espèce en solution et la quantité de cette espèce adsorbée par unité de masse d'adsorbant. Cette relation déterminée expérimentalement, pour une température donnée est appelée isotherme d'équilibre ou d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont basées sur des hypothèses simplificatrices, elles constituent une alternative intéressante aux modèles thermodynamiques. Gomez (2001) propose les modèles thermodynamiques aux fortes concentrations et les modèles d'équilibre aux faibles concentrations.

En cinétique, le traitement mathématique, des systèmes hétérogènes, est tout à fait différent si l'échangeur est traité comme une phase solide. En système homogène il est facile de définir la cinétique, un seul paramètre suffit. Dans les processus hétérogènes, la cinétique devient plus complexe. En plus des paramètres de la cinétique homogène, s'ajoutent les phénomènes liés à l'hétérogénéité du milieu. Il s'agit d'un transfert de matière couplé à une réaction chimique. L'avancement de la réaction est la conséquence du déplacement de l'interface réactionnelle. Les modèles utilisés, en système résine/liquide, sont semblables à ceux développés pour les réactions non catalytiques solide-liquide. Ces modèles cinétiques ont été appliqués avec succès à quelques processus d'échange ionique, Sreat (1984), Aguacil (2004).

#### **I.4.3. Principes d'adsorption sur résine**

Lorsqu'une résine est mise au contact d'une solution aqueuse, son comportement se fait en plusieurs étapes : gonflement par l'eau, pénétration de solutés dans la résine, fixation

par adsorption sur les groupements fonctionnels et enfin échange d'ions. Les résines sont pratiquement insolubles dans l'eau ; mais, le réseau macromoléculaire étant poreux, l'eau peut cependant pénétrer à l'intérieur.

L'échangeur d'ions ou résine contient initialement des ions mobiles ( $\text{Cl}^-$ ), en mettant en contact avec une solution contenant des contre-ions ( $\text{NO}_3^-$ ), la réaction d'échange des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{NO}_3^-$  aura lieu. A l'équilibre les deux phases contiennent les ions des deux espèces dans un rapport donné par les constantes d'équilibre. Plusieurs auteurs assimilent la réaction d'échange d'ions à une simple adsorption d'un ion sur une résine où l'effet du contre ion (initialement sur la résine) est négligé (Gomes (2001), Rengaraj (2002), Sun (2003), Saha (2005), Chubar (2005), Hung (2005) et Rattana (2006)).

#### **I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption**

L'adsorption d'un soluté sur une surface solide dépend des différentes interactions adsorbat-adsorbant-solvant. La capacité et la cinétique d'adsorption sont fonctions des propriétés de l'adsorbat (taille, solubilité, potentiel d'ionisation de la molécule), des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (origine, aire spécifique, distribution poreuse, granulométrie, polarité et acidité de la surface) et des caractéristiques du milieu réactionnel (composés organiques naturels, minéralité, pH, température).

##### **I.4.4.1. Nature de l'adsorbat**

L'adsorption d'un soluté est liée en premier lieu à ses dimensions moléculaires (poids moléculaire, volume moléculaire, aromaticité). L'adsorption des molécules augmente avec le poids moléculaire et la constante molaire d'attraction et décroît avec la solubilité. Selon Ayele et coll.(1996), la vitesse d'adsorption en réacteur discontinu décroît quand la masse molaire augmente.

La charge des ions joue également un rôle important. L'effet de ralentissement de la diffusion des ions dans la résine, dû à la présence du réseau macromoléculaire, est d'autant plus sensible que la charge de l'ion est plus élevée. En conséquence, la vitesse de rétention est plus faible pour les ions de charge élevée que pour les ions de dimensions comparables mais de charge unité.

##### **I.4.4.2. Nature de l'adsorbant**

Pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des résines peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité. L'exclusion de taille est fonction de l'aire de surface accessible de l'adsorbant, cette dernière étant régie par la distribution de la taille des pores et des adsorbats (Karanfil et coll. 1999). De ce fait, les capacités d'adsorption

des molécules de haut poids moléculaires (macromolécules) ainsi que leurs vitesses de diffusion externe et interne peuvent être limitées.

L'augmentation de la microporosité d'une résine développe un impact positif sur l'adsorption des molécules de petite taille. Aussi, l'accroissement de l'aire spécifique par procédé de traitement postérieur à la fabrication, générant des micropores de diamètre inférieur, peut contribuer à augmenter l'adsorption des molécules présentant des volumes moléculaires plus petits. Toutefois, lors de l'adsorption simultanée de deux composés de petite taille, si la structure de la résine présente essentiellement des micropores primaires, il est observé une réduction significative de l'adsorption du polluant cible (Pelekani 2000). Dans tous les cas, l'équilibre est d'autant plus vite atteint que la résine est plus divisée, que les grains sont plus petits. Najm et coll.(1990), Bharat et coll. (1995) soulignent que la taille de la particule détermine la vitesse d'adsorption mais n'a pas d'effet sur la capacité d'adsorption.

#### **I.4.4.3. Température et pH du milieu**

La température du milieu a un effet important sur la solubilité des composés et par conséquent sur l'adsorption. Zhou (1998) a constaté que les capacités d'adsorption du phénol diminuent linéairement avec l'augmentation de la température. Toutefois, l'effet de la température doit être quantifié pour chaque système adsorbat/adsorbant et chaque milieu donné. Il faut noter qu'une élévation de température a un effet accélérateur de la mise en équilibre, mais reste limitée par la stabilité thermique des résines synthétiques.

L'influence du pH du milieu peut être déterminante, Hu et coll. (1998) ont remarqué lors de l'adsorption des pesticides acides et basiques que la capacité diminue quand le pH devient supérieur au pKa et demeure constante quand le pH est inférieur au pKa, et inversement dans le cas des molécules basiques.

### **I.5. MODELISATION DE L'EQUILIBRE**

#### **I.5.1. Modélisation des isothermes d'équilibre**

La modélisation de l'adsorption d'un soluté consiste à représenter par des lois mathématiques d'une part l'équilibre existant entre la phase liquide et la résine adsorbante pour une température donnée, et d'autre part son transfert de la phase liquide jusqu'aux sites actifs, tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné.

En fonction de la nature des forces mises en jeu, on distingue deux catégories d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

##### **I.5.1.2. L'adsorption physique**

Les phénomènes d'interactions physiques entre la surface du solide et la substance adsorbable sont fondés sur un système de forces électrostatiques attraction-répulsion. Ce type

d'adsorption entraîne rarement des modifications de surface car ces liaisons sont faiblement exothermiques et sont réversibles du fait d'une énergie d'interaction faible. On admet généralement une gamme d'énergie de 5 à 40 kJ/mole pour les liaisons du type Van der Walls, une interaction dipôle-dipôle est par contre inférieure à 5kJ/mole (Montgomery 1985).

### **I.5.1.3. L'adsorption chimique**

Dans le cas d'adsorption chimique, les liaisons entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant sont de type covalent, ionique ou intermédiaire. Elles peuvent être spécifiques d'un site particulier ou d'un groupement fonctionnel de surface de l'adsorbant. Ces liaisons nécessitent une quantité de chaleur importante et sont irréversibles du fait d'une énergie d'interaction forte. Pour une liaison covalente, l'énergie est supérieure à 40 kJ/mole. On admet qu'il ne se forme qu'une monocouche d'adsorbants en surface du solide.

### **I.5.2. Les isothermes d'adsorption**

L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant la quantité des nitrates fixés en fonction de la concentration en solution à l'équilibre. Cette quantité est déterminée par un bilan matière :

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{v}{m} \quad (\text{I.1})$$

dans laquelle  $C_o$  et  $C_e$  désignent les concentrations initiale et à l'équilibre,  $v$  le volume de la solution et  $m$  la masse de la résine utilisée.

L'adsorption est un phénomène qui consiste à fixer à la surface d'un matériau une substance en suivant un processus physique ou chimique. Initialement étudié sur les systèmes solide-gaz, le phénomène a été étendu aux systèmes solide-liquide. La modélisation se traduit par une équation générale de la forme :

$$f(q, T, P, V) = 0 \quad (\text{I.2})$$

dans laquelle  $q$ ,  $P$  et  $T$  représentent respectivement la capacité de fixation, la pression et la température. Dans la plupart des cas, l'un des paramètres est maintenu constant ce qui permet de suivre l'évolution des deux autres, nous parlons alors d'isotherme, d'isobare ou d'isochore.

L'étude des isothermes d'adsorption est importante car elle permet de déduire un certain nombre de caractéristiques du système : propriétés de l'adsorbant, distribution de taille des pores, interaction adsorbant-adsorbant. Plusieurs équations mathématiques empiriques ou théoriques ont été proposées pour modéliser ces courbes.

En solution, le phénomène devient plus complexe. Il est en effet nécessaire de prendre en compte non seulement les propriétés du solide, mais également celles de la solution constituée d'un soluté et d'un solvant lui aussi susceptible d'intervenir.

Deux types de théories permettent actuellement de rendre compte de ces phénomènes :

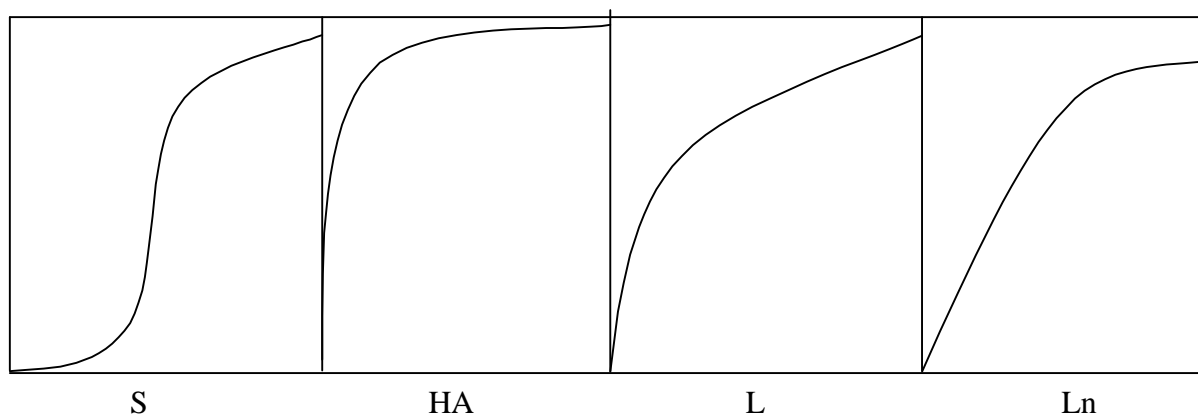
- la première famille d'équation, dérivée de la théorie de l'adsorption des gaz en remplaçant la pression par la concentration du soluté, consiste à utiliser les relations de Freundlich ou de Langmuir,
- la seconde, basée sur la thermodynamique, conduit à des équations comme celle de Jossens-Myers (1978).

En règle générale, dans un système solide-liquide, la capacité d'adsorption obtenue ou capacité apparente, est inférieure à la valeur réelle.

En milieu dilué, on obtient les quatre types d'isothermes représentées par la figure I.1.

Un certain nombre de renseignements peuvent être tirés de l'allure des courbes :

- isotherme de type *S* se rencontre lorsque l'adsorption devient plus aisée au fur et à mesure que la concentration en solution augmente. Cette isotherme traduit une forte compétition entre les molécules d'eau et la molécule étudiée pour les sites d'adsorption. A faible concentration, le soluté est difficilement adsorbé.
- isotherme *HA* : la capacité d'adsorption du soluté est très forte, celle du solvant est faible, le soluté est entièrement adsorbé en solution diluée. Cette isotherme observée quand la surface adsorbante possède une grande affinité pour la molécule adsorbée.
- isotherme de type *L* : correspond à une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption lorsque la concentration en solution augmente. Ce type *L* indique une plus grande affinité pour les surfaces adsorbantes, la capacité d'adsorption est forte, le soluté est facilement adsorbé.
- isotherme *Ln* : le solvant pénètre l'adsorbant et le fait gonfler. Elles sont généralement observées dans le cas de composés organiques hydrophobes sur des matières organiques. Généralement ce sont les types *L* et *S* les plus fréquemment rencontrés.



**Figure I.1 : Isothermes en solution**

### **I.5.2.1. Modèles de l'équilibre d'adsorption**

La modélisation de l'équilibre d'adsorption du soluté se fait généralement à partir d'équations faisant intervenir la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre, en fonction de la

concentration à l'équilibre dans la solution, par l'intermédiaire de relations comprenant deux ou trois paramètres.

Plusieurs auteurs ont cherché à relier la concentration d'un soluté en phase liquide avec sa concentration en phase solide qui dépend de la température, de la nature de l'adsorbat, de l'orientation et de la perfection du réseau cristallin et de la propreté chimique de la surface du matériau.

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, l'espèce adsorbée ( $q_e$ ) par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration ( $C_e$ ) à l'équilibre. La quantité de l'espèce adsorbée peut s'exprimer aussi par le rapport de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la quantité maximale adsorbable ( $q_m$ ), ce qui définit le taux de recouvrement ( $\theta$ ).

La linéarisation ou la résolution numérique des modèles permettent d'accéder aux valeurs des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption d'un soluté sur un solide : la capacité maximale d'adsorption, la constante d'équilibre adsorbat /adsorbant, l'énergie d'adsorption ou la constante de complexation entre les molécules adsorbées.

#### **I.5.2.1.1. Isothermes à deux paramètres**

##### ***Modèle de Freundlich (1906)***

Freundlich et Heller ont proposé un modèle empirique de la forme :

$$q_e = k_{fr} C_e^n \quad (I.3)$$

Le terme  $n$ , compris entre zéro et un, est lié à l'hétérogénéité de la surface, et aux variations des énergies d'interactions dépendant du recouvrement (Al Duri et McKay, 1990),  $k_{fr}$  est une constante. Cette isotherme est souvent utilisée sous la forme logarithmique, plus simple à exploiter. Etablie initialement de manière empirique, elle a pu être expliquée en admettant une loi de variation logarithmique de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Bien que précis et très facile d'utilisation, ce modèle est incompatible avec le phénomène de saturation. Néanmoins, le coefficient de Freundlich  $k_{fr}$ , est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée. Certains auteurs ont trouvé une forte corrélation entre le coefficient  $k_{fr}$  et le maximum d'adsorption de l'équation de Langmuir.  $k_{fr}$  peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents adsorbants.

Le modèle de Freundlich tient compte de la diminution de l'affinité pour une surface entraînée par l'augmentation de l'adsorption sur cette surface.  $n$  est une mesure de la non-linéarité de l'adsorption et est donc un facteur de courbure (Sibbesen, 1981; Soon, 1991).

##### ***Modèle de Langmuir (1915)***

La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- l'adsorption est localisée, c'est à dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant.
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.
- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé ( $q_o$ ).
- L'adsorption est réversible.
- La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous les sites est donc identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est basé sur un équilibre thermodynamique entre deux phénomènes : l'adsorption et la désorption (adsorption réversible), caractérisées respectivement par une constante de vitesse  $k_1$  et une constante de vitesse  $k_2$ . La relation suivante traduit cette double cinétique :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C (q_o - q) - k_2 q \quad (I.4)$$

A l'équilibre,  $\frac{dq}{dt} = 0$ , et nous obtenons la relation dite de Langmuir ( $C = C_e$ ,  $q = q_e$ )

$$q_e = q_o \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (I.5)$$

$q_m$  et  $b$  représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesse d'adsorption ( $k_1$ ) et de désorption ( $k_2$ ). Il existe deux linéarisations possibles de la relation de Langmuir (Juang et al. 1996). L'équation (I.6) est suggérée pour des concentrations à l'équilibre relativement faibles alors que l'équation (I.7) est satisfaisante essentiellement pour des échelles de concentrations élevées (Mckay, 1982).

$$\text{Forme I} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o} + \frac{1}{b q_o} \frac{1}{C_e} \quad (I.6), \quad \text{Forme II} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_o} + \frac{C_e}{q_o} \quad (I.7)$$

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage d'être simple, de reposer sur des bases physiques, et d'être de plus compatible avec le phénomène de saturation. Néanmoins elle présente plusieurs points faibles qui résident dans la considération d'une adsorption de type monocouche, d'une réversibilité dans les liaisons adsorbat-adsorbant, et d'une indépendance de l'énergie d'adsorption par rapport au degré de recouvrement de la surface.

#### **Modèle de Temkin(1945)**

$$q_e = n_f \ln K + n_f \ln C_e \quad (I.8)$$

$n_f$  et  $K$  sont les constantes de Temkin.

L'équation de Temkin a été formulée pour l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par plusieurs auteurs (Ho 2002, Ayranci 2005, Kavitha 2007 et Noroozi 2007). Le modèle est basé sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de la saturation de la surface. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer, sur une surface uniforme, par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

### **Modèle de Frumkin**

$$q_e = A + B \ln(C_e/q_e) \quad (\text{I.9})$$

A et B des constantes, le modèle suppose une surface hétérogène et des interactions latérales possibles.

### **Modèle d'Elovich (1962)**

Le modèle d'Elovich propose une évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit par la relation :

$$b C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_o}\right) = \frac{q_e}{q_o} \quad (\text{I.10})$$

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(b q_o) - \frac{q_e}{q_o} \quad (\text{I.11})$$

Ce qui correspond à une droite de pente  $-1/q_o$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(b q_o)$ .

### **Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)(1965)**

Ce modèle suppose une surface hétérogène de l'adsorbant, et est appliqué dans le but de distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. L'équation a la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln q_o - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.12})$$

$\beta$  est le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi, égal à :  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ , R est la constante de gaz parfait (kJ/mol K) et T la température (K). Le tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  permet l'accès à  $\beta$  et  $q_o$ . L'énergie

moyenne d'adsorption est donnée par  $E = \frac{1}{\sqrt{2B}}$ . Pour une adsorption physique la valeur

numérique de E est comprise entre 1.00 et 8.00 kJ/mol, une chimisorption est caractérisée par une énergie d'adsorption allant de 9.00 à 16.00 kJ/mol, (Saeed 2003).

Signalons que le modèle D-R peut être considéré, au même titre que le modèle de Langmuir, comme un modèle uniforme, l'énergie d'adsorption est unique.

Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont très largement utilisés sans que l'utilisation de l'un ou de l'autre ne semble prépondérante. Les constantes d'isothermes peuvent être obtenues facilement à partir de ces modèles par une linéarisation des équations. Néanmoins, ces modèles qui se fondent sur des équations à deux paramètres ne peuvent pas convenir pour représenter les résultats expérimentaux lorsque les solutions sont très concentrées. Dans ce cas des modèles à trois paramètres représentent mieux les données expérimentales mais leur application nécessite la mise en place d'un programme informatique afin d'estimer l'ensemble des paramètres.

Certaines hypothèses du modèle de Langmuir ne sont pas respectées dans plusieurs réactions d'échange d'ions. Par exemple, Carrère (1993) montre que l'adsorption des protéines sur résine Sphérosil QMA est irréversible. Il en va de même pour l'adsorption de métaux sur résine Chelamine. Beaucoup d'auteurs utilisent cependant cette isotherme pour des réactions d'échange d'ions.

D'autres modèles appliqués de manière empirique à l'échange d'ions sont pris en considération dans la littérature. Le tableau suivant présente des exemples d'échange d'ions. Isotherme rectangulaire  $q_e = q_0$  (pour toutes les concentrations  $C_e > 0$ ), il s'agit d'un cas limite d'équilibre très favorable qui correspond à la dernière partie de l'isotherme de Langmuir.

- Isotherme linéaire  $q_e = a C_e$ , cette relation est valable pour un cas peu favorable où les concentrations en solution sont inférieures à la constante de dissociation, cette situation correspond à la première partie de l'isotherme de Langmuir.
- Combinaisons d'isothermes, certains auteurs appliquent un type d'isotherme à une partie de la relation  $q_e = f(C_e)$  et une isotherme différente à une autre plage. Yang (1995) décrit l'état d'équilibre de l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur une résine avec une relation de Langmuir pour  $C_e < 10^{-2}$  (mol/m<sup>3</sup>) et une isotherme de Freundlich pour des concentrations supérieures.

Les modèles de Langmuir et Freundlich décrivent généralement bien les résultats expérimentaux de la littérature. Leur expression mathématique est très simple. Il faut toute fois se rendre compte que la plupart du temps, les expériences ne satisfont pas aux hypothèses du modèle. Ces modèles n'ont donc aucune valeur prédictive puisqu'ils ne sont intéressants que par leur forme mathématique. Certains auteurs comme Biscans (1988) modifient le

formalisme du modèle de Langmuir en rajoutant un terme du second ordre pour améliorer la précision des calculs dans la zone initiale de l'isotherme :

$$q_e = \frac{q_o b C_e}{1 + b C_e + d C_e^2} \quad (\text{I.13})$$

**Tableau I.2: Exemples d'isothermes d'adsorption utilisées pour la modélisation de réactions sur résines**

Type d'isothermes	Auteurs	Espèces adsorbées	Type de résine
Langmuir	- Kawamura (1993) - Skidmore (1990) - Carrère (1993) - Alguacil (2004)	- Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> - Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> - α lactalbumine - Chrome III	- Matrice chitosane - Résine échangeuse de cations, Sepharose FF - Echangeurs d'ions Sphérosil QMA - Amberlite IR-120
Rectangulaire	Rao (1982)	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Résine Chelex 100
Linéaire	- Papelis (1995) - Johns (1993) - Chen (1993) - Jaafari (2001)	- Cd <sup>2+</sup> - acide organique - Cu <sup>2+</sup> - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- Alumine poreuse - résine Carboxen-Carbotrap - gel d'alginate de calcium - Chitosane
Freundlich	- Zihao (1995) - Wang (2005)	- acide lactique - Cd	- Résine faiblement basique - Résine cationique
Linéaire-Freundlich	Hwang (1995)	Cu <sup>2+</sup>	Résine Amberlite 200C
Langmuir-Freundlich (Sips)	Yang (1995)	Cu <sup>2+</sup>	Copolymères en grains
Langmuir modifié	Biscans (1988)	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Duolite C20D

#### I.5.2.1.2. Isothermes à trois paramètres

En raison de leur incapacité (les modèles à deux paramètres) à couvrir une large gamme de concentration d'une part et de la progression des moyens informatiques d'autres

part, le développement des modèles à trois paramètres s'est répandu avec comme objectif une prédiction plus satisfaisante de la variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ .

### ***Le modèle de Sips (1948)***

L'isotherme de Langmuir est mise en défaut lorsque la surface n'est pas uniforme, dans ce cas, l'énergie de liaison sur les sites est variable. Au fur et à mesure de l'occupation des sites, les plus favorables sont occupés en premier puis progressivement, les sites de moins en moins favorables. Ce phénomène peut s'expliquer en introduisant une distribution d'énergie de type gaussien, nous tombons sur l'isotherme de Sips appelé aussi l'isotherme de Langmuir-Freundlich dont l'expression est la suivante:

$$q_e = \frac{q_o b C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (I.14)$$

Cette équation est réduite au modèle de Freundlich pour les faibles concentrations et à la saturation pour les concentrations élevées. La valeur de  $n$  représente l'élargissement de la gaussienne, et prend la valeur de 1 pour un pic de Dirac, et l'isotherme se réduit à Langmuir.

### ***Modèle de Redlich-peterson (1958)***

L'équation empirique de Redlich-Peterson s'écrit sous la forme :

$$q_e = \frac{A C_e^\alpha}{1 + B C_e^\beta} \quad (I.15)$$

avec

$A ; B ; \alpha$  et  $\beta$  des constantes.

$\alpha = 1, 0 < \beta < 1$

$\beta = \alpha - 1$  (Radke et Prausnitz 1972);  $\alpha = 1$  (Mathews et Weber 1977).

Le terme  $\beta$  a la même signification que la constante  $n$  de l'équation de Freundlich, il correspond au facteur d'hétérogénéité. Un certain nombre de remarques peuvent être faites suivant la valeur relative des différents paramètres :

- lorsque  $\beta = 1$  : on retrouve l'expression de Langmuir,
- lorsque le taux de recouvrement est faible le terme  $B C_e^\beta$  est petit devant l'unité, l'expression se simplifie sous la forme :  $q_e = A C_e$  et on retrouve alors la relation d'Henry (Itaya et coll., 1984),
- lorsque le taux de recouvrement est élevé, le terme  $B C_e^\beta$  est à l'inverse plus grand que l'unité, l'expression peut s'écrire :  $q_e = \frac{A}{B} C_e^{1-\beta}$  c'est l'équation de Freundlich,

avec  $k_{fr} = \frac{A}{B}$  et  $n = 1 - \beta$

La linéarisation de l'équation de Redlich-peterson peut être réalisée sous la forme :

$$\ln\left(\frac{AC_e}{q_e}-1\right)=\ln B+\beta\ln C_e \quad (\text{I.16})$$

### ***Le modèle de Toth (1971)***

Toth a proposé son modèle pour l'adsorption des gaz, mais l'idée pour être étendue à l'adsorption des solutés dilués dans une solution aqueuse.

$$q_e = \frac{q_o C_e}{(b + C_e^m)^{1/m}} \quad (\text{I.17})$$

L'équation de Toth est réduite à la loi d'Henry aux faibles concentrations, et à la saturation aux fortes concentrations.

### ***Le modèle de Jossens-Myers (1978)***

Jossens et coll. ont proposé un autre modèle à trois paramètres qui tient compte d'une distribution des énergies d'interaction soluté-adsorbant sur les différents sites d'adsorption. La relation qu'ils proposent s'écrit :

$$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p) \quad (\text{I.18})$$

avec  $0 < p < 1$

$p$  désigne une constante en relation avec la distribution des énergies d'interaction sur les différents sites d'adsorption et correspondant au taux de recouvrement.  $H$  est lié à la chaleur isostérique de l'adsorption.  $F$  est une constante fonction de la température. Pour de faibles taux de recouvrement, l'expression de Jossens-Myers se simplifie sous la forme :  $q_e = HC_e$ , analogue à la relation de Henry.

## **I.6. MODELISATION DE LA CINETIQUE**

L'échange ionique est un procédé dans lequel un ion est retiré d'une solution par un adsorbant solide et remplacé par un autre de la même charge. Le phénomène fut observé pour la première fois en Grande Bretagne en 1845. En 1850, Way détermina les grandes lois qui le gouvernent. En 1905 Gans adoucit de l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. En 1935, Adams et Holmes inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques. Plus tard des résines fortement réticulées furent inventées et permettaient l'adsorption de molécules de grande taille (Dardel 1986).

Après plusieurs décennies de recherche, de nouveaux polymères et groupements fonctionnels spécifiques, on peut considérer que la technologie des résines a atteint une

certaine maturité. Dans le domaine de génie des procédés, des progrès restent à faire en matière de dimensionnement et aussi d'efficacité des traitements (Dardel 1986).

Lorsqu'une résine est mise au contact d'une solution et que des échanges doivent se produire, l'équilibre ne s'établit pratiquement qu'au bout d'un certain temps, pouvant aller de quelques secondes à plusieurs jours.

De nombreux facteurs influent sur les vitesses des réactions d'échange. L'examen du mécanisme des échanges, du point de vue cinétique permettra de reconnaître ces différents facteurs, ainsi que le sens de leur action.

Les échanges qui se produisent entre la résine et la solution font intervenir les étapes suivantes (figure I.2) :

1 - Transfert de l'adsorbat du sein de la solution vers le film entourant le grain de résine, cette étape peut être négligée sous l'effet d'une bonne agitation.

2 - Transfert diffusionnel de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de la résine. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert externe  $k_f$ .

3 - la diffusion des ions dans la résine sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :

3a)- soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse  $D_p$ .

3b)- soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  caractérise cette étape. La différence entre les coefficients  $D_p$  et  $D_s$  n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ .

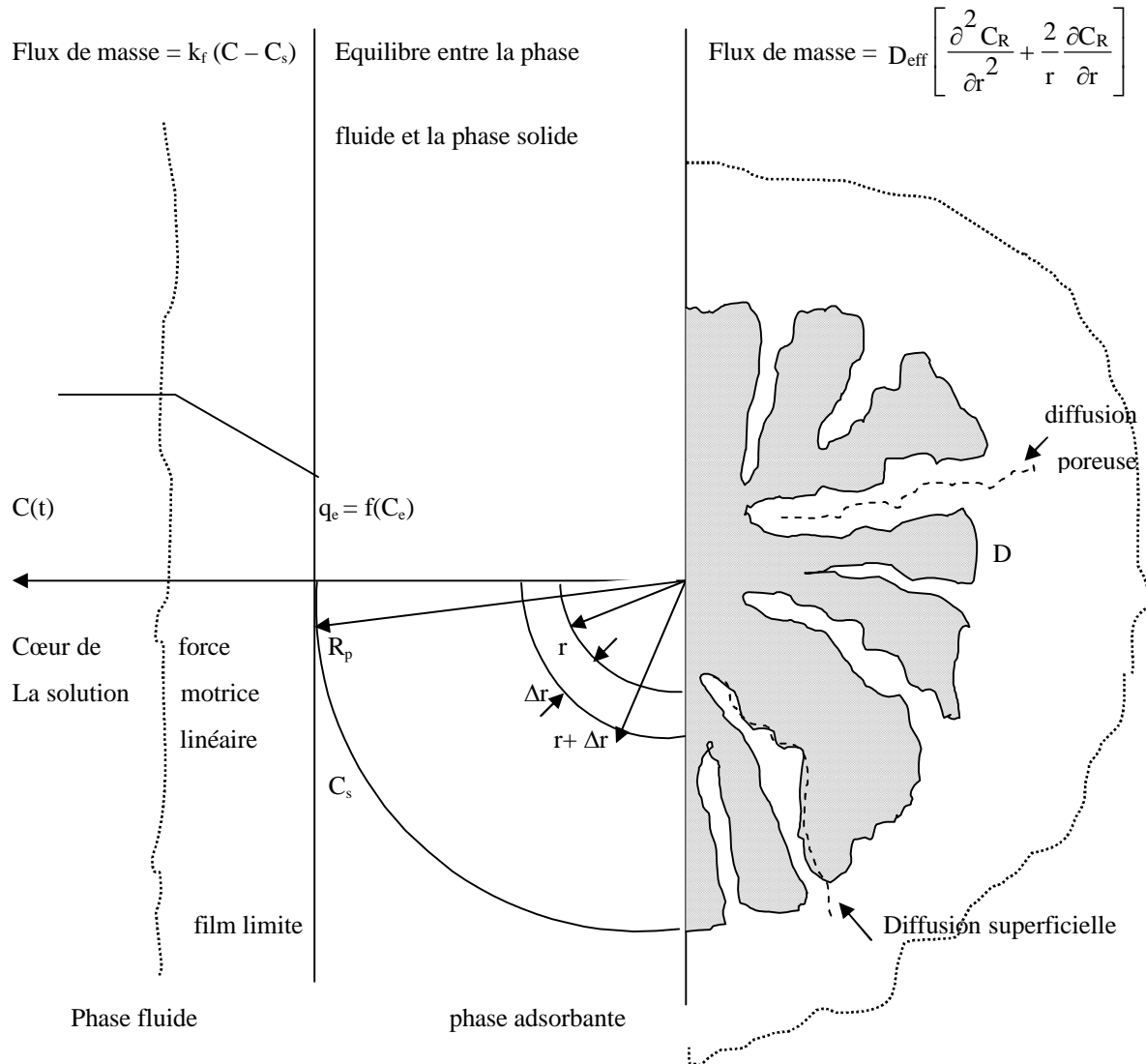
4 - le passage des ions à travers l'interface séparant le grain de la solution est généralement suffisamment rapide pour ne pas intervenir dans la vitesse globale d'échange.

5 - lorsque des liaisons chimiques existent entre les ions échangés et les groupements fonctionnels de la résine, les réactions de dissociation et de formation de complexes se produisent avec une vitesse finie qui peut limiter la vitesse globale de l'échange. Cette étape est caractérisée par une constante de vitesse  $k$ .

Puisque la rétention des ions par la résine s'effectue en plusieurs étapes en série, la vitesse du processus est déterminée par l'étape la plus lente. L'étape 4 est rapide par rapport au reste des étapes et sa contribution dans la cinétique du processus est donc négligeable. Au cours d'une adsorption, en régime statique ou dynamique, les conditions hydrodynamiques du système sont généralement contrôlées pour favoriser un contact maximum entre la phase liquide et l'adsorbant, c'est pourquoi l'étape (1) n'est non plus considérée comme l'étape limitante. De ce fait pour la plupart des auteurs, la cinétique de fixation sur un grain de résine est régie soit par des réactions en surface (phénomènes surfaciques) étape 5, soit par les phénomènes diffusionnels (étapes 3 et 4), soit les trois étapes simultanément.

Si la solution ionique, ou si les ions échangeables dans la résine et dans la solution sont identiques, aucun échange global ne se produit. Cependant, il se produit alors des phénomènes de partage des solutés entre les deux phases, qui répondent généralement à la dénomination d'équilibres de Donnan.

Finalement, afin de caractériser la cinétique de fixation d'un soluté donné sur une résine donnée, il est donc nécessaire d'établir le bilan de matière dans le grain et dans le réacteur concerné d'une part et de parvenir à calculer les coefficients cinétiques  $k$ ,  $k_f$ ,  $D_s$  et  $D_p$  d'autre part.



**Figure I.2 : Schéma des mécanismes d'adsorption sur un solide, tiré de Jarvie(2005)**

La cinétique de l'échange d'ions a été étudiée par de nombreux auteurs Liberti (1987), Helfferich (1990) et Alguacil (2004). Comme les systèmes réels sont très complexes, il y a un certain nombre d'hypothèses de base sur lesquelles tous les auteurs s'accordent, à savoir :

- les résines échangeuses d'ions sont formées de particules sphériques de diamètres identiques, indépendants des conditions du milieu.
- La réaction d'adsorption ou d'échange d'ions a lieu entre une particule de résine et les espèces ioniques en solution au sein du milieu qui l'entoure. Le volume de ce milieu homogène est important par rapport au volume de solution contenu dans la phase solide
- Il n'y a pas de résistance au transfert de masse à l'interface solide/liquide.

### **I.6.1. Mécanisme cinétique des échanges entre résine et solution**

Les échanges entre une résine et une solution qui la baigne font intervenir le transport des solutés vers ou à partir de l'interface. L'ion qui est amené par la résine doit, pour quitter celle-ci, diffuser de tout endroit du grain de résine vers la surface de celui-ci ; puis, passant dans la solution, diffuser au sein de cette dernière. L'ion amené par la solution suit le chemin inverse. La connaissance de la vitesse de fixation des ions est un paramètre prépondérant, elle permet de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu.

#### **I.6.1.1. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la solution autour de la résine**

En supposant la solution est à tout instant homogène, sauf dans un film liquide autour du grain de résine ; dans ce film, l'agitation ne se propage pas et le transport des solutés échangés avec la résine s'effectue par diffusion moléculaire. L'expression mathématique de la diffusion à travers le film selon les lois de Fick :

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{3D_M}{R_p \delta} (C(t) - C_s(t)) \quad (\text{I.19})$$

$D_M$  est le coefficient de diffusion du soluté dans la solution et  $\delta$  l'épaisseur du film limite

L'applicabilité de l'équation I.19 se fait sous les conditions aux limites définies comme suite :

- les concentrations dans la solution et dans la résine sont uniformes
- le film est fin et il n'y a pas de courbure du film ni d'accumulation d'espèce ionique dans le film. Ainsi, la diffusion à travers la couche est supposée être à l'état quasi stationnaire, même si les conditions aux limites changent au cours du temps
- la concentration à l'interface film/sein de la solution est celle du sein de la solution et la concentration à l'interface film/résine correspond toujours à l'équilibre d'adsorption correspondant aux actuelles concentrations dans la phase résine.

Généralement, le nombre adimensionnel approprié pour caractériser le transfert de masse externe est le nombre Sherwood, défini par  $Sh = \frac{2 R_p k_f}{D_M}$ . Plusieurs corrélations peuvent être utilisées pour estimer  $k_f$  dans le cas d'un grain sphérique.

$D_M$  est la diffusivité moléculaire du soluté et  $R_p$  le rayon de la particule.

Les modèles suivants privilégient une diffusion externe comme étape cinétiquement limitante.

**Modèle de Spahn et Schlünder (1975)**

La variation de la concentration du soluté en phase liquide obéit à l'équation :

$$v \frac{dC(t)}{dt} = -k_f A (C(t) - C_s(t)) \quad (I.20)$$

$A$  est la surface d'échange concernée par la diffusion externe,  $k_f$  le coefficient de transfert externe et  $C_s$  la concentration de l'ion à l'interface solide-liquide.

Ces auteurs estiment que la concentration peut être considérée comme négligeable aux premiers instants à la surface du matériau. Dans ces conditions l'équation s'écrit :

$$v \frac{dC(t)}{dt} = -k_f A C(t) \quad (I.21)$$

Après intégration :

$$- \ln \frac{C(t)}{C_0} = k_f \frac{A}{v} t \quad (I.22)$$

Le tracé de  $\ln \frac{C(t)}{C_0}$  en fonction du temps permet de connaître le coefficient  $k_f \frac{A}{V}$ .

Dans le cas des particules sphériques le rapport  $\frac{A}{v}$  vaut  $\frac{6 m}{d_p v \rho_p}$ .

- Avec  $m$  : la masse de la résine (kg)
- $v$  : volume de la solution (m<sup>3</sup>)
- $d_p$  : diamètre moyen des particules (m)
- $\rho_p$  : masse volumique des grains de résine (kg/m<sup>3</sup>)

**Le modèle de Mckay et al. (1986)**

Le modèle suppose la diffusion externe limitante avec comme hypothèse supplémentaire une isotherme d'équilibre linéaire :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + C_{mat} b} + \frac{C_{mat} b}{1 + C_{mat} b} \exp\left(-\frac{1 + C_{mat} b}{C_{mat} b} k_f A' t\right) \quad (I.23)$$

$C_{mat}$  : concentration en matériau (g/l)  
 $b$  : coefficient de Langmuir  
 $A'$  : surface spécifique (cm<sup>-1</sup>)

Soit

$$\text{Ln}\left(\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+C_{mat}}\right) = \text{Ln}\frac{C_{mat} b}{1+C_{mat} b} - \left(\frac{1+C_{mat} b}{C_{mat} b} k_f A' t\right) \quad (\text{I.24})$$

En portant  $\text{Ln}\left(\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+C_{mat}}\right)$  en fonction de  $t$ , la pente conduit à la détermination de  $k_f$ . Une méthode plus rapide pour déterminer  $k_f$  dérivée de la condition aux frontières de l'équation (I.18) est alors définie par :

$$\text{Lim}_{t \rightarrow 0} \left[ \frac{d\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{dt} \right] = k_f \frac{A}{V} \quad (\text{I.25})$$

Mckay et al (1986) ont étudié l'adsorption en réacteur agité fermé et ont montré que  $k_f$  peut être corrélé avec le terme sans dimension  $Sh/Sc^{1/3}$  selon l'équation suivante :

$$\frac{Sh}{Sc^{1/3}} = A(\text{variable})^B \quad (\text{I.26})$$

Les constantes  $A$  et  $B$  sont évaluées en effectuant une série d'expérimentations sur différentes variables telles l'agitation ; la concentration initiale en soluté ; la taille de la particule ; la masse du matériau et la température. Ces auteurs rapportent que suivant la polarité du soluté,  $k_f$  augmente ou décroît avec la concentration initiale appliquée. Par contre Zhou et al. (1995) relatent qu'en réacteur agité discontinu, le coefficient de transfert de masse est indépendant de la concentration initiale du soluté dans une large gamme de concentrations. D'après Lazaridis (2003), une diminution de  $k_f$  avec l'augmentation de la concentration initiale indique une réduction de la diffusion dans le film et l'augmentation de celle dans le solide.

Il est possible d'évaluer le coefficient  $k_f$  à partir de corrélations semi-empiriques qui font intervenir des nombres adimensionnels; Reynolds ( $Re$ ), Schmidt ( $Sc$ ) et Sherwood ( $Sh$ ) :

- la relation de Levins et coll. (1972)

$$\text{Sh} = 2 + 0.47 \left[ \left( \frac{d_p^{4/3} E^{1/3}}{v} \right) \left( \frac{D_a}{D_t} \right)^{0.28} \right]^{0.62} \text{Sc}^{0.36} \quad (\text{I.27})$$

- la relation de Letterman et coll. (1974)

$$\text{Sh} = 2 + 0.64 \text{Re(Lett)}^{1.182} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{I.28})$$

Avec

$$\text{Re(Lett)} = \sqrt{\left( \frac{d_p^{4/3}}{v} \right) \cdot E^{1/3}} \quad (\text{I.29})$$

$$\text{Sh} = \frac{k_f d_p}{D_M} \quad (\text{I.30})$$

$$\text{Sc} = \frac{v}{D_M} \quad (\text{I.31})$$

$$E = 0.47 \frac{N^3 D_a^5}{D_t^2 H} \quad (\text{I.32})$$

Si le transfert externe est dominant la valeur du coefficient de diffusion calculé à partir de l'équation I.33 a une valeur comprise entre  $10^{-8}$  et  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s (Hellferich 1962).

$$D_{\text{eff}} = 0,23 \frac{R_p \delta q_s}{t_{1/2} C_o} \quad (\text{I.33})$$

$\delta$  est l'épaisseur du film limite et  $t_{1/2}$  le temps au bout duquel  $q$  est égale à  $\frac{q_e}{2}$

### I.6.1.2. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans la résine

Soit un soluté qui diffuse à l'intérieur d'un grain de résine supposé sphérique. L'équation différentielle qui exprime la diffusion (Lois de Fick) est :

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[ \frac{\partial^2 C_R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R}{\partial r} \right] \quad (\text{I.34})$$

avec  $D_{\text{eff}}$  coefficient de diffusion effectif du soluté dans le gain

$r$  est une variable spatiale (radiale), ayant son origine au centre du grain.

L'intégration de cette équation peut être effectuée en utilisant les conditions aux limites. La résolution analytique fait appel à des combinaisons d'équations différentielles fort compliquées, pour notre travail, nous avons utilisé des méthodes simplifiées.

### ***Diffusion poreuse***

Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment de la taille des pores et de l'adsorbat. Selon Fettig et Sontheimer (1987), ce type de diffusion est important quand l'adsorbat est soluble et peu adsorbable.

La densité de flux de matière due à la diffusion poreuse ( $J_p$ ) s'écrit :

$$J_p = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_R}{\partial r} \quad (I.35)$$

Etant donné que dans le cas des systèmes solide/liquide, la diffusion poreuse est exclusivement moléculaire (Noll et al. 1992 ; Crittenden et Weber, 1978), c'est-à-dire qu'elle a lieu dans des pores larges et non à travers des pores étroits, le coefficient de diffusion poreuse ( $D_p$ ) peut être déterminé par la relation semi-empirique suivante :

$$D_p = \frac{\varepsilon_p D_M}{\tau} \quad (I.36)$$

$\tau$  étant la tortuosité du matériau adsorbant de valeur généralement comprise entre 2 et 6, et  $\varepsilon_p$  son indice de porosité.

Ruthven (1986) et avant lui Lee (1978) et Ruckenstein (1971) ont divisé la diffusion poreuse selon deux modes : une diffusion macroporeuse et une diffusion microporeuse. Aux premiers instants de l'adsorption, la cinétique est représentée graphiquement par une courbe croissante correspondant à une rétention rapide due à la faible résistance des macropores, cette période est dominée par la diffusion macroporeuse, et la cinétique obéit à la relation suivante :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left[-\frac{m^2 \pi^2 D_p t / r_p^2}{1 + \beta / 2\alpha}\right] \quad (I.37)$$

$D_a$  est la diffusivité dans les macropores de rayon  $r_p$ .

A la deuxième étape, la courbe présente une pente beaucoup plus faible qui s'annule lorsque l'équilibre est très proche, pendant cette période la diffusion microporeuse est dominante, la cinétique suit les équations suivantes :

A longue durée

$$1 - \frac{q_t}{q_e} \approx \frac{6}{\pi^2 (1 + 3\alpha / \beta)} \exp\left[-\pi^2 D_c t / r_c^2\right] \quad (I.38)$$

A courte durée

$$\frac{q_t}{q_e} \approx \frac{3\alpha / \beta}{1 + 3\alpha / \beta} + \frac{1}{1 + 3\alpha / \beta} \cdot \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_c t}{\pi}} \quad (I.39)$$

Où  $\alpha = [(D_c / r_c^2) / (D_p / r_p^2)]$  et  $\beta / 3\alpha$  est le rapport des capacités à l'équilibre des micropores et macropores respectivement,  $D_c$  la diffusivité dans les micropores de rayon  $r_c$

### ***Diffusion superficielle***

Dans le cas de la diffusion superficielle, les molécules de soluté diffusent sur la surface interne des pores, en migrant d'un site actif à l'autre en restant à l'état adsorbé. Ce type de diffusion de surface peut contribuer de façon significative au flux de matière au sein de la particule de résine. En effet, même si la mobilité de la phase adsorbée est plus faible que celle dans le liquide intraparticulaire, le flux de soluté à la surface du grain est considéré comme étant bien plus important qu'à l'intérieur des pores du fait que sa concentration y est prépondérante.

Cette migration étant quantifiée par le coefficient  $D_s$ , la densité de flux de matière ( $J_s$ ) s'exprime selon la relation suivante :

$$J_s = -\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{I.40})$$

$\rho_p$  étant la masse volumique de la particule.

Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  ainsi que le coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  sont fonction non seulement de la structure poreuse du grain, de la nature et de la taille du soluté mais aussi de la concentration initiale du soluté en solution et par conséquent de la capacité d'adsorption du solide à l'équilibre.

En effet, Sudo et al. (1978), Al-Duri et McKay (1991) et Chatzopoulos et al. (1995) en effectuant des expérimentations en réacteur discontinu ont noté que  $D_s$  croît exponentiellement avec  $q_e$  selon la relation suivante :

$$D_s = D_0 \exp\left(k \frac{q_e}{q_{sat}}\right) \quad (\text{I.41})$$

avec  $k$  : constante ( pour  $k = 0$ ,  $D_s$  indépendant de  $q_e$  ) ;  $q_{sat}$  : capacité de l'adsorbant à la saturation.

De même, Zhou et Martin (1995) ont lié  $D_s$  au paramètre  $q_e$  en accord avec la relation d'Aguwa (1984) :  $\ln D_s = a q_e + \ln b$  ( $a$  et  $b$  des constantes).

Contrairement à la diffusion poreuse, il n'existe généralement pas de relation permettant d'accéder directement à  $D_s$ . Cependant, en s'appuyant sur les travaux de Kappor et al. (1989) et Miyabe et Takeuchi (1998) proposent une méthode simple d'estimation de  $D_s$  qui permet de s'affranchir d'émettre des hypothèses sur les mécanismes limitant la cinétique d'adsorption, d'une part, et de rechercher via l'outil informatique une adéquation satisfaisante entre la modélisation et la cinétique expérimentale, d'autre part.

Cette méthode s'appuie sur un modèle de diffusion dans lequel  $D_s$  est corrélé à  $D_M$  et ceci en considérant une énergie de restriction ( $E$ ) due à une interaction adsorptive entre les adsorbats et les adsorbants.

L'équation suivante traduit la relation entre  $D_s$ ,  $D_M$ , et  $E$  :

$$D_s = D_M \exp \frac{-E}{RT} \quad (\text{I.42})$$

### ***Diffusion combinée***

La relation suivante décrit le flux total de matière du à la diffusion interne ( $J_i$ ), correspondant à la somme des flux de matière  $J_p$  et  $J_s$  :

$$J = J_p + J_s = \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} - \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{I.43})$$

Les données de la littérature montrent que plusieurs auteurs ne font pas la distinction entre la diffusion poreuse et la diffusion superficielle. Il a été introduit un coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  regroupant les influences des deux composantes de la diffusion interne (Noll et al 1992 et Tien 1994). En s'appuyant sur les travaux de Fritz et al. (1974), de Komiyama et Smith (1974), McKay (2001) et Keith (2004) définissent  $D_{eff}$  de la façon suivante :

$$D_{eff} = D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C} \quad (\text{I.44})$$

La diffusion du soluté à l'intérieur de la particule se fait sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :

- a) soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire, cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse  $D_p$ .
- b) Soit à l'état lié, d'un site à un site adjacent, le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  caractérise cette étape.

D'après Uzun et coll. (2006), la diffusion superficielle est dominante à faible température et pour les particules de faible porosité.

Le bilan de matière dans le grain et sur une couche élémentaire d'épaisseur  $dr$  s'écrit :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) + \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_p r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{I.45})$$

Les deux premiers termes expriment l'accumulation dans le liquide intraparticulaire et dans le matériau adsorbant. Le troisième terme correspond à la diffusion superficielle et le quatrième à la diffusion poreuse.

Dans le cas d'un système de solution diluée ( $D_s$  et  $D_p$  constants) ayant une isotherme favorable ( $\frac{\partial C}{\partial t} \ll \frac{\partial q}{\partial t}$ ), la continuité de diffusion à l'interface du film externe est illustrée par l'équation suivante :

$$k_f (C - C_s) = \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} + \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{I.46})$$

La cinétique d'adsorption est régie par le transfert de masse et est donc fonction des trois coefficients  $k_f$ ,  $D_p$  et  $D_s$ . Il existe différentes approches pour modéliser les cinétiques expérimentales, soit il est procédé via l'outil informatique à la résolution simultanée des équations relatives à ces trois coefficients, soit afin de simplifier la démarche numérique un ou deux mécanismes de diffusion est ou sont considéré(s) comme limitants. Quelle que soit l'approche retenue, les coefficients de diffusion sont supposés constants.

Les modèles suivants privilégient une diffusion intraparticulaire comme étape cinétiquement limitante.

#### ***Modèle de Morris et Weber (1962)***

Ces auteurs montrent à travers une étude de la cinétique d'adsorption sur charbon actif que si cette dernière est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps durant une période de la cinétique qui peut se situer entre 5 et 20% de la capacité maximale d'adsorption . Nous avons donc :

$$q = k_i t^{0.5} + C \quad (\text{I.47})$$

L'extrapolation de la droite permet de calculer l'ordonnée à l'origine,  $\sqrt{t_{lim}}$ , qui est fonction de l'épaisseur de la couche limite.

#### ***Modèle d'Urano et Tachikawa (1991)***

Urano et Tachikawa ont développé le modèle suivant, où seul le mécanisme de diffusion intraparticulaire peut être considéré comme limitant :

$$-\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 D_{eff}}{2.3 d_p^2} t \quad (\text{I.48})$$

$q/q_e$  représente le rapport entre la concentration du soluté à l'instant  $t$  et à l'équilibre dans le solide,  $D_{eff}$  le coefficient de diffusion intraparticulaire et  $d_p$  le diamètre moyen des particules.

Le modèle de Najm et al (1990) est proposé en supposant que la cinétique est contrôlée par la diffusion intraparticulaire :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}} m^2 \pi^2 t}{R_p^2}\right) \quad (\text{I.49})$$

### ***Diffusion superficielle limitante***

Si la vitesse d'adsorption est uniquement contrôlée par la diffusion superficielle, l'équation cinétique est de la forme suivante :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{I.50})$$

Des équations différentielles plus simples ont été proposées qui ne sont que des approximations de l'équation I.43. Ainsi Glueckauf (1955) utilise une équation linéaire :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s A (q_e - q) \quad (\text{I.51})$$

$k_s$ , le coefficient de transfert de masse dû à la diffusion superficielle est obtenu comme suit :

$$k_s = \frac{60 D_s}{d_p^2 A} \quad (\text{I.52})$$

En se plaçant dans les conditions limites suivantes :

$$q(r,0) = 0, \quad C(r,0) = 0, \quad \text{et} \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

Crank (1956), puis Aguwa et coll. (1984), ont proposé l'expression suivante

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_s t}{R_p^2}\right) \quad (\text{I.53})$$

La résolution de cette équation s'appuie sur la convergence des écarts entre les résultats expérimentaux et simulés.

Zhou (1998) a déterminé pour l'adsorption en réacteur agité discontinu le coefficient  $D_s$  en simplifiant l'équation I.48.

$$D_s = \frac{\pi}{36} \left( \frac{R_p k_i}{q_e} \right)^2 \quad (\text{I.54})$$

### ***Diffusion poreuse limitante***

La vitesse d'adsorption étant régie par la diffusion poreuse, l'équation bilan dans le grain est la suivante :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_p r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{I.55})$$

Avec  $q$  et  $C$  en équilibre selon une loi isotherme

$$\text{Pour conditions limites : } r = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$r = R_p \rightarrow C = C_b$$

$$\text{Pour conditions initiales } t = 0 \rightarrow C = C_o \text{ et } q = 0$$

Toutefois, cette approche consistant à supposer que seule la diffusion poreuse est le mécanisme limitant de la cinétique n'est généralement pas appliquée. En effet, il a été mis en évidence par différents auteurs que la contribution moyenne de la diffusion superficielle au transfert de masse interne est 20 fois supérieure à la contribution moyenne de la diffusion poreuse (Komiyama et Smith 1974 ; Al Duri 1996). La contribution de la diffusion poreuse n'est accrue que pour des concentrations élevées en soluté (Mckay et coll. 2001), son apport maximal au transfert de masse interne étant estimé en moyenne à 10%.

### ***Diffusion superficielle et de transfert externe limitants (HSDM)***

Le processus de diffusion est un phénomène où apparaissent conjointement les deux grandes familles de diffusion. Ainsi, le modèle HSDM (Homogeneous surface diffusion model) a été utilisé avec succès pour représenter la cinétique d'adsorption (Mathews et Weber, 1975 ; Traegner et al., 1989 ; Glover et al., 1990). Ce modèle permet d'estimer à la fois le transfert de masse externe caractérisé par un coefficient de diffusion de film  $k_f$  et le transport intraparticulaire par un coefficient de diffusion de surface intraparticulaire  $D_s$ , ces paramètres ne peuvent être mesurés directement, leur détermination s'appuie sur des essais en réacteur discontinu (fermé).

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

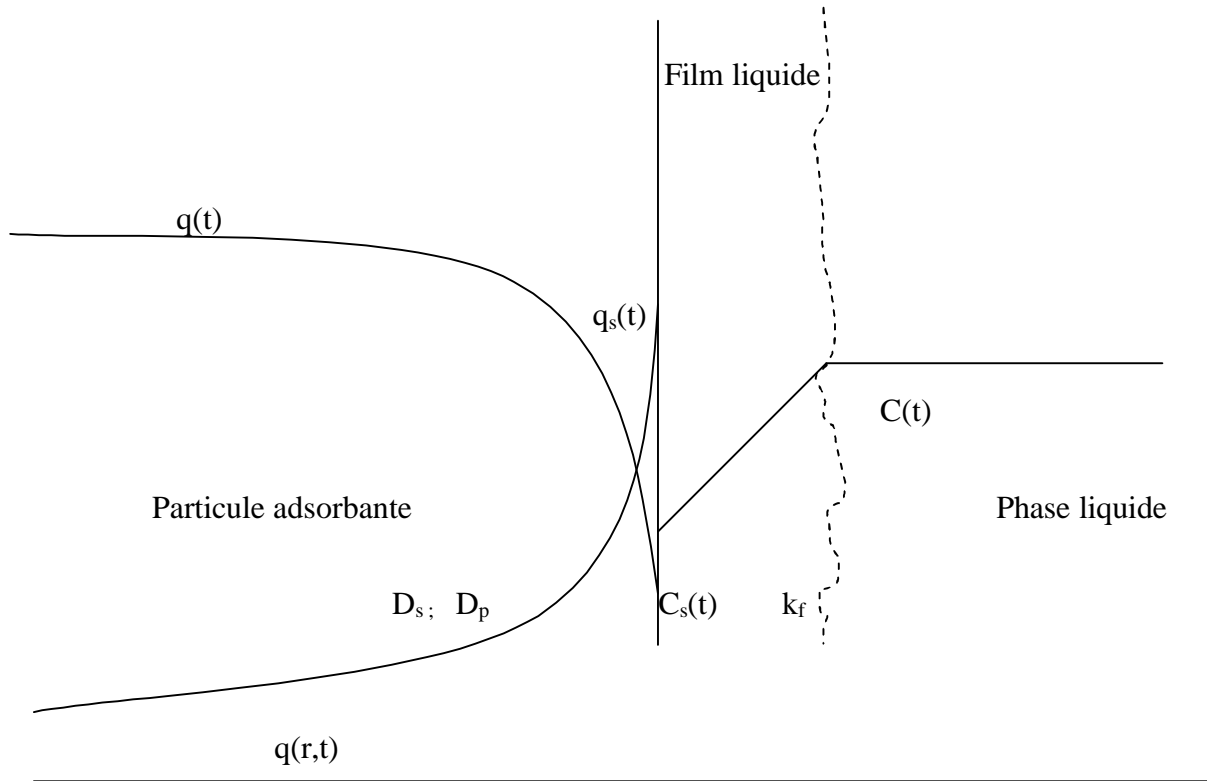
- le système est isotherme,
- la résistance de transfert externe a lieu uniquement sur la surface externe de la particule adsorbante,
- les particules adsorbantes sont considérées homogènes et sphériques,
- le transport des molécules de soluté adsorbées au sein de la particule se fait seulement par diffusion.

D'après Neretnieks (1974), l'effet de diffusion de pore est négligeable vis-à-vis de la diffusion de surface qui est le mécanisme de transport limitant dans la plupart des cas. Van liet (1983), ayant étudié à la fois ces deux types de diffusion a conclu qu'il était tout à fait envisageable de modéliser la diffusion intraparticulaire par un coefficient de diffusion effective unique. Hellferich (1962) a relié le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  au coefficient de diffusion poreuse par la relation suivante :

$$t_{1/2} = 0.03 \frac{R_p^2}{D_p} \quad (I.56)$$

Si la diffusion poreuse est limitante, la valeur du coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  doit se situer entre  $10^{-11}$  et  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s.

La figure I.3. représente un schéma de transfert de masse en surface dans une particule sphérique.



**Figure I.3. Schéma de transfert de masse en surface dans une particule sphérique**

Les équations du modèle HSDM sont les suivantes :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (I.57)$$

A l'interface solide/liquide ( $r = R_p$ ) :  $k_f (C - C_s) = D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r}$  (I.58)

Au moyen de l'outil informatique, les coefficients de diffusion  $k_f$  et  $D_s$  sont obtenus quand l'adéquation entre l'expérience et la simulation est la meilleure possible. Cependant, pour un système adsorbant/soluté donné, la capacité à déterminer les coefficients du modèle HSDM est fonction de la valeur du nombre de Biot.

Le nombre de Biot se définit comme suit :

$$\text{Biot} = \frac{k_f R_p C_o}{D_s \rho_p q_o} \quad (\text{I.59})$$

$q_o$  étant la capacité d'adsorption pour  $C_e = C_o$

Trois domaines de valeur du nombre de Biot sont distingués

- si  $\text{Biot} \ll 1$ , le transfert de masse externe est le mécanisme dominant et le modèle HSDM n'est pas approprié pour la détermination du coefficient  $D_s$ .
- si  $\text{Biot} \gg 100$ , la diffusion superficielle est le mécanisme dominant et le coefficient  $k_f$  ne peut être déterminé par le modèle HSDM.
- Si  $1 \leq \text{Biot} \leq 100$ , les deux mécanismes de diffusion ont leur importance : les valeurs de  $D_s$  et de  $k_f$  obtenues sont significatives.

### ***Diffusion poreuse et diffusion externe limitantes***

Le modèle PFDM (pore-film diffusion model) suppose que la vitesse de diffusion dans le film est celle dans le pore sont comparables. Spahn (1975), Crittenden (1985) et Whitaker (1988) ont proposé des modèles qui tiennent compte du flux de matière dans le film et de celui dans la particule. Le mécanisme est décrit par les équations suivantes :

- i) le transfert de masse dans le film :

$$N_t = 4\pi R_p^2 k_f [C(t) - C_s(t)] \quad (\text{I.60})$$

- ii) diffusion dans le liquide du pore :

$$N_t = \frac{4\pi D_{\text{eff}}}{(1/r - 1/R_p)} C_s(t) \quad (\text{I.61})$$

- iii) la vitesse à l'intérieure de la particule :

$$N_t = -4\pi^2 q_e \rho_p \frac{dr}{dt} \quad (\text{I.62})$$

- iv) la concentration moyenne dans le solide :

$$q = q_e \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_p} \right)^3 \right] \quad (\text{I.63})$$

La combinaison de ces quatre équations donne :

$$\frac{d(q/q_e)}{d\tau} = \frac{C(t)}{C_o} \frac{3(1 - q/q_e)}{1 - [1 - (D_{\text{eff}}/k_f R_p)] [1 - q/q_e]^{1/3}} \quad (\text{I.64})$$

$$\text{Avec } \tau = \frac{C_o}{q_e \rho_p} \frac{D_{\text{eff}}}{R_p^2} t \quad (\text{I.65})$$

Chen (2001) propose une résolution analytique de l'équation I.62 et Choy (2004) une résolution numérique en émettant les hypothèses suivantes :

- i- le transfert de masse dans les pores se fait par diffusion moléculaire, ce transfert est mesuré par  $D_{eff}$ .
- ii- la concentration dans le liquide du pore est très faible relativement à celle adsorbée sur le solide, et donc peut être négligée
- iii- la solution dans le pore est en équilibre avec la surface interne de la particule, le déplacement du soluté dans le pore est beaucoup plus rapide que sa fixation sur les sites d'adsorption.
- iv- L'adsorption est irréversible

La résolution numérique de l'équation I.62 décrit la distribution spatiale et temporelle du soluté adsorbé au sein de la particule et au sein de la phase liquide. La résolution analytique donne une équation permettant de décrire la distribution temporelle du soluté adsorbé au sein de la particule.

La résolution analytique proposée par le même auteur (Choy 2004) a l'expression suivante :

$$\tau = \frac{1}{6Ch} \left[ \ln \left( \left( \frac{x^3 - a^3}{1 + a^3} \right)^{2B-1/a} + \ln \left( \frac{x+a}{1+a} \right)^{3/a} \right) + \frac{1}{a\sqrt{3}Ch} \left[ \arctan \left[ \frac{(2x-a)}{a\sqrt{3}} \right] - \arctan \left[ \frac{2-a}{a\sqrt{3}} \right] \right] \right] \quad (I.66)$$

Les coefficients de diffusion  $k_f$  et  $D_{eff}$  sont obtenus quand l'écart entre l'expérience et la simulation est le plus faible possible.

Avec :  $x = (1 - q/q_e)^{1/3}$ ,  $Ch = (q_{em}/C_{ov})$ ,  $B = (1 - 1/Biot)$  et  $a = [(1 - Ch)/Ch]^{1/3}$

### ***Diffusion poreuse et diffusion de surface limitantes(PSDM)***

Le modèle PSDM (pore-surface diffusion model) a comme équations fondamentales les équations I.59 et I.60 du modèle PFDM. Le coefficient de  $D_{eff}$  n'est pas constant dans le modèle PSDM, il est exprimé par la relation suivante :

$$D_{eff} = D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q_e}{\partial C_e} \quad (I.67)$$

$q_e$  et  $C_e$  sont reliées par la relation de Langmuir ceci conduit à :

$$D_{eff} = D_p + \rho_p D_s \frac{q_o}{(1 + b C_e)^2} \quad (I.68)$$

Hui (2003) propose une résolution numérique qui donne la valeur de  $D_{eff}$  lorsque l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est minimal.

### ***Diffusion et adsorption limitantes***

Le modèle de Drazer (1999) fait apparaître conjointement la diffusion intraparticulaire et l'adsorption sur les sites. La résolution analytique où l'isotherme d'équilibre obéit à la relation de Freundlich a donné :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \alpha (1 + \alpha)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \exp \left( - \frac{D_{eff} q_n^2}{R_p^2} t \right) \quad (I.69)$$

Les coefficients  $q_n$  sont les racines non nulles de :

$$\tan(q_n) = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (I.70)$$

$\alpha$  est le rapport entre le volume de la solution ( $v$ ) par grain et par volume de grain :

$$\alpha = \frac{v}{e(1 + f(C_e))N \cdot \frac{4}{3} \pi R_p^3} \quad (I.71)$$

$\varepsilon$  est la porosité accessible,  $N$  le nombre de particule et la fonction  $f(C_e)$  correspond au modèle d'isotherme de Freundlich.

Pour Smith (1981), la vitesse apparente est contrôlée par le transfert externe, si elle dépendrait de la vitesse d'agitation. Dans le cas contraire, elle est donc contrôlée par des phénomènes internes à la particule, et si la taille de particule est très faible, l'effet de la diffusion interne sur la cinétique est négligeable.

### **I.6.1.3. Cinétique de fixation contrôlée par réaction chimique**

Prédire la vitesse avec laquelle se fixe un soluté pour un système donné est probablement le facteur le plus important à étudier et à modéliser, pour la mise en œuvre d'un adsorbant et pour dimensionner un réacteur fonctionnant en continu Ho (2006).

Afin de trouver une explication appropriée aux mécanismes d'adsorption, de nombreux modèles pour la cinétique chimique sont proposés dans la littérature. Certains de ces modèles décrivent l'ordre de la réaction en se basant sur la concentration du soluté en solution, ce sont les modèles du premier ordre (Saiers 1994), du second ordre (McCoy 1991), réversible premier ordre (Mohan 2002, Kumar 2005), réversible second ordre (Chu 2003), irréversible pseudo-premier ordre (O'Shannessy 1996), irréversible pseudo-second ordre (Zaror 1997). D'autres modèles se basent sur la capacité de l'adsorbant tels : l'équation du

premier ordre de Lagergren (1898), le modèle de Zeldowitsch(1934) et le modèle du second ordre de Ho (1998).

### ***Modèle de Lagergren ou pseudo premier ordre***

Lagergren fut la première personne en 1898 à décrire la cinétique de l'adsorption pour les systèmes solide-liquide, l'équation qu'il propose repose sur la capacité d'adsorption son modèle est largement utilisé et, il est sous la forme suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303t} \quad (\text{I.72})$$

Dans le but de distinguer entre les équations cinétiques basées sur la concentration de la solution et celles basées sur la capacité, l'équation de Lagergren est appelée pseudo premier ordre par plusieurs auteurs (Ho 1998, Ricordel 2001, Uzun 2006).

### ***Modèle D'Elovich***

L'équation d'Elovich est basée sur la capacité d'adsorption. En 1934, une loi cinétique pour la chimisorption est établie au travers des travaux de Zeldowitsch, cet auteur a trouvé que la vitesse d'adsorption décroît exponentiellement avec la capacité d'adsorption. Le modèle proposé pour ces résultats est par la suite souvent appelé l'équation d'Elovich. L'équation est souvent utilisée pour la description des cinétiques de sorption et désorption de nombreuses réactions chimiques sur des surfaces solide. Le modèle est exprimé par :

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-\alpha q) \quad (\text{I.73})$$

avec  $\alpha$  la vitesse initiale d'adsorption et  $a$  la constante de désorption. L'intégration de l'équation (I.71) donne :

$$q_t = \left(\frac{2.3}{\alpha}\right) \log(t + t_0) - \left(\frac{2.3}{\alpha}\right) \log t_0 \quad (\text{I.74})$$

Avec  $t_0 = 1/\alpha a$

Cette équation est largement utilisée pour déterminer la cinétique de la chimisorption des gaz sur des surfaces solides hétérogènes. Chien et Clayton (1980) ont simplifié l'équation d'Elovich en supposant que  $\alpha a t \gg 1$  et en appliquant les conditions aux limites,  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$ , alors l'équation (I.72) devient :

$$q_t = \alpha \ln(\alpha a) + \alpha \ln t \quad (\text{I.75})$$

Le tracé de  $q_t$  en fonction de  $\ln t$  permet d'accéder à  $\alpha$  et  $a$ . En phase liquide la première application de l'équation d'Elovich fut lors de l'échange de  $^{32}\text{P}$  entre une surface cristalline et une solution aqueuse (Atkinson 1970). Récemment le modèle d'Elovich est fréquemment

utilisé pour décrire l'adsorption des polluants de solutions aqueuses (Ho 1998, Cheung 2001, Sag 2002).

### **Modèle de Ritchie**

En 1977, Ritchie a rapporté un modèle pour l'adsorption des gaz dont les paramètres sont:  $\theta$  la fraction de surface occupée par le gaz adsorbé,  $n$  le nombre de sites occupés par chaque molécule du gaz adsorbé, et  $k$  la constante de vitesse. Sachant que la vitesse de l'adsorption dépend seulement de la fraction des sites non occupés à l'instant  $t$ , alors nous avons :

$$\frac{d\theta}{dt} = k(1 - \theta)^n \quad (\text{I.76})$$

Après intégration

$$\frac{1}{(1 - \theta)^{n-1}} = (n - 1)kt + 1 \quad \text{pour } n \neq 1 \quad (\text{I.77})$$

$$\text{Où} \quad \theta = 1 - \exp(-kt) \quad \text{pour } n = 1 \quad (\text{I.78})$$

En introduisant la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$ , et à  $t = 0$ , il n'y a pas de sites occupés, l'équation (I.77) devient :

$$\frac{q_e^{n-1}}{(q_e - q)^{n-1}} = (n - 1)kt + 1 \quad (\text{I.79})$$

De la même manière, l'équation (I.78) devient :

$$q = q_e(1 - \exp(-kt)) \quad (\text{I.80})$$

Où  $q_e$  est la quantité adsorbée à  $t$  infini.

Quelques années plutôt, Sobkowsk et Czerwinski (1974) ont présenté la même expression que l'équation I.17 pour la vitesse de réaction de dioxyde de carbone adsorbé sur une électrode de platine :

$$\frac{d\theta}{dt} = k(1 - \theta)^n \quad (\text{I.81})$$

$$\text{pour } n = 1 \quad -\ln(1 - \theta) = kt \quad (\text{I.82})$$

$$\text{et pour } n = 2 \quad \frac{\theta}{1 - \theta} = kt \quad (\text{I.83})$$

Les auteurs ont conclu que la cinétique est du premier ordre seulement pour les faibles concentrations surfaciques, confirmé par l'usage de  $-\ln(1-\theta)$  en fonction du temps, et la

réaction est d'ordre deux pour les fortes concentrations surfaciques et la cinétique peut être représentée par  $\theta/(1 - \theta)$  en fonction du temps. Les conclusions de Sobkowsk et Czerwinski confirment celles tirées des années plutôt par Trasatti et Formaro (1968). Ces auteurs ont rapporté que le tracé de  $-\ln(1-\theta)$  en fonction du temps n'est pas linéaire pour un temps de contact suffisamment long, lors de l'adsorption de glycolaldéhyde sur une électrode en platine. Récemment, l'équation de Ritchie est appliquée aussi pour les systèmes solide/liquide, tels les travaux de Cheung (2001) et Inbaraj (2004).

### **Modèle du second ordre**

En 1984, Blanchard et coll. ont présenté les résultats de l'étude de la cinétique d'échange des ions  $\text{NH}_4^+$  fixés sur zéolite contre des ions métalliques divalents. Les auteurs ont trouvé que la concentration varie légèrement durant la première heure, et la cinétique admet un ordre de deux, et proposent l'expression suivante :

$$\frac{1}{(n_o - n)} - \frac{1}{n_o} = kt \quad (\text{I.84})$$

Où  $n$  est la quantité des ions métalliques fixés et  $n_o$  la capacité d'échange et  $k$  la constante de vitesse. Le tracé de  $1/(n_o - n)$  en fonction du temps devrait donner une droite qui permet d'avoir la constante de vitesse et la capacité d'échange.

Récemment, l'expression de Blanchard a été utilisée avec succès par Biškup (2004), pour décrire la cinétique d'échange entre une solution métallifère et une zéolite.

Une expression du second ordre basée sur la capacité est aussi proposée pour la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur une biomasse d'origine végétale (Ho et Coll. 1998, 1999 et 2000). L'expression de la vitesse d'adsorption est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = kdt \quad (\text{I.85})$$

L'intégration avec les conditions aux limites  $t = 0, q = 0$  et  $t = t, q = q_t$  donne :

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (\text{I.86})$$

L'équation (I.84) peut être réarrangée pour avoir :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{I.87})$$

Sa forme linéaire est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.88})$$

Le terme  $kq_e^2$  représente la vitesse initiale d'adsorption. La concentration des produits n'apparaît pas dans l'expression de la loi de vitesse, la cinétique est étudiée sous les conditions où la réaction inverse ne contribue pas dans la vitesse globale. Dans le but de distinguer entre les équations cinétiques basées sur la concentration en solution et la capacité d'adsorption, le modèle de l'équation (I.84) est appelé équation du pseudo-second ordre. Les constantes de ce modèle peuvent être déterminées en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps. Plusieurs facteurs influencent la capacité d'adsorption tels : la concentration initiale, la température, le pH de la solution, la taille de la particule ainsi que sa masse et la nature du soluté.

Le modèle du pseudo second ordre a été utilisé avec succès pour l'adsorption des ions métalliques, des colorants, d'herbicides et d'autres substances organiques. Récemment une analyse théorique du modèle pseudo second ordre est rapportée par Azizian (2004), le processus d'adsorption vérifie l'équation du pseudo second ordre pour les faibles concentrations en soluté, réciproquement le modèle du pseudo premier ordre peut être appliqué aux fortes concentrations. La constante de vitesse est une fonction complexe de la concentration initiale de la solution.

#### ***Modèle du pseudo premier ordre modifié (2005)***

Yang (2005) lors de l'étude de l'adsorption sur charbon actif a trouvé que la cinétique ne suit ni le modèle du pseudo premier ordre ni celui du pseudo second ordre et propose de remplacer la constante de vitesse du pseudo premier ordre par :  $k'_1 = k_1 \frac{q_e}{q_t}$ . Après modification l'équation du pseudo premier ordre devient :

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k'_1 t \quad (\text{I.89})$$

#### ***Modèle de Gosset (1986)***

Gosset et coll. ont développé une expression pour la cinétique surfacique en supposant :

- i- la réaction de désorption négligeable
- ii- la stœchiométrie est constante pour toutes les conditions expérimentales
- iii- le processus global est limité par la réaction en surface et la diffusion des espèces est négligeable.

L'expression englobe la capacité d'adsorption et la concentration en solution :

$$kt = \frac{1}{(q_e - C_o)} \ln \frac{C_o}{q_e} \cdot \frac{q_e - q}{C_o - q} \quad (\text{I.90})$$

Pour Roques (1990), le contrôle de la vitesse par la réaction de surface est un phénomène relativement mal connu, différent d'une véritable réaction chimique, et que souvent elle est modélisée par des réactions de la forme :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \frac{A}{v} (C_t - C_e)^n \quad (\text{I.91})$$

$k$  et  $n$  sont assimilables respectivement à une constante de vitesse et à un pseudo-ordre de réaction.

Si  $A$  et  $k$  sont constants au cours du temps, l'équation peut être intégrée. Les relations obtenues dépendent des valeurs de  $n$  :

$$* n < 1 \quad (C_{o-} - C_e)^{1-n} - (C_{t-} - C_e)^{1-n} = k \frac{A}{v} (1-n)t \quad (\text{I.92})$$

$$* n = 1 \quad (C_{t-} - C_e) = (C_{o-} - C_e) \exp\left(-k \frac{A}{v} t\right) \quad (\text{I.93})$$

$$* n > 1 \quad \frac{1}{(C_t - C_e)^{n-1}} - \frac{1}{(C_o - C_e)^{n-1}} = k \frac{A}{v} (n-1)t \quad (\text{I.94})$$

### **Modèle du premier ordre réversible**

Le modèle de Kumar et al. (2005) se repose sur une cinétique simple d'ordre *un* réversible, qui peut corréler les vitesses de réaction entre un solide et un liquide, ce modèle s'exprime comme suit :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ad} C - k_{des} q \quad (\text{I.95})$$

Avec  $k_{ad}$  et  $k_{des}$  les constantes d'adsorption et de désorption respectivement,  $C$  et  $q$  les concentrations du soluté respectivement dans la phase liquide et la phase solide. La résolution de l'équation I.95 donne l'équation I.96 suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_t - C_e}{C_o - C_e}\right) = (k_{ad} + k_{des})t \quad (\text{I.96})$$

### **Equation du second ordre**

La forme linéaire de l'équation du second ordre est :

$$\frac{1}{C_t} = kt + \frac{1}{C_o} \quad (\text{I.97})$$

Cette équation est appliquée pour décrire les réactions dans les systèmes solide/liquide par Kuo (1972) et Griffin (1974). D'autres applications impliquant l'adsorption sont citées par la littérature telles : adsorption du fluorure sur terre Mahramanlioglu (2002), adsorption sur

zeolite, Sano (1996). Ailleurs, Varshney et coll.(1996) ont rapporté que la cinétique d'adsorption des pesticides sur un échangeur cationique était du second ordre durant les premières quinze minutes.

Sivaiah (2005) propose une autre équation du second ordre pour l'adsorption sur résines, ce modèle est différent de l'équation I.95. Les auteurs font intervenir la concentration de la solution à l'équilibre au lieu de la concentration initiale :

$$\frac{1}{C_e} \ln \left( \frac{C_t - C_e}{C_t} \right) = -kt + \frac{1}{C_e} \ln \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \quad (\text{I.98})$$

### ***Modèle de Bangham***

L'équation de Bangham peut être présentée sous sa forme linéaire

$$\log \log \left( \frac{C_o}{C_o - q m} \right) = \log \left( \frac{k_b m}{2.303 v} \right) + a \log t \quad (\text{I.99})$$

Cette équation est souvent utilisée pour mettre en évidence le nombre d'étapes intervenant lors de l'adsorption. La vérification de cette équation par un système donné implique que la cinétique est contrôlée par la diffusion interne (Bilgili 2006), dans le cas contraire, la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme prépondérant.

### ***Modèle de Langmuir***

Le modèle de Langmuir est souvent utilisé pour décrire l'isotherme d'équilibre, il peut aussi décrire les mécanismes cinétiques Chiron (2003). L'expression du modèle cinétique est le résultat de la combinaison de l'équation d'isotherme de Langmuir et la loi de conservation de masse entre la solution et le solide. La forme finale du modèle cinétique de Langmuir est :

$$\frac{1}{C_{mat} b (q_e - q_L)} \ln \left( \frac{q_L q_e - q_e}{q_e q_t - q_L} \right) = kNt \quad (\text{I.100})$$

$q_e$  et  $q_L$  sont les racines du polynôme du second ordre suivant :

$$P(q) = C_{mat} b q^2 - (1 + b C_o + C_{mat} b q_m) q + b C_o q_m \quad (\text{I.101})$$

$C_{mat}$  est la concentration d'adsorbant (g/l) et  $N$  le nombre de sites maximal occupés par l'adsorbat.

### **Modèle du double exponentiel**

Le modèle est proposé par Wilezak (1993), c'est une solution mathématique pour décrire les deux étapes de la cinétique :

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \quad (I.102)$$

$D_1$  et  $D_2$  sont les paramètres de la vitesse d'adsorption respectivement de l'étape rapide et de l'étape lente,  $k_{D1}$  et  $k_{D2}$  sont les paramètres qui contrôlent le mécanisme. Si le terme exponentiel correspondant à l'étape rapide est négligeable ( $k_{D1}$  très grand devant  $k_{D2}$ ), l'équation I.100 se simplifie et permet de déterminer  $D_2$  et  $k_{D2}$  :

$$q_t = q_e - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \quad (I.103)$$

Connaissant  $D_2$  et  $k_{D2}$ , les paramètres  $D_1$  et  $k_{D1}$  peuvent être déterminés graphiquement à partir de l'équation :

$$\ln \left[ q_e - q_t - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \right] = \ln \frac{D_1}{m_{ads}} - k_{D1} t \quad (I.104)$$

D'autres modèles sont établis de façon empirique ou théorique dont l'utilisation permet d'accéder aux constantes de vitesses

### **Modèle de Freundlich Modifié**

$$\ln q_t = \ln k_{fr} C_o + \frac{1}{n} \ln t \quad (I.105)$$

### **Modèle de Langmuir Modifié**

$$q_t = \frac{q_m b t}{1 + b t} \quad (I.106)$$

Le modèle est utilisé par Lopez (1996) pour l'accès à  $q_m$ , sa valeur est ensuite utilisée pour déterminer l'ordre  $n$  et la constante de vitesse  $k$  à partir de l'équation :

$$\frac{dq}{dt} = k(q_m - q_t)^n \quad (I.107)$$

#### **I.5.1.4. Les modèles globaux**

Ces modèles sont complets, ils incluent les trois étapes. Les trois paramètres caractérisant chaque étape sont optimisés en même temps. Le modèle du cœur rétrécissant\* fait partir de la catégorie des modèles sophistiqués. Très utilisé en catalyse, il a trouvé son chemin en échange d'ions grâce aux travaux de Helfferich (1990b), Pravat (2004) et (2003)

Bien que le modèle tienne compte de trois résistances en série, il permet aussi de simuler les situations où une seule ou une paire de résistances est l'étape limitante de la cinétique. Cette façon d'aborder un mécanisme complexe a bien réussi à représenter les résultats d'Alguacil (2004), Petruzzelli (1987b), Streat (1984).

---

*(\*) Le détail du modèle, fort riche et compliqué en équations, est abordé au chapitre IV.*

## **I.7.CONCLUSION**

Il y a une trentaine d'années, les travaux des chercheurs ont porté sur l'élaboration de modèles prenant en compte simultanément la diffusion interne et la diffusion externe, les réactions impliquées en surfaces ont été souvent négligées sous prétexte qu'elles étaient rapides. Actuellement, de nombreux auteurs se penchent sur l'élaboration de modèles qui impliquent les trois étapes. Ces modèles, qu'ils soient à deux paramètres ou à trois paramètres, font appel à des formulations plus complexes, impliquant une gestion informatique lourde des données, mais un fort succès dans la représentation des données expérimentales

L'approche préférée dans cette étude fait appel à deux méthodes : la première utilise des modèles simples en distinguant respectivement les mécanismes de diffusion externe et interne et les réactions en surface. La deuxième modélise les interactions physico-chimiques à la surface avec des modèles plus complexes qui tiennent en compte les trois étapes.

L'exploitation des résultats vise en particulier à déterminer l'étape ou les étapes limitante(s). L'acquisition des paramètres cinétiques et d'équilibre sera faite à partir des modèles qui donneront les plus faibles écarts aux données expérimentales.

## Références bibliographiques

- Aguwa A.A., Patterson J.W., Haas C.N., Noll K.E. (1984) Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns, *Journal of water Pollution Control Federation*, 56(5), 442-448.
- Alguacil J.F., Alonso M., Lozano L.J. (2004) Chromium(III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57, 789-793.
- Al-duri B., McKay G. (1991), Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption using dyes onto activated carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 46, 133-204.
- Allen S.J., McKay G. Khader K. (1989) Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environment Pollution* 56, 39-50
- Allen H.E., Cho S.H. and Neubecker (1983) Ion exchange and hydrolysis of type A zeolite in natural waters. *Water research*, 17, 11, 2989-2996.
- Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B. (2000) Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins : data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Water research*, 34, 12, 1871-1879.
- Atkinson R.J., Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1970) Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reactions at solid-liquid interfaces. *Nature* 226, 148-149.
- Aulas F., M. Rumeau et B. Tyburce (1980) Techniques d'hydrometallurgie appliquées à la récupération des métaux dans les effluents. *L'actualité chimique*, juin- juillet pp13-19
- Ayele J., Lavavasseur P., Mazet M., (1996) Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre, *Journal of water SRT-Aqua*, 45, 28-34.
- Ayranci E. Duman O. (2005) Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 124,1-3, 125-132.
- Azizian S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal colloid Interf. Sci.* 276, 47-52.

- Bae B.U-k, Jung Y.H., Han W.W., Shin H.S. (2002). Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange. *Water Research*, 36, 3330-3340.
- Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B. (2004) Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination* 164, 135-140
- Bharat G.J., Yenkie M.K.N., Natarajan G.S. (1995) Influence of physico-chemical characteristics of adsorbent and adsorbate on competitive adsorption equilibrium and kinetics. *5<sup>th</sup> International Conference of Fundamental Adsorption*, 91-99.
- Bilgili M.S., (2006) Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137,1, 157-164
- Biškup B., Subotic B. (2004) Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation Purification Technology*, 37, 17-31.
- Charrier J.M., Guibal E., Roussy J. and Lecloirec P. (1996) Vanadium IV sorption by chitosane: kinetics and equilibrium. *Wat. Res.*, 30, 2, 465-475.
- Chatzopoulos D., Varma A. (1995) Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds : experiments and model, *Chemical Engineering Sciences*, 50, 127-141.
- Chen B., Hui C.W., Mckay G. ( 2001) Film-pore diffusion modelling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat. *Water research*, 35, 3345-3356.
- Cheung C.W., Porter J.F., Mckay G. (2001) Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water research*, 35, 605-612.
- Chiarle S., Ratto M., Rovatti M. (2000) Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research*, vol.34, N° 11, 2971-2978.
- Chien S.H., Clayton W.R. (1980) Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 265-268.

- Chiron N., Guilet R., Deydier E. (2003) Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37, 3079-3086.
- Choy K.K.H., Porter J.F., Mckay G., (2004) Film-pore diffusions models- analytical and numerical solutions. *Chemical Engineering Science*, 59, 501-512.
- Chu K., Hashim M., (2003) Modelling batch equilibrium and kinetics of copper removal by crab shell. *Separation Science Technology*, 38, 3927-3950.
- Chubar N.I., Samanidou V.S., Kouts V.S., Gallios G.G., (2005) Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. (in press)
- Crank J. (1956) *The Mathematics of diffusion*, 1<sup>er</sup> Edition, Oxford University Press, London
- Crittenden J.C., Weber W.J. (1978) Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development, *Journal of the Environmental Engineering*, 104, 185-197.
- Crittenden J.C., Luft P., Hand D.W., Oravitz J., Loper S.W., Ari M., ( 1985) Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory. *Environmental Science and Technology*, 19, 1037-1043.
- Dardel F.(1986). Échange d'ions, Principes de base, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. J 2 783,1-17.
- Drazer G., Chertcoff R., Bruno L., Rosen M. (1999) Concentration dependence of diffusion-adsorption rate in activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 54, 4285-4291.
- Ferrandon D., Bouabane H., Mazet M., Contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, 183-200.
- Fettig J., Sontheimer H. (1987) Kinetics of adsorption on activated carbon I: single-solute systems, *Journal of Environment Engineering*, 113, 764-777.
- Findon A., Mckay G., and Blair H.S., (1993) Transport studies for the sorption of copper ions by chitosane. *J. Environ. Sci. Health*, A28 (1), 173-185.

- Fritz W., Schlunder E.U. (1974), Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 29, 1279-1282.
- Glover M.R.L., Young B.D. and Bryson A.W. (1990) Modelling the binary adsorption of gold and zinc cyanides onto a strong base anion exchange resin. *International J. Mineral Processing*, 30, 217-228
- Gomes C.P., Almeida M.F., Loureiro J.M. (2001) Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, 24, 35-57.
- Gosset T., Trancart J.L., Thevenot D.R. (1986) Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics. *Water research*, 20, 21-26.
- Griffin R.A., Jurinak J.J., (1974) Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil. Sci. Am. Proc.* 38, 75-79.
- Guibal E., Saucedo L. Roulph Ch. and Lecloirec P. (1993) Uranium sorption by glutamate glucan: a modified chitosan. Part II; Kinetic studies. *Water S.A.*, 19,2, 119-126.
- Harogopad S.B., Aminabhavi J. (1991) Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membrane. *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 2329-2335.
- Hellferich F. (1962) Ion Exchange, *McGraw Hill Book Company Inc.*, New York, USA
- Hellferich F. (1990) Ion Exchange Equilibria of amino acids on strong acid resins: theory *Reactive Polymers*, 13, 191-194
- Hellferich F. (1990b) Models and physical reality in ion-exchange kinetics *Reactive Polymers*, 12, 95-100
- Ho Y.S., Porter J.F., McKay G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33
- Ho Y.S., McKay G. (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.

- Ho Y.S., Mckay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-465.
- Ho Y.S., Mckay G.( 2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34, 735-742.
- Ho Y.S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, 681-689.
- Hu J.Y., Aizawa T., Ookubo Y., Morita T., Magara Y., (1998) Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water research*, 32, 2593-2600.
- Hui C.W., Chen B., Mckay G. (2003) Pore-surface diffusion model for batch adsorption processes. *Langmuir*, 19, 4188-4196.
- Hung H.W., Lin T.F., (2006) Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 1-3, 210-217
- Inbaraj B.S., Sulochana N. (2004) Carbonised jack fruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 94, 49-52.
- Jarvie M.E., Shanmugalingam D.H., Crittenden J.C., Hokanson D.R. (2005), Simulation the performance of fixed bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water research*, 39, 2407-2421.
- Jossens L., Prausnitz J. M., Fritz W., Schundler E.U., Myers A. L. (1978), Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solution, *Chemical Engineering Science*, 33 (8), 1097-1106
- Juang R.J., WU F.C., TSENG R.L. (1996), Adsorption isotherms of phenolics compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *Journal of Chemical Engineering Data*, 41, 487-492.
- Kanô F., Abe I., Kamayah H., Ueda I. (2000), Fractal model for adsorption on activated carbon surfaces: Langmuir and Freundlich adsorption, *Surface Science*, 467, 131-138.

- Kapoor A., Yang R.T., Wong C. (1989), Surface diffusion, *Catal. Re. Sci. Eng.*, 31, 129-214
- Karanfil T., Kilduff J.E. (1999) Role of granular activated carbon : surface chemistry on the adsorption of organic compounds- 1, Priority pollutants, *Environmental Science Technology*, 33, 3217-3224.
- Kavitha D., Namasivayam (2007), Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98, 14-21
- Keith K.H., Porter J.F. and McKay G. (2004) Film-pore diffusion models-analytical and numerical solutions. *Chemical Engineering Science*, 59, 501-512.
- Kumar K.V., Sivanesan S., Ramamurthi V. (2005). Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochemistry*, 40, 2865-2872.
- Kim D. Caruthers J.M., Peppas N.A. (1993). Penetrant transport in cross linked polystyrene. *Macromolecules*, 26, 1841- 1847.
- Komiyama H. Smith J.M. (1974) Surface diffusion in liquid-filled pores, *American Institute Chemical Engineering Journal*, 20, 1110-1117
- Kuo S., Lotse E.G. (1972) Kinetics of the phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 725-729.
- Lazaridis N.K., Asouhidou D.D. (2003) Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Research* 37, 2875-2882
- Lee L.K., (1978) Kinetics of sorption in biporous adsorbent particle. *A.I.Ch.E. Journal* 24, 531-540.
- Letterman R.D., Quon J.E., Gemmill R.S. (1974) Film transport coefficient in agitated suspensions of activated carbon. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 46, 2536

- Levins D., Glastonbury J. (1972). Particle fluid mass transfer in stirred vessel. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 50 (2), 132-140
- Liberti L., Petruzzelli D., Passino R. and Helfferich F.G. (1987) Chloride / Sulfate exchange kinetics at high solution concentration *Reactive Polymers*, 5, 37-47
- Lopez F.A., Perez C., Lopez-Degado A., (1996). The adsorption of copper (II) ions from aqueous solution on blast furnace sludge. *Journal of Materials Sciences Letters*. 15, 1310-1318.
- Mahramanlioglu M., Kizilcikli I., Bicer I.O. (2002) Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *J. Fluor. Chem.*, 115, 41-47
- Mathews A.P. and Weber W.J. (1975) Mathematical modelling of multicomponent adsorption kinetics. Paper presented at 68<sup>th</sup> annual Meeting, *Am. Inst. of Chem.Eng.*, Los Angeles. Calif.
- McCoy M.A., Liapis A.I., (1991) Evaluation of kinetic models for biospecific adsorption and its implications for finite batch and column performance. *Journal Chromatographic*. A 548, 25-60.
- Mckay G. (2001) Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation, *Chemical Engineering Journal*, 81, 213-221.
- Mckay G., Otterburn M.S. et Sweeney A.G., (1980) The removal of colour from effluents using various adsorbents – III Silica: rate processes, *Wat. Res.*, 14, 15-20.
- Mckay G. and Bino M.J. (1985) Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems. *Chem. Eng. Res Des.*, 63, 168-174.
- Mckay G. (1982) Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*,32, 759-772.
- Miyabe K., Takeuchi S. (1998) Estimation of surface diffusion coefficient in liquid phase adsorption, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76,887-892.

- Mohan S.V., Rao N.C., Karthikeyan J., (2002) Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *J. Hazard. Mater.*, 90, 189-204
- Montgomery J.M., (1985) Water treatment principles and design, *Wiley Interscience Publ.*, New York.
- Najm I.N., Snoeyink V.L., Suidan M.T. (1990) Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *J. of American Water Works Association.*, 82, 65-72
- Neretnieks I., (1974) Adsorption of components having a saturation isotherm. *Chemical Engineering Technology*, 46, 781-795.
- Noll K.E., Gouranis V., Hou W.S. (1992) Adsorption technology for air and water pollution control, *Lewis Publishers*.
- Noroozi B., Sorail G.A., Bahrami H., and Arami M. (2007) Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 167-174.
- O'Shannessy D.J., Winzor D.J., (1996) Interpretation of deviations from pseudo-first-order kinetic-behavior in the characterization of ligand binding by biosensor technology. *Anal. Biochem.* 236, 275-283.
- Öztürk N., Bektas T.E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 155-162.
- Rattana A., Abel M.L, Watts J.F. ( 2006) ToF-SIMS studies of the adsorption of epoxy resin molecules on organosilane-treated aluminium: Adsorption kinetics and adsorption isotherms. *International Journal of Adhesion&Adhesives*, 26, 28-39.
- Pelekani C., Snoeyink V.L. (2000) Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38, 1423-1436.

- Rattana A. Abel M.L. Watts F.J. (2006) ToF-SIMS studies of the adsorption of epoxy resin molecules on organosilane-treated aluminium: Adsorption kinetics and adsorption isotherms, 26, 28-39.
- Rengaraj S., Moon S.H. (2002) Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Research*, 36, 1783-1793.
- Petruzzelli D., Liberti L., Passino R., Helfferich F.G. and Hwang Y.-L. (1987) Chloride / Sulfate exchange kinetics: solution for combined and particle diffusion control. *Reactive Polymers*, 5, 219-226
- Petruzzelli D., Helfferich F.G, Liberti L., Illare J.R. and PASSINO R. (1987b), Kinetics of ion exchange with intraparticle rate control: models accounting for interactions in the solid phase. *Reactive Polymers*, 7, 1-13.
- Pravat Ranjan Jena, Jayanta Kumar Basu and Sirshendu De (2004), A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes *Chemical Engineering Journal*, 102,3, 267-275
- Pravat Ranjan Jena, Sirshendu De and Jayanta Kumar Basu. (2003) A generalized shrinking core model applied to batch adsorption *Chemical Engineering Journal*, 95, 1-3, 143-154
- Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G., ( 2001) Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and purification Technology* 24, 389-401.
- Ritchie A.G. (1977) Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Soc.*,73, 1650-1653.
- Rodney P.T. (1984) Ion exchange in zeolites- basic principles. *Chemistry and industry*, 2,1, 246-251.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., (1971) Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science*, 26, 1305-1312.
- Ruthven D.M., Raghavan N.S., Hassan M.M. (1986) Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, 41, 1325-1332.

- Saeed M.M., J. (2003). Adsorption modelling and thermodynamic characteristics of uranium (VI) ions onto 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN) supported polyurethane foam. *Radioanal. Nucl. Chem.* 256 (1),73.
- Sag Y., Aktay Y. (2002) Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosane and *Rhizopus arrhizus*. *Biochen. Eng. J.* 12, 143-153.
- Saha T.K., Karmaker S., Ichikawa H., Fukumori Y. (2005) Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-3,4',6-trisulfonate adsorption onto chitosane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 433-439.
- Saiers J.E., Homberger G.M., Liang L. (1994) First and second order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media, *water Resources Research*. 30, 2499-2506.
- Sano T., Yamashita N., Iwami Y., Takeda K., Kawakami Y. (1996) Estimation of dealumination rate of ZSM-5 zeolite by adsorption of water vapour. *Zeolite* 16, 258-264.
- Saucedo I., Guibal E., Roulph Ch. and Lecloirec P. (1992) Sorption of uranyl ions by a modified chitosan : kinetic and equilibrium studies. *Environmental Technology*, 13, 1101-1115.
- Sibbesen E., (1981) Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 32, 67-74.
- Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Sasidhar P. and Murthy G.S. (2005), Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7, *Separation and Purification Technology* 44, 1-9.
- Sobkowsk J., Czerwinski A. (1974) Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 55, 391-397.
- Soon Y.K., (1991) Solubility and retention of phosphate in soils of the northwestern Canadian prairie. *Can. J. Soil Sci.*, 71, 453-463.

- Spahn H. and Schlünder U. (1975) The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests-I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chem. Eng. Sci.* 30, 529-537.
- Smith J.M. (1981) Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill *Chem. Eng. Series*,
- Streat M. (1984) Kinetics of slow diffusing species in ion exchangers. *Reactive Polymers*, 2, 79-91.
- Sudo Y., Mistic D., Suzuki M. (1978), Concentration dependence of effective surface diffusion coefficient in aqueous phase adsorption on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, 33, 1287-1290.
- Sun Q., Yang L. (2003), the adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research* 37, 1535-1544.
- Toury J. C. La dissolution des minéraux, *Edition Masson*, 1980
- The Handbook of Environmental Chemistry, volume 5, water Pollution, Part E, O. Hutzinger Editor-in-Chief
- Traegner U.K. and Suidan M.T. (1989) Parameter evaluation for carbon adsorption. *J. Environ. Eng.*, 115, 109-128
- Trasatti S., Formaro L. (1968) Kinetics and mechanism of the adsorption of glycolaldehyde on a smooth platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 7, 343-364.
- Urano K. and Tachikawa H. (1991). Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1897-1899.
- Uzun I. (2006). Kinetics of adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments*, 70, 76-83.
- Van liet B.M., Weber W.J. and Hozumi H. (1983) Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. *Wat. Res.*, 4, 1719-1728

- Varshney K.G., Khan A.A, Gupta U., Maheshwari S.M. (1996) Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony(V) phosphate cation exchanger evaluation of the order of reaction and some physical parameters. *Colloid surface*. 113, 19-23.
- Walker G.M., Weatherley L.R. (1998) Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water research*. 33, 8, 1895-1999.
- Weber W.J. and Morris W.E. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. sanit. Eng. Div. Proc. Annual Soc. Civil Eng.* 89, SA2, 31.
- Whitaker S., (1988) Diffusion in packed beds of porous particles. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 34, 678-688
- Yang X., Al-duri B., (2005) Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 25-34.
- Zaror C.A. (1997) Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 21-28
- Zhou M. L. and Martin G. (1995) Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, *Environmental Technology*, 16, 827-838.
- Zhou M. L., Martin G., Taha S., Sant'Anna F. (1998) Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif. *Water Research*, 32, 4, 1109-1118.

## II.1. INTRODUCTION

Dans la mise en œuvre d'un matériau adsorbant et pour le dimensionnement d'un réacteur, il est nécessaire de disposer de la capacité d'adsorption et de la vitesse d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un matériau dépend d'une part des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat et d'autre part des caractéristiques du milieu réactionnel.

Une réaction d'échange d'ions est souvent assimilée à une simple adsorption d'un ion sur une résine où l'effet du contre ion est négligé (Huang 1988, Alguacil 2004, Chubar 2005, et Wang 2005). L'équilibre d'adsorption est décrit par une équation isotherme dont les paramètres expriment les propriétés de la surface et l'affinité de l'adsorbat à une température et un pH fixes. La connaissance de l'isotherme d'équilibre est fondamentale pour évaluer la possibilité d'appliquer l'adsorption comme une opération unitaire (Ho 2002). Une isotherme d'adsorption exprime la concentration d'une espèce dans la phase solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre.

Dans ce chapitre, nous envisageons d'éliminer les nitrates selon un procédé d'adsorption sur des résines. Nous allons étudier les performances de deux résines de même nature mais de structures différentes. Aussi, nous nous attacherons à mettre en évidence l'effet du pH du milieu réactionnel sur la capacité maximale d'adsorption. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées. Des équations à deux et à trois paramètres seront testées.

## II.2. MISE AU POINT DE LA METHODE ANALYTIQUE

Les solutions de nitrates sont préparées à partir de nitrates de potassium cristallisé pur. Le dosage des nitrates est réalisé selon deux méthodes. La première s'inspire de Rodier (1996) et repose sur une colorimétrie au salicylate de sodium pour des concentrations inférieures à 10mg/l. La deuxième pour des concentrations allant jusqu'à 50 mg/l et repose sur une colorimétrie au sulfo-phénilique. Les protocoles sont donnés en annexe.II.1 pour les deux méthodes.

### II.2.1.Dosage des nitrates

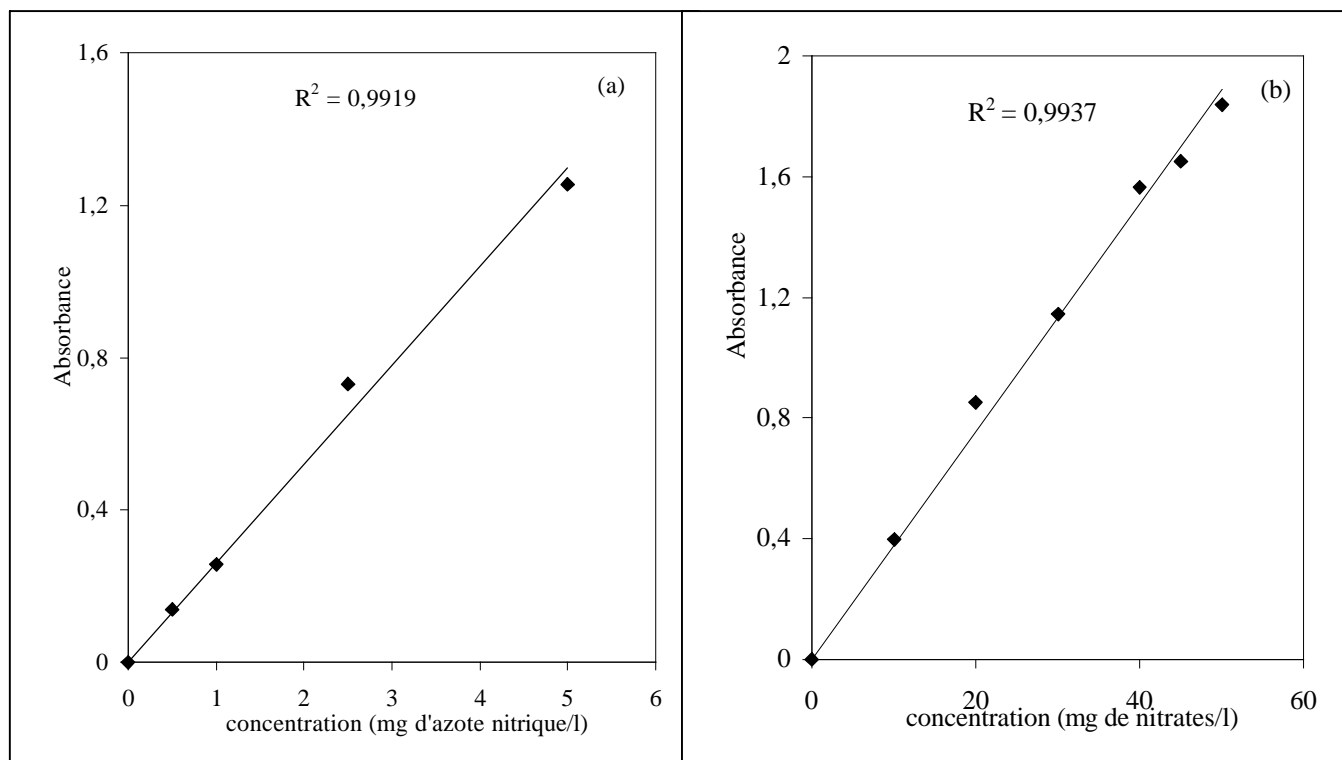
Le réactif sulfo-phénilique et le réactif salicylate de sodium ont donné respectivement les résultats suivants pour la courbe de dosage:

**Tableau II.1 : Etalonnage au réactif sulfo-phénilique**

Concentration (mg de nitrates/l)	0	5	10	20	30	40	45	50
Absorbance (moyenne de trois essais)	0	0,076	0,396	0,853	1,146	1,563	1,65	1,838

**Tableau II.2 : Etalonnage au réactif salicylate de sodium**

Concentration (mg d'azote nitrique/l)	0	0,5	1	2,50	5
Absorbance	0	0,139	0,257	0,731	1,256



**Figure II. 1 : courbes d'étalonnage, (a) réactif salicylate de sodium, (b) réactif acide sulfo-phénique**

Les courbes d'étalonnage vérifient la loi de Beer-Lambert à faibles et fortes concentrations. Le dosage des nitrates, pour le reste des travaux, sera effectué selon la deuxième méthode. Pour les fortes concentrations nous procéderons à des dilutions, deux raisons justifient ce choix, la méthode de salicylate de sodium est plus simple et utilise des produits chimiques moins dangereux.

## II.3. MATERIEL ET METHODES

### II.3.1. Adsorbants

Le choix d'une résine pour une opération de séparation est orienté par des considérations sur la structure de la matrice de la résine. Les résines macroporeuses, souvent fortement réticulées possèdent de meilleures propriétés mécaniques et hydrauliques : résistance aux chocs osmotiques dus aux cycles adsorption/régénération qu'elles subissent, hautes masses volumiques apparentes permettant un travail dans des lits fluidisés liquide-

solide à de hauts régimes de débit. Les résines type gel à structure microporeuse, caractérisées par une forte teneur en eau, auront de meilleures propriétés cinétiques puisqu'elles offriront peu de résistance au transport du soluté vers les sites actifs.

Les noms commerciaux des résines utilisées pour notre étude sont Amberlite IRA 400 et Amberlite IRA 410. Ce sont des résines anioniques fortement basiques, classées comme des adsorbants ionisés plutôt que des échangeurs ioniques. La résine Amberlite IRA 400 est de type gel à structure microporeuse, l'autre est à structure macroporeuse. Les tableaux II.3 et II.4 regroupent quelques caractéristiques des deux résines fournies par le fournisseur *Aldrich* (Rohm and Haas Co). Le tableau II.5 regroupe quelques propriétés déterminées expérimentalement, dont le détail du mode opératoire est donné en annexe.II.2.

**Tableau II.3 : Caractéristiques de l'Amberlite IRA 400**

Type	Polystyrène ammonium quaternaire
Groupe fonctionnel	$-N^+R^3$
Structure	gel
Forme ionique	$Cl^-$
Rétention d'humidité	45 %
Capacité d'échange	2,6-3 eq/kg de résine sèche
Granulométrie	0,315 – 1,25 mm
Densité apparente à l'état humide	0,66 – 0,73 g/ml
Densité vraie à l'état humide	1,07 – 1,10 g/ml

**Tableau II.4 : Caractéristiques de l'Amberlite IRA 410**

Type	Polystyrène ammonium quaternaire
Groupe fonctionnel	$-N^+ (CH_3)_2C_2H_4OH$
Forme ionique	$Cl^-$
Aspect physique	Bille transparente jaune pâle
Structure	macroporeuse
Rétention d'humidité	45 à 51%
Capacité d'échange	3 eq/kg de résine sèche
Densité	1,085 à 1,115
Granulométrie	0,3-0,9 mm
Coefficient d'uniformité	< 1,6

**Tableau II.5 : Propriétés physiques des résines**

<i>Résines</i>	<i>Masse volumique sèche (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Masse volumique humide (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Aire spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Taux d'humidité (%)</i>
<b>Amberlite IRA 400</b>	1,07±0,5%	1,11±0,015	1,2	46,8±0,5
<b>Amberlite IRA 410</b>	1,08±0,5%	1,20±0,015	0,8	35,7±0,5

### **II.3.2. Préparation de la résine**

Les résines utilisées sont lavées à l'eau distillée par immersion pendant deux heures sans agitation puis séchées à 50°C dans une étuve pendant 24 heures. Après séchage, les résines sont tamisées pour avoir des échantillons de diamètre uniforme.

Dans notre domaine de travail, deux gammes de concentrations sont testées, l'une varie de 1 à 26 mg d'azote nitrique/l, pour l'Amberlite IRA 400, l'autre de 5 à 50 mg d'azote nitrique/l pour l'Amberlite IRA 410.

### **II.3.3. Obtention des isothermes**

Les expériences ont été réalisées en batch. Une quantité connue de résine est placée dans un récipient contenant la solution d'ions de nitrates. L'ensemble est maintenu sous agitation durant un temps suffisamment long, permettant d'atteindre un état d'équilibre. Ces conditions sont considérées comme réalisées lorsque la concentration des ions n'évolue plus dans le temps. La température est constante, la masse de la résine est fixe, seule la concentration initiale varie.

Les expériences de détermination des isothermes d'adsorption ont été effectuées sans ajustement de la valeur du pH. En effet, il a été constaté que les valeurs du pH, de ces expériences en batch, restent constantes durant l'adsorption et quelque soit la concentration initiale de la solution préparée.

Une fois l'équilibre est atteint, pour chaque expérience, la solution est filtrée, la concentration résiduelle en nitrates est déterminée par spectrophotométrie selon le protocole de Rodier (Annexe II.1). La capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  est calculée en appliquant la relation de l'équation I.1 du chapitre I.

Pour l'ensemble des expériences le rapport  $m/V$  est maintenu constant et égal à 2,5 g/l. L'effet de deux paramètres a été examiné, le temps de contact et le pH initial de la solution.

L'incertitude est calculée à partir des expériences de répétabilité (trois essais) et les expériences de reproductibilité (deux essais), elle est respectivement de 5% et 8%.

## **II.4. RESULTATS ET DISCUSSION**

### **II.4.1. Influence du temps de contact**

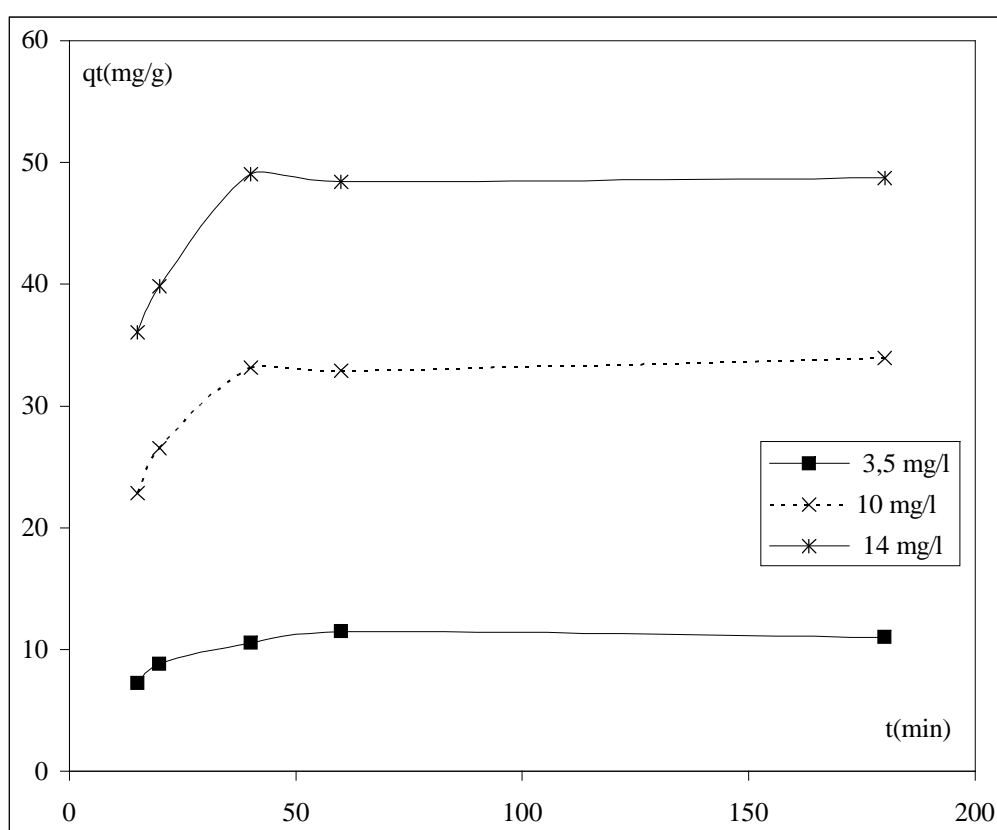
Afin de garantir l'équilibre, le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre a été déterminé par des expériences de cinétiques. Les durées nécessaires des expériences d'isothermes de fixation sur IRA 400 et IRA 410 sont illustrées respectivement, par les figures II.2 et II.3.

La durée nécessaire pour obtenir l'équilibre de fixation des nitrates sur IRA 400 et IRA 410 a été déterminée, le taux d'élimination (%) et la capacité de fixation  $q_t$  (en mg de nitrates par gramme de résine) sont calculés respectivement à partir des équations II.1 et II.2. ci-dessous.

$$\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

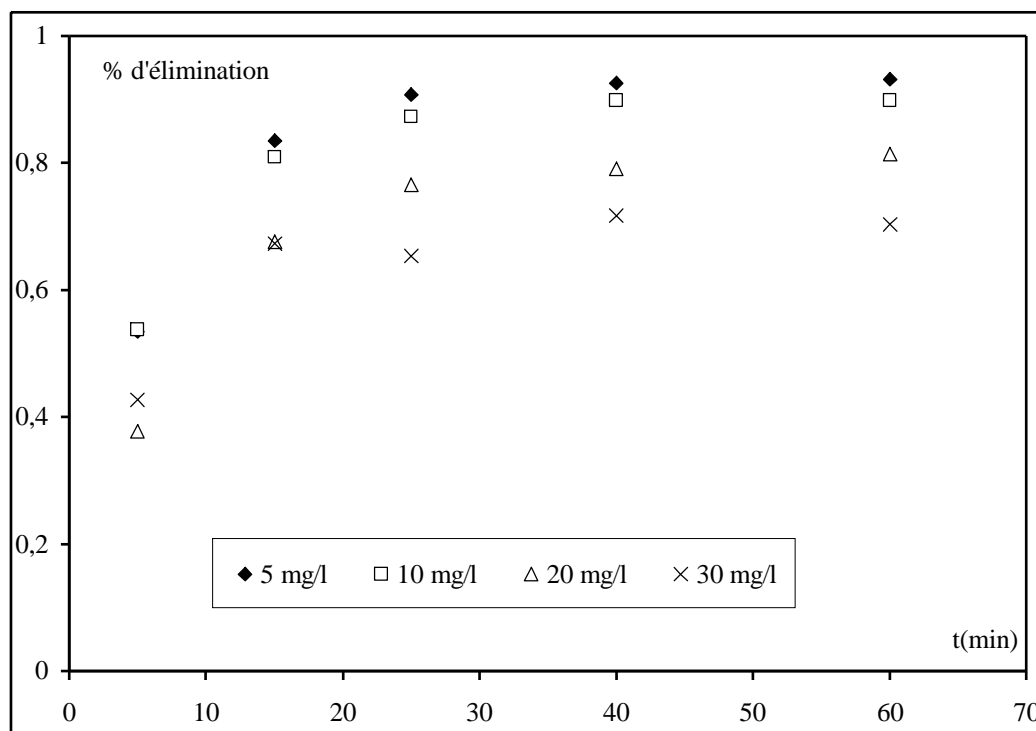
$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{II.2})$$

Au bout d'une heure, à la fois pour IRA 400 et IRA 410 et en testant plusieurs concentrations initiales, les figures II.2 et II.3 montrent une stabilité pour la rétention, le pourcentage d'élimination n'évolue plus, ainsi que la variation de la capacité qui devient insignifiante. En conséquence, le temps de contact pour les études d'équilibre est fixé à 01 heure, ce temps d'équilibre est en accord avec les travaux de Jaafari et coll. (2001).



**Figure II.2 : Effet du temps de contact sur la capacité de fixation par IRA 400**

$d_p = 565 \mu\text{m}$      $\text{pH} = 6,8$      $T = 22^\circ\text{C}$



**Figure II.3 : Effet de temps de contact sur l'élimination des nitrates par IRA 410**  
 $d_p = 565 \mu\text{m}$      $\text{pH} = 6,8$      $T = 22^\circ\text{C}$

#### II.4.2. Influence du pH

De nombreux auteurs évaluent l'influence du pH sur l'adsorption en se basant sur le pH initial de la solution avant addition de la résine. Lors des expériences réalisées en batch, nous avons constaté que la concentration initiale de la solution n'influe pas sur le pH initial, qui reste constant, aussi il n'évolue pas après l'ajout de la résine et également au cours de la fixation. Sa valeur pour différentes concentrations initiales est de 6,8. Pour examiner l'efficacité de la résine en milieu acide et en milieu basique, nous avons varié le pH initial de la solution par des micro-ajouts, de soude pour avoir un milieu basique, et d'acide chlorhydrique pour obtenir un milieu acide.

Les expériences d'élimination des nitrates par adsorption, pour différentes valeurs de pH, sont réalisées avec le même mode opératoire décrit précédemment. Nous constatons (figures II.4 et II.5) que l'élimination est fonction du pH. Les deux résines présentent des allures similaires, les courbes sont sous forme d'une cloche.

Pour les pH acides ( $2 < \text{pH} < 6,8$ ), l'élimination augmente quand le pH augmente, et pour des valeurs neutres, les nitrates sont mieux adsorbés et l'élimination est presque totale, ceci est en désaccord avec les travaux de Jaafari (2001) qui a trouvé un maximum d'adsorption sur une résine chélatante, avec un pH acide de 5. Pour des pH basiques, la fixation diminue, ceci est dû très probablement à une fixation compétitive entre les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et les  $\text{OH}^-$ . Les ions  $\text{OH}^-$  vont occuper les sites actifs des résines pénalisant ainsi

l'adsorption des nitrates. Ils peuvent aussi provoquer la désorption des nitrates fixés sans pour autant perdre l'efficacité de la résine.

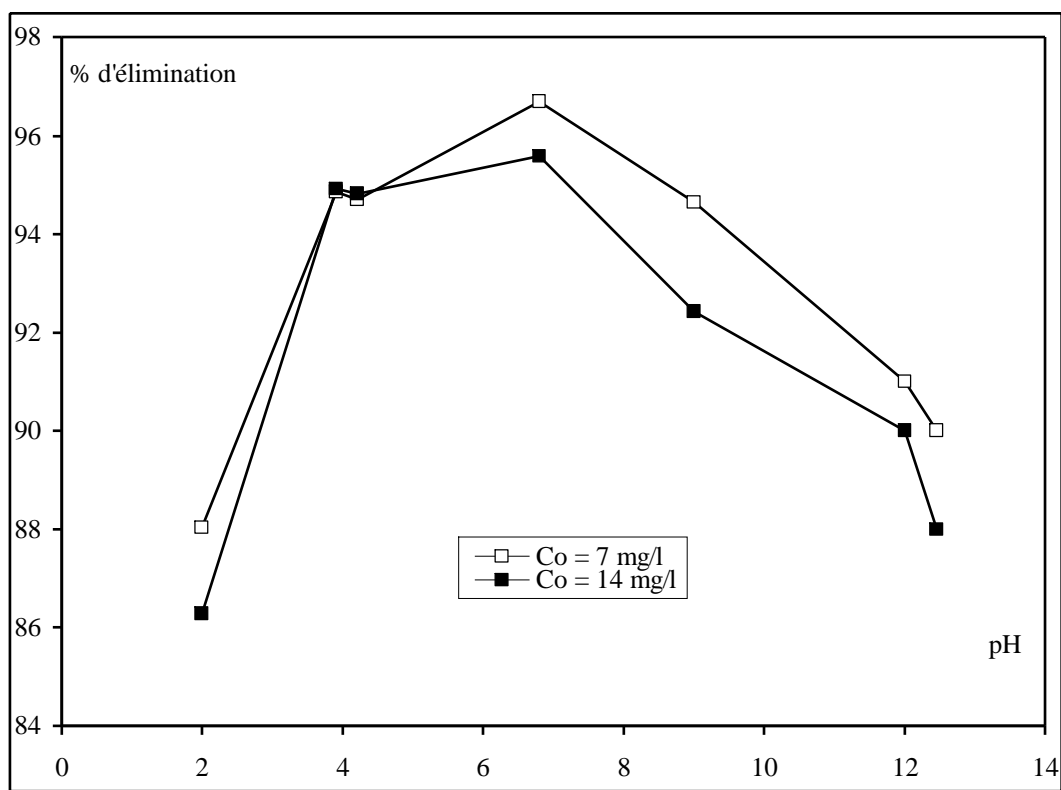


Figure II.4 : Influence du pH de la solution sur la rétention des nitrates par IRA 400

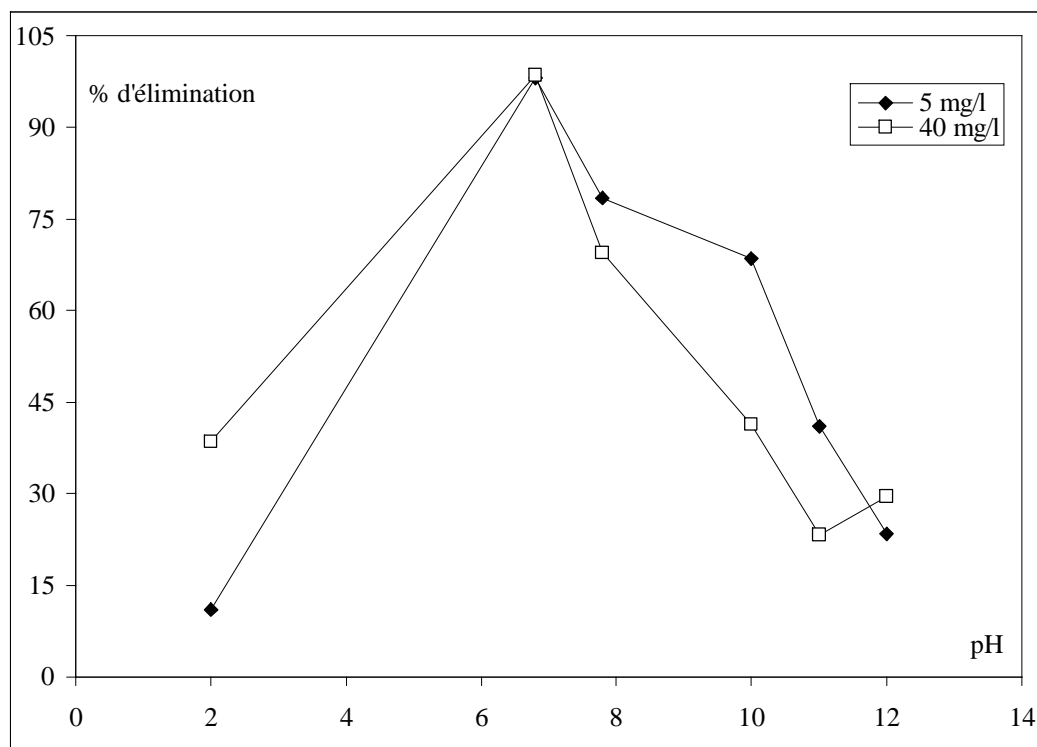


Figure II.5: Influence du pH de la solution sur la rétention des nitrates par IRA 410

La rétention maximale à pH neutre pour les deux résines est liée au groupement fonctionnel d'ammonium. Ce groupement peut réagir avec l'eau en deux étapes (Roberts 1989); premièrement avec OH<sup>-</sup> ensuite avec H<sup>+</sup>, la réaction globale donne naissance à un second groupement d'ammonium très réactif et capable de fixer les anions (Yoshida 1994).

### **II.4.3. Isothermes d'adsorption**

La représentation des isothermes d'adsorption sur résine peut s'appuyer sur des modèles à deux ou à trois paramètres. Dans ceux à deux constantes, les équations de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisées, les constantes des isothermes peuvent être obtenues facilement par une linéarisation. Néanmoins, comme l'indiquent plusieurs auteurs, les équations à deux paramètres ne peuvent pas correspondre aux résultats expérimentaux lorsque les concentrations varient dans des rapports de plusieurs puissances de 10 (Zhou 1998).

Les équations à trois paramètres proposées par Sips et Redlich-Peterson, ont été interprétées par de nombreux auteurs (Zhou 1998, Ho 2002 et 2006), où ils montrent que ces modèles correspondent mieux aux résultats expérimentaux, mais leurs utilisations nécessitent un programme informatique afin d'estimer les paramètres.

Pour chaque expérience, nous avons cherché à modéliser les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin, Frumkun et Dubinin-Radushkevich) et à trois paramètres (Redlich-Peterson, Toth, et Sips). Les coefficients des différentes équations ont été déterminés en utilisant des régressions pour les formes linéarisées des équations de Langmuir et Freundlich, tandis que pour les modèles à trois paramètres nous avons réalisé des programmes de calculs en langage Fortran, dont les organigrammes sont représentés en annexe.

#### **II.4.3.1. Modèles à deux paramètres**

##### ***Système nitrates/Amberlite IRA 400***

Les figures II.6, II.7 et II.8 représentent les isothermes d'équilibre pour la fixation des nitrates sur IRA 400 à différentes valeurs de pH initial.

L'étude des isothermes par les linéarisations de Freundlich (figure II.9), Langmuir (figure II.10), Temkin (figure II.12), Elovich, et Frumkin définies précédemment (chapitre I), donne les coefficients de régression linéaire rassemblés dans le tableau II.6. Il ressort de ces résultats et parmi les six modèles à deux paramètres testés, trois peuvent, *à priori*, simuler nos isothermes d'équilibre, Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R. Cependant plusieurs remarques peuvent être effectuées : Il apparaît nettement dans la gamme de concentration initiale étudiée (2 à 26 mg d'azote nitrique/l), que les points expérimentaux obtenus, ne couvrent pas une gamme d'adsorption suffisante pour fournir de renseignements relatifs à la capacité maximale d'adsorption ( $q_0$ ), en effet, l'allure de chaque isotherme ne tend pas vers

l'asymptote expérimentale. Ces isothermes expérimentales ne sont pas en mesure d'être linéarisées suivant la relation de Langmuir. L'application du modèle de Langmuir conduit systématiquement à sous estimer la valeur de  $q_0$ .

Nous remarquons aussi, que les coefficients de corrélation pour l'équation de Langmuir en forme I sont plus élevés et très différents de ceux de la forme II. La méthode de linéarisation intervient dans l'estimation des paramètres empiriques du modèle. Les coefficients de régression linéaire de Temkin sont moyennement acceptables, et assez suffisants pour l'applicabilité du modèle. La représentation de Freundlich illustrée par la figure II.10 est meilleure que celle de Langmuir du fait des coefficients de corrélation plus forts.

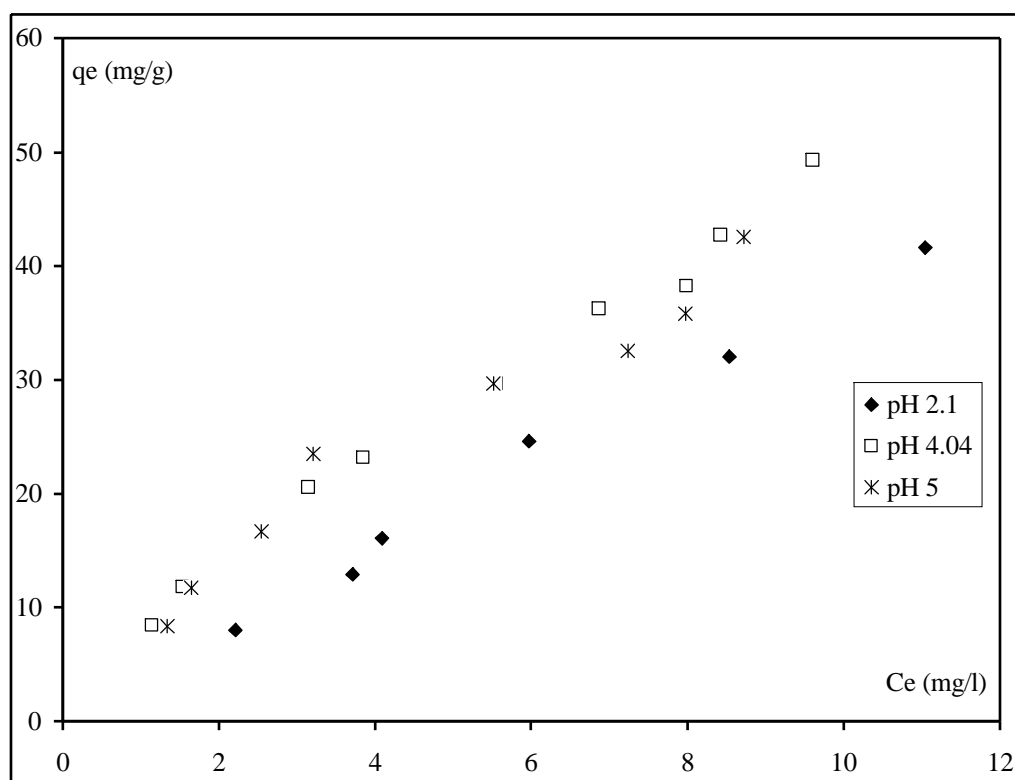


Figure II.6: Isothermes d'équilibre en milieu acide pour IRA 400, à T = 22°C

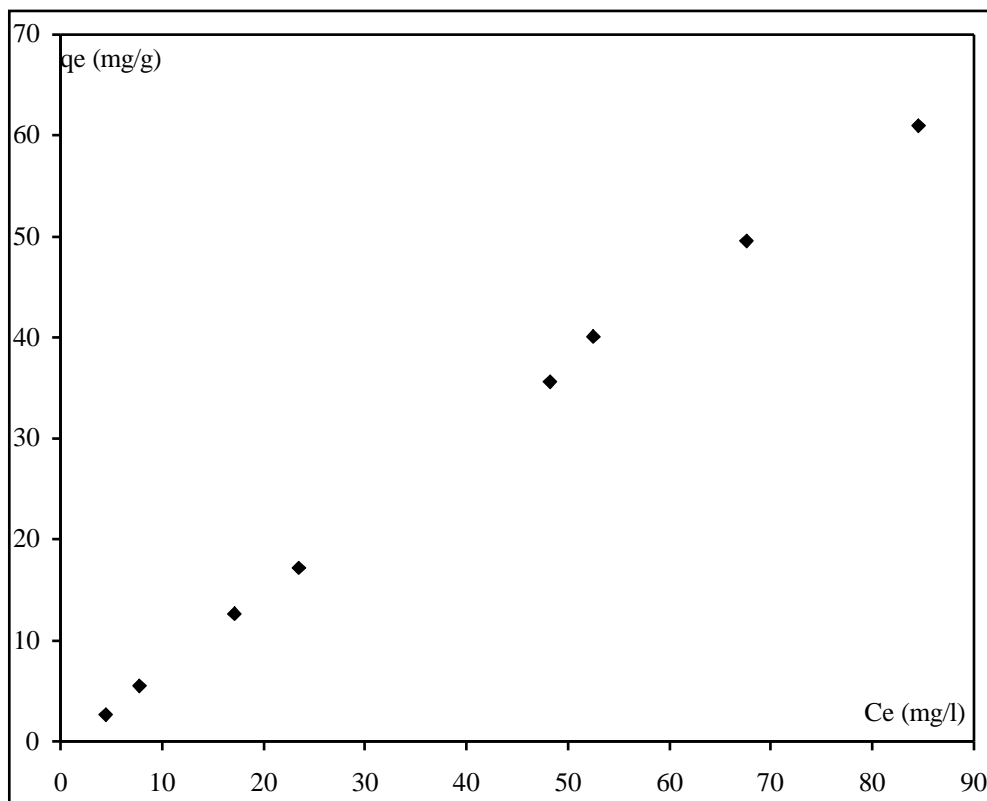


Figure II.7 : Isotherme d'équilibre au pH de la solution (pH = 6.8) à 22°C

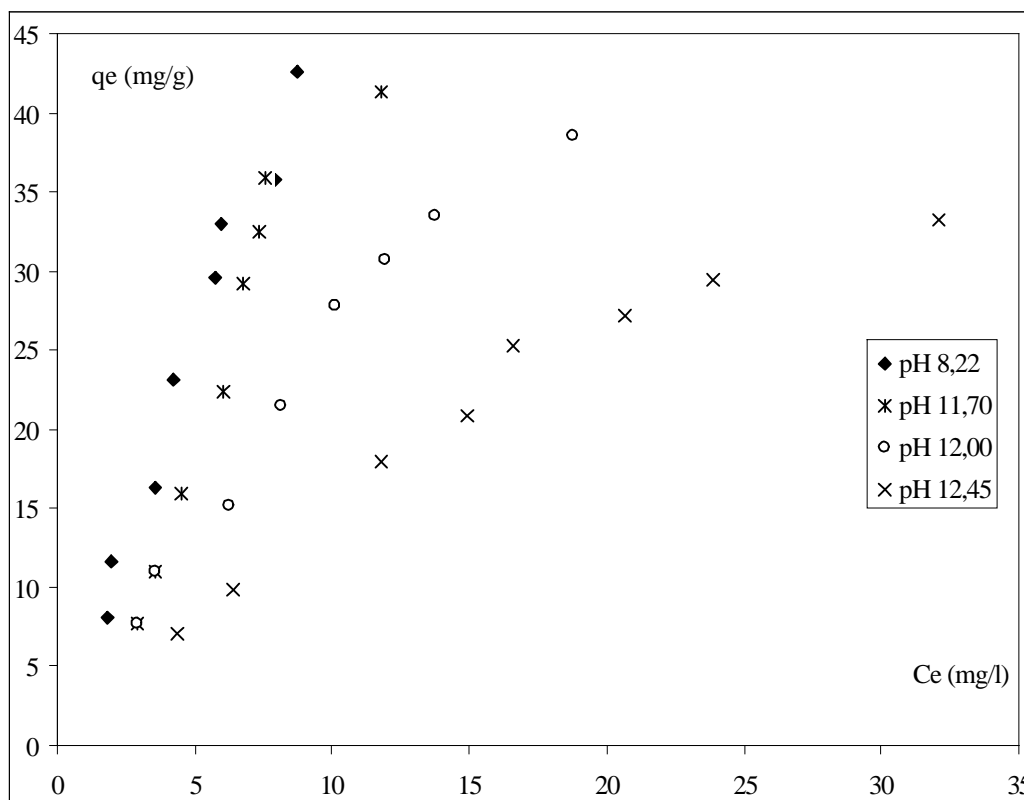
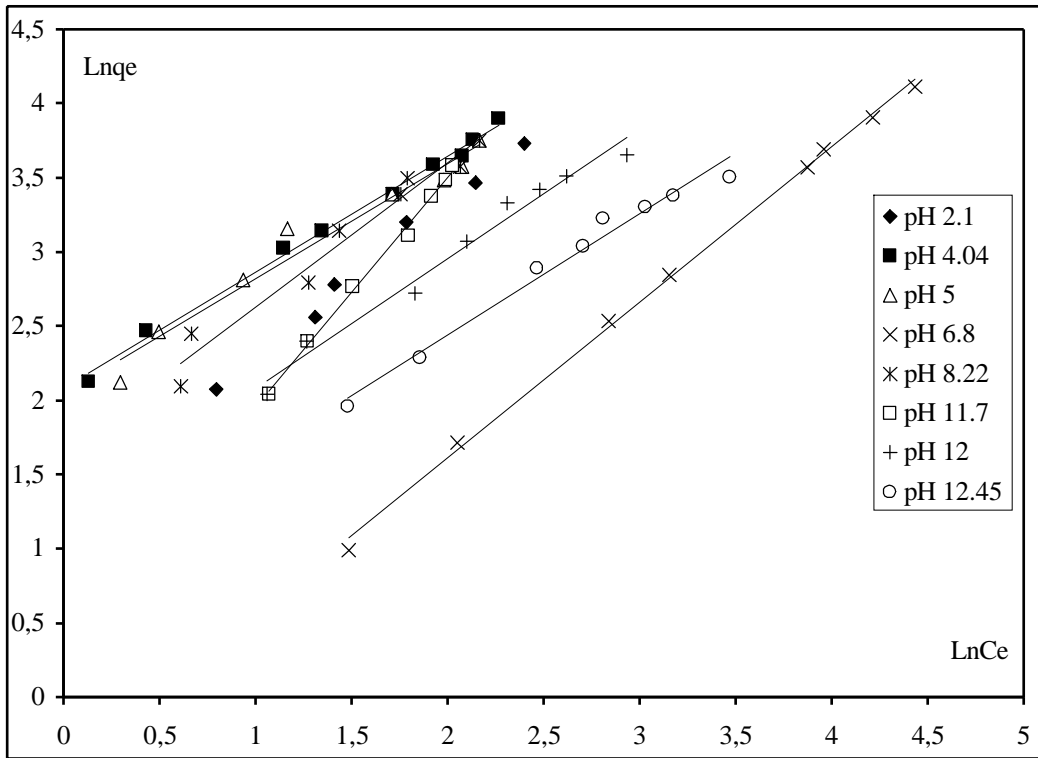
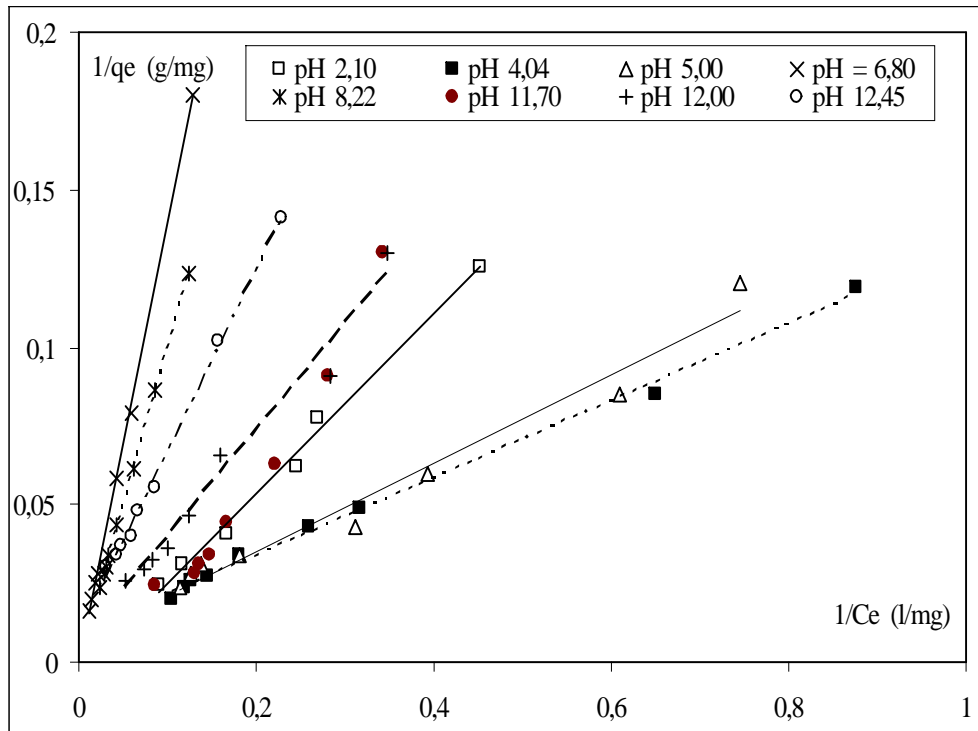


Figure II.8 : Isotherme d'équilibre en milieu basique (présence de NaOH) à 22°C



**Figure II.9 : Equation linéaire de Freundlich pour l'adsorption des nitrates par IRA 400 à différents pH**



**Figure II.10 : Equation linéaire de Langmuir pour l'adsorption des nitrates par IRA 400 à différents pH**

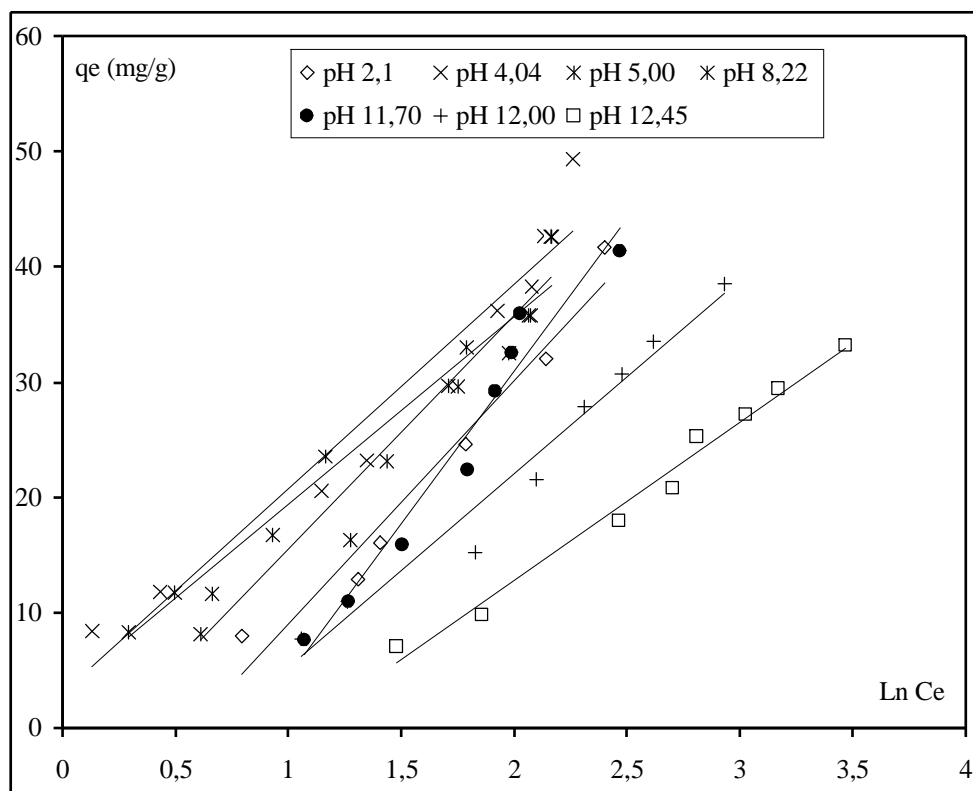


Figure II.11 : Equation linéaire de Temkin pour l'adsorption des nitrates par IRA 400 à différents pH

Tableau II.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur l'Amberlite IRA 400

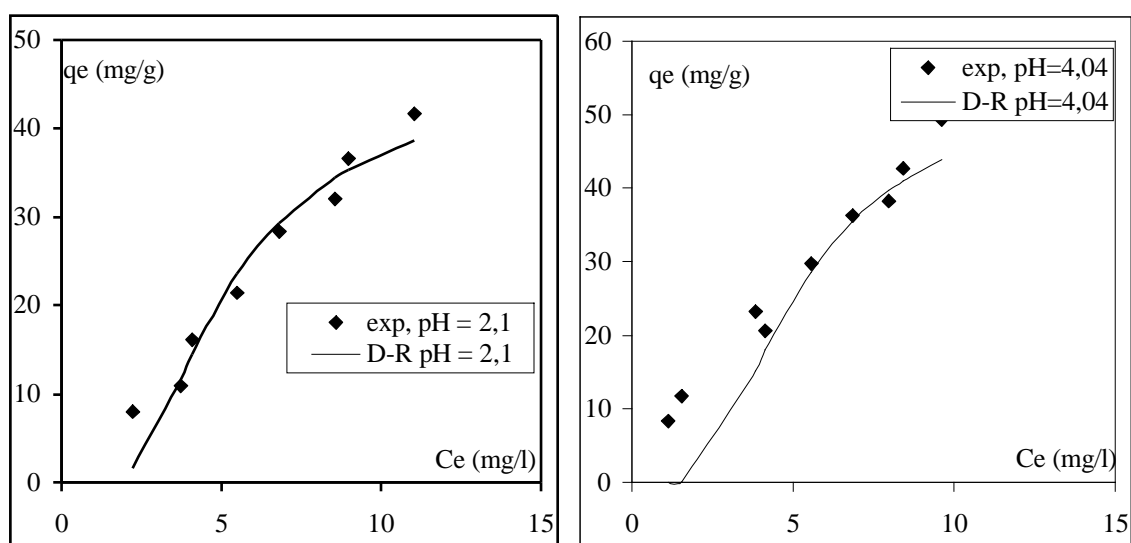
Modèles	Langmuir		Freundlich	Frumkin	Temkin	Elovich	D-R
	Forme II	Forme I					
pH				R <sup>2</sup>			
2,10	0,179	0,963	0,974	0,288	0,947	0,288	0,974
4,04	0,376	0,956	0,962	0,320	0,881	0,320	0,951
5,00	0,807	0,971	0,962	0,609	0,968	0,609	0,950
6,80	0,228	0,999	0,998	0,242	0,894	0,245	0,986
8,22	0,020	0,933	0,965	0,0004	0,952	0,0004	0,902
11,70	0,934	0,988	0,995	0,958	0,953	0,958	0,958
12,00	0,637	0,978	0,978	0,448	0,970	0,448	0,993
12,45	0,501	0,970	0,960	0,296	0,923	0,296	0,972

Le modèle de Freundlich permet d'accéder à deux paramètres caractéristiques du système résine/ion :  $k_{fi}$  et  $n$ , le paramètre  $k_{fi}$  est relié à la capacité maximale de fixation. Kanô et al. (2000) suggèrent que ce paramètre traduit l'espace de l'adsorbant pour l'adsorbat, c'est-à-dire le nombre de sites disponibles de l'adsorbant pour l'adsorbat.

L'équation de Langmuir, basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat et une surface homogène, est étudiée parallèlement à l'équation d'Elovich, compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant, et à l'équation de Frumkin compatible à une surface hétérogène. L'exploitation de l'équation d'Elovich sous sa forme d'origine, nécessite la connaissance de la capacité maximale d'adsorption au préalable. Sous sa forme linéaire, nous pouvons déterminer la constante de dissociation et la capacité maximale. Au vu des coefficients de corrélations de la régression linéaire qui sont très faibles pour les deux équations (tableau II.5), les modèles d'Elovich et de Frumkin ne représentent pas nos isothermes.

La représentation du modèle D-R (figures II.13, II.14 et II.15) se caractérise par une grande adéquation entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques du modèle, pour des concentrations initiales supérieures à 7 mg/l d'azote nitrique. Cette performance de l'ajustement des valeurs expérimentales au modèle de D-R dans la gamme des concentrations élevées, permet d'accéder aux capacités maximales de L'IRA 400 pour différentes valeurs du pH.

L'isotherme de D-R diverge avec les résultats expérimentaux aux faibles concentrations à l'équilibre. Le modèle D-R semble marquer une tendance à la sous-estimation des quantités adsorbées pour des concentrations à l'équilibre faibles, compensée par une juste estimation pour une gamme de valeurs élevées. L'importance du modèle de D-R réside dans le fait qu'il s'appuie sur des considérations physiques. Il est le seul modèle qui peut renseigner sur la nature de l'adsorption, physisorption ou chimisorption connaissant seulement l'évolution de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  à une température fixe. Les valeurs d'énergie calculées selon D-R (tableau II.8) sont inférieures à 8 kJ/mol, ceci indique une adsorption de type physique quelque soit la valeur du pH.



**Figure II.12 : Modélisation des isothermes expérimentales selon Dubinin-Radushkevich en milieu acide**

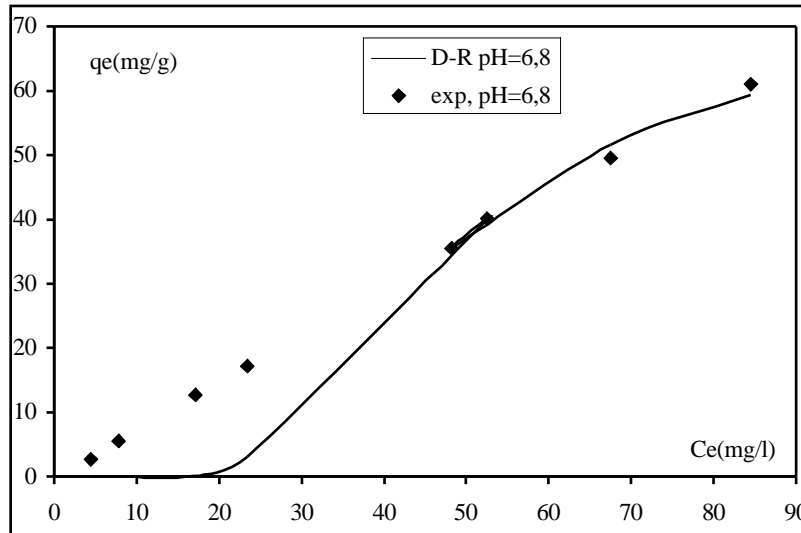


Figure II.13 : Modélisation d'isotherme expérimentale selon D-R au pH de la solution

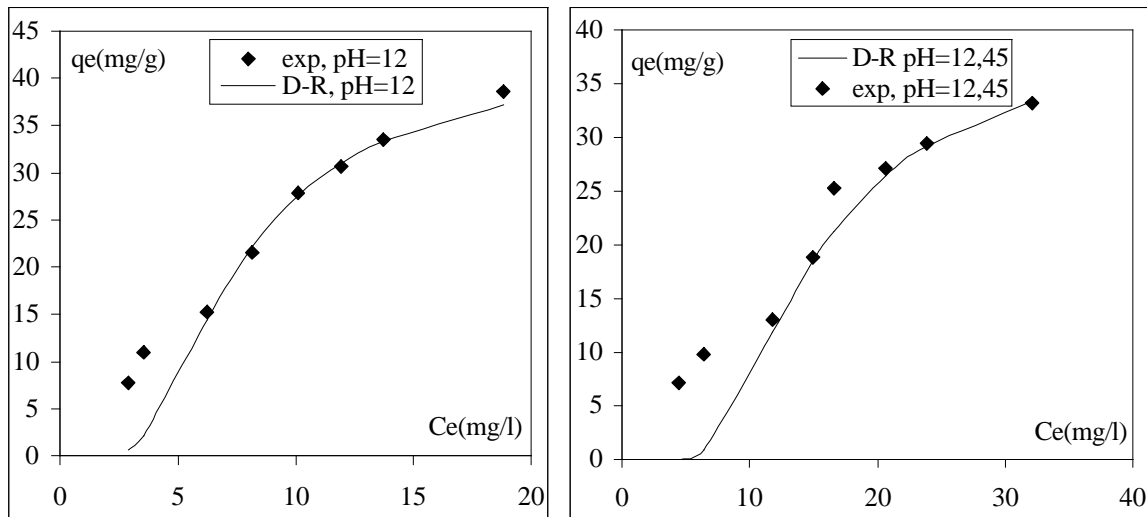


Figure II.14: Modélisation des isothermes expérimentales selon D-R en milieu basique

Tableau II.5 : Les paramètres du modèle de Dubinin-Radshkevich (D-R)

pH	$\beta$ ( $mol^2/J^2$ )	E (kJ/mol)
2,10	4 E-6	0,353
4,04	4 E-6	0,353
5,00	8 E-7	0,790
6,80	3 E-4	0,041
8,22	1 E-6	0,707
11,70	3 E-6	0,408
12,00	8 E-6	0,205
12,45	3 E-5	0,130

### II.4.3.2. Comparaison des modèles d'équilibre

#### *Régression linéaire et régression non-linéaire*

Jusqu'à présent, et pour la plupart des isothermes à deux paramètres, l'exactitude de l'ajustement d'un modèle d'isotherme aux données expérimentales est évaluée en se basant sur l'importance du coefficient de corrélation ( $R^2$ ), déterminé par régression linéaire. Une valeur de  $R^2$  proche de 1 implique un meilleur ajustement.

La transformation d'une équation non linéaire sous forme linéaire change leur structure d'erreur, et les paramètres déterminés par linéarisation peuvent ne pas décrire le mécanisme réel de l'adsorption. La régression non linéaire est plus complexe, mais, c'est une méthode mathématiquement rigoureuse pour déterminer les paramètres de l'isotherme, en utilisant la forme originale de l'équation. Cette technique exige toujours une évaluation de fonction d'erreur pour évaluer la qualité de l'ajustement du modèle aux résultats expérimentaux. Les paramètres sont déterminés en réduisant au minimum la fonction d'erreur au travers la gamme des concentrations étudiées.

La régression non linéaire du modèle de Freundlich à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Origin 7.0), a amélioré le lissage de certaines isothermes expérimentales (tableau II.7). La même qualité de l'ajustement que la régression linéaire est obtenue avec les autres isothermes (pH=8,22 ; pH=6,8 et pH=12). La linéarisation de l'équation de Freundlich donne une seule forme linéaire, contrairement à l'équation de Langmuir où nous pouvons avoir plus d'une forme linéaire.

**Tableau II.8 : Comparaison des résultats de la régression linéaire et la régression non linéaire pour le modèle de Freundlich**

<i>Modèle de Freundlich</i>						
<i>pH</i>	<i>Régression non linéaire</i>			<i>Régression linéaire</i>		
	$R^2$	$n$	$k_{fr}$	$R^2$	$n$	$k_{fr}$
2,10	0,992	1,04	3,54	0,974	0,78	5,14
4,04	0,995	0,78	8,01	0,962	0,80	7,45
5,00	0,963	0,77	7,78	0,962	0,77	7,80
6,80	0,998	1,05	0,62	0,998	1,05	0,62
8,22	0,965	0,98	5,21	0,965	0,98	5,21
11,70	0,944	1,30	2,19	0,995	1,55	1,50
12,00	0,9787	0,87	3,35	0,978	0,87	3,35
12,45	0,9785	0,81	2,25	0,960	0,83	2,06

Pour l'ensemble de pH (tableau II.8), les paramètres déterminés selon les deux méthodes ne sont pas très différents, ceci peut être expliqué par le fait que la linéarisation du modèle mathématique de Freundlich, donne un seul type d'équation linéaire. Les valeurs de  $n$

proches de  $un$ , pour les deux méthodes analytiques, indiquent une adsorption favorable dans la gamme entière des concentrations, les valeurs de  $k_{fr}$  supérieures à  $un$  (sauf le pH =6,8) signifient une capacité d'adsorption élevée (Kumar 2005, Donat 2005)

La régression linéaire de l'équation de Langmuir sous les formes, les plus couramment utilisées, a donné des résultats très différents. Par conséquence, les paramètres déterminés sont différents. La régression non-linéaire peut être la méthode la plus fiable pour estimer les paramètres  $q_o$  et  $b$ .

Le lissage des points expérimentaux au modèle de Langmuir par régression non linéaire a donné les résultats regroupés dans le tableau II.9.

**Tableau II.9 : Comparaison des résultats de la régression linéaire et la régression non linéaire pour le modèle de Langmuir (IRA 400)**

<i>Modèle de Langmuir</i>						
<i>pH</i>	<i>Régression non linéaire</i>			<i>Régression linéaire (forme I)</i>		
	$R^2$	$b$	$q_o(mg/g)$	$R^2$	$b$	$q_o(mg/g)$
2,10	0,963	0,041	123,1	0,963	0,016	238,1
4,04	0,987	0,048	147,8	0,956	0,105	78,74
5,00	0,967	0,098	85,24	0,971	0,051	138,8
6,80	0,982	0,006	161,4	0,993	< 0	< 0
8,22	0,970	0,036	169,5	0,933	< 0	< 0
11,70	0,893	0,022	205,0	0,988	< 0	< 0
12,00	0,982	0,031	108,9	0,978	0,015	192,3
12,45	0,985	0,029	71,55	0,970	0,022	80,00

Malgré des coefficients de régression linéaire importants de la forme I, les paramètres déterminés à savoir  $q_o$  et  $b$  sont négatifs pour les pH 6,8 ; 8,22 et 11,7, ceci constitue une aberration. Ces résultats conduisent à dire que le coefficient de corrélation ne joue pas un rôle important pour démontrer l'applicabilité des modèles d'isothermes, il dépend de la représentation de linéarisation des modèles. Les méthodes de linéarisation I et II sont inadaptées, car ni l'une ni l'autre ne rendent compte de tout le domaine de mesures. Pour mieux estimer les paramètres, il est raisonnable de choisir la régression non linéaire. Les valeurs de  $R^2$  ne permettent pas d'énoncer une conclusion descriptive tranchée, nous pouvons effectuer un test statistique. Les méthodes statistiques permettent de quantifier de façon objective l'adéquation ou la proximité entre les prédictions d'un modèle et les résultats expérimentaux associés.

### *Analyse statistique*

Pour valider un modèle et le déclarer le plus approprié pour la représentation des points expérimentaux, il doit être correct du point de vue de l'erreur relative commise. Une analyse statistique, en calculant trois fonctions d'erreur, donne une bonne indication sur la représentation correcte de ces points expérimentaux. Les fonctions d'erreur les plus utilisées dans la littérature sont:

- le test de khi-deux
- la somme des écarts relatifs au carré
- la somme des écarts absolus au carré

Ces fonctions sont calculées respectivement en utilisant les relations suivantes :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{cal}}} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{SUM}_2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{II.17})$$

$$\text{SUM}_1 = \sum_{i=1}^n (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2 \quad (\text{II.18})$$

$q_{e,\text{exp}}$  : valeur expérimentale

$q_{e,\text{cal}}$  : valeur calculée par l'isotherme

$n$  : nombre des expériences

Le test khi-deux ( $\chi^2$ ) permet de dégager le modèle qui décrit au mieux nos données expérimentales, pour le domaine des pH exploré. La valeur de  $\chi^2$  détermine l'efficacité de l'ajustement des données expérimentales. Une faible valeur indique un bon accord entre les données théoriques et les données observées, et une forte valeur de  $\chi^2$  signifie que les données observées diffèrent significativement des données théoriques. Le test khi-deux peut aussi valider ou invalider un modèle, cette validation est directement liée à la précision des paramètres empiriques déterminés. Les valeurs de  $\chi^2$ , de  $\text{SUM}_2$  et de  $\text{SUM}_1$  permettent de discriminer entre les modèles, les plus faibles valeurs correspondent au modèle le plus approprié.

Les tableaux II.6, II.7 et II.8 regroupant les valeurs obtenues, des paramètres des modèles d'isothermes, ont permis d'établir le tableau II.10, dans lequel sont présentés les résultats des écarts-types et le test khi-deux des modèles à deux paramètres.

**Tableau II. 10 : Le test Khi-deux et écarts au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres pour IRA 400**

<i>pH</i>	Freundlich			D-R			Langmuir		
	<i>SUM</i> <sub>1</sub>	<i>SUM</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$	<i>SUM</i> <sub>1</sub>	<i>SUM</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$	<i>SUM</i> <sub>1</sub>	<i>SUM</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$
2,10	201	0,289	0,319	65,84	0,037	3,972	29,83	0,163	1,618
4,04	55,21	0,144	0,380	275,3	0,077	1,233	20,94	0,039	0,792
5,00	42,7	0,085	1,830	102	0,129	2,420	33,86	0,07	1,317
6,8	12,96	0,017	0,292	174,8	0,859	3,972	74,34	0,163	2,724
8,22	33,84	0,086	1,472	204	0,67	3,00	32,6	0,140	1,586
11,7	5,57	0,010	2,000	74,5	0,241	2,276	114	0,582	5,571
12	35,77	0,051	1,160	132,7	0,005	0,116	15,98	0,059	0,787
12,45	40,52	0,092	1,175	148,8	0,034	1,083	9,29	0,048	0,544

**Temkin**

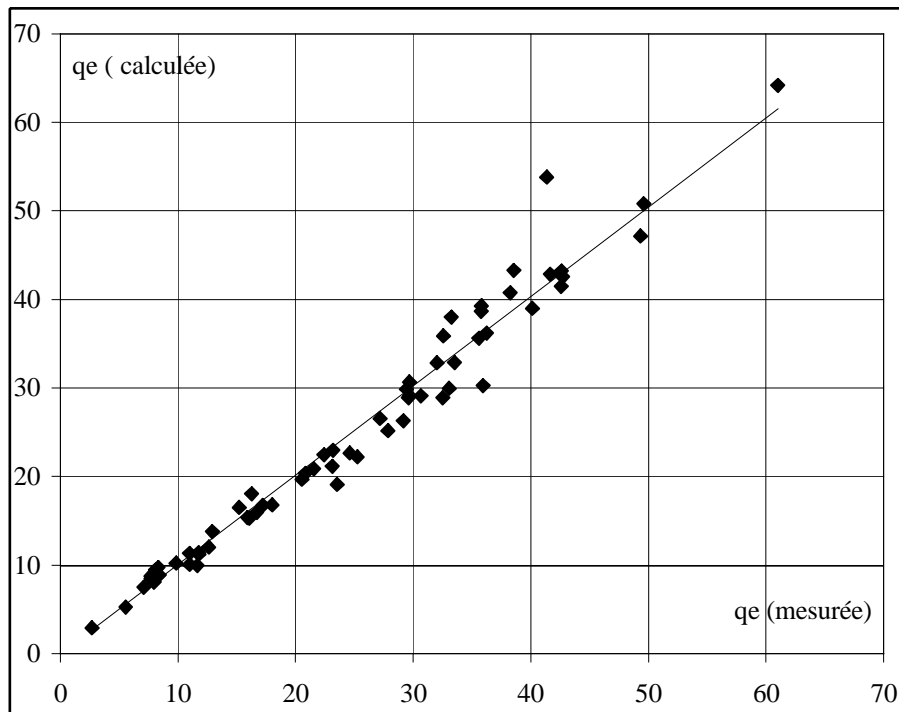
<i>SUM</i> <sub>1</sub>	<i>SUM</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$
121	0,321	8,913
196	0,700	8,324
33,26	0,037	1,044
345,3	0,683	8,751
50,26	0,166	2,621
33,79	0,128	1,910
26,3	0,130	1,614
50,52	0,328	1,805

Pour les pH inférieurs à 11,70, le modèle de Freundlich a donné les plus faibles valeurs de  $\chi^2$ . Pour les pH fortement basiques (pH > 11,70), c'est le modèle de Langmuir qui donne les plus faibles valeurs de  $\chi^2$ . En prenant la valeur moyenne de  $\chi^2$ , nous pouvons classer l'applicabilité des modèles comme suite ; Freundlich, Langmuir, D-R et enfin Temkin. La valeur moyenne de *SUM*<sub>2</sub> converge vers le même classement, par contre, la valeur moyenne de *SUM*<sub>1</sub> donne un classement différent, ceci rend la discrimination entre les modèles difficile. Une autre technique peut être appliquée pour valider un modèle, il s'agit de l'analyse graphique qui peut être plus représentative.

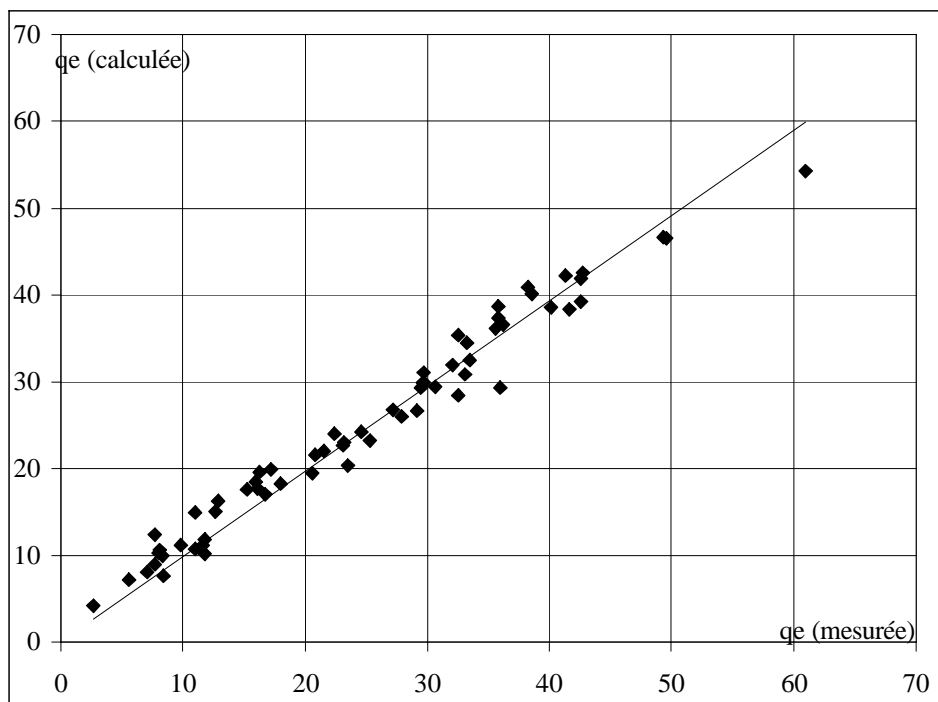
**Analyse graphique**

Une autre façon de valider un modèle, s'appuie sur la confrontation directe des résultats théoriques avec l'expérimentation. Cette confrontation a donné les diagrammes de parité des figures II.16, II.17 et II.18. Nous avons représenté les valeurs des prédictions obtenues à l'aide des modèles en fonction des valeurs des points de mesure. Nous remarquons que l'ensemble des points obtenus s'aligne autour de la première bissectrice, il existe une corrélation bien linéaire entre les résultats expérimentaux et numériques. Ce qui indique a

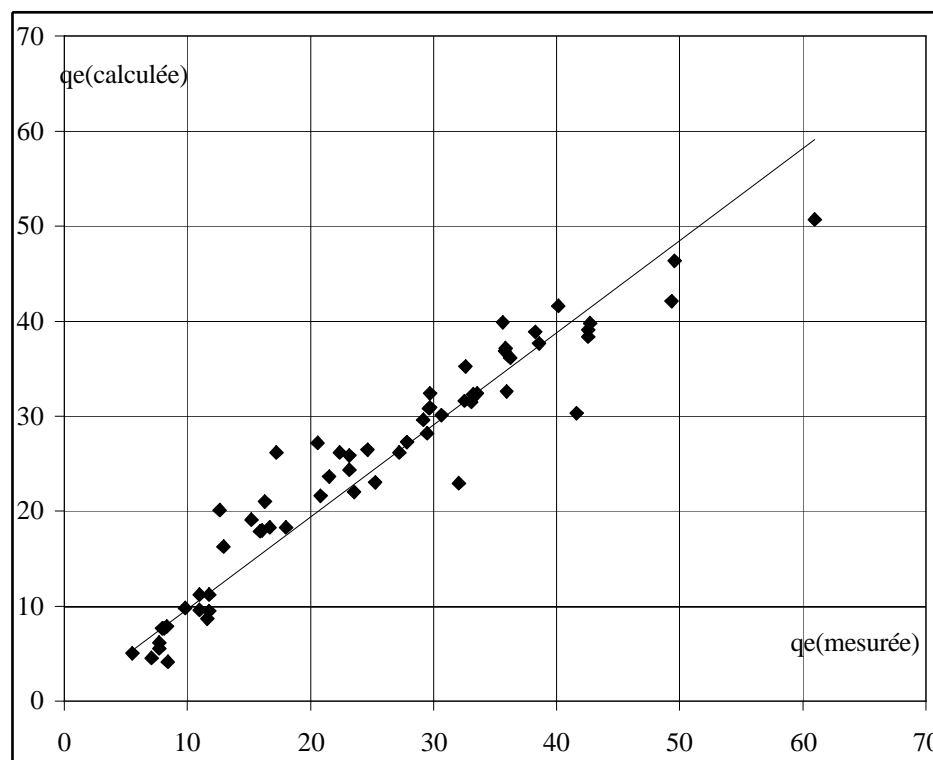
priori que les modèles représentent bien l'expérimentation effectuée. La dispersion des points autour de la droite, est plus limitée avec le modèle de Freundlich qu'avec les autres modèles, ceci implique que la prédiction du modèle de Freundlich est plus précise. Ce résultat est en accord avec les résultats de l'analyse statistique.



**Figure II.15 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich en fonction de valeurs mesurées**



**Figure II.16 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir (régression non linéaire) en fonction de valeurs mesurées**



**Figure II.17 : Représentation de valeurs prédites selon Temkin en fonction de valeurs mesurées**

La confrontation visuelle des résultats, c'est-à-dire, le tracé sur un même diagramme des résultats numériques et expérimentaux apporte plus d'information que la simple confrontation en aveugle des points, ne faisant ressortir que leur différence deux à deux.

Cette confrontation graphique est représentée sur les figures II.18, II.19 et II.20. Au vu de ces résultats, il apparaît que le modèle de Freundlich et en dépit de son manque de base physique, colle bien aux données. Les points expérimentaux se mettent sur les courbes simulées. Il permet de prédire les valeurs expérimentales avec une précision meilleure que celle de Temkin ou Langmuir, cette observation est en accord avec l'analyse statistique.

Le modèle de Langmuir, et avec une précision proche à celle de Freundlich, est à exclure, le manque des valeurs expérimentales de la capacité maximale, l'absence du palier horizontal des isothermes d'équilibre, des coefficients de corrélations élevés avec des paramètres négatifs pour la forme linéaire, l'effet du pH sur la capacité maximale, calculée selon Langmuir, est indéterminé, tous ces éléments plaident en faveur d'une utilisation prudente du modèle de Langmuir pour le système Amberlite IRA 400/nitrates.

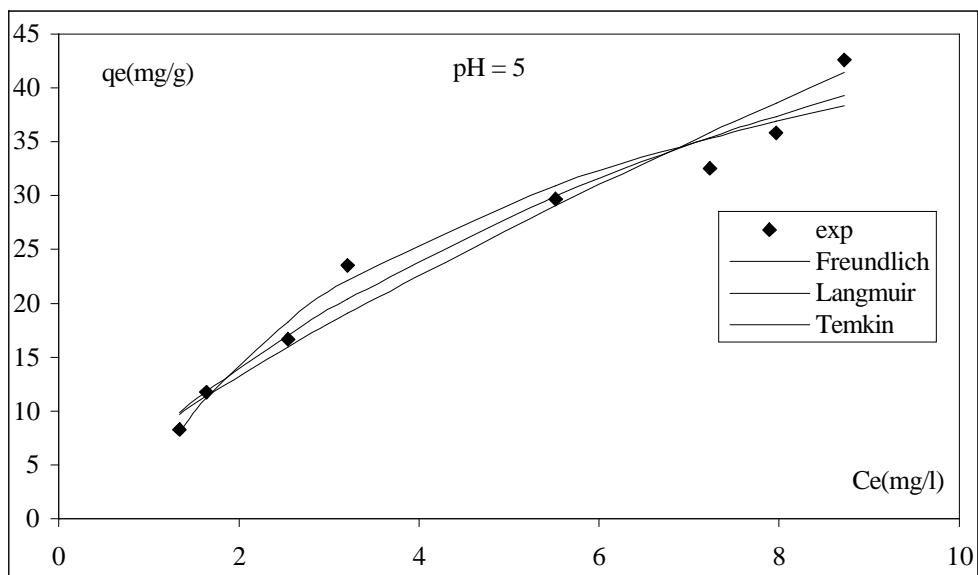
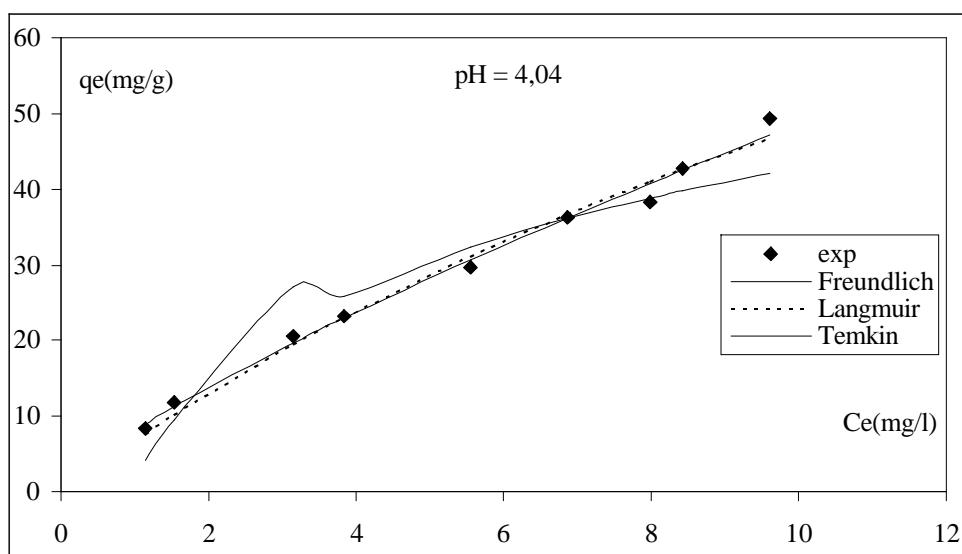
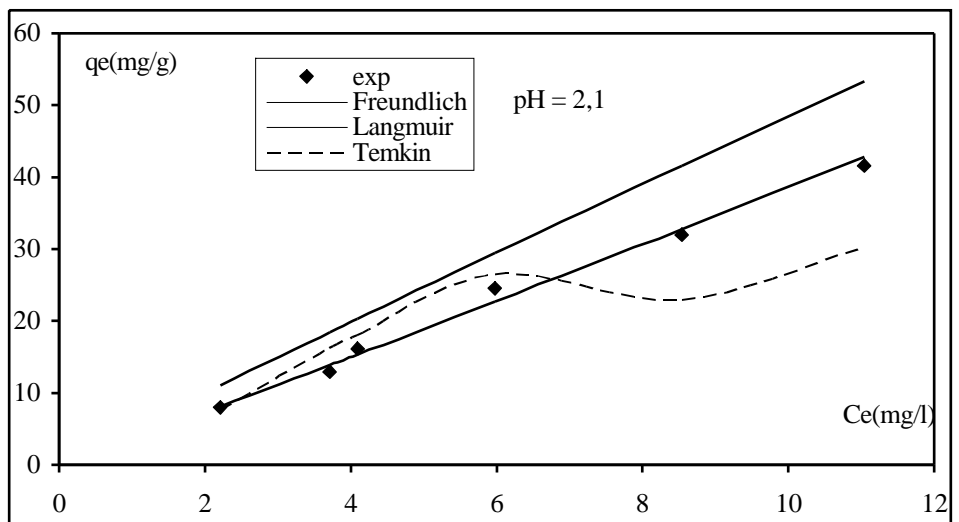
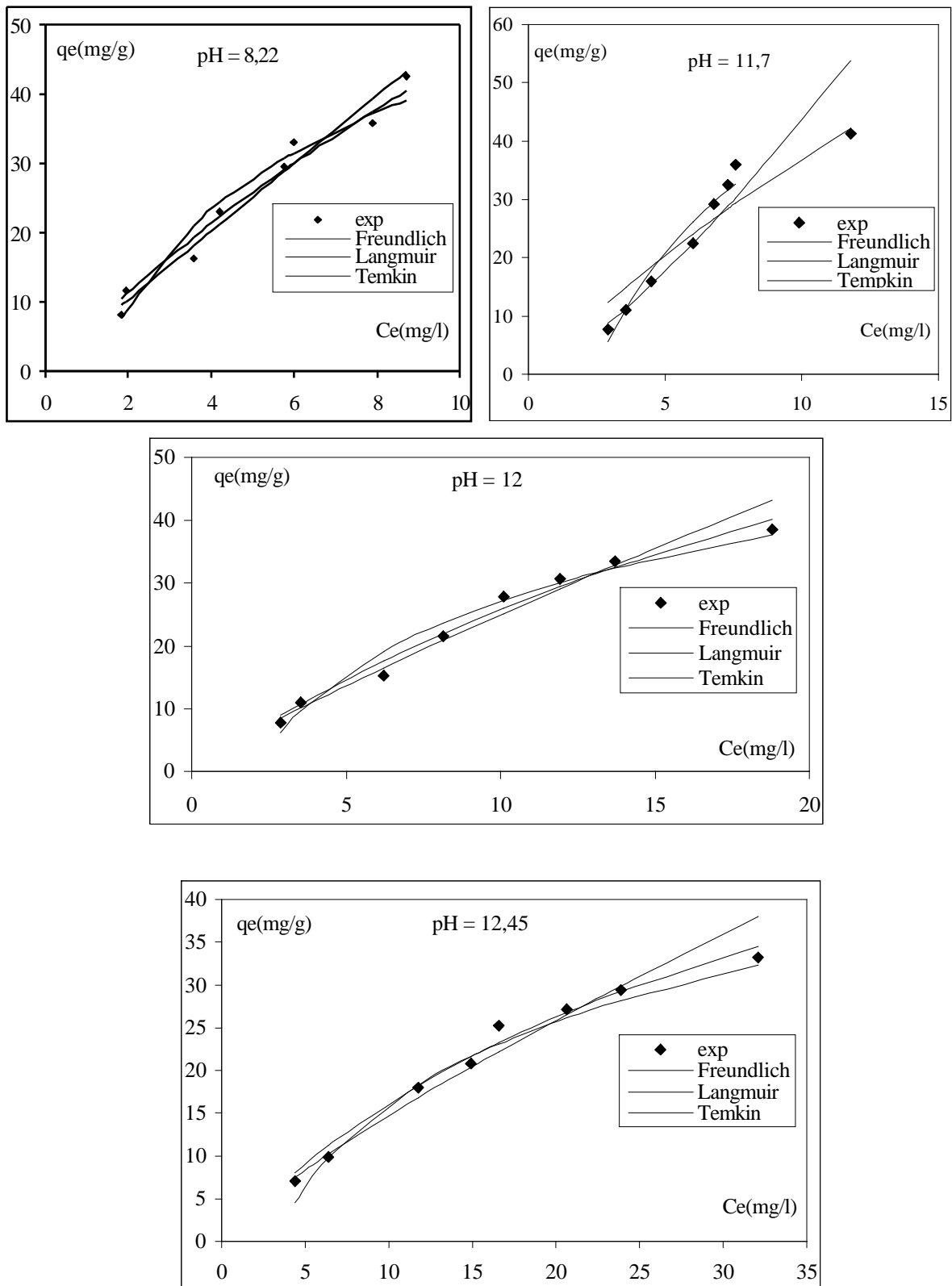
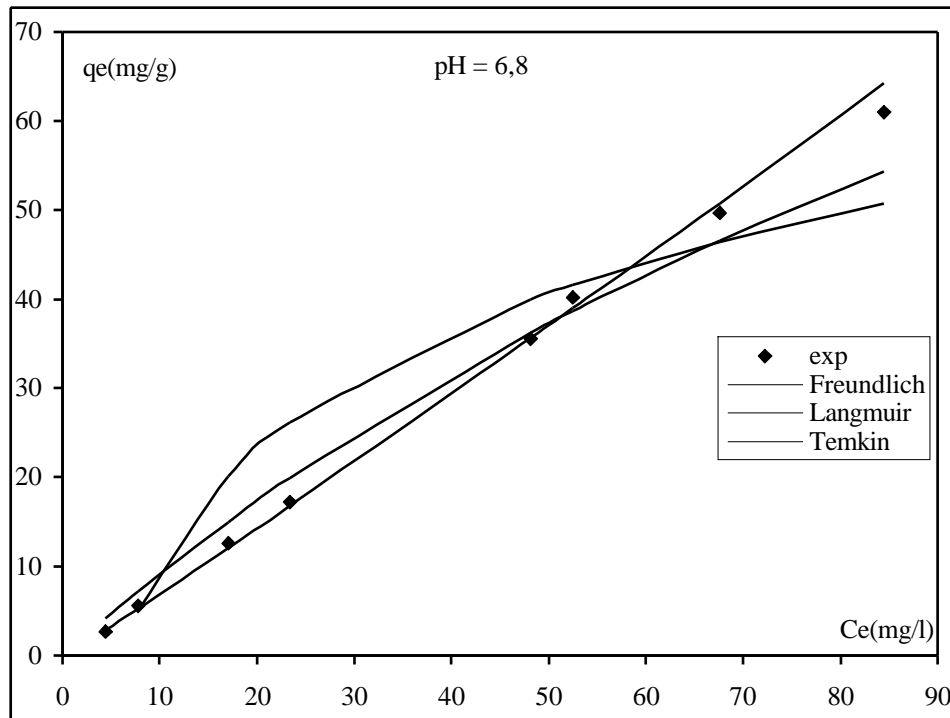


Figure II.18 : Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles à deux paramètres pour le milieu acide



**Figure II.19 : Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles à deux paramètres pour le milieu basique**



**Figure II.20 : Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles à deux paramètres pour le milieu neutre**

### **Calcul de la capacité maximale**

Le modèle de D-R a donné une description satisfaisante pour la gamme de concentration supérieure à 7 mg (d'azote nitrique)/l. Il peut ainsi être utilisé pour déterminer la capacité maximale de la résine.

Le modèle de D-R (tableau II.11) montre que la capacité maximale de L'IRA 400 n'est pas très sensible à la variation du pH en milieu basique, contrairement en milieu acide où une certaine diminution est observée.

Abe et al. (1984) ont relié les paramètres de Freundlich  $k_{fr}$  et  $n$  selon la relation suivante :

$$n = AxLn k_{fr} + B \quad (II.25)$$

avec 
$$Ln q_o = -\frac{B}{A} \quad (II.26)$$

En appliquant les valeurs des constantes  $A$  et  $B$  de l'équation II.25, les valeurs de la capacité maximale d'adsorption sont inférieures à celles calculées à partir du modèle D-R, elles sont aussi largement inférieures aux valeurs expérimentales d'équilibre. Il y'a une forte incompatibilité entre nos résultats et les prédictions d'Abe. Cependant, il faut signaler que l'équation d'Abe et al. est élaborée lors de l'adsorption sur charbon actif, elle n'apparaît pas appropriée aux résines. Le modèle de Langmuir pour lequel, nous avons émis des réserves, donne des valeurs très différentes, avec une variation en fonction de pH indéterminée.

L'absence des valeurs expérimentales de la capacité maximale rend le choix du modèle le plus approprié, pour déterminer la capacité maximale, difficile.

**Tableau II.11 : Capacité maximale d'IRA 400 en fonction du pH**

<i>pH</i>	<i>Selon Freundlich</i>	<i>Selon Langmuir</i>	<i>Selon D-R</i>
2,1	8,160	123,1	55,57
4,04	12,36	147,8	46,3
5	14,22	85,24	36,26
6,8	/	161,4	31,23
8,22	5,42	169,5	37,25
11,7	1,30	205,0	42,53
12	4,01	108,9	42,36
12,45	2,40	71,55	39,63

Ce que nous pouvons dire, au travers les modèles à deux paramètres, pour le système nitrates/Amberlite IRA 400, que nous avons une physisorption caractérisée par une adsorption multicouches sur une surface hétérogène. Le modèle à deux paramètres qui représente le mieux nos résultats dans la gamme entière des concentrations étudiées, c'est-à-dire de 1 à 26 mg/l d'azote nitrique, est le modèle de Freundlich. Le modèle de Freundlich indique une énergie de liaison sur sites variable. Les sites les plus favorables sont occupés en premier, puis les sites de moins en moins favorables. Il existe une distribution d'énergies de type exponentiel. Aucun, des modèles à deux paramètres, testés, ne peut nous renseigner sur la capacité maximale avec précision, ni sur l'effet du pH.

Le paramètre  $n$  de l'équation de Freundlich est relié à la distribution énergétique des sites d'adsorption, il indique l'intensité de l'énergie d'interaction qui se crée entre la molécule d'adsorbat et la surface interne du pore. Plus la valeur du paramètre  $n$  tend vers l'unité, plus l'énergie moyenne d'interaction entre le soluté et la surface interne du pore est faible, plus la gamme des énergies d'interactions est restreinte et plus le nombre de sites de faible énergie croît au détriment des sites de plus haute énergie. Les valeurs de  $n$  fournies par l'équation de Freundlich sont, pour la majorité d'entre elles, inférieures à  $un$ , ceci signifie que la densité des sites de faible énergie d'interaction diminue alors que les sites de plus haute énergie deviennent plus nombreux.

### ***Système nitrates/Amberlite IRA 410***

Les isothermes d'adsorption, qui relie à l'équilibre, la concentration des nitrates en phase liquide avec la quantité des nitrates adsorbée par IRA 410, sont représentées dans les figures II.21 et II.22. Les différents profils expérimentaux de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre ont des tendances similaires, sauf pour le pH de 2, où, nous remarquons que la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation

de la concentration (figure II.22). Pour d'autres pH acides (4 et 5), d'importantes incertitudes sur la détermination des valeurs des paramètres ont été observées, ainsi qu'une dispersion importante des résultats expérimentaux, ceci rend, l'exploitation et la modélisation des données très délicates. Nous nous limiterons à exploiter les résultats obtenus en milieu basique et au pH de la solution.

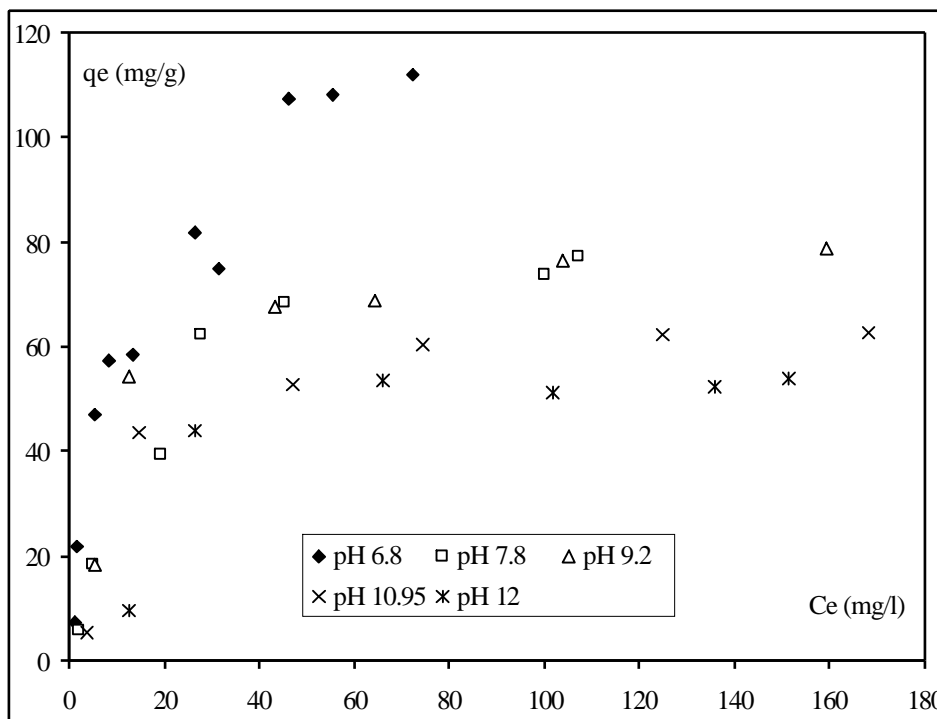


Figure II.21 : Isothermes d'équilibre en milieux basique et neutre à T = 22°C pour IRA

410

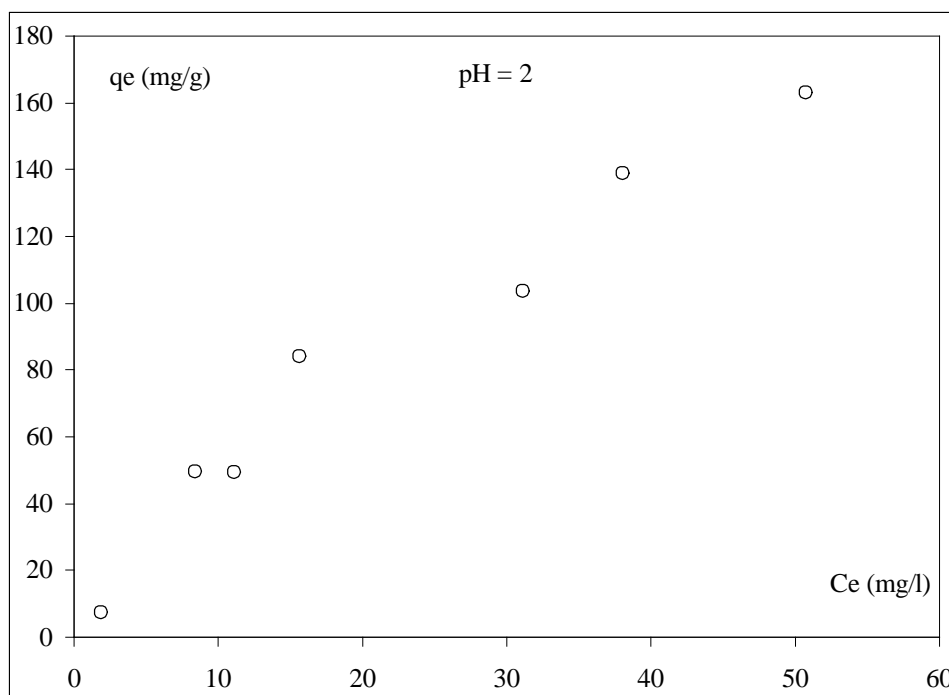


Figure II.22 : Isothermes d'équilibre en milieu basique à T = 22°C pour IRA 410

Les courbes isothermes d'adsorption à pH neutre et à pH basique présentent toutes, une augmentation rapide de la capacité aux faibles concentrations, et un plateau de saturation quand la concentration augmente. Le niveau de ce plateau (capacité maximale) varie avec le pH initial de la solution. A pH 2, l'allure de l'isotherme ne tend pas vers l'asymptote expérimentale, un résultat similaire a été trouvé par Wang (2005). Les isothermes qui ne présentent pas de palier horizontal sont mieux représentées par l'équation de Freundlich.

Dans un premier temps la régression linéaire est employée pour dégager l'isotherme à deux paramètres qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales. Les paramètres inconnus des isothermes de Freundlich, Temkin, Frumkin, Dubinin-Radshkevich (D-R) et Elovich sont déterminés en utilisant l'outil « solveur » du logiciel Microsoft Excel. Il permet de minimiser la somme des carrés de la différence relative entre la quantité adsorbée expérimentalement et celle calculée selon le modèle. Les résultats de la simulation sont regroupés dans le tableau II.12.

Les modèles d'Elovich, de Freundlich et de Frumkin ont donné des coefficients de régression insuffisants, ils ne représentent pas nos isothermes, ils sont à exclure.

**Tableau II.12 : Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates par l'Amberlite IRA 410**

<i>Modèles</i>	<i>Langmuir</i>		<i>Freundlich</i>	<i>Frumkin</i>	<i>Temkin</i>	<i>Elovich</i>	<i>D-R</i>
	<i>Forme I</i>	<i>Forme II</i>					
<i>pH</i>	<i>R<sup>2</sup></i>						
6,8	0,809	0,976	0,872	0,746	0,961	0,904	0,899
7,8	0,989	0,982	0,915	0,713	0,960	0,735	0,853
9,2	0,894	0,995	0,772	0,620	0,884	0,976	0,991
10,95	0,863	0,850	0,681	0,674	0,754	0,674	0,984
12	0,960	0,956	0,766	0,304	0,900	0,940	0,994

Les meilleures régressions sont obtenues avec la linéarisation de Langmuir, ce résultat est en accord avec les travaux de Bilgili 2006 et Alguacil 2004, nous avons donc probablement une adsorption monocouche, sur des sites localisés dont l'énergie d'adsorption est identique. La linéarisation de Langmuir est appliquée aux isothermes obtenues de façon à calculer la capacité maximale d'adsorption de la résine Amberlite IRA 410 vis-à-vis des nitrates.

Contrairement au système nitrates/IRA 400, les isothermes expérimentales du système nitrates/IRA 410 sont en mesure d'être linéarisées suivant la relation de Langmuir. L'isotherme de Langmuir peut être linéarisée sous forme de quatre (04) types différents (Ho 2006, Kinniburgh 1986 et Longhinotti 1998). Les différentes formes sont regroupées dans le tableau II.13, et la régression linéaire aura comme conséquence des évaluations différentes de

paramètres. Les formes linéaires les plus fréquemment utilisées sont la forme I et la forme II, et le meilleur ajustement est obtenu en utilisant la forme II en raison des déviations minimales de l'équation adaptée ayant pour résultats la meilleure distribution des erreurs.

**Tableau II.13 : Modèle de Langmuir sous formes linéaires**

<i>Modèle de Langmuir</i>	<i>Formes linéaires</i>	<i>courbes</i>
	Forme I : $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_o} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_o}$	1/q <sub>e</sub> en fonction de 1/C <sub>e</sub>
$q_e = \frac{q_o b C_e}{1 + b C_e}$	Forme II : $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_o} + \frac{1}{q_o} C_e$	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> en fonction de C <sub>e</sub>
	Forme III : $q_e = q_o - \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e}$	q <sub>e</sub> en fonction de q <sub>e</sub> /C <sub>e</sub>
	Forme IV : $\frac{q_e}{C_e} = b q_o - b q_e$	q <sub>e</sub> /C <sub>e</sub> en fonction de q <sub>e</sub>

Dowd et Riggs (1965) ont démontré que l'utilisation de l'équation de la forme III pour estimer les paramètres est préférable à l'utilisation de l'équation de la forme II. La forme III de l'équation de Langmuir permet de mieux voir la déviation de la linéarité, cette déviation peut beaucoup nous renseigner sur le mécanisme de rétention. En effet, d'après Hingston 1972 et Sawhney 1974 la non linéarité de la forme III ou l'introduction d'une courbure serait due à la non prise en compte dans le modèle du constat selon lequel l'affinité d'un ion pour une surface diminue avec l'augmentation de l'adsorption sur cette surface, de la non prise en compte de la diffusion des ions à l'intérieur de la particule (Bache 1971), de la variation de l'énergie d'adsorption due à l'hétérogénéité de la surface, ou d'une augmentation des interactions entre molécules adsorbées et molécules en solution avec l'augmentation de recouvrement de la surface (Clark, 1970). Taylor et Ellis (1978) ont attribué la courbure à une modification des mécanismes d'adsorption. Enfin, Dowd et Riggs ont proposé de ne jamais utiliser la forme I. Zhou (1998) a trouvé qu'il est raisonnable de choisir la forme I en faibles concentrations d'équilibre et la forme II dans le cas contraire.

L'ajustement des données expérimentales au modèle de Langmuir sous forme II (tableau II.14)) se caractérise par des coefficients de corrélation en moyen supérieurs à 95%. Nous constatons qu'il existe une différence considérable dans le cas de l'équation de Langmuir selon le mode d'exploitation. La linéarisation sous formes III et IV conduit à des coefficients de corrélation très faibles que ceux des formes I et II. La méthode de la linéarisation intervient donc dans l'estimation des paramètres d'isotherme d'adsorption. Les

paramètres déterminés selon les formes I et II sont très différents, comme l'illustre le tableau II.14. La forme III a donné des écarts à la linéarité très importants.

**Tableau II.14 : Ajustement des données aux équations linéaires de Langmuir**

<i>Modèles</i>	<i>Langmuir</i>			
	<i>Forme I</i>	<i>Forme II</i>	<i>Forme III</i>	<i>Forme IV</i>
<i>pH</i>				<i>R<sup>2</sup></i>
6,8	0,809	0,976	0,595	0,595
7,8	0,989	0,982	0,789	0,789
9,2	0,894	0,995	0,580	0,580
10,95	0,863	0,850	0,040	0,040
12	0,960	0,956	0,169	0,169

Pour dégager la forme linéaire qui rend compte avec précision suffisante les données expérimentales, nous avons comparé les paramètres de la régression non linéaire avec ceux de la régression linéaire forme I et forme II. Une légère amélioration dans le lissage des points expérimentaux, au modèle de Langmuir est remarquée, pour les pH 6,8 et 10,95 avec la régression non linéaire.

Selon le tableau II.15, les valeurs calculées des paramètres  $q_0$  et  $b$  sont fonction du mode de linéarisation. Les valeurs obtenues par la forme II sont très différentes de celles de la forme I, par contre, elles sont presque égales à celles obtenues avec la régression non linéaire.

**Tableau II.15 : Comparaison des résultats de la régression linéaire et la régression non linéaire pour le modèle de Langmuir (IRA 410)**

<i>Modèle de Langmuir</i>									
<i>Régression non linéaire</i>				<i>Régression linéaire (Forme II)</i>			<i>Régression linéaire (Forme I)</i>		
<i>pH</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>b</i>	<i>q<sub>0</sub>(mg/g)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>b</i>	<i>q<sub>0</sub>(mg/g)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>b</i>	<i>q<sub>0</sub>(mg/g)</i>
6,8	0,985	0,094	127,5	0,976	0,075	133,3	0,809	0,028	27,03
7,8	0,971	0,052	91,93	0,982	0,044	93,45	0,989	0,019	156,2
9,2	0,939	0,075	86,39	0,995	0,075	85,47	0,894	0,042	106,4
10,95	0,877	0,139	65,19	0,850	0,022	74,62	0,863	0,004	227,3
12	0,948	0,128	56,66	0,956	0,038	72,46	0,960	0,005	285,7

### *Analyse statistique*

Les courbes expérimentales, à différents pH, présentent chacune un plateau correspondant à la capacité de saturation. Cette constatation exclut toute utilisation de modèle tel celui de Freundlich où l'isotherme ne tend pas vers un plateau.

Nous pouvons également évaluer simultanément les trois lissages, Langmuir, D-R et Temkin, en utilisant un critère rigoureux, qu'est de comparer les écarts quadratiques moyens, relatif et absolu (tableau II.16). Là aussi nous ne pouvons pas discriminer entre les modèles, pour certains pH (7,8 et 9,2), le modèle de Langmuir a donné les écarts les plus faibles, pour d'autres pH, c'est avec le modèle de Temkin que nous obtenons les plus faibles écarts. En prenant les valeurs moyennes de SUM<sub>1</sub> et SUM<sub>2</sub>, la supériorité du modèle de Temkin apparaît clairement.

Le tableau A.1 (en annexe.II.3) permet de mettre en évidence l'existence de valeurs suspectes (elles donnent des résidus très élevés en valeur absolue), il s'agit d'un seul point, c'est le premier point de l'isotherme pour les différents pH. Ce point joue un rôle déterminant, il a une grande influence sur les écarts. En écartant ce point, les plus faibles écarts sont obtenus avec le modèle de Langmuir.

**Tableau II. 16 : Ecart au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres pour IRA 410**

<i>pH</i>	D-R			Langmuir			Temkin		
	<i>SUM 1</i>	<i>SUM 2</i>	$\chi^2$	<i>SUM 1</i>	<i>SUM 2</i>	$\chi^2$	<i>SUM 1</i>	<i>SUM 2</i>	$\chi^2$
6,8	3574	0,833	46,6	760,8	0,95	12,6	457,4	0,27	8,38
7,8	370,2	1,007	8594	175,9	0,14	3,69	197,7	0,25	5,21
9,2	89,5	0,567	12,94	314,1	3,62	12,2	493,0	6,63	17,6
10,95	1374	1,684	149,8	232,4	7,35	19,9	240,2	2,42	9,36
12	76,03	0,036	1,866	723,1	7,83	11,1	368,2	1,43	12,6

Les coefficients de corrélation  $R^2$  et les écarts types ainsi que khi-deux ne convergent pas vers la même conclusion, Les plus faibles valeurs moyennes du test khi-deux et des écarts relatifs moyens sont obtenus avec le modèle de Temkin. Les modèles de Temkin et de Langmuir ont une hypothèse commune, les deux équations possèdent l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues. L'équation de Temkin prend en compte l'affinité de la surface de l'adsorbant qui diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption. L'équation de Langmuir ne tient pas en compte de la variation de cette affinité au cours de l'adsorption.

### **Analyse graphique**

La figure II.24 représente le lissage des points expérimentaux de la rétention des nitrates sur IRA 410 avec différents modèles à deux paramètres. Le modèle de Langmuir est le plus performant pour représenter nos isothermes d'équilibre à pH basique et neutre. Le modèle de D-R a donné lui aussi un bon ajustement aux données expérimentales, surtout au

pH basique. Les valeurs d'énergie calculées selon ce modèle sont toutes inférieures à 8 kJ/mol, ceci indique une adsorption de type physique quelque soit la valeur du pH.

Pour le modèle de Temkin, la comparaison avec les données expérimentales semble indiquer que le modèle n'est pas vraiment adapté aux données. Le modèle semble marquer une tendance à la sous-estimation des quantités adsorbées pour des concentrations à l'équilibre faibles, compensée par une surestimation pour la gamme de valeurs élevées. Ceci explique les faibles écarts obtenus avec l'analyse statistique.

De l'autre côté, les diagrammes de parité des figures II.24 et II.25 présentent la correspondance entre la valeur de la concentration en phase solide obtenue expérimentalement et la valeur calculée selon le modèle considérée. Ces diagrammes montrent qu'il existe une corrélation plus ou moins linéaire entre les résultats expérimentaux et numériques. Les points du nuage sont grossièrement alignés, mais également dispersés autour de la droite d'alignement, Ceci implique que les deux modèles ont une capacité prédictive limitée pour l'ensemble du domaine des pH exploré. La dispersion est quantifiée en calculant la variance empirique dont l'équation est donnée en annexe II.3 (équation A.1). Les variances calculées sont de 693,8 et 704 respectivement pour les modèles de Langmuir et Temkin. Les valeurs de la variance et la confrontation visuelle des points mesurés et calculés permettent de discriminer entre les deux modèles. Nous pouvons en conclure que le modèle de Langmuir est le modèle le plus approprié pour nos isothermes.

L'évolution du coefficient  $b$ , représentant l'affinité du couple soluté/adsorbant est comparable à  $n$  de Freundlich. Ces conclusions sont confirmées, en particulier, par le facteur adimensionnel  $R_{eq}$ . Ce coefficient est calculé grâce à l'équation :

$$R_{eq} = \frac{1}{1 + bC_{olim}} \quad (II.23)$$

Avec  $b$  la constante de Langmuir et  $C_{olim}$ , la concentration initiale en nitrates qui permet d'atteindre après saturation, une concentration à l'équilibre  $C_e$  située sur le palier d'équilibre.  $R_{eq} \sim 0$  indique une adsorption quasi-irréversible,  $R_{eq} < 1$  une adsorption favorable,  $R_{eq} = 1$  une adsorption linéaire et enfin  $R_{eq} > 1$ , une adsorption défavorable. Les valeurs calculées de  $R_{eq}$  inférieures à 1 (voir annexe .II.3) confirme, par conséquent, que l'Amberlite IRA 410 est un bon adsorbant de nitrates.

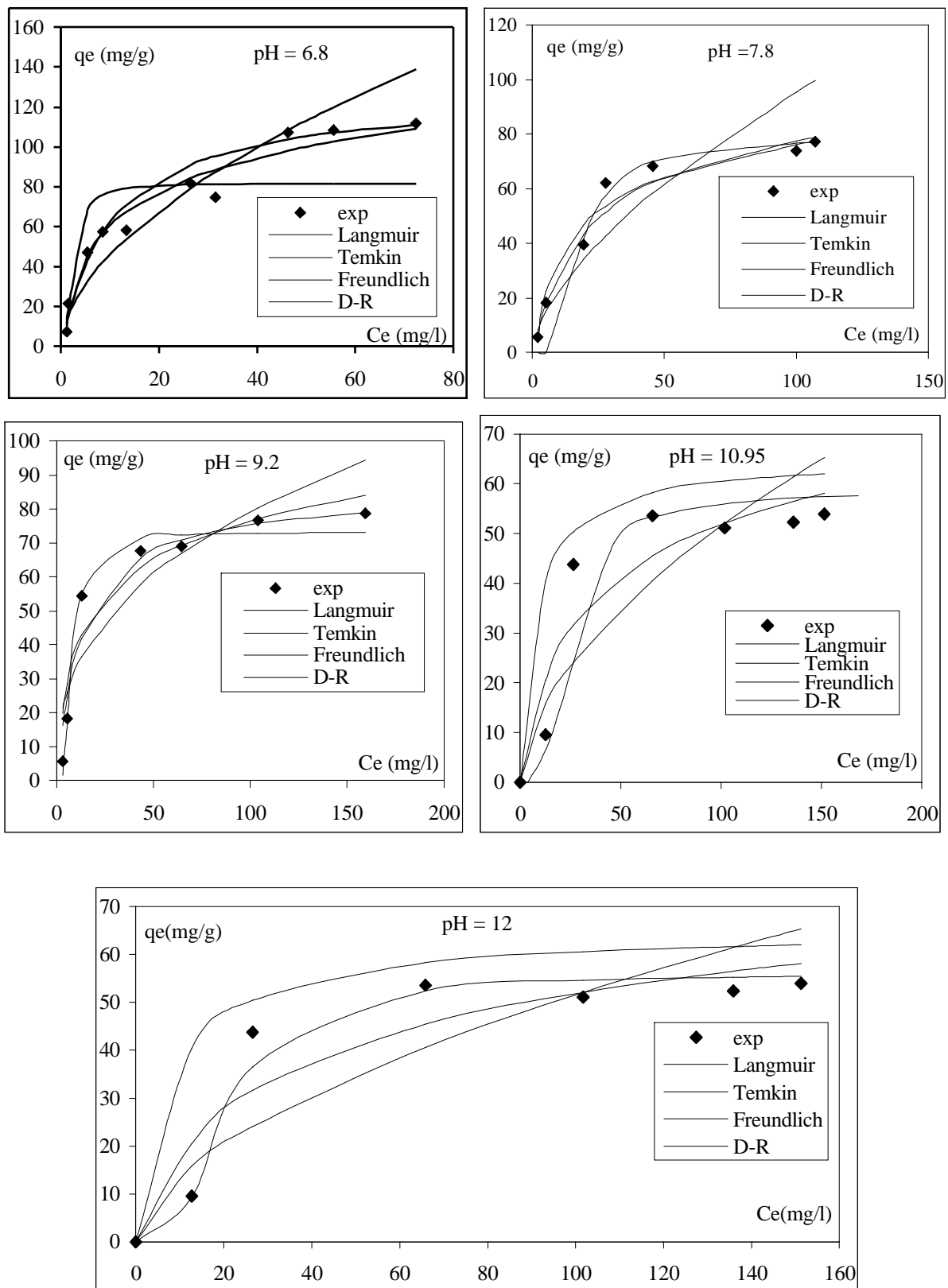
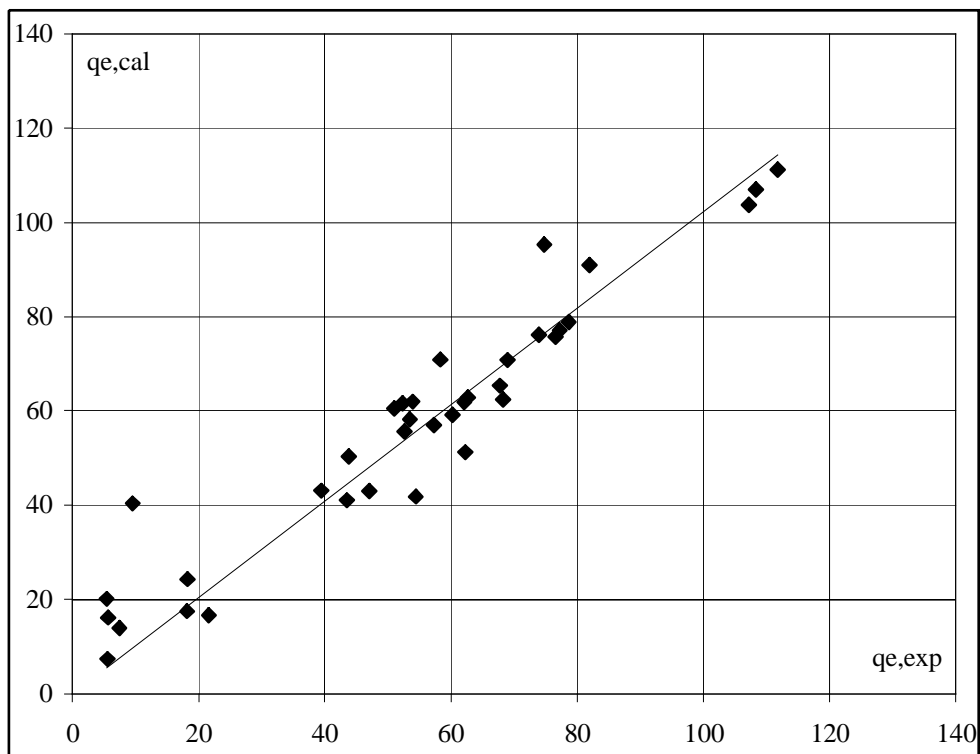
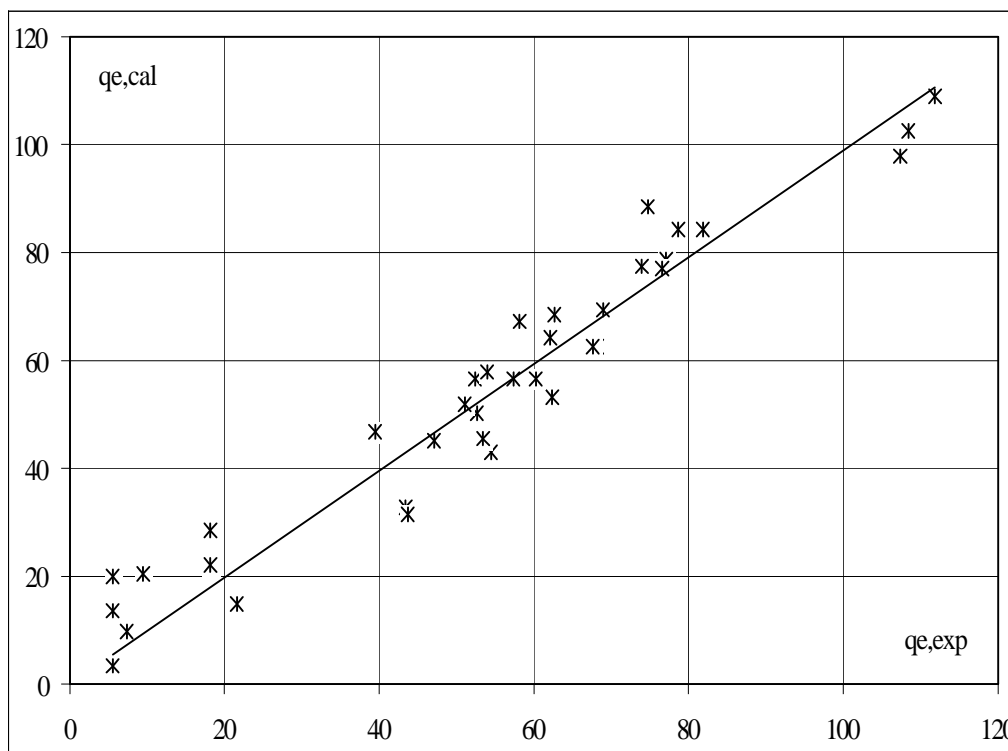


Figure II.24: Isothermes expérimentales et simulées pour différents pH, Amberlite IRA



**Figure II. 25: Corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon le modèle de Langmuir**



**Figure II.26: Corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon le modèle de Temkin**

### **II.4.3.2. Discussion des modèles à deux paramètres**

Ce que nous pouvons dire à propos des modèles à deux paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les deux résines, et en examinant la gamme des concentrations résiduelles à l'équilibre, pour différentes valeurs de pH que : le premier modèle s'ajuste mieux aux données expérimentales, dans la gamme des concentrations  $C_e$  qui ne dépassent pas 70 mg de nitrates par litre de solution, pour les fortes concentrations résiduelles, le modèle de Langmuir décrit d'une façon satisfaisante les isothermes. Cette constatation rejoint les résultats de la littérature. Certains auteurs ont comparé les modèles à deux paramètres (Rengaraj 2002, Sun 2003, Alguacil 2004 et Rattana 2006), l'équation qui semble décrire au mieux les isothermes d'adsorption est celle de Langmuir (Chiron 2003, Sivaiah 2005), suivie de celle de Freundlich puis celle de Temkin. D'autres travaux soulignent que la modélisation de Freundlich est supérieure à celle de Langmuir notamment pour les faibles concentrations (Annesini 2000, Hung 2005, Wang 2005). La structure interne des résines est aussi un facteur déterminant pour la modélisation, la rétention des nitrates par IRA 400 se fait sur un nombre de sites aux chaleurs d'adsorption différentes.

### **II.4.3.3. Modèles à trois paramètres**

Les modèles à deux paramètres, que nous venons de décrire, atteignent souvent des limites d'application, d'autres expressions comprenant un terme supplémentaire ont été exploitées. Une description plus satisfaisante dans la gamme de concentrations et de pH exploités peut être obtenue par les équations à trois paramètres. Plus un modèle possède de paramètres, plus la représentation sera proche des points de l'isotherme mesurée (Chern 2001).

Les paramètres d'équilibre de ces modèles sont identifiés par la méthode des moindres carrés combinée à la méthode de Newton-Raphson. Il s'agit de la minimisation de la somme des carrés de la différence entre la quantité des nitrates adsorbée expérimentalement et celle calculée selon le modèle.

Les dérivées sont estimées numériquement par différences finies, le critère de convergence est de  $10^{-4}$ . La procédure est relancée plusieurs fois avec différentes valeurs initiales pour les paramètres, et le nombre d'itérations afin de s'assurer que la solution trouvée est la seule ou au moins la meilleure. Un exemple de la procédure est donné en annexe A.II.4, avec le modèle de Redlich-Peterson.

### ***Système nitrates/ IRA 400***

Les constantes obtenues sont présentées dans le tableau II.17. Les résultats de l'analyse statistique de la somme des carrés absolus et relatifs et de khi-deux sont présentés d'une manière précise dans le tableau II.18. Les valeurs obtenues vont dans le sens d'un meilleur accord entre la simulation et l'expérience pour les modèles à trois paramètres.

**Tableau II. 17 : Paramètres des isothermes d'adsorption par l'Amberlite IRA 400**

<i>pH</i>	<i>Redlich-Peterson model</i>				<i>Sips models</i>			
	$R^2$	<i>A</i>	<i>B</i>	$\beta$	$R^2$	$q_0$	<i>b</i>	<i>n</i>
2,1	0,9930	6,44	0,66	0,02	0,9934	75,6	0,031	1,51
4,04	0,9910	12,9	0,70	0,37	0,9960	109	0,077	0,91
5	0,9670	8,73	0,13	0,90	0,9665	123	0,060	1,01
6,8	0,9989	1,85	1,31	0,03	0,9991	291	0,002	1,11
8,22	0,9710	8,32	0,44	0,23	0,9700	166	0,027	1,21
11,7	0,8910	5,05	0,22	0,10	0,9820	126	0,006	2,03
12	0,9750	4,47	0,21	0,55	0,9880	60,8	0,033	1,36
12,45	0,9760	2,80	0,17	0,64	0,9930	45,9	0,021	1,39

L'influence du pH semble se manifester principalement pour le paramètre, correspondant à la capacité maximale. Les valeurs de la constante d'équilibre *b* sont trop dispersées pour en tirer une conclusion, cependant, le paramètre *n* semble insensible à la variation du pH. Les valeurs de  $\beta$  sont toutes inférieures à *un*, la plus grande valeur de *B* et la plus faible valeur de *A* sont obtenues au pH de la solution.

**Tableau II. 18: Les écarts entre les résultats d'expérience et d'isotherme pour IRA 400**

<i>pH</i>	<i>Redlich-Peterson</i>				<i>Sips</i>			
	$SUM_1$	$SUM_2$	$R^2$	$\chi^2$	$SUM_1$	$SUM_2$	$R^2$	$\chi^2$
2,1	5,663	0,021	0,9930	0,315	5,08	0,013	0,9950	0,305
4,04	14,61	0,016	0,9910	0,431	669	0,532	0,9960	0,718
5	33,83	0,076	0,9670	1,300	3888	3,643	0,9520	1,419
6,8	3,474	0,086	0,9989	0,266	10,88	0,021	0,9996	0,288
8,22	30,5	0,112	0,9710	1,432	46,75	0,093	0,9700	1,774
11,7	82,8	0,472	0,8910	4,258	15,46	0,077	0,9820	1,118
12	21,39	0,085	0,9750	1,038	10,67	0,043	0,9880	0,646
12,45	14,34	0,083	0,9760	0,849	4,82	0,015	0,9930	0,251

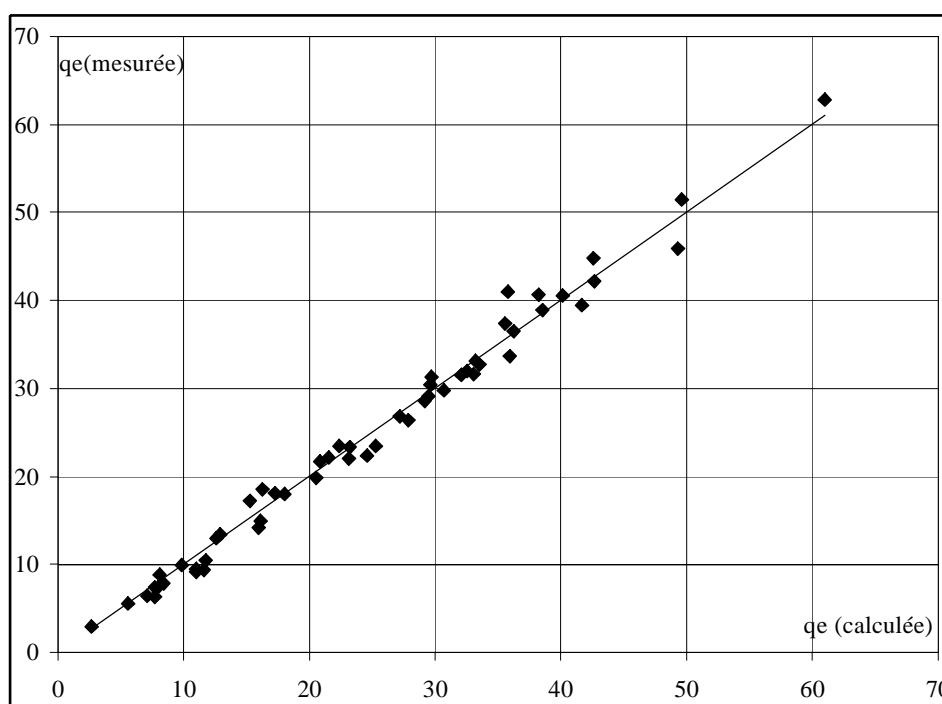
En se basant sur les écarts types moyens, l'équation de Redlich-Peterson semble meilleure que celle de Sips.

Nous pouvons retrouver la signification des paramètres *A*, *B* et  $\beta$ . Lorsque le taux de recouvrement est faible, l'équation de Redlich-Peterson est réduite à une relation linéaire, pour un taux de recouvrement élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{1-\beta} \quad (\text{II. 24})$$

$A/B$  et  $(1-\beta)$  représentent respectivement les paramètres  $k_f$  et  $n$  de l'équation de Freundlich (Zhou 1998). Selon les résultats (non fournies), il n'existe pas de correspondance entre les valeurs de  $k_f$  et  $A/B$ , ni entre  $n$  et  $(1-\beta)$ .

Les diagrammes de parité (figures II.26 et II.27) et la figure II.28 font apparaître une dispersion limitée est bien linéaire, ceci indique que les deux modèles ont une bonne précision prédictive. Cependant, le modèle de Sips a donné une dispersion légèrement plus limitée, et une valeur de  $\chi^2$  plus faible que celle donnée par le modèle de Redlich-Peterson, et des coefficients de corrélation supérieurs à ceux de Redlich-Peterson.



**Figure II.26 : Diagramme de parité, modèle de Sips, IRA 400**

D'après les résultats de la simulation, l'analyse graphique et l'analyse statistique basée sur  $R^2$  et  $\chi^2$ , nous remarquons qu'une excellente prévision dans toute la gamme des pH exploitée peut être obtenue avec l'équation de Sips. Le modèle de Sips permet l'acquisition de paramètres d'équilibre très précieux pour la mise en œuvre d'un adsorbant, la capacité maximale, la nature de la surface de l'adsorbant. Le modèle de Sips prévoit une distribution de type gaussien, la valeur de  $n$  représente l'élargissement de la gaussienne. Pour l'ensemble des pH, la valeur de  $n$ , en moyen, est proche de 1, ceci indique une faible distribution de l'énergie de liaison, qui correspond à une seule valeur d'énergie, constante pour tous les sites.

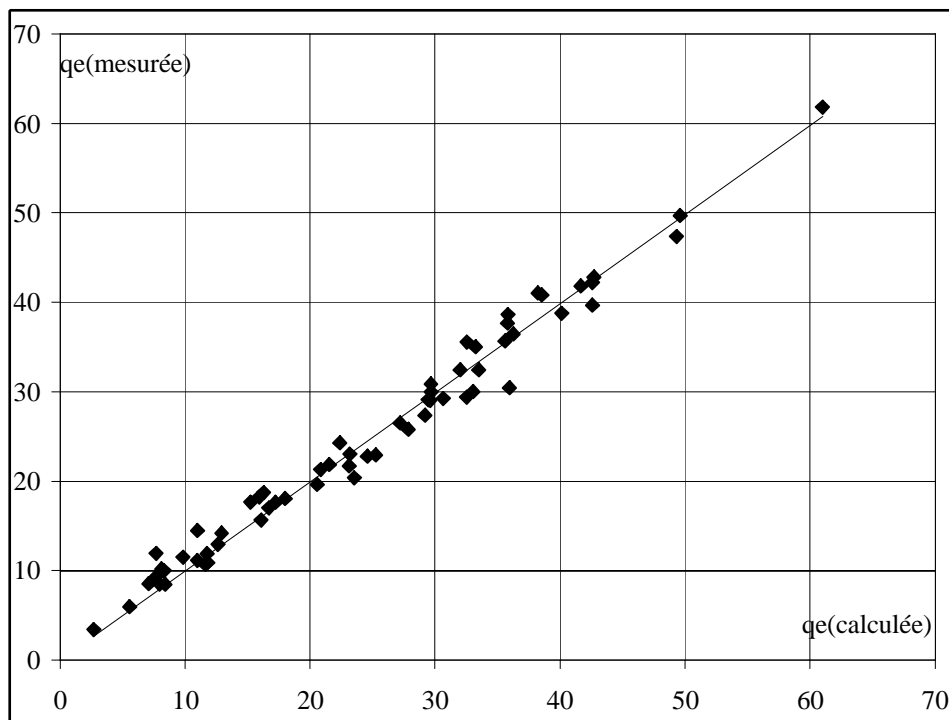


Figure II.27 : Diagramme de parité, modèle de Redlich-Peterson, IRA 400

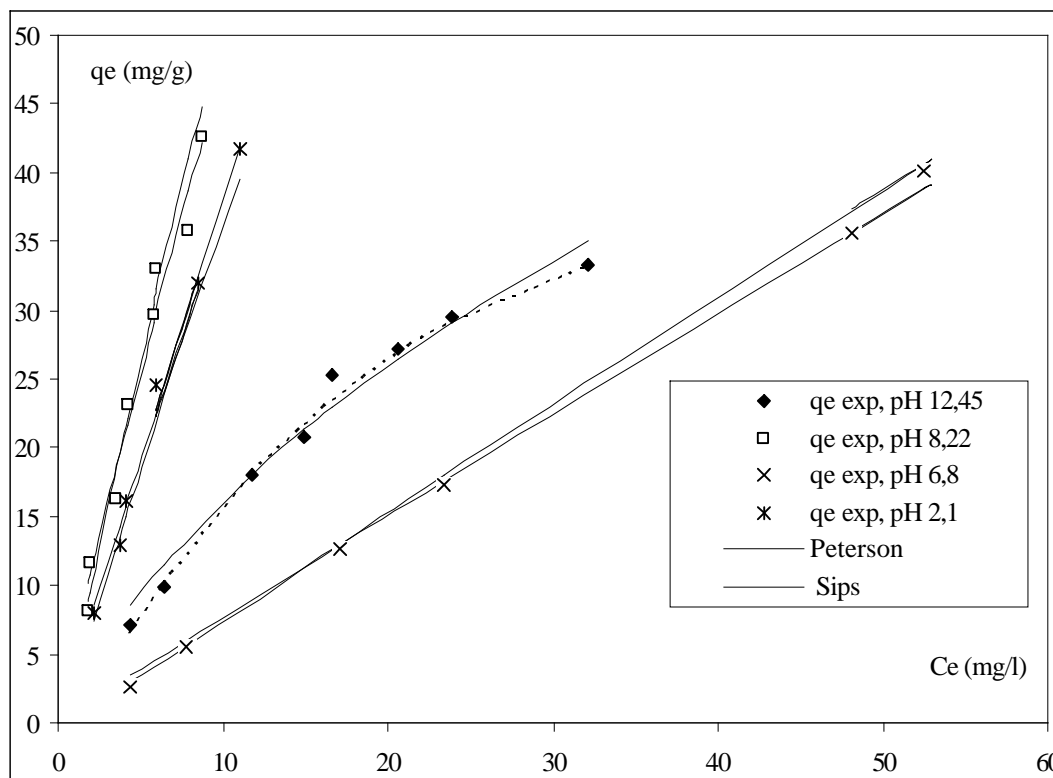


Figure II.28 : Isothermes de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des nitrates sur IRA 400 à T= 22°C et différents pH

**Tableau II. 19: capacité maximale en fonction du pH**

$q_o$ (mg/g)	<i>Selon Freundlich</i>	<i>Selon Langmuir</i>	<i>Selon D-R</i>	<i>Selon Sips</i>
	<i>Amberlite IRA 400</i>			
<i>pH</i>				
2,1	8,16	123,1	55,57	75,6
4,04	12,36	147,8	46,30	109
5	14,22	85,24	36,26	123
6,8	/	161,4	31,23	291
8,22	5,42	169,5	37,26	166
11,7	1,30	205,0	42,56	126
12	4,01	108,9	42,36	60,8
12,45	2,40	71,55	39,63	45,6

La capacité maximale calculée selon le modèle de Sips est sensible au pH initial de la solution, elle augmente en augmentant le pH, elle atteint une valeur maximale à pH de 6,8, ensuite elle chute. Cette tendance est similaire à l'évolution du % d'élimination en fonction du pH déterminé expérimentalement. L'évolution de la capacité maximale en fonction du pH peut être corrélée, en utilisant le Logiciel de Levenberg-Marquardt (Origin 7.0). La relation est une fonction exponentielle d'un polynôme de deuxième degré, elle est sous la forme suivante :

$$q_o = \exp \left[ a + c \text{pH} + d \text{pH}^2 \right] \quad (\text{II.27})$$

Avec

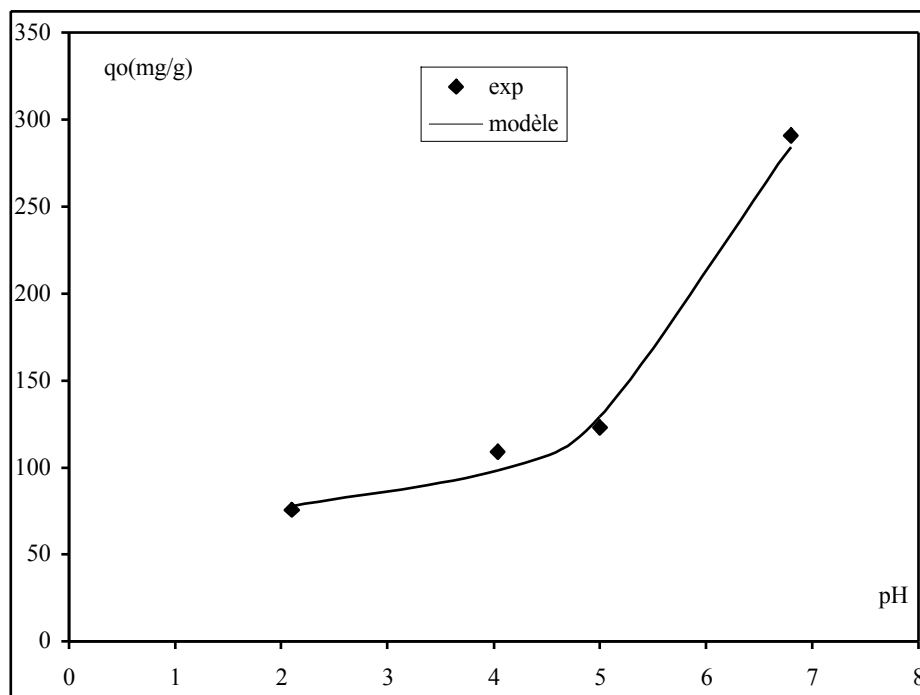
$a = 4,577 \pm 0,482$ ;  $c = -0,223 \pm 0,208$ ;  $d = 0,056 \pm 0,021$  et un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9942$ .

Cette relation empirique est valable pour des pH allant de 2,1 à 6,8. Elle ne présente aucune signification physique, elle n'a donc aucune valeur explicative puisqu'elle n'est intéressante que par sa forme mathématique, elle peut prédire le comportement du système nitrates/Amberlite IRA 400. En introduisant cette relation logistique dans le modèle de Sips, nous obtenons le modèle de Sips modifié sous la forme suivante :

$$q_e = \exp \left[ a + c \text{pH} + d \text{pH}^2 \right] \frac{b C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (\text{II.28})$$

Les résultats de la modélisation par les équations II.27 et II.28 sont illustrés sur les figures II.29 et II.30. Nous remarquons que, d'une manière générale, la description de la capacité maximale et des isothermes d'adsorption par le modèle de Sips modifié est satisfaisante. La précision de la simulation est qualifiée en calculant la statistique de khi-deux,

pour un ensemble de 30 points expérimentaux, qui correspond à 29 degré de liberté. La valeur de khi-deux empirique est comparée à la valeur de khi-deux tabulée (tableau II.20). Nous remarquons que  $\chi^2$  expérimental ( $\chi^2 = 13,16$ ) est inférieur au  $\chi^2$  tabulé au seuil de signification de 0,01. Le modèle de Sips modifié peut être validé, pour le domaine des pH exploré, et le système nitrates/Amberlite IRA 400, avec une probabilité d'énoncer une conclusion fautive inférieure à 1%.



**Figure II.29 : Effet du pH sur la capacité maximale de la résine Amberlite IRA 400**

**Tableau II. 20: Ligne de la table du  $\chi^2$  à 29 degrés de liberté (tiré de Thompson 1941)**

$\alpha^*$	0,95	0,90	0,75	0,50	0,30	0,25	0,10	0,05	0,01	0,005
$\chi^2$	42,6	39,1	33,7	28,3	3,66	23,6	19,8	17,7	14,3	13,1

(\*) Seuil de signification

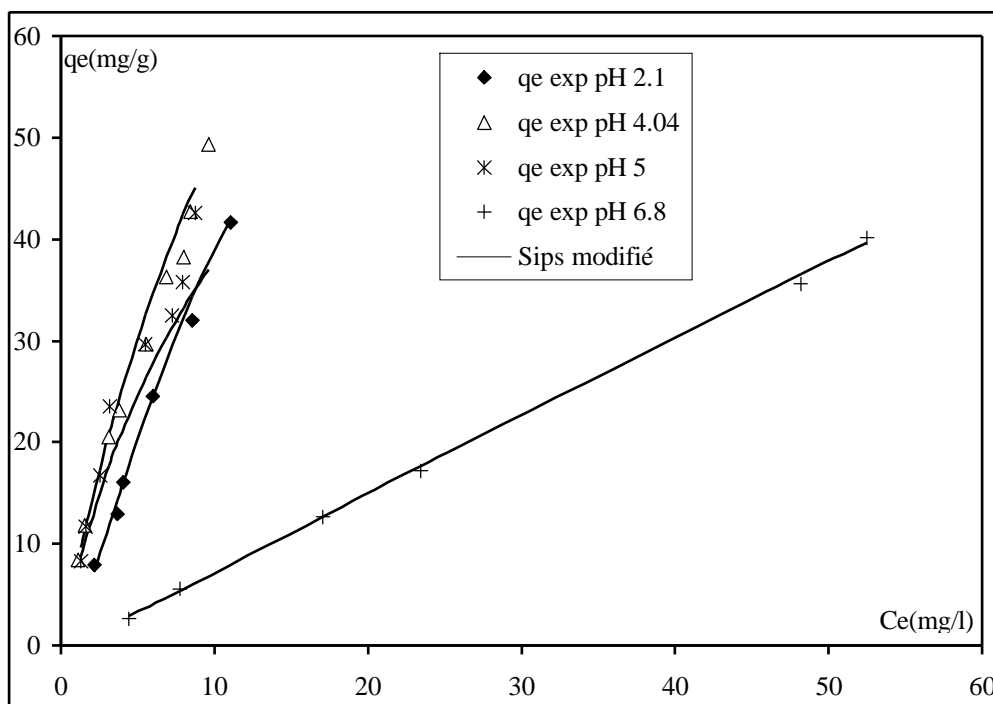


Figure II.30 : Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Sips modifié

### Système nitrates/IRA 410

#### Analyse statistique

Dans le tableau II.21 sont regroupées les valeurs obtenues des isothermes à trois paramètres (Sips, Redlich-Peterson et Toth), ceci nous a permis d'établir un autre tableau II.22, dans lequel sont présentés les résultats des écarts types, des coefficients de corrélation et les valeurs de khi-deux.

Tableau II. 21: Paramètres des isothermes d'adsorption par l'Amberlite IRA 410

pH	Paramètres de Sips			Paramètres de R-P			Paramètres de Toth		
	$q_0$ (mg/g)	$b$	$n$	$A$	$B$	$\beta$	$q_0$ (mg/g)	$b$	$n$
6,8	187,4	0,087	0,67	20,4	0,48	0,75	30,1	1,90	0,74
7,8	83,33	0,028	1,29	3,07	0,005	1,40	102	21,4	1,02
9,2	73,84	0,007	2,32	5,38	0,034	1,12	241	37,1	1,18
10,95	60,37	0,006	2,22	4,08	0,031	1,13	160	35,0	1,14
12	52,76	$5 \cdot 10^{-6}$	4,23	1,66	0,001	1,61	272	106	1,24

Nous remarquons (tableau II.22) que les coefficients de corrélation  $R^2$  pour l'équation de Sips sont les plus élevés surtout aux valeurs de pH élevées. La représentation de Sips est meilleure que celles de Redlich-Peterson et de Toth du fait des écarts types absolu et relatif et du test khi-deux plus faibles. Cette constatation est confirmée par l'analyse graphique.

**Tableau II.22 : Les écarts entre les résultats d'expérience et d'isotherme pour IRA 410**

<i>pH</i>	<i>Redlich-Peterson</i>				<i>Sips</i>				<i>Toth</i>			
	$R^2$	$\chi^2$	$SUM_1$	$SUM_2$	$R^2$	$\chi^2$	$SUM_1$	$SUM_2$	$R^2$	$\chi^2$	$SUM_1$	$SUM_2$
6,8	0,964	9,86	414,2	0,077	0,986	11,1	351,4	0,084	0,945	1208,4	30058,6	4,23
7,8	0,982	3,62	87,97	0,061	0,977	5,01	110,8	0,07	0,972	7,24	400,6	0,53
9,2	0,947	4,48	185,8	0,130	0,986	0,98	70,72	0,014	0,923	376,3	71698	16,8
10,95	0,942	7,58	194,3	0,044	0,980	0,098	5,18	0,002	0,935	286	35278	42,9
12	0,870	0,87	68,17	0,033	0,996	1,00	47,66	0,061	0,843	444,4	89427	36,2

### *Analyse graphique*

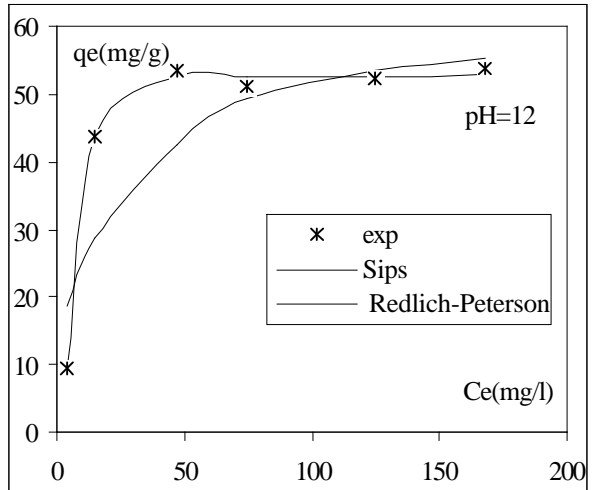
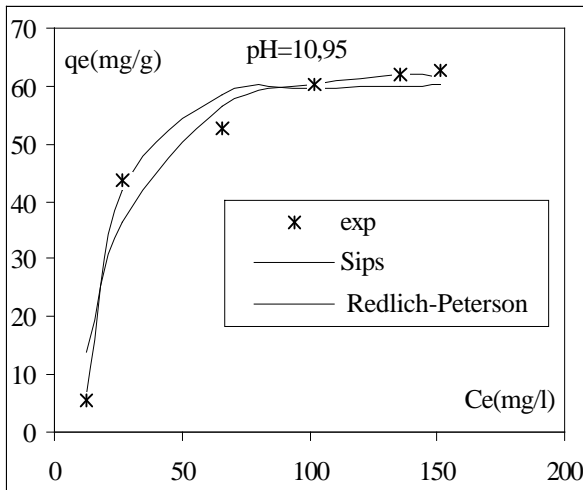
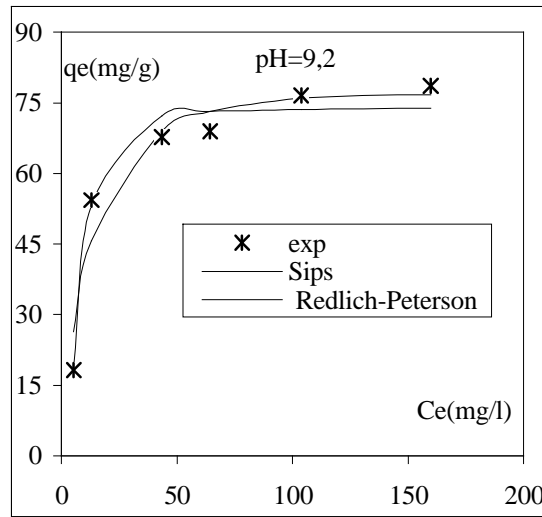
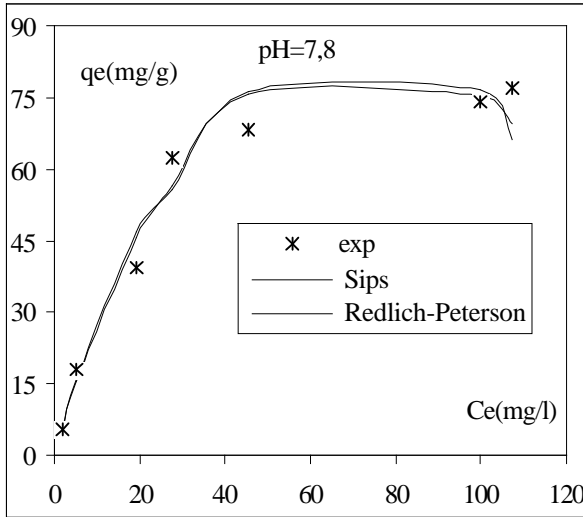
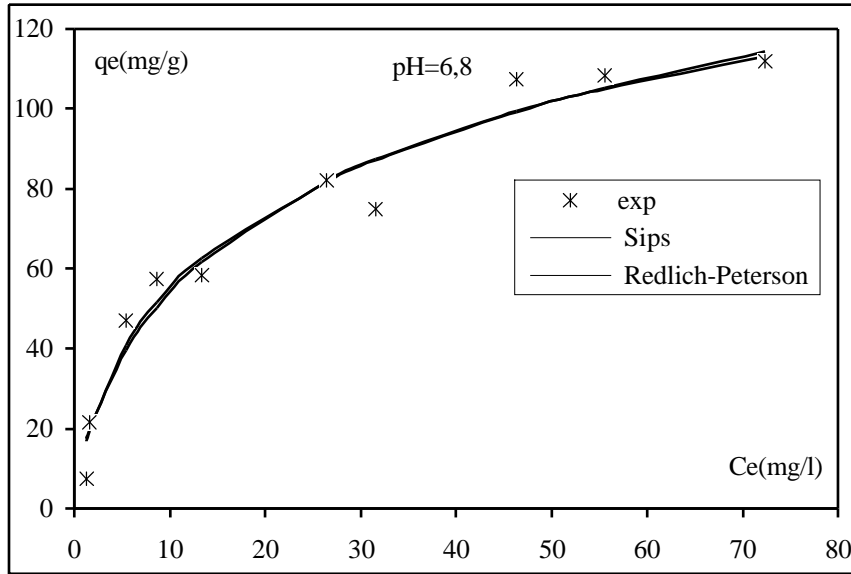
Les équations à trois paramètres ont donné une meilleure description d'isothermes d'adsorption que celles à deux paramètres. Au pH neutre ou non loin de cette valeur, nous constatons que la discrimination entre les équations de Sips et Redlich-Peterson est difficile (figure II.31), les deux courbes théoriques sont confondues. Pour les autres pH la supériorité de Sips apparaît clairement.

### *Calcul de la capacité maximale*

Le tableau II.23 montre que les performances d'adsorption des nitrates par l'IRA 410 sont très sensibles au pH. Les capacités maximales estimées selon les trois modèles varient avec le pH. Elle diminue lorsque le pH augmente.

L'influence de la basicité sur l'isotherme d'adsorption se manifeste pour les trois paramètres du modèle de Sips. En augmentant le pH, la capacité maximale diminue ainsi que la constante d'équilibre  $b$ , contrairement à ces deux paramètres  $n$  augmente.

Nous appelons la capacité maximale d'adsorption directe, la capacité directement lue sur la figure, correspondant au palier maximal d'adsorption de l'isotherme. L'incertitude est calculée à partir des expériences de répétabilité. Un minimum de 2 essais a permis de conclure à une incertitude expérimentale de 5%.



**Figure II.31 : Résultats expérimentaux et simulés des équations de Sips et Redlich-Peterson**

**Tableau II. 23: capacité maximale en fonction du pH**

<i>pH</i>	<i>Selon Langmuir</i>	<i>Selon D-R</i>	<i>Selon Sips</i>	<i>Capacité lue</i>
6,8	127,5	81,69	187,4±89	111,8
7,8	91,93	78,54	83,3±7,7	78,6
9,2	86,39	73,15	73,8±2,3	77,4
10,95	65,19	58,50	60,4±2,2	62,6
12	56,66	56,15	52,7±0,67	53,8

Il existe une compatibilité entre les résultats expérimentaux et les prédictions de Sips, les capacités maximales observées expérimentalement ne sont pas très loin de celles déterminées par le modèle de Sips. Les tendances des différentes adsorptions ne sont pas similaires, une différence est observée entre les capacités d'adsorption directes et calculées par l'équation de Langmuir. Les prédictions de l'équation de D-R sont proches des valeurs expérimentales. Le tableau suivant donne le pourcentage de déviation par rapport aux valeurs expérimentales.

**Tableau II.24 : Ecart entre les capacités maximales lues et prédites**

<i>pH</i>	<i>Selon Langmuir (%)</i>	<i>Selon D-R(%)</i>	<i>Selon Sips(%)</i>
6,8	14	27	67
7,8	17	0,08	5,6
9,2	11,6	5,5	4,6
10,95	4,1	6,5	3,5
12	5,3	4,3	2

A l'exclusion du pH neutre, et en prenant la valeur moyenne des *SUM*, le modèle de Sips donne les plus faibles valeurs. Le tableau II.24 révèle une bonne cohérence entre l'expérience et les prédictions de Sips. Nous pouvons relier la capacité maximale au pH basique par une corrélation empirique. Cette corrélation ne présente pas de signification physique, elle permet de prédire la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre pour différentes valeurs basiques du pH. Elle est sous forme :

$$q_o = a' pH + b' \quad (\text{II.29})$$

Avec  $a' = -7,33 \pm 0,13$  ;  $b' = 140,8 \pm 1,3$  et  $R^2 = 0,9994$

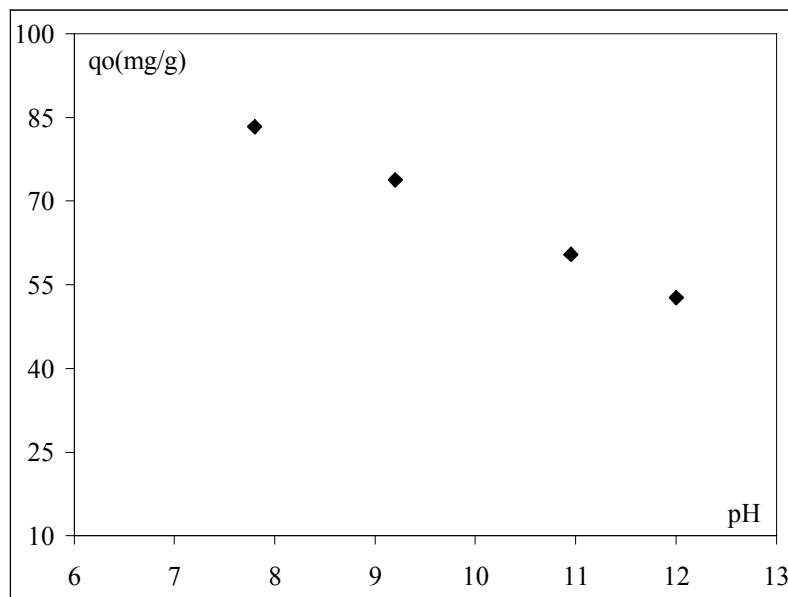
En introduisant cette expression dans l'équation de Sips, le modèle devient :

$$q_e = (a' \text{pH} + b') \frac{b C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (\text{II.30})$$

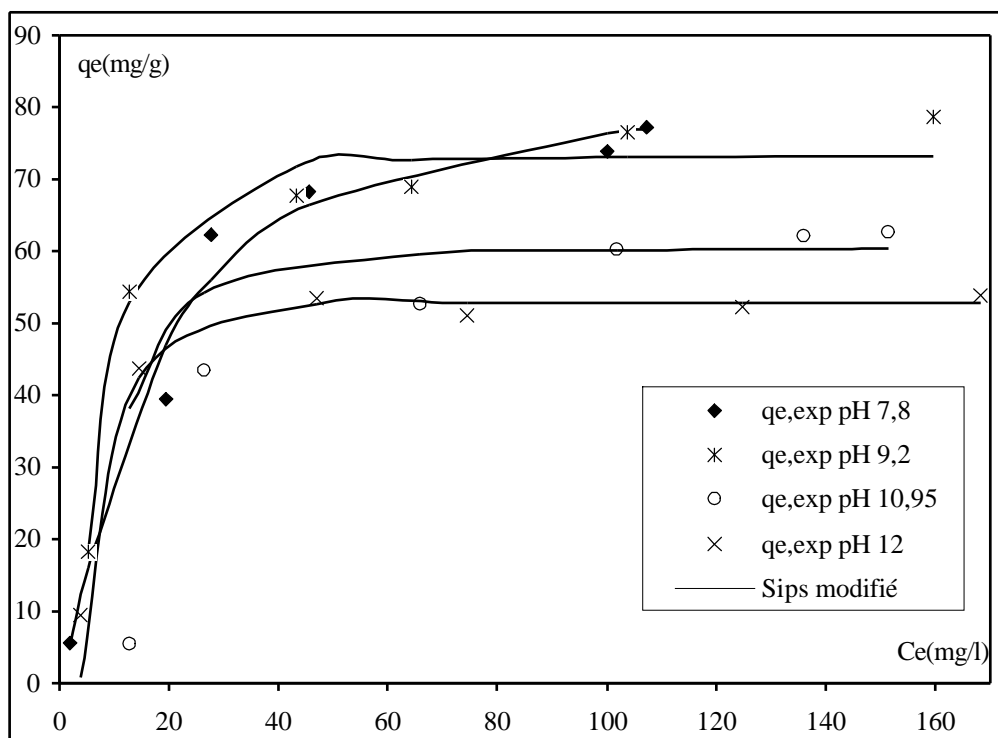
Le résultat du lissage est donné sur la figure II.34. Pour valider le modèle de Sips modifié, il convient de calculer la statique de  $\chi^2$  et de comparer cette valeur empirique avec la valeur tabulée ou théorique de la distribution de  $\chi^2$  à 23 degrés de liberté. La valeur empirique ( $\chi^2 = 6,58$ ) est inférieure à la valeur théorique au seuil de 0,005 (tableau II.25), donc la différence entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux est très faible, nous sommes donc fondés à conclure que le modèle de Sips modifié s'applique bien dans le domaine des pH basiques avec une probabilité d'énoncer une conclusion fautive de 0,5%.

**Tableau II.25: Ligne de la table du  $\chi^2$  à 23 degrés de liberté (tiré de Thompson 1941)**

$\alpha$	0,95	0,90	0,75	0,50	0,25	0,10	0,05	0,01	0,005
$\chi^2$	35,2	32,0	27,1	22,3	18,1	14,8	13,1	10,2	9,26



**Figure II.33: Effet du pH sur la capacité maximale de la résine Amberlite IRA 410**



**Figure II.34: Résultats expérimentaux et simulés par l'équation de Sips modifié, pour IRA 410**

## II.5. TEST DE READSORPTION

La possibilité d'une réadsorption est testée. La matrice de la résine chargée en nitrates est lavée à l'eau distillée puis séchée à 50°C pendant 24 heures. La résine, sans qu'elle soit régénérée sous sa forme de Cl<sup>-</sup>, est remise en contact avec les nitrates dans les mêmes conditions que lors de la première fixation. Nous avons remarqué que le comportement des résines est similaire à celui de la première rétention. La variation de la capacité est insignifiante (tableau II.26). L'échange d'ions n'est pas le seul phénomène intervenant dans la rétention des nitrates. La rétention peut se faire par simple piégeage surtout en présence de larges pores, elle peut aussi être contrôlée par les interactions molécule-surface ou essentiellement par adsorption. La bonne adéquation des résultats expérimentaux avec les modèles d'équilibre implique que l'adsorption est le phénomène prédominant dans la rétention des nitrates par IRA 400 et IRA 410.

**Tableau II.26 : Test de réadsorption**

	Capacité de rétention à l'équilibre (mg/g)
Résine neuve IRA 400	4,54
Résine régénérée IRA 400	4,49
Résine neuve IRA 410	16,58
Résine régénérée IRA 410	15,40

## II.6. COMPARAISON DES DEUX RESINES

Les isothermes des deux résines ne sont pas semblables, l'isotherme d'IRA 400 est linéaire. Au fur et à mesure que la concentration augmente, la quantité adsorbée augmente, ceci s'explique par la formation de plusieurs monocouches dans les pores. La structure macroporeuse d'IRA 410 donne une isotherme présentant une forte adsorption à faible concentration suivie d'une asymptote horizontale. Elle correspond au remplissage des pores qui ne peuvent contenir plus d'une monocouche de molécules. Plus les pores sont larges, plus les interactions adsorbat-adsorbants décroissent et par conséquent, l'adsorption est moins forte.

La résine Amberlite IRA 400 présente globalement de meilleures capacités d'adsorption pour les nitrates qu'IRA 410. Les nitrates sont mieux adsorbés sur IRA 400 à pH neutre. La différence entre les deux résines réside dans la structure interne et les groupements fonctionnels greffés sur leurs surfaces. Il est envisageable que le nombre total de sites disponibles ainsi que leur distribution énergétique sont différents pour les deux résines. La résine IRA 400 à structure microporeuse présente une faible résistance diffusionnelle due à sa matrice, de plus la distribution énergétique des sites d'un adsorbant à dominance microporeuse est hétérogène (confirmée par l'applicabilité du modèle de Freundlich) avec une proportion de sites de haute énergie d'interaction très importante, par conséquent une capacité de rétention plus importante. La forte capacité d'IRA 400 peut être aussi expliquée par sa structure hydratée, le taux d'humidité d'IRA 400 est grand, les ions peuvent diffuser librement et ne sont pas limités aux sites de la surface externe.

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité. De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois, des micropores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur des cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des macropores. Dans les pores larges, l'adsorption peut avoir lieu au milieu du pore ou sur ses parois et au fur et à mesure que la concentration augmente, le pore se remplit jusqu'à sa capacité maximale. Dans la plupart des cas, la microporosité des adsorbants est associée à une surface externe appréciable, ce qui explique la grande capacité d'IRA 400 par rapport à IRA 410.

Le choix du modèle permettant l'accès aux paramètres d'équilibre est déterminant. L'équation de Freundlich possède l'avantage de tenir compte d'une baisse exponentielle de l'affinité pour la surface quand l'adsorption augmente, ce n'est pas le cas de l'équation de Langmuir qui repose sur une affinité constante. Néanmoins, cette équation reste moins performante dans le cas de gammes de concentrations à l'équilibre étendues. L'équation de Langmuir peut donner une estimation de la capacité maximale de l'adsorption. L'importance de l'équation de Sips réside dans le fait qu'elle englobe les avantages des deux équations précédentes. Elle permet l'estimation de la capacité maximale, applicable dans les gammes de

concentrations étendues et moins étendues, elle tient compte de l'affinité pour une surface dont la variation est de type Gaussien.

## II.7. CONCLUSION

L'étude des isothermes d'adsorption, et plus généralement des états d'équilibre, a conduit à appréhender les mécanismes intervenant lors de la fixation des nitrates sur deux résines de types différents, une macroporeuse et l'autre à structure microporeuse, et à modéliser les isothermes.

Les modèles d'équilibre basés sur des isothermes d'adsorption sont adaptés à une description du devenir des nitrates sur des résines fortement basiques. Les forts coefficients de corrélation justifient cette approche qui contourne les incertitudes sur les réactions impliquées à l'interface solide-liquide, cette approche a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le pH initial de la solution influe notablement sur les performances de fixation. En milieu basique, la compétition des  $\text{OH}^-$  provoque une limitation des performances d'accumulation, et à des pH de plus en plus acides, nous assistons à une diminution de la fixation. Au pH de la solution c'est-à-dire à 6,8, la rétention atteint son maximum, avec des capacités de 291 mg/g pour Amberlite IRA 400 et 187 mg/g pour IRA 410.

- L'adsorption des nitrates par résines semble affectée par la structure interne et la surface externe de l'adsorbant. Les résines microporeuses ne présentent pas de limitations diffusionnelles, ceci permet un libre déplacement de l'adsorbat à l'intérieur des particules et une fixation performante.

- L'ajustement des données expérimentales au modèle de Freundlich dans le cas d'IRA 400, révèle une adsorption multicouches avec de possibles interactions latérales entre les molécules adsorbées et une distribution hétérogène des énergies d'adsorption. La linéarisation de Langmuir n'est pas satisfaisante pour cette résine et la représentation de D-R diverge avec l'adsorption expérimentale pour des concentrations à l'équilibre faibles.

- Quant à IRA 410, le modèle de Langmuir corrèle au mieux les résultats expérimentaux dont les isothermes présentent un palier horizontal. Cet ajustement indique une adsorption sous forme de monocouche sans interaction mutuelle entre molécules adsorbées.

- Les modèles d'isothermes à trois paramètres ont donné une description plus satisfaisante que les modèles à deux paramètres dans toute la gamme de concentrations exploitées.

- La méthode de linéarisation peut intervenir dans l'estimation des paramètres des isothermes, il est raisonnable de choisir la régression non linéaire, cette technique semble la plus appropriée pour déterminer les paramètres empiriques des modèles. Elle doit être accompagnée par un calcul de fonction d'erreur. Le coefficient de régression  $R^2$ , seul, est insuffisant pour valider un modèle.

- Les méthodes statistiques pour valider ou invalider un modèle, permettent de quantifier de façon objective l'adéquation entre les prédictions d'un modèle et les résultats expérimentaux associés. Le test khi-deux est un moyen très efficace pour modéliser des données expérimentales. Il peut exister des points isolés, qui influent énormément les valeurs des fonctions erreur, une visualisation graphique est fortement recommandée.

- Une excellente prévision dans toute la gamme des concentrations exploitées est obtenue par les équations de Redlich-Peterson et Sips, l'équation de Sips semble légèrement meilleure à celle de Redlich-Peterson. La plus faible valeur de  $\chi^2$  est obtenue avec le modèle de Sips.

- Le modèle choisi pour l'interprétation des isothermes d'adsorption des nitrates sur les deux résines, est le modèle de Sips. Ce modèle a permis l'accès à la capacité maximale de chaque résine. Deux corrélations empiriques sont proposées pour prédire le comportement des isothermes, en milieu acide pour IRA 400 et en milieu basique pour IRA 410.

## Références bibliographiques

- Abe I., Hayashi K., Hirashima T., Kitagawa M. (1984), Relationship between the Freundlich adsorption constants  $k$  and  $1/n$  for activated carbon adsorption, *Colloids and Surface*, 8, 315-318.
- Alguacil J.F., Alonso M., Lozano L.J. (2004) Chromium(III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57, 789-793.
- Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B. (2000) Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins : data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Water research*, 17, 12, 1871-1879.
- Bache B.W., Williams E.G., (1971). A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.*, 22, 289-301.
- Bilgili M.S., (2006) Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137,1, 157-164
- Biscans B., Riba J.P., Couderc J.P (1988) Continuous equipment for ion exchange in a fluidized bed, prospects and problems, *Int. Chem. Eng.*, 28, 2, 248-256.
- Chen D., Lewandowski Z., Roe F., (1993) Diffusivity of Cu(II) in calcium alginate gel beads, *Biot. Bioeng.*, 41, 755-760.
- Chern J.M. Wu C.Y. (2001) Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH and alcohol, *Water research*, 35, 17, 4159-4165.
- Chiron N., Guilet R., Deydier E. (2003) Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37, 3079-3086.
- Chubar N.I., Samanidou V.F., Kouts V.S., (2005) Adsorption of fluoride, chloride, bromide and bromate ions on a novel ion exchanger, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 1, 67-74
- Clark A., (1970) The theory of adsorption and catalysis. Academic Press, New York.

- Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H., (2005) Thermodynamics of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43-52.
- Dowd J.E., Riggs D.S., (1965) A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. *J. Biol. Chem.*, 240:863-869.
- Hawang S.J., Lu W.J., (1995) Ion exchange in a semifluidized bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1434-1439.
- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P., (1972). Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23,1 77-192.
- Ho Y.S. (2006) Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish journal of Environmental Studies*, 15, 1, 81-86.
- Ho Y.S., Porter J.F., Mckay G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33.
- Huang T.C., Cho L.T. (1988) Batch adsorption of p-Nitrophenol and p-chlorophenol on anion exchange resin, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 21, 5, 498-503.
- Hung H.W., Lin T.F., (2006) Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, , 135, 1-3, 210-217
- Jaafari K., Elmaleh S., Coma J., and Benkhouja K. (2001) Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosane. *Water SA*, 27, 1, 9-13.
- Johns M.M., Skogley E.O. Inskip W.P. ( 1993) Characterization of carbonaceous adsorbents by soil fuvic and humic acid adsorption, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 6, 1485-1490.
- Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe M., Yoshida H. (1993) Adsorption of metal ions on poltaminated highly porous chitosane chelating resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2, 386-391
- Kinniburgh D.G. (1986) General purpose adsorption isotherms; *Environ. Sci. Techn.*, 20, 8, 895-900.

- Kumar K.V., Ramamurthi S.S. (2005) Adsorption of malachite green onto *Pitophora sp.*, a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling, *Process Biochemistry*, 40, 2865-2872.
- Longhinotti E., Pozza F., Furlan L., Sanchez D.N. (1998) Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 435-441
- Papelis C., Roberts P.V.; Leckie J.O. ( 1995) Modeling the rate of cadmium and selenite adsorption on microporous and mesoporous transition aluminates, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 4, 1099-1108.
- Rao M.G., Gupta A.K., Williams E.S. Aguwa A.A. (1982) Sorption of heavy metal ions on chelex 100 resin *AIChE Symp. Ser.*, 78, 219, 103-111.
- Rattana A. Abel M.L. Watts F.J. (2006) ToF-SIMS studies of the adsorption of epoxy resin molecules on organosilane-treated aluminium: Adsorption kinetics and adsorption isotherms, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26, 28-39.
- Rengaraj S., Moon S.H. (2002) Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Water Research*, 36, 1783-1793.
- Roberts G.A.F., Taylor K.E. (1989) Chitosan gels : The formation of gels by reaction of chitosane with glutaraldehyde *Makromol. Chem.*, 190, 951-960.
- Rodier J., (1996) Water analysis (in French), 7<sup>th</sup> Ed, Dunod, Paris.
- Sawhney B.L., (1974), Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 38:159-160.
- Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Sasidhar P. and Murthy G.S. (2005), Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7, *Separation and Purification Technology* 44, 1-9.
- Skidmore G.L., Horstmann B.J., Chase H.A. ( 1990) Modeling single component protein adsorption to the cation exchanger Sepharose FF, *J.Chromat.*, 498, 113-128

- Sun Q., Yang L. (2003), the adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research* 37, 1535-1544.
- Taylor R.W., Ellis B.G., 1978. A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:432-436.
- Thompson C.M. (1941), Table of percentage points of the  $\chi^2$  distribution, *Biometrika*, vol. 32.
- Wang W., Fthenakis V. (2005) Kinetics study on separation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials B125*, 80-88.
- Yang J.H.K., Burban J.H., Cussler E.L. (1995) Copper selective adsorption with a microemulsion based resin, *AIChE Journal*, 41, 5, 1165-1170.
- Yoshida H., Kishimoto N., Kataoka T. (1994) Adsorption of strong acid on polyaminated highly porous chitosan: Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 854-859.
- Zihao W., Kefeng Z., (1995) Kinetics and mass transfer for lactic acid recovered with anion exchange method in fermentation solution, *Biot. Bioeng.*, 47, 5, 1-7.
- Zhou M.L., Martin G., Taha S., Sant'Anna F., (1998) Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Water Research*, 32, 4, 1109-1118.

### **III.1. INTRODUCTION**

L'étude de l'élimination des nitrates en solution synthétique est effectuée sur une résine anionique fortement basique classée plutôt comme adsorbant ionisé qu'un échangeur d'ions. L'étude des états d'équilibre grâce aux isothermes d'adsorption et l'application des modèles d'isothermes tels Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson.....ect aux résultats des expériences d'équilibre (chapitre II) a permis d'évaluer les paramètres d'équilibre caractéristiques de chaque couple nitrates-résine ainsi que les mécanismes intervenant globalement. L'objectif de cette partie consiste à étudier les cinétiques de rétention et à déterminer le mode de transfert qui contrôle ces cinétiques, il s'agit de mettre en évidence l'intervention plus ou moins importante des mécanismes diffusionnels.

Une étude des mécanismes diffusionnels permettra de déterminer les étapes limitantes et de tenter de modéliser ces phénomènes, afin de confirmer la prédominance des phénomènes diffusionnels dans le contrôle des cinétiques.

L'étude en système statique permet l'optimisation des conditions opératoires et l'identification des mécanismes de transfert de matière ainsi que les paramètres qui les contrôlent. L'étude des conditions non stationnaires a une importance particulière du fait que les mécanismes initiaux sont indépendants du dispositif expérimental.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant les cinétiques de rétention en réacteur idéalement mélangé fermé. Bien que ce type de réacteur ne soit pas d'un très grand intérêt pratique, par sa simplicité, il offre un intérêt considérable dans l'évaluation des mécanismes cinétiques. En effet, un réacteur bien agité présente des caractéristiques permettant des simplifications mathématiques notables, la concentration des molécules à adsorber et des particules en suspension étant homogène dans ce type de réacteur.

### **III.2.PROCEDURE DE RETENTION EN REACTEUR AGITE FERME**

#### **III.2.1. Contrôle du pH**

Le pH a une grande influence sur le mécanisme de fixation sur résine, il importe de suivre ce paramètre avec précision. Nous avons suivi son évolution pendant une heure qui est la durée moyenne des expériences. Il a été constaté qu'il restait constant après introduction de la résine et le long de la cinétique.

#### **III.2.2. Conditionnement de la résine**

Avant son utilisation, la résine doit être traitée pour enlever toutes les impuretés qui se sont adhérees à sa surface. Pour examiner l'effet du prétraitement de la résine, nous avons préparé trois échantillons comme suite :

- Echantillon A; lavé à l'eau distillée dans un réacteur fermé agité pendant deux heures et demi.

- Echantillon B ; lavé à l'eau distillée dans un réacteur sans agitation pendant deux heures et demi.
- Echantillon C ; lavé à l'eau distillée dans un réacteur sans agitation pendant six heures

L'influence de l'agitation et la durée du lavage a été examinée. Les résultats obtenus en suivant l'évolution de la concentration résiduelle ont montré que le taux d'élimination le plus élevé est obtenu avec l'échantillon A, mais l'écart entre les trois échantillons n'est pas très important. Il a été aussi constaté que les échantillons A et C contenaient des particules éclatées. Cet éclatement est dû aux forces de cisaillements et aux forces osmotiques. Pour l'étude cinétique, les résines seront lavées à l'eau distillée sans agitation pendant deux heures et demi. Après lavage, les résines sont séchées à 50°C dans l'étuve pendant 24 heures puis tamisées.

### III.2.3. Granulométrie par tamisage

Selon les besoins de l'étude, nous avons utilisé différents diamètres de grains de résine, pour avoir des diamètres plus ou moins uniformes, nous avons réalisé un tamisage à sec, une certaine masse de résine est passée au travers d'un tamiseur pendant un quart d'heure, les six tamis ont des ouvertures dimensionnées selon les normes A.F.N.O.R. Le tamisage effectué a permis d'avoir les classes suivantes :

*Tableau III.1: Granulométrie par tamisage*

<i>Classes</i>	<i>Ouverture des tamis (mm)</i>	<i>Diamètre moyen (mm)</i>
<b>G1</b>	0,8	> 0,8
<b>G2</b>	0,63 < d < 0,8	0,715
<b>G3</b>	0,5 < d < 0,63	0,565
<b>G4</b>	0,4 < d < 0,5	0,450
<b>G5</b>	0,315 < d < 0,4	0,357
<b>G6</b>	0,25 < d < 0,315	0,282

### III.2.4. Conception d'un réacteur standard

Il est préférable d'effectuer les mesures cinétiques dans un réacteur dont les conditions hydrodynamiques sont parfaitement connues. La majorité des études cinétiques sont menées dans des cuves agitées, ce type de réacteur est particulièrement indiqué, il permet d'éviter les problèmes de dispersion rencontrés dans les autres types de réacteurs, nous pouvons donc envisager de travailler dans une cuve agitée fermée ou dans une cuve agitée ouverte. La plupart des auteurs travaillent dans une cuve agitée fermée.

Nos cinétiques sont menées dans une cuve agitée fermée, munie de quatre chicanes disposées à 90° les unes des autres. Elle est agitée par une turbine Rushton à quatre pales

droites. La géométrie de la cuve a été standardisée selon les normes suggérées par Holland et Chapman (1966). Les dimensions sont rappelées à la figure III.1. Le réacteur a un volume interne de 1 litre.

$$D_a/D_t = 1/3, \quad J/D_t = 1/12, \quad H/D_t = 1, \quad E/D_a = 1, \quad W/D_a = 1/5, \quad L/D_a = 1/4$$



**Figure III.1. Réacteur standard**

### **III.2.5. Procédure expérimentale pour l'étude cinétique**

La résine est ajoutée à  $t = 0$ , à la solution dopée de nitrates à raison de 5 mg/l (concentration en azote nitrique). Les études cinétiques sont menées dans le réacteur standard, le volume initial est de 1000 ml. Des prélèvements de 10 ml sont effectués régulièrement à l'aide d'une seringue, la solution est ensuite filtrée sur du papier filtre, analysée par spectrophotométrie suivant le protocole de Rodier. L'équilibre de la résine est considéré atteint lorsque la concentration des nitrates n'évolue plus. Le pH de la solution est mesuré au début et à la fin de chaque expérience.

Différentes manipulations ont été réalisées en faisant varier les paramètres suivants :

- la vitesse d'agitation,
- la granulométrie,
- la concentration initiale de la solution
- la masse de la résine

## **III.3. RESULTATS ET DISCUSSION**

### **III.3.1. Etude paramétrique**

La vitesse de rétention des nitrates par la résine est une approche importante pour comprendre les mécanismes de transfert et d'interaction impliqués, et pour déterminer le type de procédé le plus adapté pour la dénitrification

L'étude cinétique, essentiellement axée sur la compréhension des mécanismes mis en jeu a permis d'évaluer successivement l'effet de paramètres telles que la vitesse d'agitation, la taille des particules, la masse d'adsorbant, la concentration initiale de la solution. L'étude paramétrique va permettre en premier lieu de mettre en évidence l'importance des cinétiques physique et chimique par rapport au processus global de rétention.

#### **III.3.1.1. Effet de la vitesse d'agitation**

La vitesse d'agitation joue un rôle important sur la distribution des particules adsorbantes dans la solution et permet d'obtenir un mélange homogène. Par ailleurs, les forces de cisaillement générées par l'agitation peuvent atteindre une intensité susceptible d'influencer l'épaisseur de la couche limite qui entoure la particule adsorbante. Une vitesse importante favorise la réduction de l'épaisseur du film, et réduit la résistance externe. Dans cette optique, l'étude de ce paramètre permet d'appréhender l'effet de l'agitation sur la diffusion externe et sur l'importance relative du transfert dans la phase liquide relativement au transfert global.

Les résultats obtenus, en partant des conditions expérimentales suivantes :

- |   |                   |
|---|-------------------|
| - concentration initiale de la solution | 5 mg/l            |
| - diamètre moyen des particules         | 450 $\mu\text{m}$ |
| - température de la solution            | 22°C              |

- pH 6,8

- masse de la résine 1 g

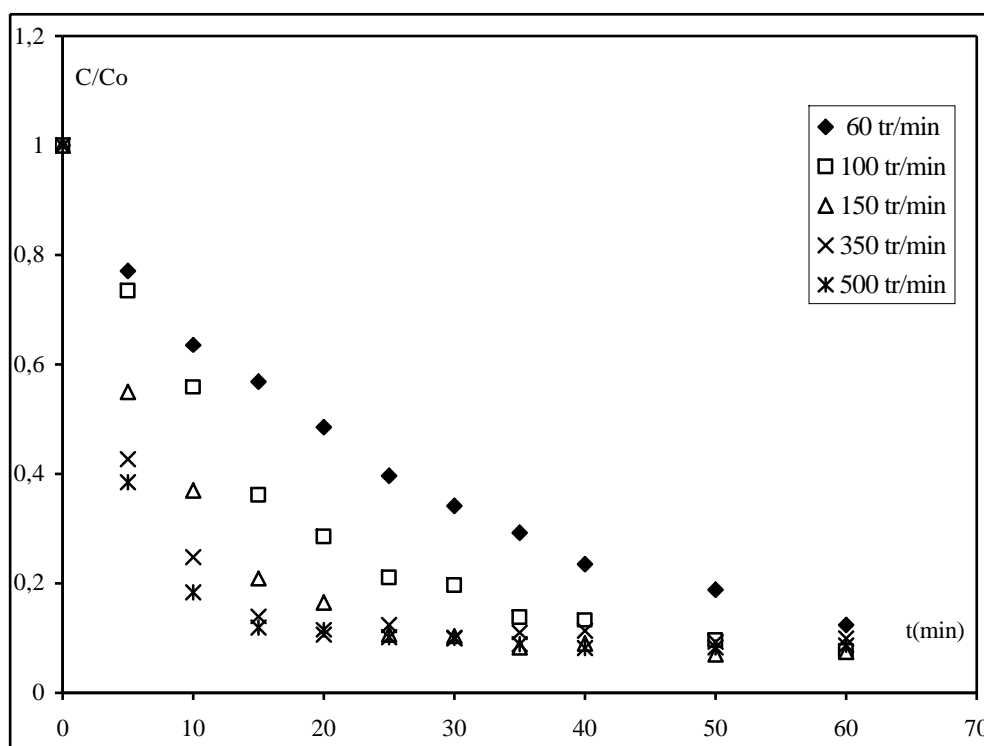
sont représentés sur les figures III.2 et III.3. En portant  $C/Co$  en fonction du temps, nous constatons que la concentration résiduelle décroît pour devenir par la suite pratiquement constante. Le palier horizontal correspond à l'épuisement de la résine ou à la saturation.

La quantité des nitrates éliminés n'augmente pas d'une façon significative avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Une légère influence est remarquée sur la cinétique, ceci est dû à la réduction de la résistance au transfert de masse sous l'effet de l'agitation. Les nitrates sont adsorbés plus rapidement à forte agitation. L'agitation agit directement sur la vitesse du processus et non sur la capacité de la résine.

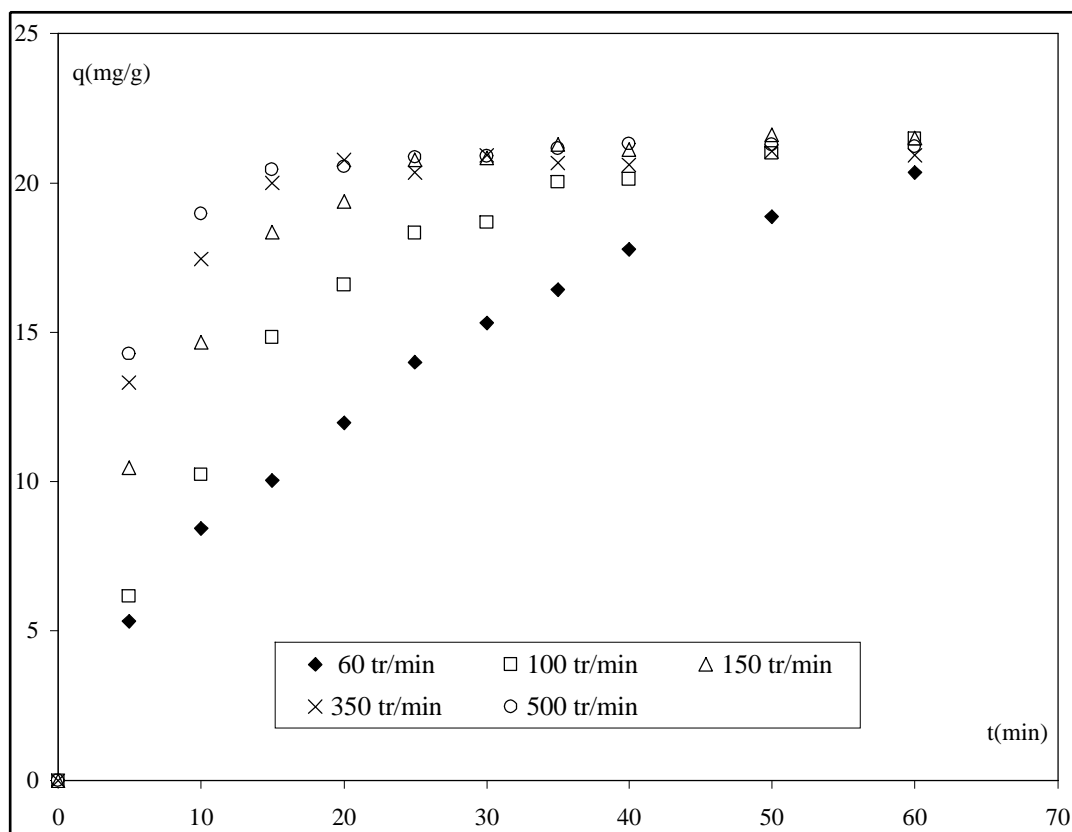
En raisonnant par rapport à la vitesse initiale de fixation ou d'élimination, le tableau suivant regroupe les différents résultats obtenus. Les vitesses initiales sont les pentes à l'origine des courbes  $C(t)$  ou  $q(t)$ .

**Tableau III.2 : Effet de l'agitation sur la cinétique et la capacité de fixation pour IRA 410**

Vitesse d'agitation (tr/min)	60	100	150	350	500
Capacité de fixation (mg/g)	20,15	20,34	21,46	18,34	20,29
Vitesse initiale de fixation (mg/g.min)	1,05	1,16	2,08	2,33	2,72



**Figure III. 2 : Effet de l'agitation sur la cinétique de dénitratisation**



**Figure III.3 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention des nitrates par l'Amberlite IRA 410**

La figure III.3 montre que l'équilibre est atteint plus rapidement avec les fortes vitesses d'agitation qu'avec les faibles vitesses d'agitation. Pour une vitesse de 60 tr/min, l'équilibre n'est pas encore atteint, à 500 tr/min, il est atteint à 15 minutes, plus l'agitation est faible plus le temps d'équilibre est long. Il apparaît clairement que l'agitation possède une certaine influence sur la cinétique de dénitratisation par IRA 410.

La cinétique de fixation sur l'Amberlite IRA 410 (tableau III.2) présente une certaine sensibilité à la vitesse d'agitation, une forte agitation donne une rétention plus ou moins rapide. A l'équilibre la capacité de fixation est la même quelque soit la vitesse d'agitation.

Il semble que la vitesse d'agitation n'est pas déterminante dans l'évolution des capacités de fixation à l'équilibre dans les conditions expérimentales explorées, aussi ce paramètre joue un rôle mineur sur les vitesses de fixation, c'est un paramètre de faible influence. Ceci semble indiquer que le transfert de masse au travers de la couche limite ne constitue pas un facteur limitant.

### III.3.1.2. Effet de la granulométrie

La taille des particules est un paramètre important dans les études d'une rétention par un matériau solide. L'étude de ce paramètre permet en particulier d'approcher les conditions limitantes de fixation en déterminant si le processus s'effectue en surface ou dans l'ensemble

de la particule. Son effet s'exprime sur la cinétique de transfert, quand la diffusion constitue une étape limitante dans le processus de fixation. Mais son effet peut aussi s'exprimer sur l'état d'équilibre et en particulier sur la concentration dans la phase solide à l'équilibre, si le mécanisme est surfacique. Aussi, une diminution de la capacité d'accumulation avec une augmentation de la taille des particules traduit l'influence de la surface spécifique.

Les résultats obtenus, en faisant varier le diamètre sont représentés dans le tableau III.3, et sur la figure III.4. Il semble que la taille des particules n'est pas déterminante dans l'évolution des capacités de fixation à l'équilibre dans la plage envisagée. Par contre, elle joue un rôle important sur la cinétique de fixation, ceci signifie que la rétention se produit essentiellement dans l'ensemble de la particule et non en surface. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre croît logiquement avec le diamètre de la résine. L'équilibre est d'autant plus vite atteint que la résine est plus divisée, que les grains sont plus petits. Ceci résulte d'un double effet : d'une part, moindre parcours des nitrates à l'intérieur de la résine, d'autre part, surface plus grande de l'interphase, augmentant ainsi le nombre des échanges entre les phases.

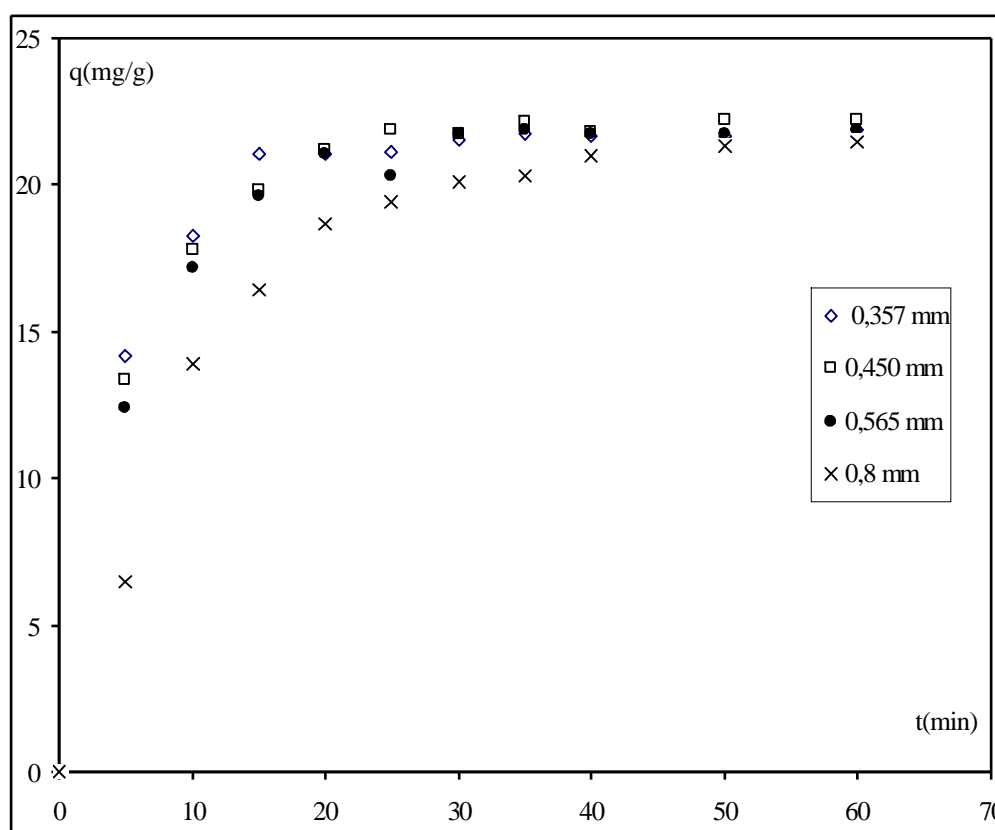


Figure III.4 : Effet de la taille des particules sur la cinétique de dénitratisation par IRA

**Tableau III.3 : Effet de la granulométrie sur la dénitrification par IRA 410**

<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Temps d'équilibre (min)</i>	<i>Vitesse initiale d'élimination (mg/l min)</i>	<i>Quantité fixée à l'équilibre (mg/g)</i>
<b>0,8</b>	40	1,30	21,45
<b>0,565</b>	30	2,07	22,22
<b>0,45</b>	25	2,50	21,87
<b>0,357</b>	10	3,12	21,83

La vitesse de la réaction dépend beaucoup de la surface de contact entre la phase solide et la phase liquide. Le fait que la distribution granulométrique affecte la cinétique indique que le mécanisme global associe des phénomènes de diffusion intraparticulaire et surfacique. La diminution de la taille contribue, d'une part, à l'augmentation de l'aire spécifique de surface par unité de masse de résine, et d'autre part, elle permet aux molécules de nitrates de pénétrer l'ensemble des pores de la structure interne de la résine.

La diminution de la vitesse d'adsorption avec l'accroissement de la taille des particules, c'est-à-dire avec la diminution de l'aire de surface externe des résines met en évidence l'importance de l'accessibilité à la microporosité. En effet, selon Najm et coll.(1990), la taille des particules détermine le temps nécessaire au transport du soluté à l'intérieur des pores au niveau des sites d'adsorption. McKay et coll.(1984) suggèrent qu'une diminution du diamètre de la particule permet aux molécules d'adsorbant de pénétrer l'ensemble des pores de la structure interne de l'adsorbant.

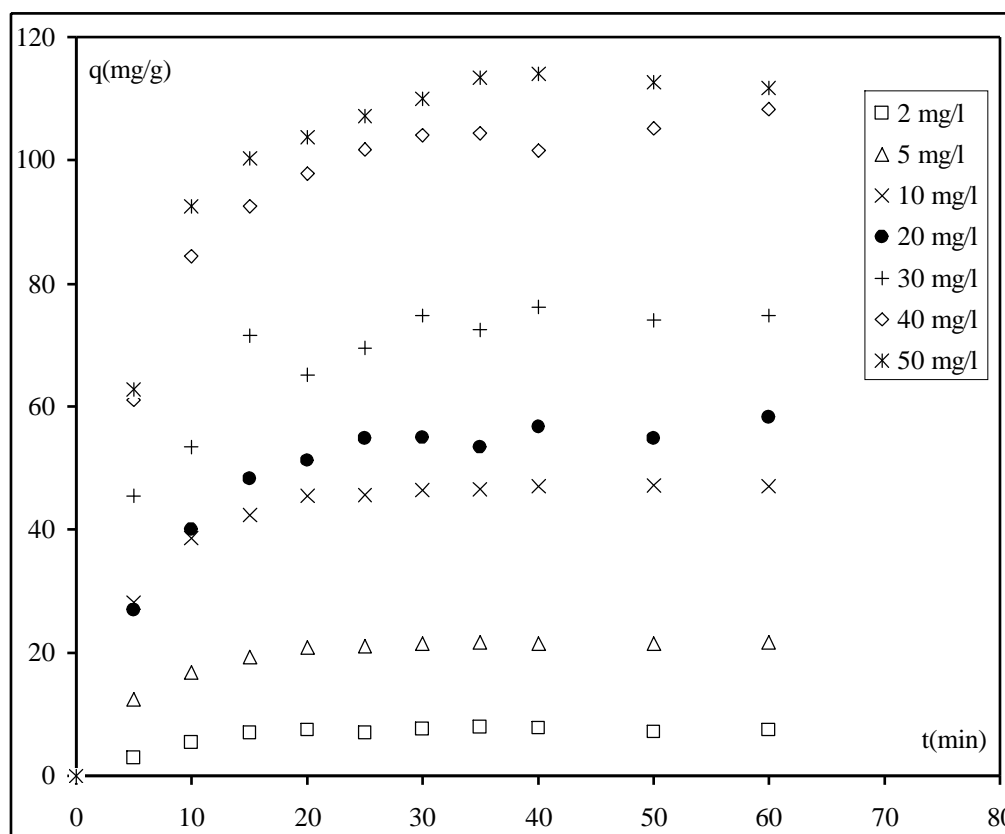
### **III.3.1.3. Effet de la concentration initiale de la solution**

La figure III.5 illustre l'effet de la concentration en nitrates sur la cinétique. Le tableau III.4 regroupe les valeurs calculées des différentes vitesses initiales et capacités de fixation. Les résultats montrent que la vitesse de la dénitrification varie proportionnellement avec la concentration, les capacités de fixation augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale. Les solutions concentrées sont plus ionisées ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution et facilitent leur diffusion dans le grain de résine.

**Tableau III.4 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique et la capacité de fixation pour IRA 410**

<i>Concentration de la solution (mg/l)</i>	2	5	10	20	30	40	50
<i>Capacité de fixation à l'équilibre (mg/g)</i>	7,42	21,62	47,06	58,3	74,8	108,3	111,8
<i>Vitesse initiale de fixation (mg/g.min)</i>	0,60	2,48	5,63	8,41	10,1	12,21	12,56
<i>Temps d'équilibre (min)</i>	15	20	23	25	30	32	35

A forte concentration, il existe un gradient de concentration entre la solution et la surface du solide très grand ceci donne naissance à une force motrice très puissante permettant ainsi une vitesse de fixation rapide. De l'autre côté, la fixation des nitrates peut être limitée par le degré de saturation des groupements fonctionnels, l'équilibre d'adsorption est donc atteint plus tardivement lorsque la concentration initiale augmente. La quantité des nitrates fixés à l'équilibre est une fonction croissante de la concentration initiale.



**Figure III.5 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dénitratisation sur IRA 410**

Il semble qu'il existe une limite de la vitesse initiale de fixation et une bonne corrélation du type Langmuir entre  $C_{NO_3^-}$  et la vitesse initiale de fixation (figure III.6). Cette corrélation permet d'estimer la valeur maximale de la vitesse de fixation des nitrates par IRA 410, elle est de type :

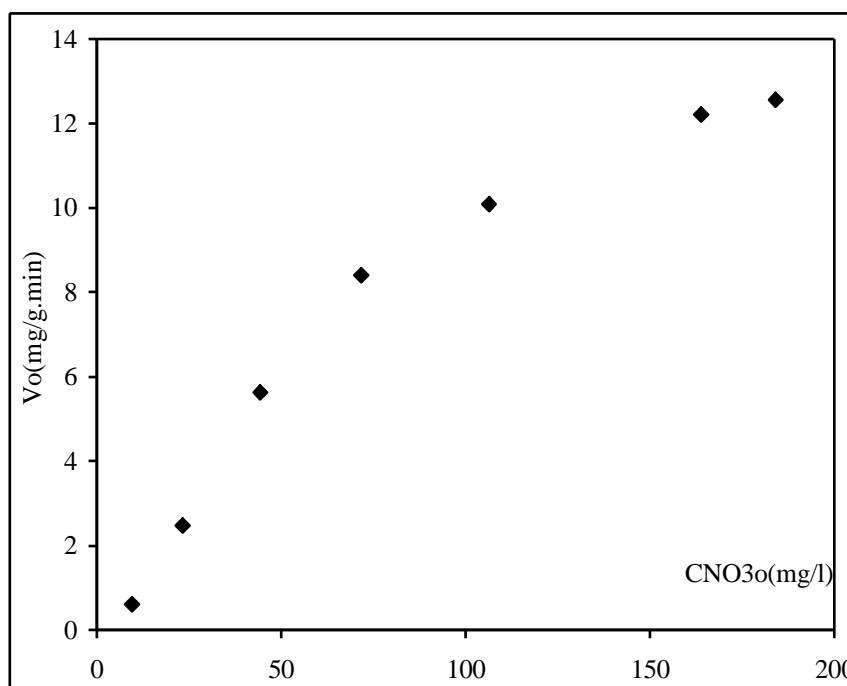
$$V_o = V_{max} \frac{C_{NO_3^-}^n}{k^n + C_{NO_3^-}^n} \quad (III.1)$$

Où  $V_{max}$  : la vitesse limite (maximale) initiale à une concentration infinie

$k$  et  $n$  : des constantes

$V_{max}$  peut représenter la capacité de l'adsorbant, plus la valeur est grande, plus elle est importante.  $k$  peut classer la tendance à l'adsorption du soluté. Plus  $k$  est petit, plus l'adsorption est favorable,  $k$  peut aussi représenter l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

Les paramètres sont déterminés en employant la régression non linéaire (logiciel de Levenberg-Marquardt (Origin 7.0)). Les constantes sont :  $V_{max} = 14,537 \pm 0,51$  (mg/g.min) ;  $k = 1,62 \pm 3,6$  (mg/l) et  $n = 1,62 \pm 0,1$ . Avec un coefficient de régression de 0,9988.



**Figure III.6 : cinétique de la rétention des nitrates par IRA 410**

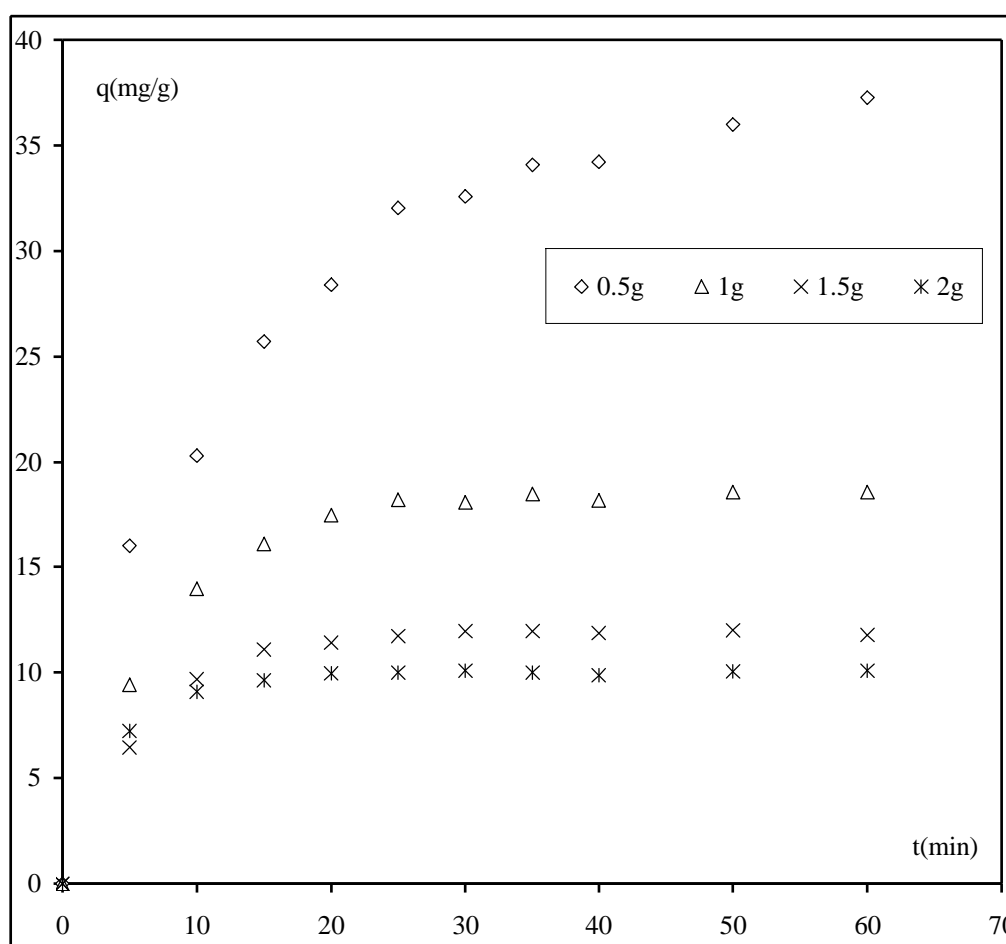
#### III.3.1.4. Effet de la masse de la résine

L'augmentation de la masse rend la cinétique plus rapide et la capacité de rétention importante. Le temps d'équilibre diminue en augmentant la masse. Une plus grande masse offre un aire spécifique plus vaste d'où une élimination plus rapide et un pouvoir de rétention plus élevé. Le fait de trouver que la vitesse apparente du processus associe la surface spécifique indique que les phénomènes diffusionnels ont leur importance dans la rétention. Des résultats similaires sont trouvés par Walker (2003), Namasivayam (2004) et Vadivelan (2005). Certains auteurs, Ahmad (2005) et Özcan (2005), ont remarqué que l'augmentation de la concentration en solide (g d'adsorbant/litre de solution), au-delà d'une certaine valeur, ne présente aucun avantage apparent pour la rétention. Ce constat a conduit les auteurs à proposer un mécanisme dans lequel la cinétique chimique est déterminante. Cette conclusion est à notre avis plausible. Pour une concentration fixe et si la vitesse de réaction entre le soluté

et les groupements fonctionnels greffés sur la surface est finie, l'augmentation de la masse favorise la rétention jusqu'au moment où la concentration en solution sera équivalente au nombre de sites actifs disponibles.

**Tableau III.5 : Effet de la masse sur la cinétique et la capacité de fixation pour IRA 410**

<b>Masse de la résine (g)</b>	0,5	1	1,5	2
<b>Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l)</b>	2,49	1,28	1,44	0,74
<b>Vitesse initiale d'élimination (mg/l.min)</b>	1,76	2,20	2,35	3,2
<b>Temps d'équilibre</b>	> 60	25	16	10



**Figure III.7 : Effet de la masse sur la dénitratisation par IRA 410**

Bien que les conclusions tirées de l'étude paramétrique ne s'appliquent qu'au domaine exploré, elles permettent d'avoir une idée assez claire sur les mécanismes qui s'impliquent dans la rétention des nitrates par une résine macroporeuse. Il semble que la rétention des

nitrate par une résine macroporeuse associe les phénomènes diffusionnels et les phénomènes surfaciques.

### **III.3.2. Etude des mécanismes mis en jeu**

Comme déjà mentionné, la rétention par une résine poreuse se fait en plusieurs étapes : la première étape est constituée par le transfert des nitrates du sein de la solution vers la surface de la particule, la deuxième est la diffusion dans la particule jusqu'au site d'adsorption, la dernière étape est la réaction (adsorption, échange d'ions.....etc.) proprement dite.

L'étape la plus difficile impose sa vitesse au processus global. La connaissance de cette ou ces étape(s) est primordiale pour un praticien.

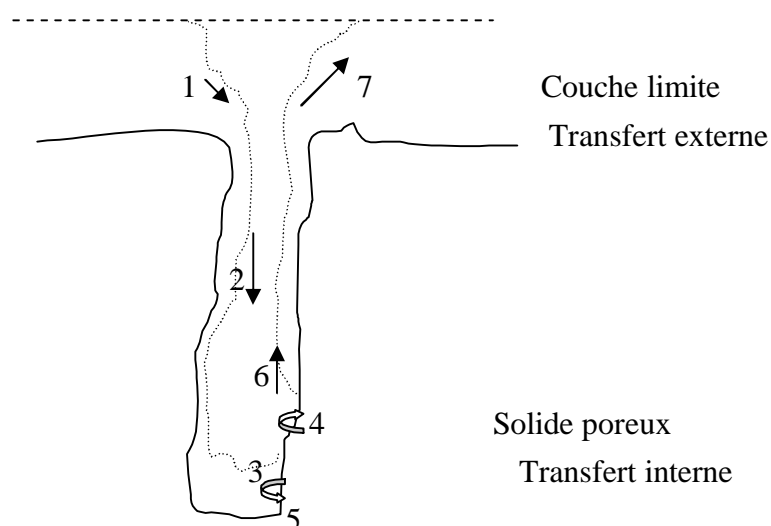
Il n'est pas évident de savoir à l'avance quelle sera l'étape qui contrôlera la vitesse de transfert des ions entre le cœur de la solution et la particule de l'échangeur d'ions. Par contre, les facteurs suivants, favorisent le contrôle par le transfert externe plutôt que par la diffusion interne :

- Une faible concentration au sein de la solution correspond à une petite force motrice pour le transfert externe
- Une grande capacité d'échange augmente la force motrice pour le transfert interne
- Une petite taille des particules diminue la distance à parcourir à l'intérieur de la résine
- Une structure ouverte de la matrice du polymère, par exemple un faible degré de réticulation, diminue sa résistance au transfert,
- Une faible agitation de la solution.

Pour construire un modèle cinétique, il faut connaître certains paramètres cinétiques étroitement liés au transfert de matière externe, à la diffusion interne et la réaction d'adsorption ou les autres réactions qui peuvent survenir à l'interface solide-liquide. Dans la littérature, il n'existe pas de modèles qui tiennent compte des trois étapes en même temps, c'est un problème relativement ardu, souvent résolu numériquement, et ne considère que deux étapes (Petruzzelli 1984, Mckay 1985, Hwang1987, Mckay 2001).

Pour une rétention se déroulant dans un réacteur parfaitement agité fermé, il n'existe que peu de solutions mathématiques simples, la majorité sont souvent complexes, leur exploitation demande l'outil informatique et un temps important. Nous trouvons également des approches intéressantes dans les démarches de Weber (1962), Spahn et Schlünder (1975), Streat (1982), Urano et tachikawa (1991), Aguacil (2004). Ces auteurs proposent des équations simples et pratiques qui permettent l'acquisition des constantes cinétiques de chaque étape, supposée limitante. C'est aussi une approche très intéressante, qui permet de dégager l'étape la plus difficile qui impose la vitesse du processus global.

La fixation d'un soluté sur résine poreuse peut être décrite, en détail, en sept étapes illustrées par le schéma de la figure III.7. Les étapes 3,4 et 5 relèvent de la cinétique chimique et les étapes 1, 2,6 et 7 relèvent de la cinétique physique. Les sept étapes peuvent être résumées en trois : la diffusion externe, les réactions en surface et la diffusion interne.



**Figure III.8 : Les étapes d'une cinétique hétérogène**

*1,7 : Transfert externe ; 2,6 : transfert interne ; 3,4,5 : adsorption/désorption, Réaction*

Le ralentissement des cinétiques de rétention, illustré par toutes les courbes  $q(t)$ , intervient d'autant plus rapidement que la résine se charge en nitrates. Ce phénomène est caractéristique des cinétiques régies par des gradients de concentration. D'après l'équation I.19 (chapitre I), la diffusion des nitrates à travers le film liquide est reliée à sa concentration au sein du liquide ( $C(t)$ ) et à la surface de la résine ( $C_s$ ) qui est elle-même dépendante de la concentration adsorbée en surface ( $q_s$ ), cette dernière étant reliée à la charge totale de la résine ( $q(t)$ ). Ainsi, plus l'aire de surface externe est importante, plus l'accès à la microporosité est favorisé, plus le nombre de sites disponibles pour la rétention des nitrates diminue rapidement, plus l'abaissement du gradient de concentration à travers le film liquide est accéléré, témoignant que la concentration des nitrates en phase liquide tend vers l'équilibre de rétention.

### III.3.2.1. Etude de la cinétique physique (phénomènes diffusionnels)

L'importance de la diffusion interne ou de la diffusion externe, par rapport au transfert de masse global, est évaluée selon deux approches : une approche expérimentale et une approche théorique. Chacune des séries d'expériences exploite les modèles de Morris et Weber (1962), Mc Kay (1980), Urano et tachikawa (1991) pour la diffusion intraparticulaire,

le modèle de Spahn et Schlünder (1975) et le modèle d'Aguacil (2004) pour la diffusion externe

### III.3.2.1.1 Approche expérimentale

Dans l'approche par voie expérimentale, nous cherchons à se rendre compte expérimentalement de la présence éventuelle d'une limitation par le transfert de matière. Elle consiste à réaliser le test Swirl-speed (Chiarle 2000), et à calculer les coefficients de diffusion externe Battacharya (1984).

Le test Swirl-speed consiste à varier la vitesse d'agitation pendant la rétention et de vérifier l'évolution de la concentration des ions en fonction du temps. Si la pente de la courbe ne change pas au cours du changement de l'agitation, ceci indique que le transfert de masse externe est négligeable, dans le cas contraire, c'est le transfert interne qui est négligeable. La figure III.9 montre clairement un changement dans l'allure de la courbe, il y a une discontinuité dans la courbe ce qui mis en évidence l'importance du transfert de masse externe. Le test a donné des résultats en bon accord avec ceux calculés expérimentalement (tableau III.3). Le changement de la vitesse d'agitation a été opéré à 10 minutes, elle passe de 150 rpm, à 500 rpm.

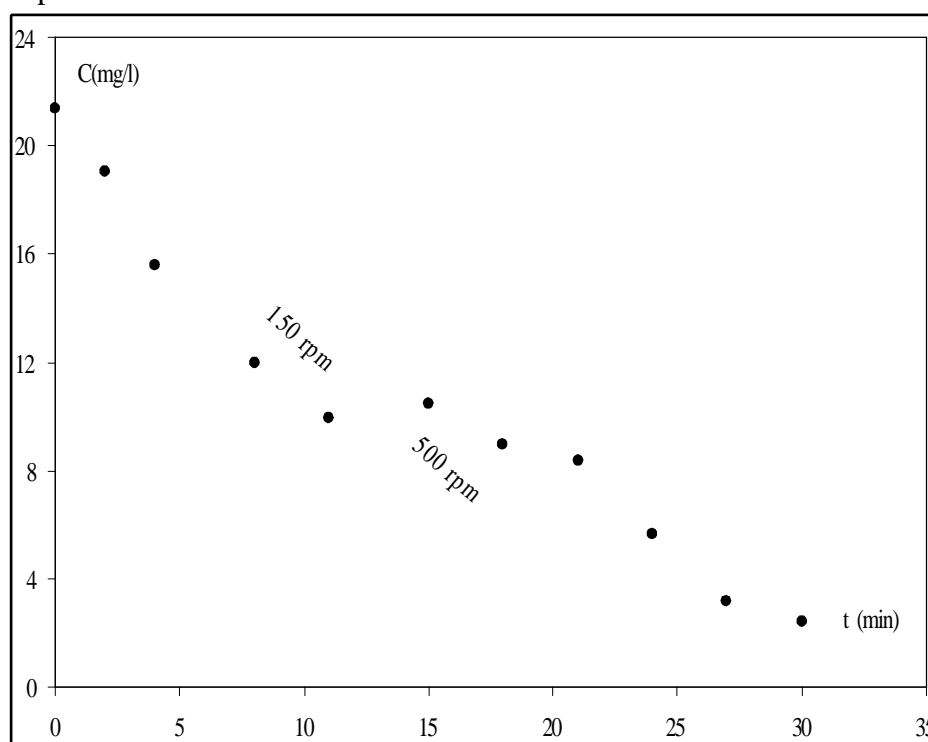


Figure III.9: Test Swirl-speed

Pour des particules sphériques, la constante de vitesse de fixation peut être corrélée au coefficient de diffusion dans le film ( $D_f$ ) selon l'expression suivante proposée par Battacharya (1984) :

$$D_f = 0,23 \frac{R_p \delta q_s}{t_{1/2} C_o} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $q_s$  la quantité adsorbée à l'équilibre ( $C_o - C_e$ ). Une valeur de  $D_f$  comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s implique que le transfert de masse externe ou dans le film est l'étape limitante. Si la diffusion poreuse est limitante,  $D_p$  (éq. III.3) doit se situer entre  $10^{-11}$  et  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s. Le tableau III.6 regroupe les valeurs de  $D_f$  et  $D_p$  pour les différents paramètres.

$$D_p = 0.03 \frac{R_p^2}{t_{1/2}} \quad (\text{III.3})$$

Toutes les valeurs de  $D_f$  calculées sont comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, elles ne sont pas très loin de la borne inférieure de l'intervalle ( $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s). Le transfert de masse externe est peut être non limitant mais important dans le processus global de la rétention des nitrates par Amberlite IRA 410. Les valeurs du coefficient de diffusion poreuse, supérieures à  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s, montrent une diffusion superficielle plus importante que la diffusion poreuse.

D'après Villiermaux (1982), l'importance des phénomènes diffusionnels est caractérisée par une variation de la vitesse apparente en fonction de l'agitation et de la dimension des particules. Les relations suivantes sont proposées respectivement en cas d'un régime limitant par la diffusion externe et en cas d'une limitation par la diffusion interne :

- limitation par la diffusion externe :

$$V_{\text{apparente}} \approx N^\beta \quad (\text{III.4})$$

Et

$$V_{\text{apparente}} \approx \left( \frac{6}{d_p} \right)^\alpha \quad (\text{III.5})$$

- limitation par la diffusion interne :

$$V_{\text{apparente}} \approx \frac{6}{d_p} \quad (\text{III.6})$$

Et  $V_{\text{apparente}}$  est insensible à l'agitation  $N$

$\alpha, \beta$  des constantes inférieures à un.

En appliquant ces relations aux données expérimentales des vitesses initiales, nous trouvons une valeur de  $\beta = 0,486$  ( $R^2 = 0,9924$ ) et une valeur de  $\alpha = 1,02$  ( $R^2 = 0,9891$ )

$\beta$  est réellement inférieure à  $un$ ,  $\alpha$  est très proche de  $un$ . Ces résultats suggèrent une limitation simultanée de la diffusion externe et la diffusion interne.

**Tableau III.6: Détermination des coefficients de diffusion externe et diffusion poreuse en fonction des paramètres d'étude.**

<b>Vitesse d'agitation (rpm)</b>	<b><math>t_{1/2}</math> (min)</b>	<b><math>D_f</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b><math>D_p</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>
60	25	4,62 10 <sup>-7</sup>	4,05 10 <sup>-8</sup>
100	10	2,98 10 <sup>-8</sup>	1,01 10 <sup>-7</sup>
150	7	2,78 10 <sup>-8</sup>	1,44 10 <sup>-7</sup>
350	3	4,20 10 <sup>-8</sup>	3,37 10 <sup>-7</sup>
500	2	6,17 10 <sup>-8</sup>	5,06 10 <sup>-7</sup>
<b>Diamètre (cm)</b>			
0,0357	2	6,43 10 <sup>-8</sup>	3,18 10 <sup>-7</sup>
0,0450	4	4,14 10 <sup>-8</sup>	2,53 10 <sup>-7</sup>
0,0565	5	3,53 10 <sup>-8</sup>	3,19 10 <sup>-7</sup>
0,080	8	3,04 10 <sup>-8</sup>	4,0 10 <sup>-7</sup>
<b>Concentration en azote nitrique (mg/l)</b>			
2	8	1,0 10 <sup>-8</sup>	4,00 10 <sup>-8</sup>
5	7	1,12 10 <sup>-8</sup>	4,43 10 <sup>-8</sup>
10	6	1,28 10 <sup>-8</sup>	4,43 10 <sup>-8</sup>
20	7	1,47 10 <sup>-8</sup>	6,65 10 <sup>-8</sup>
30	6	1,48 10 <sup>-8</sup>	9,97 10 <sup>-8</sup>
40	5	2,22 10 <sup>-8</sup>	13,3 10 <sup>-8</sup>
50	5	1,82 10 <sup>-8</sup>	13,3 10 <sup>-8</sup>
<b>Masse (g)</b>			
0,5	12	1,02 10 <sup>-8</sup>	5,32 10 <sup>-8</sup>
1	7	1,61 10 <sup>-8</sup>	9,13 10 <sup>-8</sup>
1,5	5	2,85 10 <sup>-8</sup>	12,8 10 <sup>-8</sup>
2	3	4,86 10 <sup>-8</sup>	21,3 10 <sup>-8</sup>

L'échange d'ions est l'une des réactions de surface, son importance est vérifiée en réutilisant la résine saturée, elle n'est pas régénérée sous sa forme initiale de Cl<sup>-</sup>. Elle a subi un simple lavage à l'eau distillée, puis séchée. Elle est remise en contact avec les nitrates dans les mêmes conditions que lors de la première fixation. Les résultats (non fournies) ont montré des variations insignifiantes dans la cinétique et la capacité de fixation. Les réactions impliquées en surface se résument donc à l'adsorption et les réactions de complexation entre les groupements fonctionnels et les nitrates. Or, la simplicité avec laquelle la résine est

réutilisée, laisse supposer une absence totale de réactions de complexation. Par conséquent, les réactions en surface se limitent à une simple adsorption.

Les quatre paramètres étudiés permettent de dégager les domaines pour lesquels les phénomènes diffusionnels sont déterminants ou non. A noter qu'une vitesse d'agitation inférieure à 100 rpm, engendre une résistance au transfert de masse externe importante, par rapport aux autres vitesses, qui peut être une étape difficile au point d'imposer sa vitesse. L'impact de la diffusion au travers le film limite est relativement réduit à une agitation supérieure à 100 rpm. La diffusion interne, résultante de la diffusion poreuse et la diffusion superficielle, est dominée par la diffusion superficielle.

La masse a montré que la cinétique chimique a une vitesse comparable aux vitesses de la cinétique physique, les domaines explorés, de la dimension et la vitesse d'agitation, ont montré l'importance du transfert de masse.

La rétention des nitrates par une résine macroporeuse associe les phénomènes surfaciques et diffusionnels.

### **III.3.2.1.2 Approche théorique**

#### ***\*Modèle d'Aguacil***

L'ajustement aussi des données expérimentales au modèle d'Aguacil (2004) (Figures III.10, III.11, III.12) donne, à faible agitation, aux valeurs qui ne dépassent pas 100 rpm, une bonne linéarité, les coefficients de corrélation linéaires sont élevés (supérieurs à 98%), ceci indique l'importance du transfert de masse externe lors d'une mauvaise agitation. Ce résultat rejoint les conclusions tirées par Zagorski (2005), le transfert de masse externe est négligeable à forte agitation. Pour des valeurs supérieures à 100 rpm, la linéarité est vérifiée sur une courte durée, ne dépassant pas 30 minutes. La concentration initiale et la dimension des particules ont montré une linéarité au début de la rétention, elle est plus courte aux faibles valeurs de la concentration initiale et du diamètre.

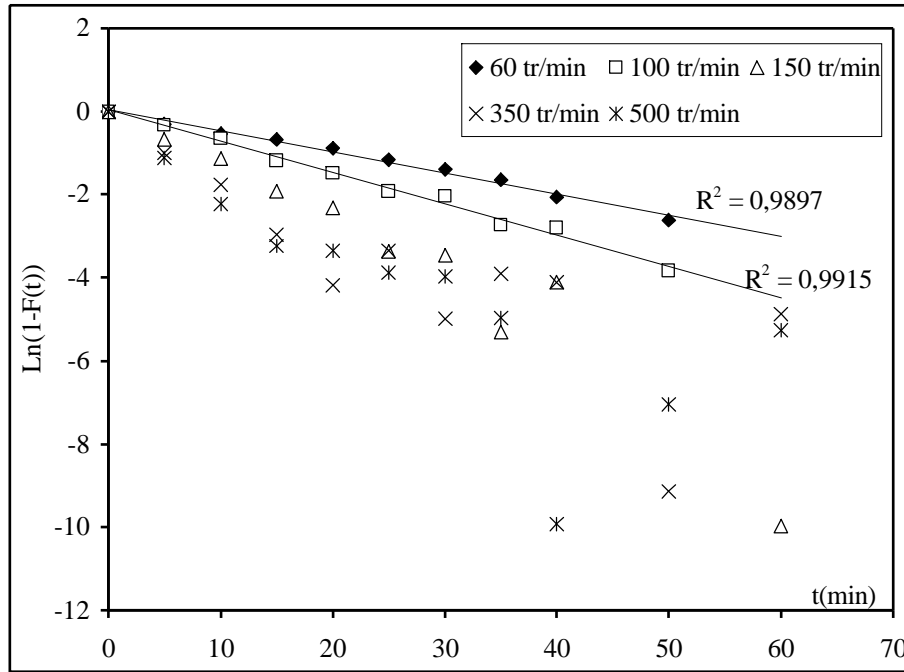


Figure III.10 : Mise en évidence de transfert de masse extraparticulaire : Effet de l'agitation

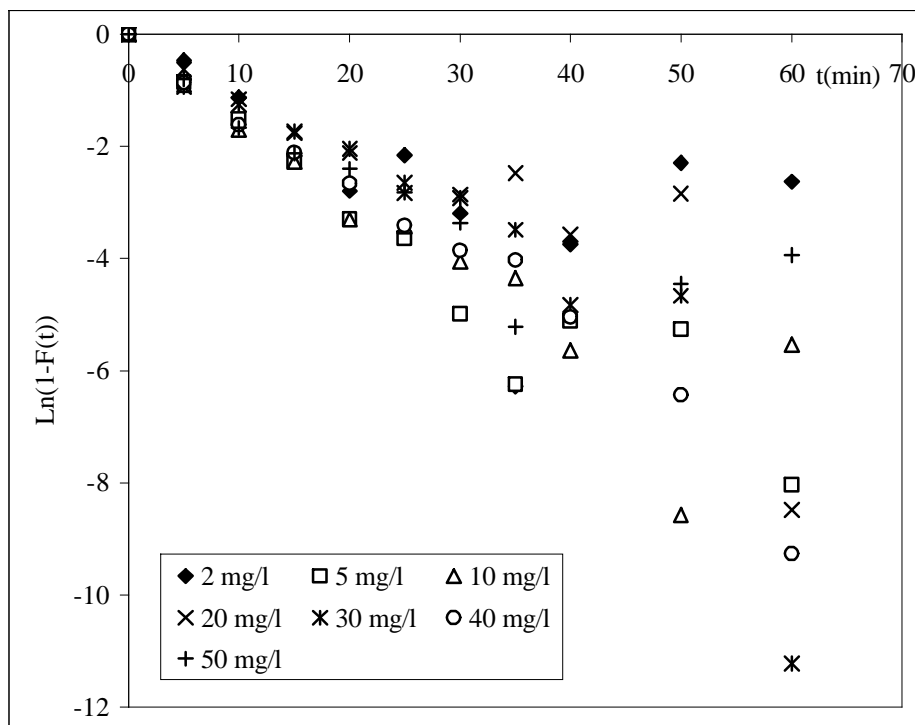
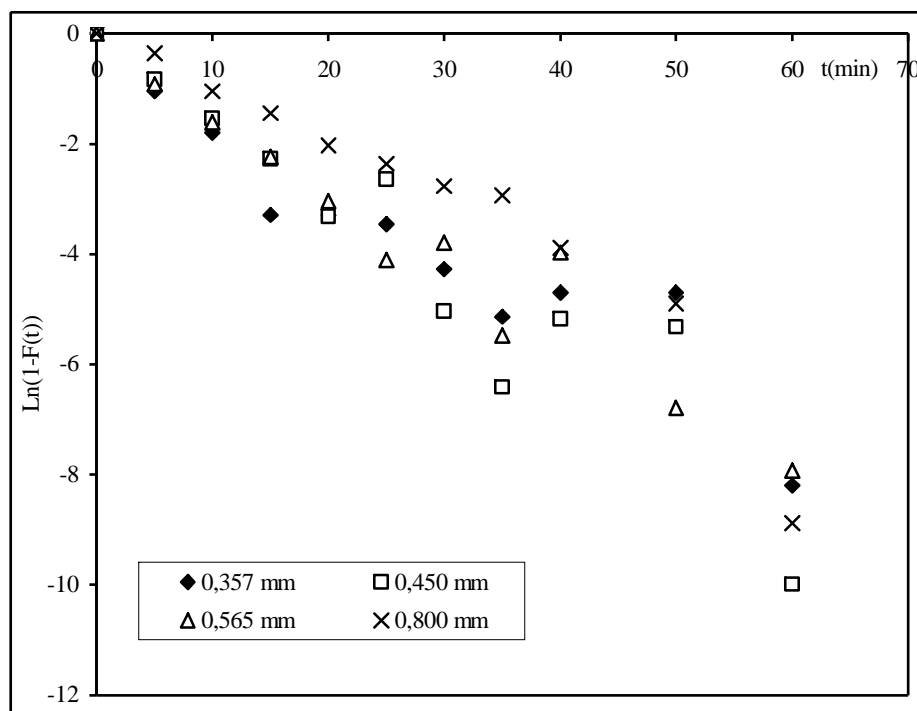


Figure III.11 : Mise en évidence de transfert de masse extraparticulaire : Effet de la concentration initiale



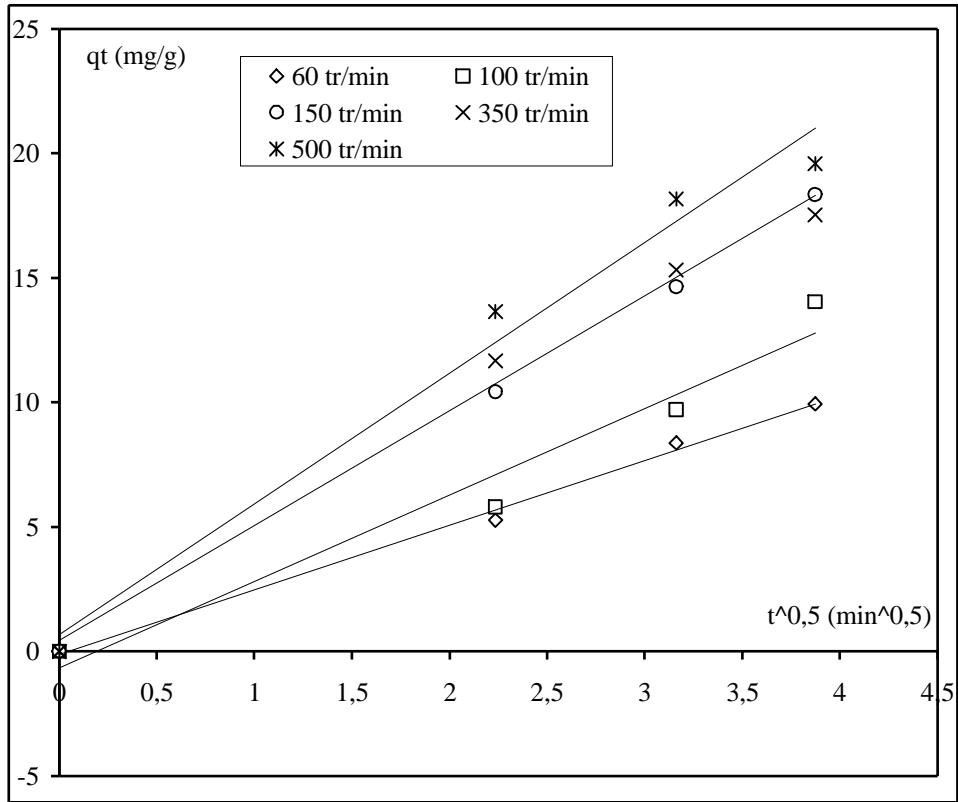
**Figure III.12 : Mise en évidence de transfert de masse extraparticulaire : Effet de la taille**

Le modèle d'Aguacil indique un transfert de masse externe important au début de la rétention qui peut être limitant, et moins important à la fin, laissant place à l'implication des autres mécanismes.

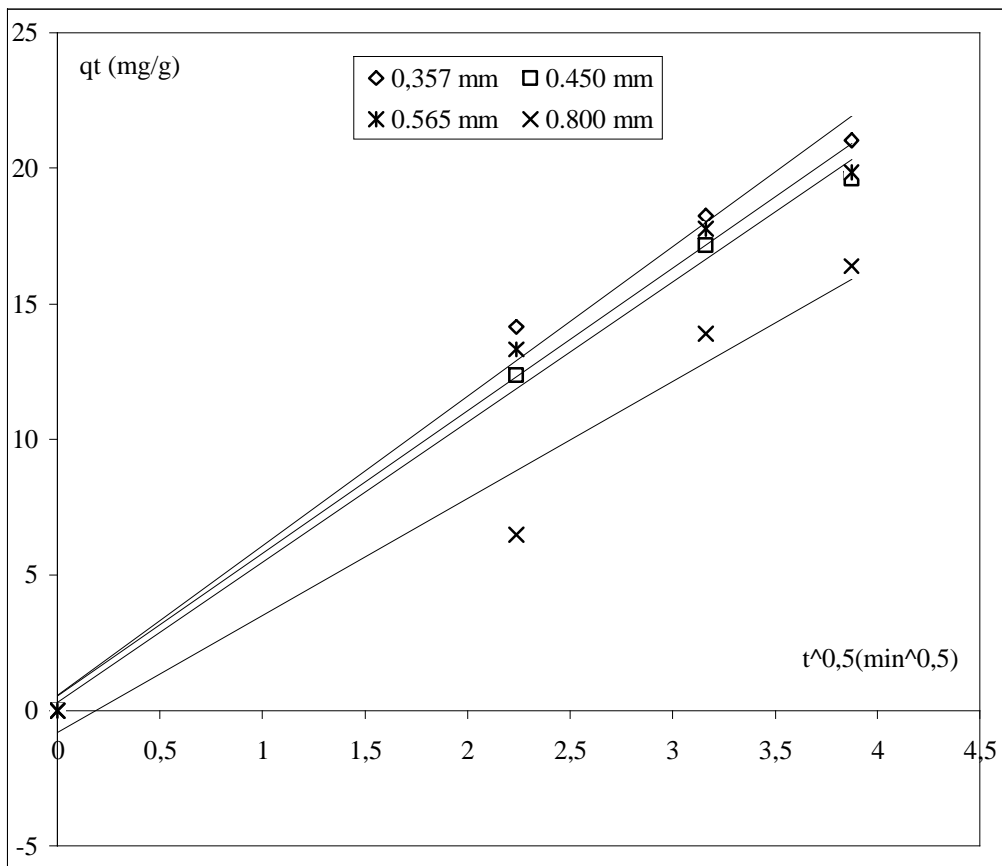
Ils sont rares les travaux ayant trouvé une dominance du transfert de masse externe lors d'une rétention par résines. Nous pouvons citer les résultats de Rao (1982a et 1982b) où le transfert de masse externe limite l'adsorption du cuivre sur résine Chelex 100, pour une concentration initiale de 25 ppm. Pour le même couple, la diffusion interne devient limitante à partir de 100 ppm. Menoud (1998) a trouvé que l'adsorption des métaux lourds ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) sur une résine chelamine est limitée par le transfert de masse externe. Rengaray et coll.(2002), lors de l'étude de l'adsorption du cobalt sur la résine IRN77, ont trouvé que le mécanisme dominant était celui de la diffusion dans le film.

#### \* *Modèle de Weber-Morris*

L'étude paramétrique a montré que la vitesse d'agitation est un paramètre présentant une certaine influence, ceci signifie que le transfert de masse extraparticulaire peut être un facteur limitant. Cette remarque est corroborée par l'application du modèle de diffusion intraparticulaire. McKay et coll. (1980) ont étudié ce modèle, la linéarisation de  $q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$  conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine permet d'estimer l'épaisseur du film limite. L'application du modèle décrit conduit à des représentations linéaires (figures III.13 à III.16) sur les premiers instants de contact, avec des ordonnées à l'origine qui peuvent tendre vers zéro ou non.



**Figure III.13 : Effet de l'agitation sur les phénomènes diffusionnels**



**Figure III.14 : Effet de la granulométrie sur les phénomènes diffusionnels**

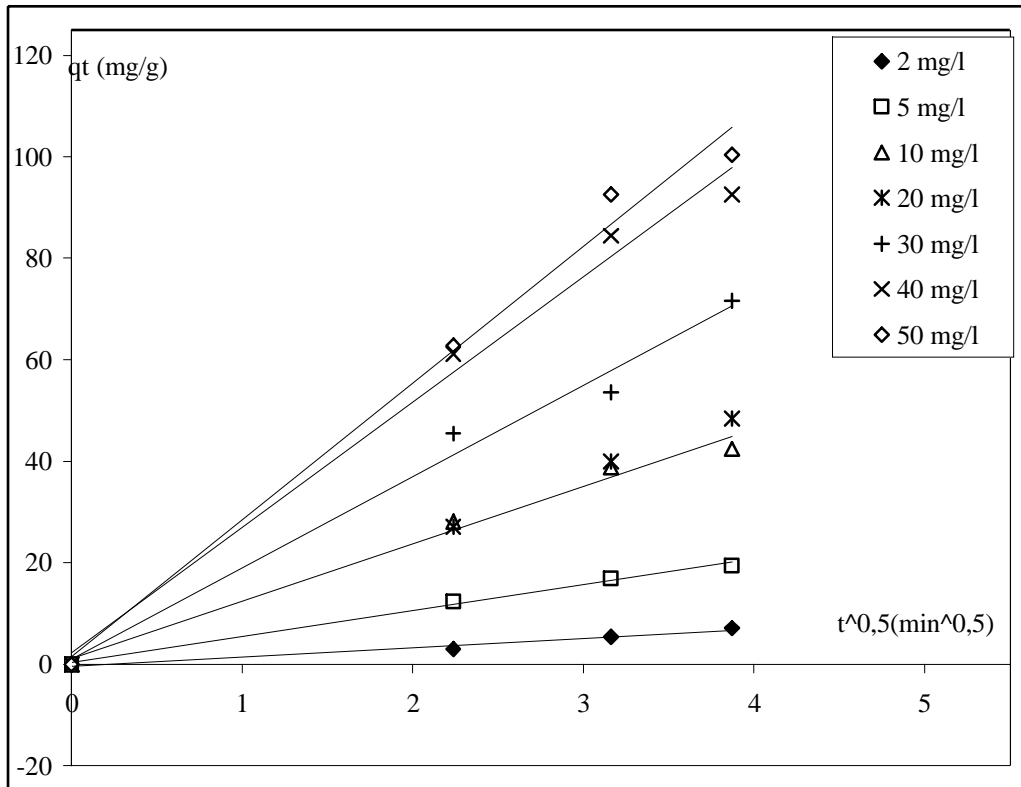


Figure III.15 : Effet de la concentration initiale sur les phénomènes diffusionnels

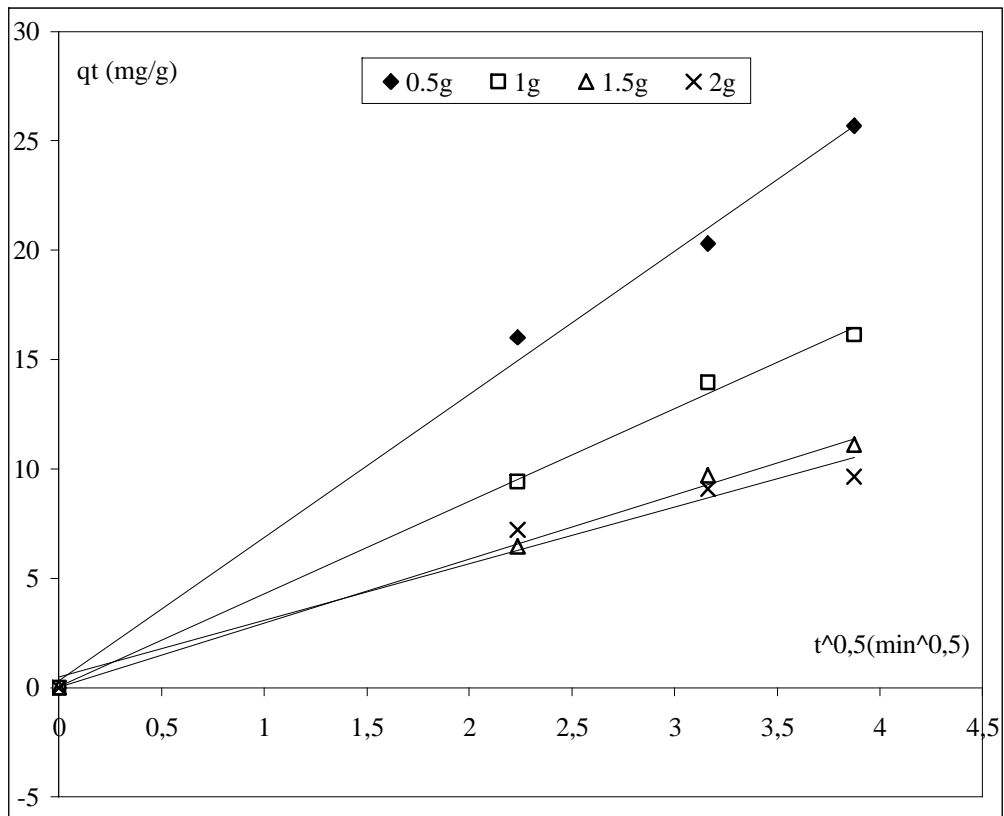


Figure III.16 : Effet de la masse sur les phénomènes diffusionnels

Les plus grandes valeurs de  $\sqrt{t_{lim}}$  sont obtenues avec le plus faible diamètre et la plus faible concentration (tableau III.7). De même pour l'agitation, les vitesses de 60 et 100 rpm donnent les plus grandes valeurs dans la plage envisagée. Nous pouvons, donc en déduire un film limite assez réduit, et non nul, indiquant une certaine influence du mécanisme de transfert externe dans le contrôle cinétique de la rétention des nitrates.

Ces résultats sont également en accord avec Zagorscki (2005) qui pose un transfert externe important dans des systèmes qui présentent : (a) une faible agitation, (b) une faible concentration en solutés, (c) des particules de petite taille et (d) une forte affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

**Tableau III.7 : la constante de vitesse de diffusion de Weber pour IRA 410 en fonction des paramètres d'étude**

Masses (g)	Concentrations initiales (mg/l)	Diamètres (mm)	Vitesse d'agitation (tr/min)	$K_i$ (mg/g.s <sup>0,5</sup> )	$R^2$	$\sqrt{t_{lim}}$ (min <sup>0,5</sup> )
1	5	0.450	60	0,333	0,9950	0,050
1	5	0.450	100	0,379	0,9848	0,066
1	5	0.450	150	0,604	0,9996	0,011
1	5	0.450	350	0,635	0,9966	0,031
1	5	0.450	500	0,678	0,9977	0,025
1	5	0,357	200	0,757	0,991	0,103
1	5	0,450	200	0,732	0,985	0,029
1	5	0,565	200	0,702	0,987	0,059
1	5	0,800	200	0,556	0,984	0,186
1	2	0,450	200	0,233	0,9723	0,169
1	5	0,450	200	0,732	0,9992	0,068
1	10	0,450	200	1,59	0,9995	0,095
1	20	0,450	200	1,62	0,9992	0,018
1	30	0,450	200	2,32	0,9861	0,057
1	40	0,450	200	3,46	0,9997	0,092
1	50	0,450	200	3,75	0,9991	0,057
0,5	5	0,565	200	0,846	0,9953	0,046
1	5	0,565	200	0,702	0,9974	0,059
1,5	5	0,565	200	0,378	0,9967	0,007
2	5	0,565	200	0,334	0,9656	0,182

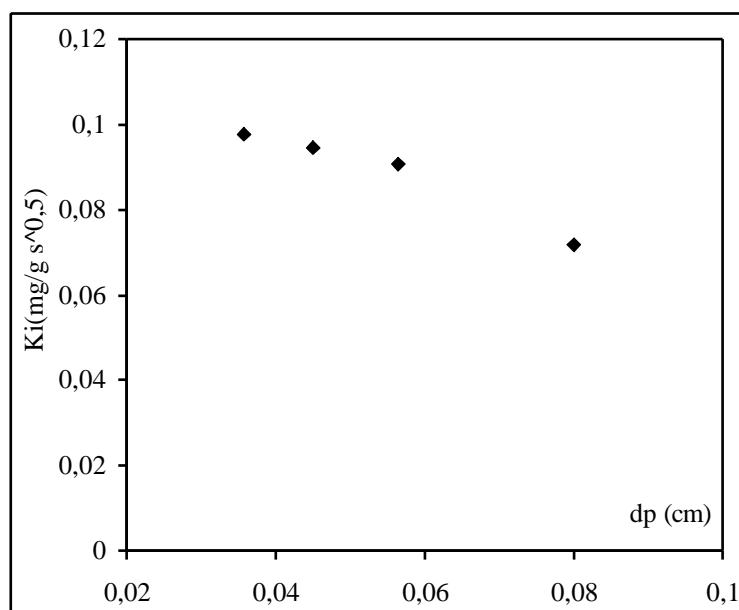
Au niveau de la diffusion intraparticulaire, faire varier la vitesse d'agitation de 60 à 500 tr/min modifie l'intensité de la constante de diffusion intraparticulaire  $K_i$ . L'augmentation

de l'agitation accroît la valeur de  $K_i$ . Ces résultats sont surprenants, en effet une vitesse d'agitation importante favorise la réduction de l'épaisseur du film limite, et réduit la résistance externe, par conséquent, elle n'agit pas sur les phénomènes internes de la particule.

Nous pouvons avancer l'explication suivante : la réduction de la résistance externe à forte agitation permet aux ions de nitrates d'arriver à la surface de la résine avec une vitesse importante, cette vitesse permet une diffusion rapide au sein de la particule aux premiers instants de l'adsorption.

Nous avons représenté, sur la figure III.17, l'évolution de la constante de Weber en fonction de la granulométrie. Cette constante fournit une indication sur la vitesse de diffusion interne. A signaler que nous avons obtenu une linéarisation satisfaisante les quinze premières minutes de la cinétique, les coefficients de corrélation sont supérieurs à 98%.

Les coefficients de diffusion intraparticulaire de Weber décroît avec l'augmentation de la taille des particules, mais la variation de  $K_i$  n'est pas très importante.

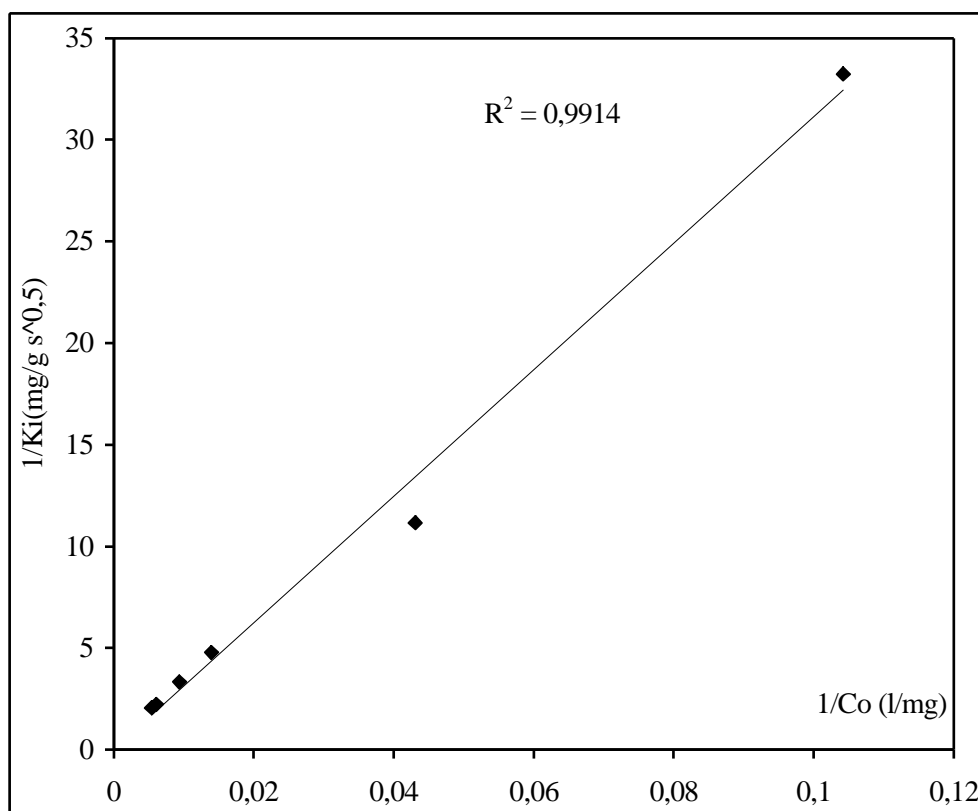


**Figure III. 17 : Evolution de  $K_i$  en fonction de la granulométrie**

L'adsorption d'un soluté sur un adsorbant solide a lieu préférentiellement au niveau de pores dont la taille est proche de celle de l'adsorbat. Aux quinze premières minutes de la cinétique, il est probable que l'adsorption soit principalement localisée en surface de la résine, et que les nitrates n'ont pas eu le temps de diffuser jusqu'aux sites de la structure finement poreuse. En conséquence l'adsorption ne peut être que défavorisée quand l'accessibilité à la microporosité diminue avec une aire de surface externe de moindre importance.

Augmenter la concentration initiale en ions de nitrates améliore la diffusion au sein de la particule de résine. Le modèle de Weber est caractérisé par un bon ajustement des résultats

expérimentaux, du à une bonne linéarité des différentes représentations graphiques et des coefficients de la régression linéaire supérieurs en moyen à 99%. Weber et coll. (1963) ont proposé une variation de  $K_i$  avec  $Co^{1/2}$ . Zhou et coll. ont trouvé plus satisfaisant de relier  $1/K_i$  avec  $1/Co$ . Cette relation traduit que, si  $Co$  est élevée,  $K_i$  tend vers une limite. Lorsque la concentration est forte, le transfert dans le film n'est pas limitant et le transfert dans le pore est fait par poussage latéral.



**Figure III.18 : Corrélation entre  $Co$  et  $K_i$**

Selon Sun et coll. (2003) le transport du soluté de la surface de la particule vers son cœur se fait en trois étapes, chaque étape est caractérisée par une constante de vitesse de diffusion qui peut être estimée à partir du modèle de Weber et Morris multi-étages. La première étape commence quand la surface externe de la particule est saturée, le soluté diffuse à l'intérieur avec une forte vitesse de diffusion, la force motrice ou la différence de concentration entre la surface et le noyau du grain est la plus élevée pendant cette étape. Avec la diminution de la concentration des nitrates dans la solution, la force motrice diminue, par conséquent, la diffusion devient de plus en plus faible, la dernière étape est caractérisée par une quasi absence de la diffusion qui marque une situation d'équilibre. Allen et coll. (1989) ont pensé qu'il y a quatre régions séparées de transfert de masse sur la résine, le transfert externe, la diffusion macroporeuse, la diffusion dans les mésopores et la diffusion microporeuse. Leur pensée est partagée par Ahmad (2005).

Leclourec et al (1983) ont examiné expérimentalement la pénétration d'un soluté dans les pores d'un grain de charbon actif, et ils ont obtenu des courbes comportant une partie linéaire suivie d'une partie ayant une forme exponentielle. Un mécanisme physico-chimique a été proposé pour un matériau de structure poreuse mis en contact avec une molécule adsorbable, la pénétration est régie par deux processus : une accumulation rapide en surface pouvant être modélisée par l'équation d'Adams-Bohart. La pénétration est ensuite plus lente. La modélisation de ce phénomène est effectuée par une loi de diffusion associée à une réaction d'adsorption.

Selon Morris et Weber (1963), le pourcentage d'élimination est fonction de  $t^m$ . Une valeur de  $m$  égale à 0,5 implique que la diffusion intraparticulaire est limitante, alors que des valeurs inférieures indiquent que les autres facteurs contrôlant la cinétique sont impliqués de la même manière.

Pour connaître le mode de diffusion, Harogopad (1991) et Kim (1993) proposent le calcul du nombre de transport  $m$  à partir de la relation III.7. Graphiquement  $m$  représente la pente de la courbe  $\log q_t/q_e$  en fonction du temps. Une valeur de  $m$  égale à 0,5 représente un mécanisme Fickien et une valeur de  $un$  indique un mécanisme non Fickien.

$$\log \frac{q_t}{q_e} = \log k + m \log t \quad (\text{III.7})$$

La constante  $k$  dépend des caractéristiques de l'adsorbant et de ses interactions avec le soluté. Cette équation n'est pas très différente de celle proposée par Weber et Morris, la linéarité n'est pas vérifiée sur toute la durée de la cinétique, la valeur de  $m$  change en fonction du nombre des tronçons linéaires qui y'existent. Le mécanisme de la diffusion interne est la résultante de plusieurs phénomènes : la diffusion moléculaire (diffusion Fickienne), la diffusion de Knudsen, la diffusion superficielle (mécanisme Fickien) et l'écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges. En dehors, des mécanismes Fickiens, Il n'existe pas à notre connaissance de modèles qui peuvent renseigner sur l'importance de l'un ou de l'autre. Ces phénomènes sont généralement regroupés sous un seul paramètre : la diffusivité effective.

#### ***\*Modèle de Weber-Morris multiétapes***

Si nous ajustons nos données expérimentales aux courbes, déterminées à partir des constantes du modèle de Weber-Morris, les écarts entre les courbes mesurées et simulées sont importants au-delà du domaine initial. Pour pallier cet inconvénient, les auteurs proposent un mécanisme multiétapes dans lequel, l'évolution de la courbe peut être assimilée à plusieurs portions de droites, traduisant des changements dans la nature des pores. L'application de cette proposition, nous a permis de former les tableaux III.8 au III.11.

Nous constatons que  $K_i$  diminue dans le temps, ce changement est fortement lié aux conditions de diffusion dans la résine qui changent au cours du temps, au fur et à mesure que les échanges ont lieu, par suite des variations de gonflement, de la pénétration par équilibre de Donnan et de diverses interactions.

$K_{i1}$ ,  $K_{i2}$  et  $K_{i3}$  diminuent en augmentant la masse. Habituellement, l'augmentation de la masse entraîne l'augmentation de la surface externe exposée au flux de la matière ceci cause une diminution rapide de la concentration en solution et par conséquent une force motrice très faible. Plus nous avançons dans la particule, plus la force motrice est faible et la diffusion lente. Ils diminuent en augmentant la taille des particules

L'application du modèle de Weber multi-linéaires fournira des indications intéressantes inhérentes à la vitesse de diffusion interne pour toute la durée de l'adsorption. Nous retiendrons comme fait essentiel que la vitesse de diffusion dépend des dimensions des grains des résines (vitesse d'autant plus grande que le grain est plus petit). Elle dépend aussi du gradient de concentration existant dans la résine (vitesse d'autant plus grande que le gradient est important). La validation du modèle de Weber-Morris multi-étagé passe par la confrontation des résultats expérimentaux et simulés.

Les points expérimentaux s'ajustent correctement au modèle de Weber-Morris multiétagé (figures III.19 et III.20). Cette adéquation révèle que la cinétique est contrôlée principalement par la diffusion intraparticulaire.

La littérature nous a fourni de nombreux travaux dans lesquels la diffusion interne contrôle les cinétiques d'adsorption sur résines. Juang (1995a) a montré que l'adsorption du cuivre sur la résine Amberlite XAD est limitée par la diffusion interne, et l'adsorption du zinc sur la même résine est dominée par le couplage de la diffusion interne et la réaction chimique Juang (1995b).

**Tableau III.8 : Les paramètres du modèle Weber-Morris multiétapes en fonction de l'agitation.**

<b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>	<b><math>K_{i1}</math> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>K_{i2}</math> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>K_{i3}</math> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</b>
60	0,333	0,427	0,258
100	0,379	0,379	0,100
150	0,604	0,272	0,018
350	0,635	0,051	0,015
500	0,678	0,038	0,011

**Tableau III.9 : Les paramètres du modèle de Weber-Morris multi-linéaires en fonction de la granulométrie**

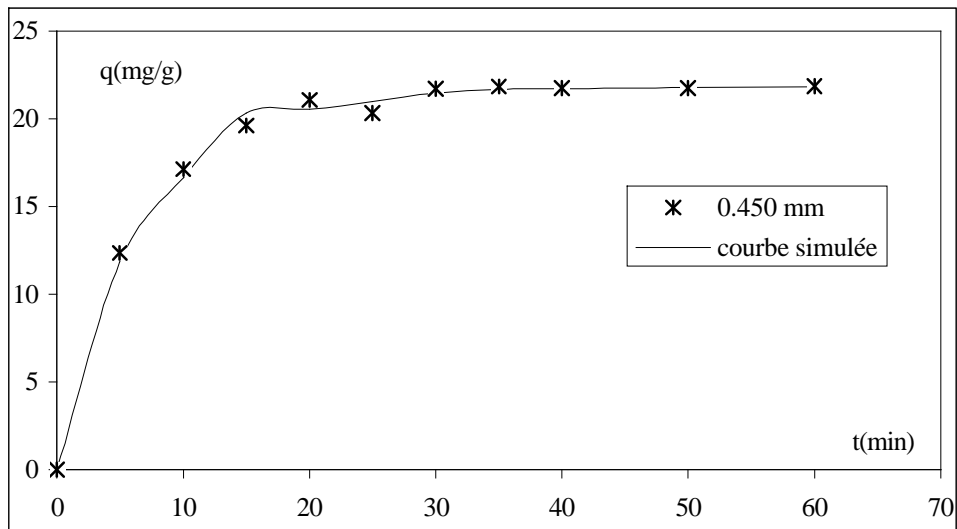
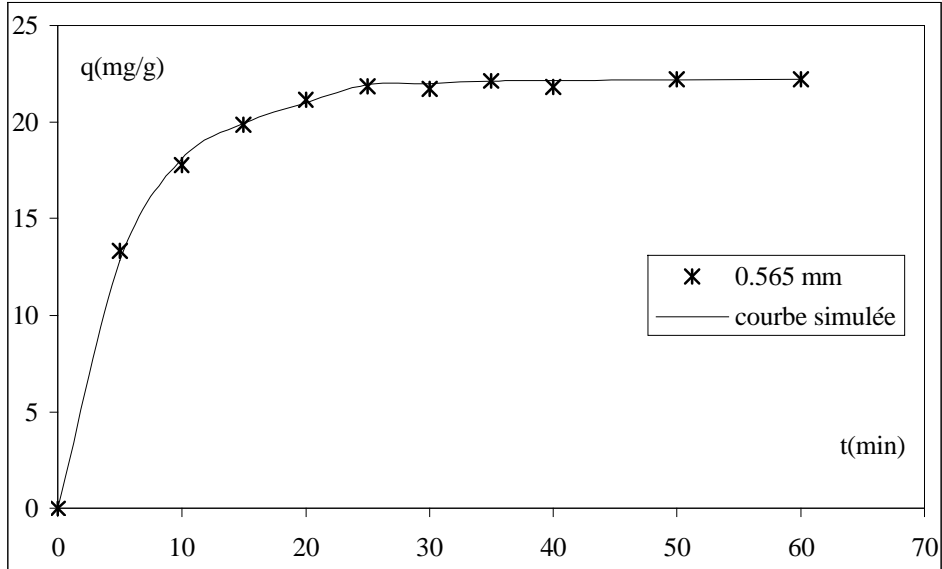
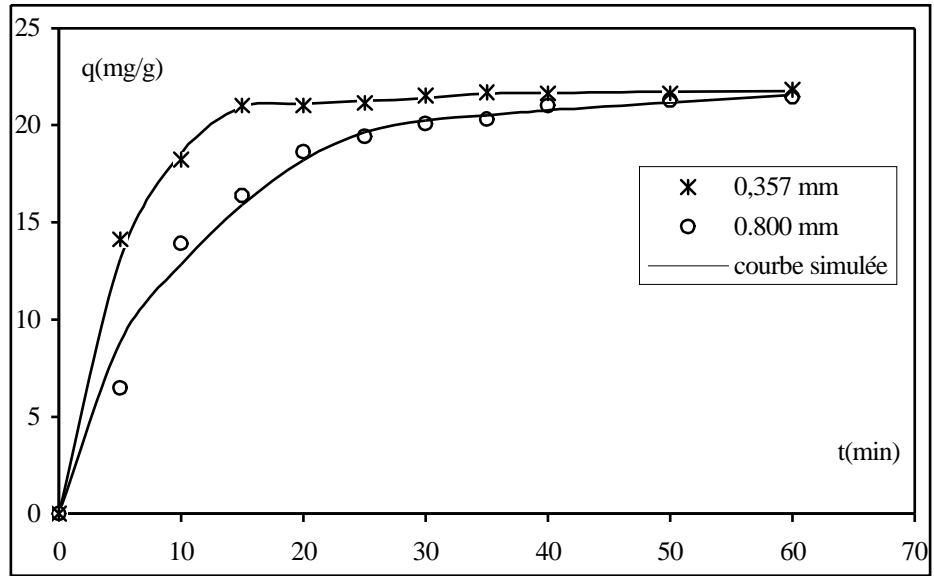
<i>Diamètres (mm)</i>	<i>K<sub>i1</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>	<i>K<sub>i2</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>	<i>K<sub>i3</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>
0,357	0,757	0,350	0,039
0,450	0,732	0,231	0,017
0,565	0,702	0,138	0,011
0,800	0,556	0,038	0,006

**Tableau III.10 : Les paramètres du modèle de Weber-Morris multi-linéaires en fonction de la concentration initiale**

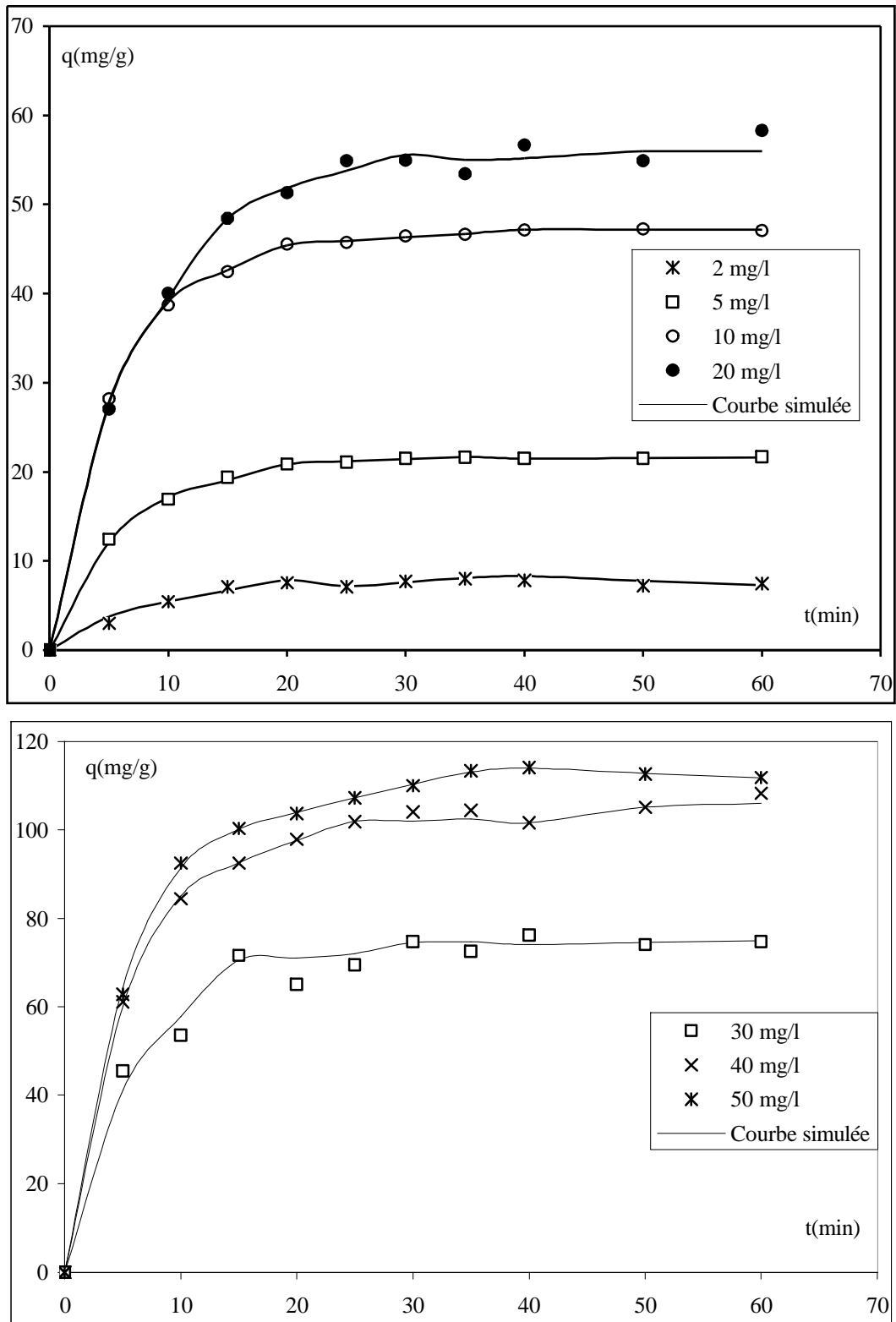
<i>Concentrations initiales (mg/l)</i>	<i>K<sub>i1</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>	<i>K<sub>i2</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>	<i>K<sub>i3</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>
2	0,233	0,128	0,007
5	0,732	0,172	0,011
10	1,58	0,112	0,029
20	1,62	0,475	0,325
30	2,32	1,23	0,488
40	3,46	1,70	0,605
50	3,75	1,82	0,659

**Tableau III.11 : Les paramètres du modèle de Weber-Morris multi-linéaires en fonction de la masse**

<i>Masses (g)</i>	<i>K<sub>i1</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>	<i>K<sub>i2</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>	<i>K<sub>i3</sub> (mg/g s<sup>1/2</sup>)</i>
0,5	0,846	0,476	0,277
1	0,547	0,077	0,038
1,5	0,378	0,070	0,027
2	0,334	0,013	0,021



**Figure III.19 : Interprétation des résultats selon le modèle de Weber-Morris multiétagé :  
Effet de la granulométrie**



**Figure III.20 : Interprétation des résultats selon le modèle de Weber-Morris multiétagé :  
Effet de la concentration initiale**

### III.3.2.2. Détermination des paramètres cinétiques $k_f$ et $D_{eff}$

Cette partie est consacrée à la détermination du coefficient de transfert de masse externe ( $k_f$ ) et du coefficient de diffusion interne  $D_{eff}$ , coefficients propres à chaque condition expérimentale.

#### *\*Détermination du coefficient de transfert de masse externe $k_f$*

Le coefficient de transfert de masse externe peut être obtenu selon deux approches différentes :

- soit en ajustant sur les toutes premières minutes de l'expérience les données expérimentales aux modèles qui privilégient une diffusion dans le film comme étape cinétique dominante. La valeur de  $k_f$  est déduite de la pente du logarithme népérien de  $C(t)/C_0$  en fonction du temps ou bien de la pente de la courbe  $C(t)/C_0$  en fonction du temps.
- Soit en appliquant des relations semi-empiriques propres aux conditions hydrodynamiques du réacteur agité type « batch », la relation de Levins et Glastonbury (1972), la relation de Letterman (1974) et la corrélation de Geakoplis (1983).

Les modèles cités dans le chapitre I (équations I.22 et I.25) privilégient une diffusion externe ou diffusion dans le film comme étape cinétique limitante. Le tableau III.12 regroupe les coefficients de transfert de masse externe calculés à partir du modèle de Spahn et Schlünder (éq. I.22) et l'équation I.25.

L'application du modèle Spahn et Schlünder pour l'accès aux coefficients de transfert externe donne des valeurs de  $k_f$  qui augmentent légèrement avec l'agitation et la taille, et diminuent avec la masse. La concentration semble n'avoir aucun effet sur le transfert de masse externe

Une augmentation du diamètre moyen des particules aboutit à une augmentation du coefficient de transfert de masse externe. Les plus petites particules présentent une plus grande surface externe capable d'adsorber les nitrates. Dans les mêmes conditions hydrodynamiques, ceci aboutit à un gradient de force par unité de surface plus faible pour le transfert externe que pour de plus grosses particules.

En utilisant l'analogie de Reynolds exploitée par Mckay (1986), le coefficient de transfert de masse externe  $k_f$  varie en fonction du diamètre des particules de la façon suivante :

$$k_f = 24,02 d_p^{0,84} \quad (\text{III.8})$$

Le paramètre  $k_f$  semble indépendant de la concentration initiale dans la large gamme de  $C_0$  exploitée. Les valeurs sont d'environ  $1,27 \cdot 10^{-4}$  m/s. Il n'y a pas une influence importante de la concentration initiale sur le transfert de masse externe. Ce résultat semble

indiquer que le coefficient  $k_f$  dépend principalement des conditions hydrodynamiques. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Zhou.

**Tableau III.12 : coefficient de transfert de masse externe pour la dénitrification sur IRA 410 (Approche expérimentale)**

<b>Masse (g)</b>	<b>Concentration initiale (mg/l)</b>	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Vitesse d'agitation (rpm)</b>	<b><math>k_f 10^4</math> (m/s) éq. I.22</b>	<b><math>k_f 10^4</math> (m/s) éq. I.25</b>
1	5	0,450	60	0,63	0,68
1	5	0,450	100	0,96	0,78
1	5	0,450	150	1,56	1,34
1	5	0,450	350	2,04	1,71
1	5	0,450	500	2,30	2,84
1	5	0,800	200	2,21	1,48
1	5	0,565	200	2,17	2,11
1	5	0,450	200	1,91	1,59
1	5	0,357	200	1,87	1,50
1	2	0,450	200	1,58	1,03
1	5	0,450	200	1,87	1,85
1	10	0,450	200	1,80	1,61
1	20	0,450	200	1,17	1,13
1	30	0,450	200	1,13	1,28
1	40	0,450	200	1,15	1,12
1	50	0,450	200	1,98	1,02
0,5	5	0,565	200	2,48	2,82
1	5	0,565	200	2,17	2,11
1,5	5	0,565	200	1,73	1,26
2	5	0,565	200	1,72	1,29

Nous notons que l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour le coefficient  $k_f$  (selon les équations I.22 et I.25) est comparable aux résultats trouvés par Levins (1972) pour les résines anioniques. La sensibilité de  $k_f$  vis-à-vis de l'agitation est identique à celle trouvée par cet auteur. La fiabilité de l'approche expérimentale est testée en comparant les valeurs de la concentration initiale à celle estimée par régression non-linéaire de l'équation de Spahn et Schlünder qui peut être réécrite sous la forme suivante :

$$C(t) = C_0 \exp\left(k_f \frac{A}{V} t\right) \quad (\text{III.9})$$

Les résultats de cette simulation sont regroupés dans le tableau III.13, la différence entre les valeurs expérimentales et simulées, selon Spahn-Schlünder, n'est pas très importante, le modèle peut être validé.

**Tableau III.13 : validation du modèle Spahn et Schlünder**

<b>Masse (g)</b>	<b>Concentration initiale (mg/l)</b>	<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Vitesse d'agitation (rpm)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>C<sub>oexp</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>othéo</sub> (mg/l)</b>
1	2	0,450	200	0,994	9,60	9,80
1	5	0,450	200	0,991	23,22	22,37
1	10	0,450	200	0,993	44,3	42,84
1	20	0,450	200	0,992	71,62	70,1
1	30	0,450	200	0,955	106,3	99,2
1	40	0,450	200	0,989	177,2	172,5
1	50	0,450	200	0,987	221,5	216,5

Harriott (1962) a déterminé en cuve agitée fermée un coefficient de transfert de matière pour la neutralisation par résine DOWEX 50 WX8 qui vaut  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ , pour un diamètre moyen de particules de  $300 \mu\text{m}$ . Chen (2007), en utilisant le même modèle que nous, trouve un coefficient de transfert externe de  $2,95 \cdot 10^{-4} \text{ (m/s)}$  à 180 rpm et une valeur de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$  sous une agitation de 30 rpm.

Les corrélations empiriques pouvant servir à estimer le coefficient de transfert de masse externe sont :

- la relation de Levins et coll. (1972)

$$\text{Sh} = 2 + 0.47 \left[ \left( \frac{d_p^{4/3} E^{1/3}}{v} \right) \left( \frac{D_a}{D_t} \right)^{0.28} \right]^{0.62} \text{Sc}^{0.36} \quad (\text{III.10})$$

- la relation de Letterman et coll. (1974)

$$\text{Sh} = 2 + 0.64 \text{R}_{e(\text{Lett})}^{1.182} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{III.11})$$

Ici encore, nous retiendrons comme fait essentiel que la vitesse de diffusion externe dépende notamment des dimensions des grains de résine et des conditions hydrodynamiques.

**Tableau III.14: coefficient de transfert de masse externe pour la dénitratisation sur IRA 410 (approche empirique)**

<i>Masses (g)</i>	<i>Concentrations initiales (mg/l)</i>	<i>Diamètres (mm)</i>	<i>Vitesses d'agitation (rpm)</i>	<i><math>k_f 10^{+4}</math> (m/s) éq.III.10</i>	<i><math>k_f 10^{+4}</math> (m/s) éq.III.11</i>
1	5	0,450	60	0,23	0,30
1	5	0,450	100	0,30	0,38
1	5	0,450	150	0,36	0,46
1	5	0,450	350	0,55	0,70
1	5	0,450	500	0,67	0,85
1	5	0,800	200	0,34	0,44
1	5	0,565	200	0,38	0,48
1	5	0,450	200	0,42	0,53
1	5	0,357	200	0,45	0,57

Finalement, l'approche expérimentale et malgré, qu'elle soit accompagnée d'une paramétrisation assez lourde, peut être retenue pour la détermination du coefficient  $k_f$  dans le cas de notre réacteur standard discontinu. Deux raisons peuvent justifier ce choix, un accord excellent entre nos valeurs et celles usuellement rencontrées dans les expériences de rétention par résine. L'emploi de corrélations empiriques nécessite des expériences au préalable pour déterminer les caractéristiques des deux phases solide et liquide, mais elles ne sont pas entièrement rejetées.

**\*Détermination du coefficient de diffusion interne  $D_{eff}$**

Le coefficient de diffusion dans la résine sera déterminé selon les mêmes approches envisagées pour l'obtention du coefficient de transfert externe. La première approche consiste à ajuster nos données expérimentales aux modèles qui privilégient le transfert intraparticulaire comme l'étape qui contrôle le processus global. La deuxième approche, en appliquant les relations empiriques.

Boyer et Hsu (1992) ont développé une corrélation empirique très intéressante pour estimer le coefficient de diffusion dans une matrice de résine réticulée. La corrélation proposée est la suivante :

$$D_{eff} = 8,34 \cdot 10^{-15} \left( \frac{T}{\mu M^{1/3}} \right) \exp \left[ -4,133 \cdot 10^{-3} (M^{1/3} + 12,45) \rho_p^{1/2} \right] \quad (III.12)$$

Cette corrélation ne dépend que de la température et la masse molaire de l'adsorbat. Les auteurs estiment une erreur moyenne sur les valeurs de  $D_{eff}$  trouvées d'environ 25%. En appliquant cette relation à nos expériences, nous obtenons une valeur de  $0,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette

diffusivité est 31 fois plus petite que dans la solution aqueuse. En effet, la présence du réseau macromoléculaire diminue notablement la mobilité des nitrates, par rapport à ce que s'observe en solution, et par conséquent ralentit leur diffusion dans la résine. La constante de diffusion est donc plus petite à l'intérieur de la résine que dans la solution.

Dans la littérature, nous trouvons des coefficients de diffusion à l'intérieur des résines compris, en général, entre  $10^{-6}$  et  $10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>/s). La valeur, calculée selon l'équation III.12, est en accord avec celles de la littérature, Soldatov (1969) et James (1967) ont trouvé une valeur de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s pour la diffusion des nitrates dans des résines fortement basiques. La corrélation peut être validée pour estimer théoriquement le coefficient effectif de diffusion.

**\*Modèle d'Urano-tachikawa**

L'emploi du modèle d'Urano-Tachikawa permet de mettre en évidence l'importance de la diffusion intraparticulaire et l'accès au coefficient de diffusion des nitrates dans l'IRA 410. Il suppose une cinétique relativement lente et indépendante de la vitesse d'agitation. Dans ces conditions, seul le mécanisme de diffusion intraparticulaire est considéré comme limitant et la diffusion externe dans le film négligeable. Le domaine exploré répond bien à ces conditions.

**\*Modèle de Zhou**

Zhou a proposé la relation suivante pour la détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire, dans le cas où le modèle de Weber-Morris est vérifié :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\pi}{36} \left( K_i \frac{R_p}{q_e} \right)^2 \quad \text{(III.13)}$$

**\*Modèle HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model)**

L'équation qui exprime le transfert de masse interne découle de la deuxième loi de Fick. Pour un système isotherme, ce transfert peut être écrit, pour une particule sphérique, sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[ \frac{\partial^2 C_R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R}{\partial r} \right] \quad \text{(III.14)}$$

Crank (1956) donne une solution exacte de l'équation III.14 pour le cas où la sphère est initialement libre en soluté et que la concentration du soluté à la surface de la résine reste constante. Une concentration constante à la surface implique que la résistance du film externe est négligeable, c'est-à-dire que  $k_f$  est grand. La solution de l'équation III.14 proposée par Crank est la suivante :

$$\frac{q_r}{q_e} = 1 + \frac{2 R_p}{p r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n p r}{R_p} \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}} n^2 p^2 t}{R_p^2}\right) \quad (\text{III.15})$$

Cependant l'intérêt n'est pas vraiment la variation de  $q_r$  en fonction de la position radiale  $r$ , mais plutôt la quantité moyenne de soluté dans le solide ( $q$ ), en fonction du temps et également en fonction du rayon de la particule de résine. La valeur moyenne de  $q$  est donnée par :

$$q = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q(r) r^2 dr \quad (\text{III.16})$$

Avec  $q(r)$  valeur locale de la concentration en phase solide.

En insérant la solution III.15 dans l'équation III.16, Crank a développé l'équation suivante pour la concentration moyenne du soluté dans le solide ( $q$ ) au temps  $t$ , relative à la concentration moyenne dans le solide à un temps infini :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}} m^2 \pi^2 t}{R_p^2}\right) \quad (\text{III.17})$$

En bonne approximation, nous pouvons ne retenir que le premier terme et obtenir la formule suivante pour la fraction d'adsorption ( $q_t/q_e$ ) supérieure à 70% :

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}} \pi^2 t}{R_p^2}\right) \quad (\text{III.18})$$

En temps faible, l'équation III.17 converge très lentement et une meilleure solution est donnée par :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - 6 \left(\frac{D_{\text{eff}} t}{R_p^2}\right)^{1/2} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{erfc}\left(\frac{m R_p}{\sqrt{D_{\text{eff}} t}}\right) \right] - 3 \frac{D_{\text{eff}} t}{R_p^2} \quad (\text{III.19})$$

Cette équation étant réduite pour  $q_t/q_e < 0,3$  à la forme suivante :

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_{\text{eff}} t}{R_p^2}\right)^{1/2} \quad (\text{III.20})$$

Les tableaux III.15, III.16 et III.17 regroupent les valeurs des diffusivités effectives calculées selon les trois modèles cités ci dessus.

**Tableau III.15 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon Zhou**

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (rpm)</i>	<i>D<sub>eff</sub> 10<sup>+8</sup> (cm<sup>2</sup>/s)</i>
1	5	0,450	60	1,21
1	5	0,450	100	1,54
1	5	0,450	150	5,53
1	5	0,450	350	5,30
1	5	0,450	500	4,93
1	5	0,800	200	9,34
1	5	0,565	200	6,95
1	5	0,450	200	4,95
1	5	0,357	200	3,34
1	2	0,450	200	4,35
1	5	0,450	200	5,06
1	10	0,450	200	5,04
1	20	0,450	200	3,40
1	30	0,450	200	4,25
1	40	0,450	200	4,51
1	50	0,450	200	4,94

**Tableau III.16 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon Urano**

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (rpm)</i>	<i>D<sub>eff</sub>10<sup>+8</sup> (cm<sup>2</sup>/s)</i>
1	5	0,450	60	2,26
1	5	0,450	100	4,72
1	5	0,450	150	9,86
1	5	0,450	350	10,7
1	5	0,450	500	11,7
1	5	0,800	200	19,1
1	5	0,565	200	17,5
1	5	0,450	200	12,9
1	5	0,357	200	6,73
1	2	0,450	200	6,60
1	5	0,450	200	9,60
1	10	0,450	200	10,1
1	20	0,450	200	6,41
1	30	0,450	200	6,74
1	40	0,450	200	6,90
1	50	0,450	200	7,63
0,5	5	0,565	200	6,72
1	5	0,565	200	16,0
1,5	5	0,565	200	17,5
2	5	0,565	200	23,6

Avec le modèle *HSDM*, L'équation III.19 a été utilisée pour estimer le coefficient de diffusion effectif, presque toutes nos expériences présentent un rapport  $q_t/q_e$  supérieur à 0,7.

**Tableau III.17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire, modèle *HSDM***

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (rpm)</i>	<i>D<sub>eff</sub> 10<sup>+8</sup> (cm<sup>2</sup>/s)</i>
1	5	0,450	60	/
1	5	0,450	100	4,92
1	5	0,450	150	7,9
1	5	0,450	350	12,2
1	5	0,450	500	13,3
1	5	0,800	200	19,4
1	5	0,565	200	15,7
1	5	0,450	200	9,96
1	5	0,357	200	6,63
1	2	0,450	200	8,9
1	5	0,450	200	9,6
1	10	0,450	200	10,3
1	20	0,450	200	6,9
1	30	0,450	200	7,05
1	40	0,450	200	9,3
1	50	0,450	200	9,1
0,5	5	0,565	200	7,13
1	5	0,565	200	14,7
1,5	5	0,565	200	16,5
2	5	0,565	200	23,7

### III.3.2.3. Comparaison des résultats

Nous avons utilisé les trois méthodes ci-dessus afin de déterminer le paramètre  $D_{eff}$  en nous appuyant sur la technique des moindres carrés entre l'expérience et le modèle. A titre de comparaison, nous avons regroupé les valeurs obtenues au tableau III. 18.

Les diffusivités obtenues avec les trois méthodes sont comparables. Toutefois, les valeurs obtenues par la formule de Zhou sont toujours inférieures aux deux autres. Nous interprétons cette différence par le fait que dans l'application du modèle de Weber, on ne tient en compte que les quinze premières minutes de la rétention, alors que les autres modèles prennent en considération presque la totalité de la durée de la cinétique jusqu'à l'équilibre où la diffusion lente dans les pores intervient. La formule de Zhou reste utilisable, elle présente

l'avantage d'être beaucoup plus simple que les deux autres méthodes. Il apparaît que quelle que soit le modèle utilisé, la diffusivité augmente avec la masse, la taille et l'agitation. Les figures III.21 à III.26 visualisent les courbes expérimentales et la simulation de la cinétique en se basant sur la formule globale du *HSDM* et le modèle d'Urano.

**Tableau III. 18: Les valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par différents modèles**

$D_{eff}$ ( $m^2/s$ ) <i>Zhou</i>	$D_{eff}$ ( $m^2/s$ ) <i>urano</i>	$D_{eff}$ ( $m^2/s$ ) <i>HSDM</i>	Masse (g)	Concentration initiale (mg/l)	Diamètre (mm)	Vitesse d'agitation (rpm)
0,12 $10^{-11}$	0,3 $10^{-11}$	/	1	5	0,450	60
0,15 $10^{-11}$	0,5 $10^{-11}$	0,5 $10^{-11}$	1	5	0,450	100
0,6 $10^{-11}$	1,0 $10^{-11}$	0,8 $10^{-11}$	1	5	0,450	150
0,5 $10^{-11}$	1,1 $10^{-11}$	1,2 $10^{-11}$	1	5	0,450	350
0,5 $10^{-11}$	1,2 $10^{-11}$	1,3 $10^{-11}$	1	5	0,450	500
0,9 $10^{-11}$	1,9 $10^{-11}$	1,9 $10^{-11}$	1	5	0,800	200
0,7 $10^{-11}$	1,8 $10^{-11}$	1,6 $10^{-11}$	1	5	0,565	200
0,5 $10^{-11}$	1,3 $10^{-11}$	1,0 $10^{-11}$	1	5	0,450	200
0,33 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	1	5	0,357	200
0,43 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	0,9 $10^{-11}$	1	2	0,450	200
0,51 $10^{-11}$	1,0 $10^{-11}$	1,0 $10^{-11}$	1	5	0,450	200
0,5 $10^{-11}$	1,01 $10^{-11}$	1,03 $10^{-11}$	1	10	0,450	200
0,34 $10^{-11}$	0,64 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	1	20	0,450	200
0,42 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	1	30	0,450	200
0,45 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	0,9 $10^{-11}$	1	40	0,450	200
0,5 $10^{-11}$	0,8 $10^{-11}$	0,9 $10^{-11}$	1	50	0,450	200
/	0,7 $10^{-11}$	0,7 $10^{-11}$	0,5	5	0,565	200
/	1,6 $10^{-11}$	1,5 $10^{-11}$	1	5	0,565	200
/	1,75 $10^{-11}$	1,7 $10^{-11}$	1,5	5	0,565	200
/	2,4 $10^{-11}$	2,4 $10^{-11}$	2	5	0,565	200

La simulation de l'ensemble des cinétiques expérimentales s'est avérée satisfaisante. L'ajustement global des courbes suivant le modèle *HSDM* est légèrement plus satisfaisant que l'ajustement donné par le modèle d'Urano.

Les diffusivités calculées, selon l'approche expérimentale, sont inférieures de 5 fois moins que les valeurs estimées selon l'approche théorique, mais, d'un ordre de grandeur des valeurs publiées. Zaki et coll. (2000) ont trouvé avec le modèle *HSDM*, lors de l'adsorption

d'une amine sur Amberlite IRA 904 (cette résine a le même groupement fonctionnel, et la même matrice qu'Amberlite IRA 410) une valeur de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Zhou (2006) rapporte, pour l'adsorption d'une protéine sur résine SF Sepharose FF, que l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif varie de  $10^{-8}$  à  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , soit un facteur de 100, suivant le modèle utilisé. Un ordre de grandeur de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  a été trouvé par Valverde (2005) pour la diffusivité de trois métaux à l'intérieur de la résine Lewatit TP-207.

D'après Walker et coll.(1998) l'intensité du coefficient de diffusion intraparticulaire dépend de la nature de l'adsorption, une physisorption correspond à des valeurs de  $D_{eff}$  comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$  et une chimisorption pour les valeurs comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-13} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ . A noter, ces auteurs ont trouvé que ce coefficient est indépendant de l'agitation et de la masse.

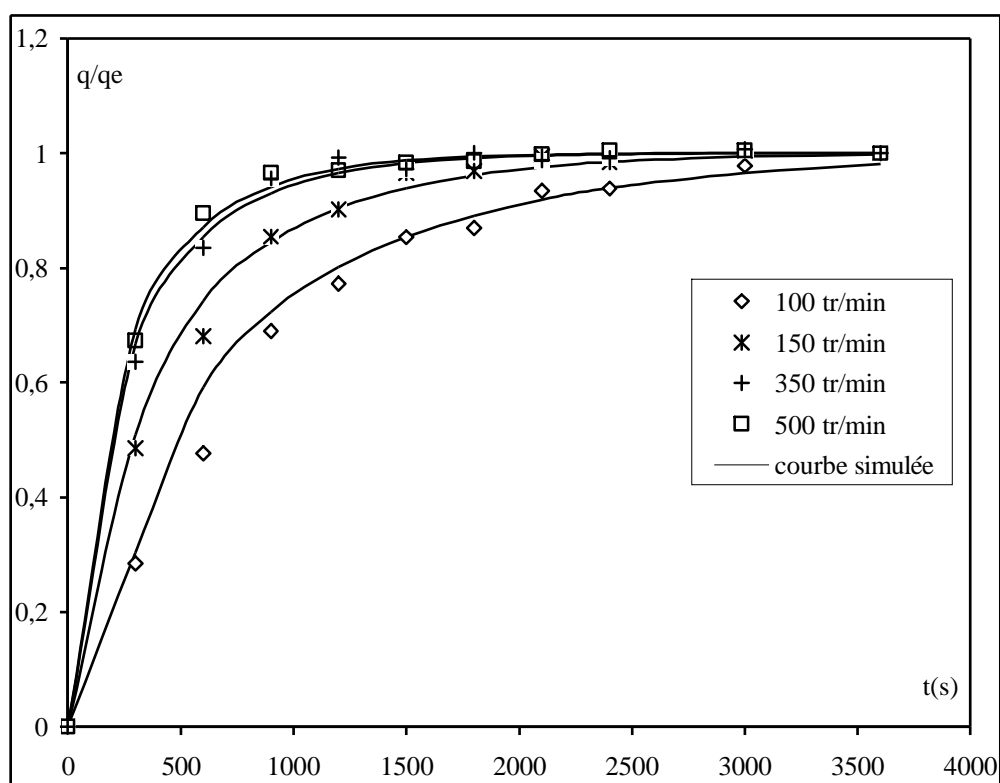


Figure III.21 : Simulation des cinétiques selon le modèle HSDM : effet de l'agitation

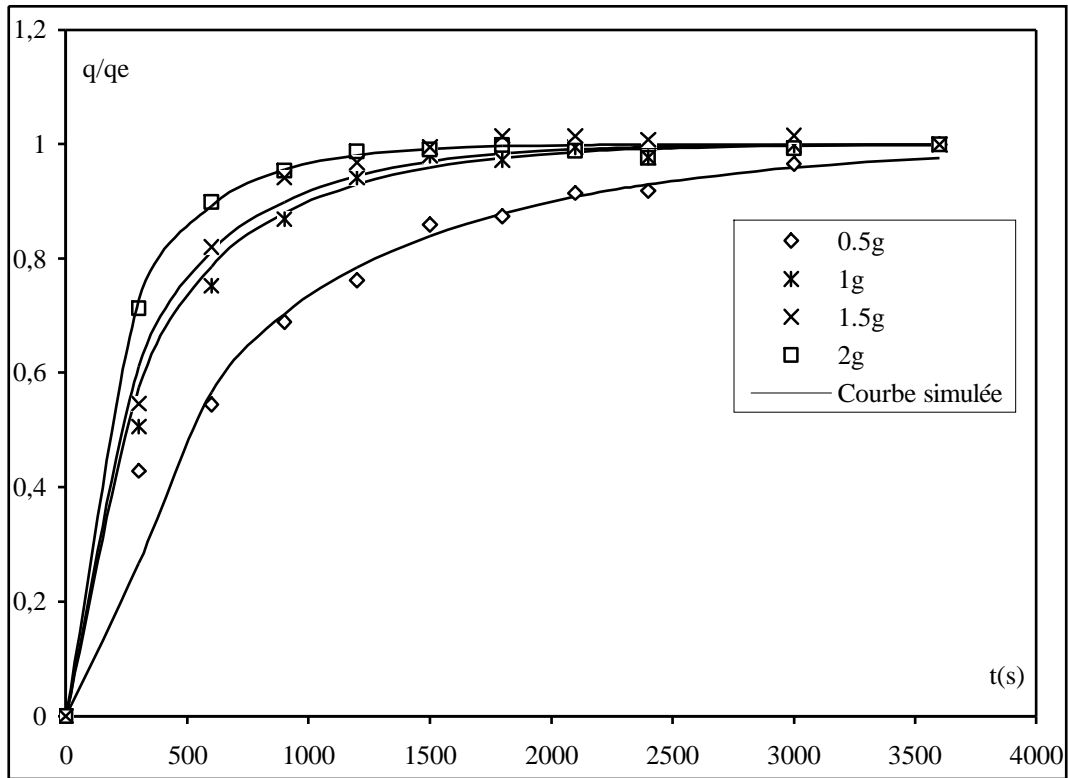


Figure III.22 : Simulation des cinétiques selon le modèle HSDM : effet de la masse

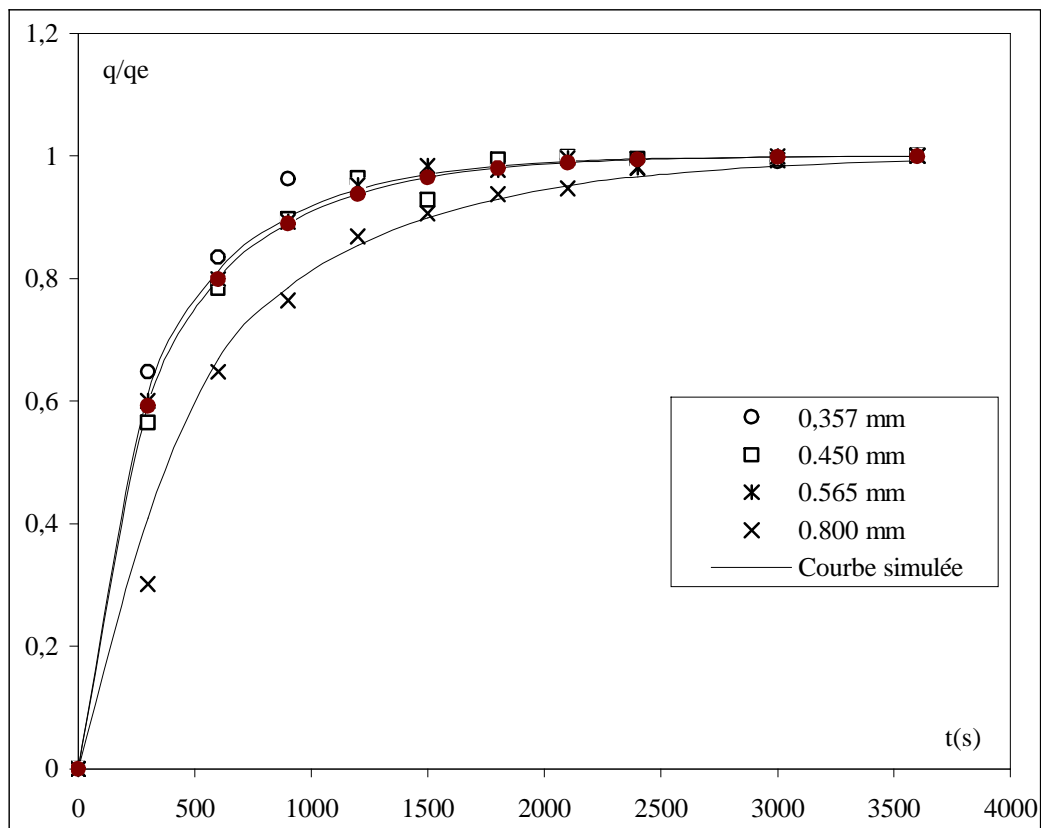


Figure III.23 : Simulation des cinétiques selon le modèle HSDM : effet de la taille

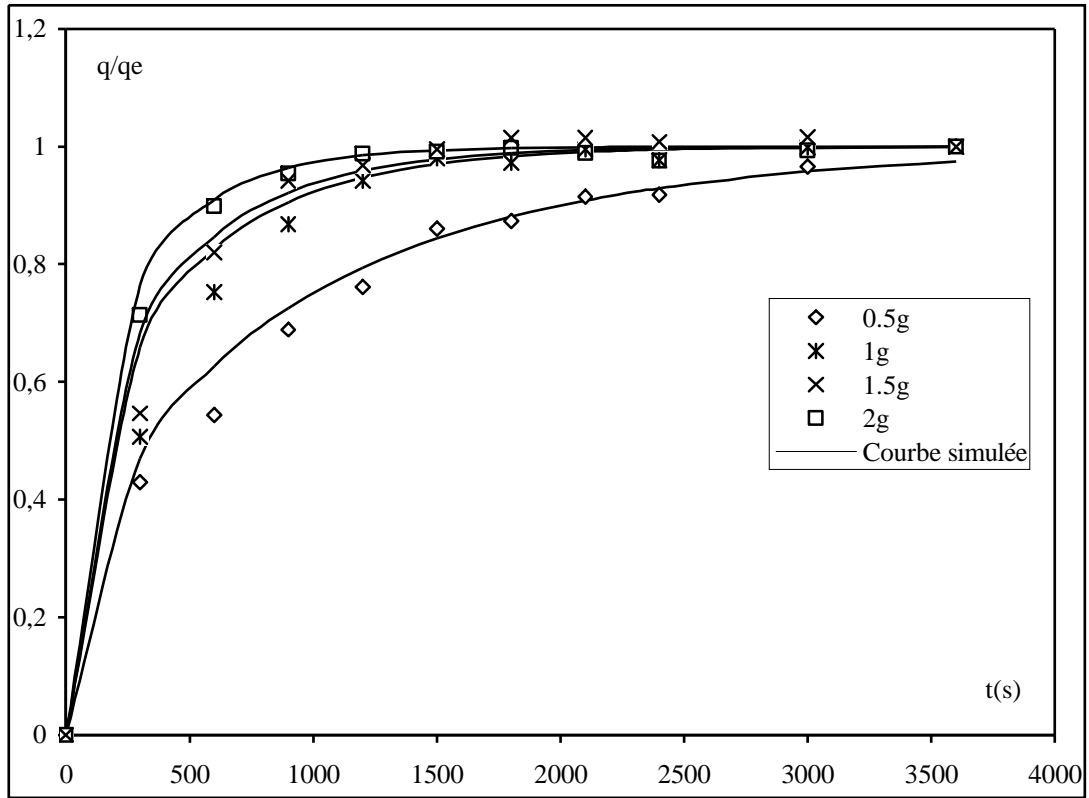


Figure III.24 : Interprétation des résultats selon le modèle d'Urano : Effet de la masse

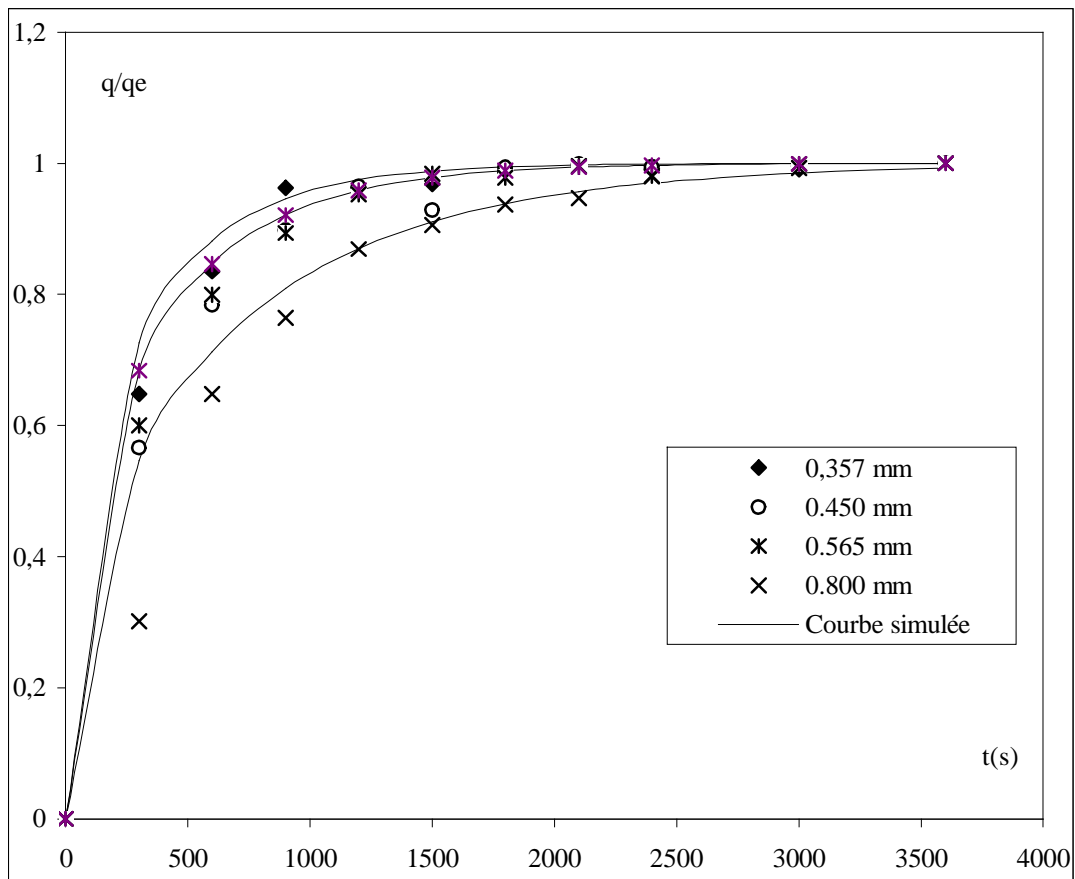
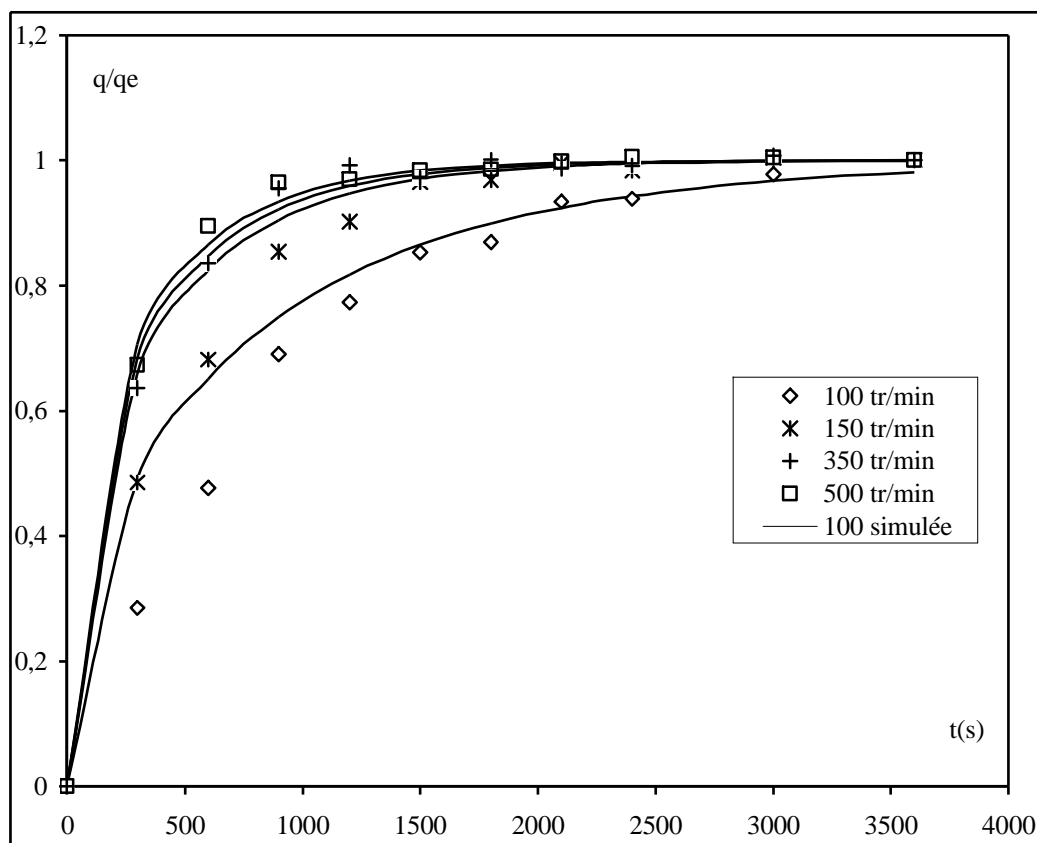


Figure III.25 : Interprétation des résultats selon le modèle d'Urano : Effet de la taille



**Figure III.26 : Interprétation des résultats selon le modèle d'Urano : Effet de l'agitation**

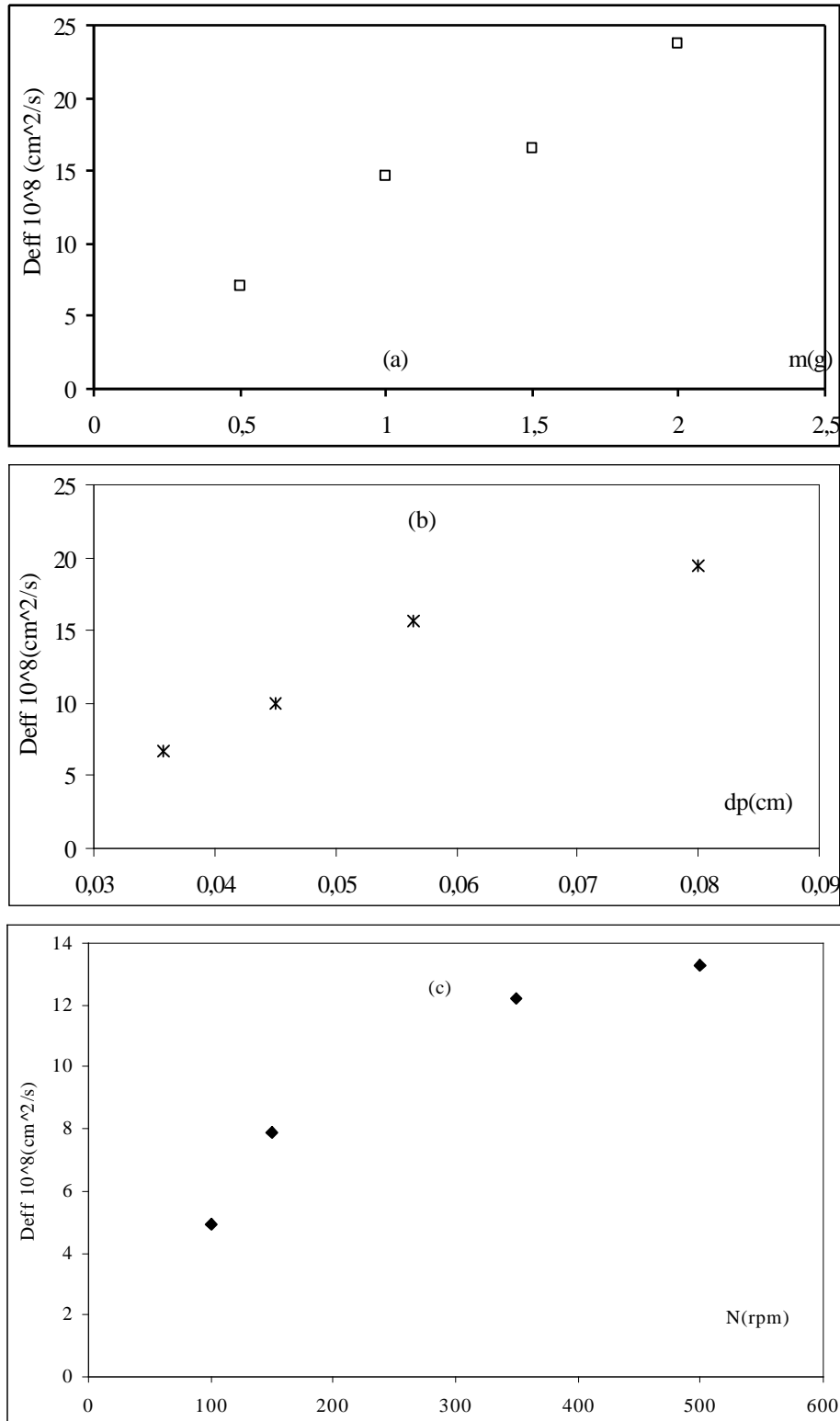
La figure III.27 présente les relations entre  $D_{eff}$  et les différents paramètres d'étude. Les trois méthodes sont en bon accord sur l'indépendance de la diffusivité de la concentration initiale de la solution.

Pour l'impact de la granulométrie sur le coefficient de diffusion interne, les auteurs s'opposent pour la dépendance de  $D_{eff}$  vis-à-vis de la taille des particules, selon des études, sa valeur est invariante, augmente ou décroît quand le diamètre de la particule augmente. Al-Duri (2001), Najm (1990) en étudiant la cinétique d'adsorption du trichlorophénol pour différentes granulométries ne sont pas parvenus à trouver une corrélation entre  $D_{eff}$  et le diamètre.

De nos résultats, il apparaît que quelle que soit la procédure de simulation adoptée plus le diamètre augmente, plus la valeur de  $D_{eff}$  croît. Plus la granulométrie est grande, meilleure sera la diffusion et plus grande sera la limitation du transfert de masse global par la diffusion externe du fait que l'aire de surface externe du grain diminue et que l'épaisseur du film liquide augmente.

Les trois modèles montrent l'indépendance de  $D_{eff}$  de la concentration initiale, Mckay et Chen (2001b) ont trouvé une corrélation entre  $D_{eff}$  et  $C_o$  de type :  $D_{eff} = a C_o^{-b}$  en précisant que la diffusivité effective est la somme des contributions de la diffusion poreuse et la diffusion superficielle.

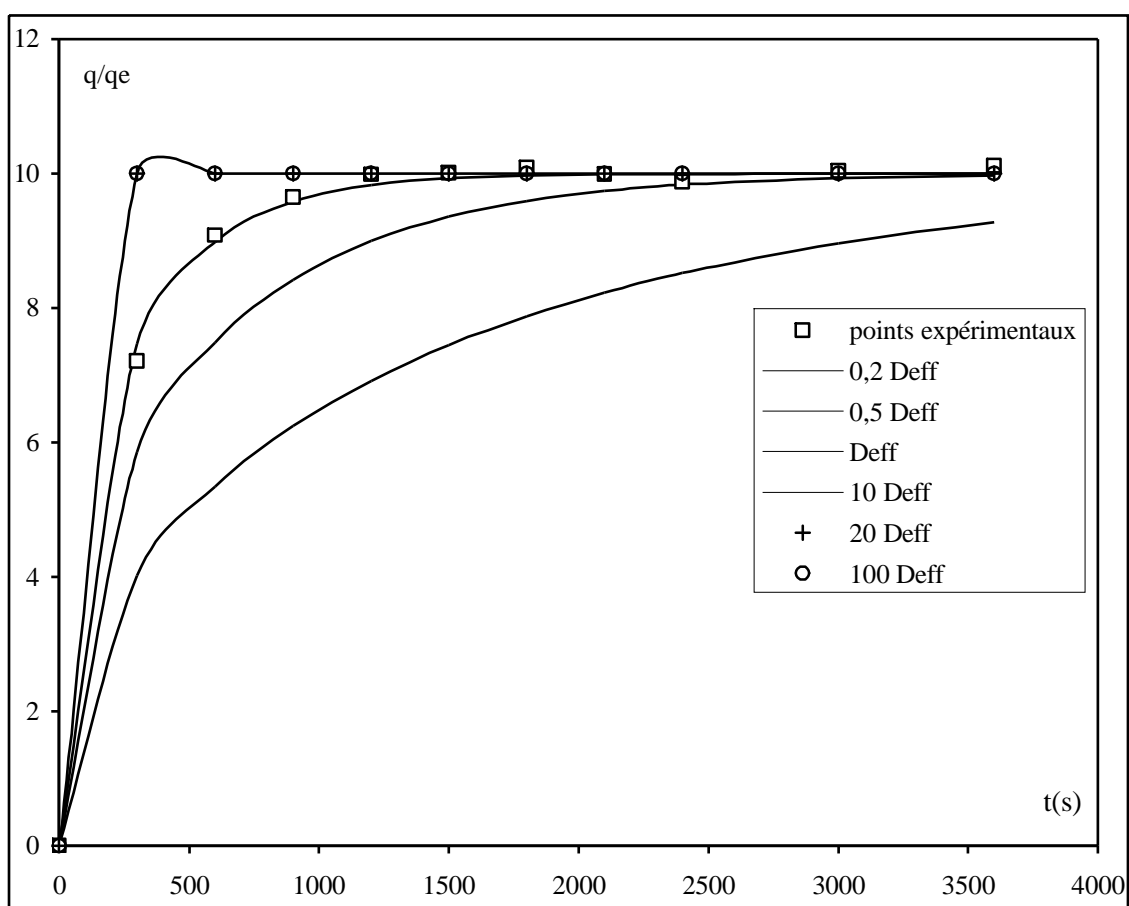
Meshko (2001) a trouvé que le coefficient de diffusion interne diminue avec l'augmentation de la masse et varie linéairement avec la concentration initiale. Selon les résultats de Menoud (1998) la diffusivité dans une résine chelamine ne dépend que de la porosité et la tortuosité de la résine.



**Figure III.27 : Diffusivité effective en fonction de différents paramètres : (a) la masse, (b) la taille, (c) la vitesse d'agitation**

En général, la valeur du coefficient de diffusion interne est un paramètre difficile à évaluer avec précision. Reinik (2001) comme Zhou (2006) ont mis en évidence que selon les méthodes employées, la valeur du coefficient de diffusion interne déterminée pour un même couple pouvait varier de plusieurs puissances de 10. Nous avons voulu tester l'influence de la variation de la valeur  $D_{eff}$  sur le profil de la courbe cinétique, afin d'observer si une variation de plusieurs puissances de 10 de cette valeur avait ou non une réelle importance. Nous avons réalisé une simulation, en faisant varier de 1 à 100 fois la valeur du coefficient de diffusion interne  $D_{eff}$  injectée dans le modèle *HSDM* et déterminée au préalable par la méthode de Crank.

Nous constatons (figure IV.28) que la variation de  $D_{eff}$  a une nette influence sur le profil des courbes cinétiques notamment, au début des cinétiques et sur l'apparition du palier horizontal.



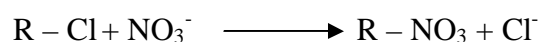
**Figure IV.28 : Influence de la variation du coefficient de diffusion interne sur l'allure des cinétiques**

Cette influence est beaucoup plus prononcée lorsque nous diminuons la valeur de  $D_{eff}$ . Une diminution par 5 se traduit par un écart entre les courbes qui vaut le double d'une diminution par 2, et une apparition du palier horizontal beaucoup plus tardive. A l'opposé, une augmentation par 10 de la valeur  $D_{eff}$  retarde peu le temps d'apparition du palier, nous

pouvons dire qu'elle le rend plus rapide. A la fin de la cinétique, plus précisément à partir de 20 minutes, toutes les courbes se confondent, et la variation de  $D_{eff}$  ne présente aucune influence, mais il reste que la détermination précise du coefficient de diffusion interne est nécessaire. A noter que la méthode graphique de Crank utilisée pour déterminer  $D_{eff}$  est tout à fait correcte, d'une part, la courbe expérimentale et théorique se superposent sous différentes conditions opératoires, de l'autre part, en adoptant une autre démarche très différente (chapitre IV, résine Amberlite IRA 400), les valeurs trouvées sont similaires.

### III.3.2.4. Etude de la cinétique chimique

Le traitement mathématique d'une réaction chimique entre les groupements fonctionnels d'une résine et le soluté adsorbé est abordé sous deux aspects : un aspect qui consiste à considérer le système réactionnel homogène, dans ce cas, la résine est supposée être quasi-liquide, et la majorité des modèles d'ordre deux peuvent décrire la cinétique. La réaction d'échange peut être écrite comme suit :



Le bilan de matière sur  $NO_3^-$  dans le réacteur fermé donne :

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -k [R - Cl][NO_3^-] \quad (III.21)$$

En appliquant une approximation de type Langmuir Sivaiah (2005), l'équation peut être réécrite en fonction des concentrations en solution :

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = -k [NO_3^-]([NO_3^-]_b - [NO_3^-]) \quad (III.22)$$

Après intégration, nous aurons :

$$\frac{1}{[NO_3^-]_b} \ln\left(\frac{[NO_3^-] - [NO_3^-]_b}{[NO_3^-]}\right) = -kt + \frac{1}{[NO_3^-]_b} \ln\left(\frac{[NO_3^-]_b - [NO_3^-]_b}{[NO_3^-]_b}\right) \quad (III.23)$$

Une description satisfaisante de la cinétique, sous cet aspect, est conditionnée par une bonne linéarité du tracé de  $\frac{1}{[NO_3^-]_b} \ln\left(\frac{[NO_3^-] - [NO_3^-]_b}{[NO_3^-]}\right)$  en fonction du temps. Les résultats de l'ajustement des données expérimentales sont regroupés dans le tableau III.19.

**Tableau III.19 : Modélisation de la cinétique chimique homogène**

$C_o$ (mg/l)	2	5	10	20	30	40	50
$R^2$	0,387	0,874	0,870	0,653	0,591	0,730	0,555

Les faibles valeurs des coefficients de la régression linéaire indiquent que l'approche d'une cinétique homogène est très loin pour décrire, d'une façon satisfaisante, les cinétiques de la rétention des nitrates par la résine Amberlite IRA 410.

La deuxième approche consiste à considérer la résine comme solide, le système réactionnel est alors hétérogène, et la cinétique chimique est donc comparée à la cinétique physique.

Dans le cas d'une réaction chimique considérablement plus lente que le transfert de matière, la vitesse de réaction devient l'étape limitante. La vitesse d'échange d'ions (ou celle des autres réactions en surface) est alors indépendante du diamètre des particules, il n'y a pas de gradient de concentration à l'intérieur de la phase solide. Elle dépend du sens dans lequel se font les échanges.

La présence de groupements fonctionnels, responsables de la capacité d'échange ionique, sont souvent impliqués dans les liaisons chimiques qui s'établissent entre la surface de la résine et le soluté. Ces réactions obéissent aux lois habituelles de la cinétique chimique.

Nous avons appliqué les équations de Lagergreen (pseudo premier ordre) et de Ho (pseudo second ordre) à nos essais pour modéliser la cinétique de la rétention des nitrates par IRA 410. Ces modèles ont été mathématiquement développés pour l'adsorption sur particules poreuses, et ils prédisent une dépendance inversement proportionnelle entre la vitesse de réaction et le rayon des particules et une variation proportionnelle avec la concentration initiale Ho (1998).

- *modèle pseudo premier ordre :*

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(III.24)}$$

Après intégration entre  $t = 0$  et  $t = t$ , nous aurons :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303t} \quad \text{(III.25)}$$

- *modèle pseudo second ordre :*

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(III.26)}$$

Après intégration, nous pouvons trouver les formes suivantes :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad \text{(III.27)}$$

- *première forme linéaire :*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(III.28)}$$

- deuxième forme linéaire :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{III.29})$$

- forme non linéaire :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{III.30})$$

$q_e$  dans l'expression de Ho dépend de la température, de la concentration initiale, de la masse, de la taille des grains et de la nature des interactions soluté-solide.

Les résultats de l'ajustement et les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau III.20. Les coefficients de la régression linéaire renseignent sur la validité des modèles. La régression non linéaire n'a pas amélioré la qualité de l'ajustement. Les coefficients de corrélations les plus élevés sont obtenus avec la première forme linéaire. Cette forme sera exploitée pour l'acquisition des constantes cinétiques.

A noter que la vitesse d'échange d'ions est toujours considérée comme très rapide. Ofomaja (2006) a proposée un modèle empirique dans le cas où la vitesse d'échange ionique est limitante :

$$q_t = q_e (1 - \exp(-kt)) \quad (\text{III.31})$$

Cette expression est identique à l'équation de Lagergreen, nous pouvons exploiter les résultats du modèle pseudo premier ordre et conclure à un échange d'ions non limitant.

**Tableau III.20 : Modélisation des cinétiques par les équations de Lagergreen et Ho**

Concentration initiale (mg/l)	$R^2$			
	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre		
		Forme non linéaire	Première forme linéaire	Deuxième forme linéaire
5	0,874	0,992	0,998	0,978
10	0,787	0,994	0,999	0,975
20	0,716	0,989	0,995	0,980
30	0,808	0,980	0,999	0,925
40	0,582	0,996	0,999	0,984
50	0,803	0,992	0,998	0,967

D'après les coefficients de régression linéaire, la cinétique de fixation est d'ordre deux, il y'a un écart entre les deux formes de linéarisation. La première forme est la plus adéquate pour nos conditions opératoires.

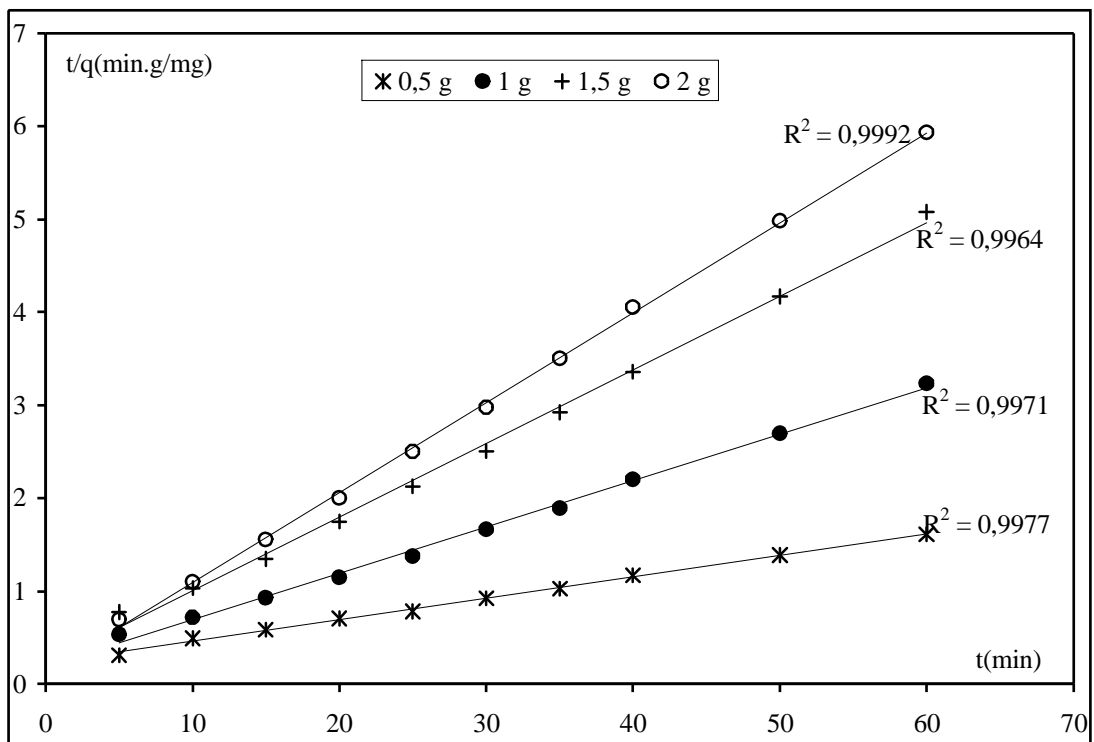


Figure III. 29 : Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de la masse

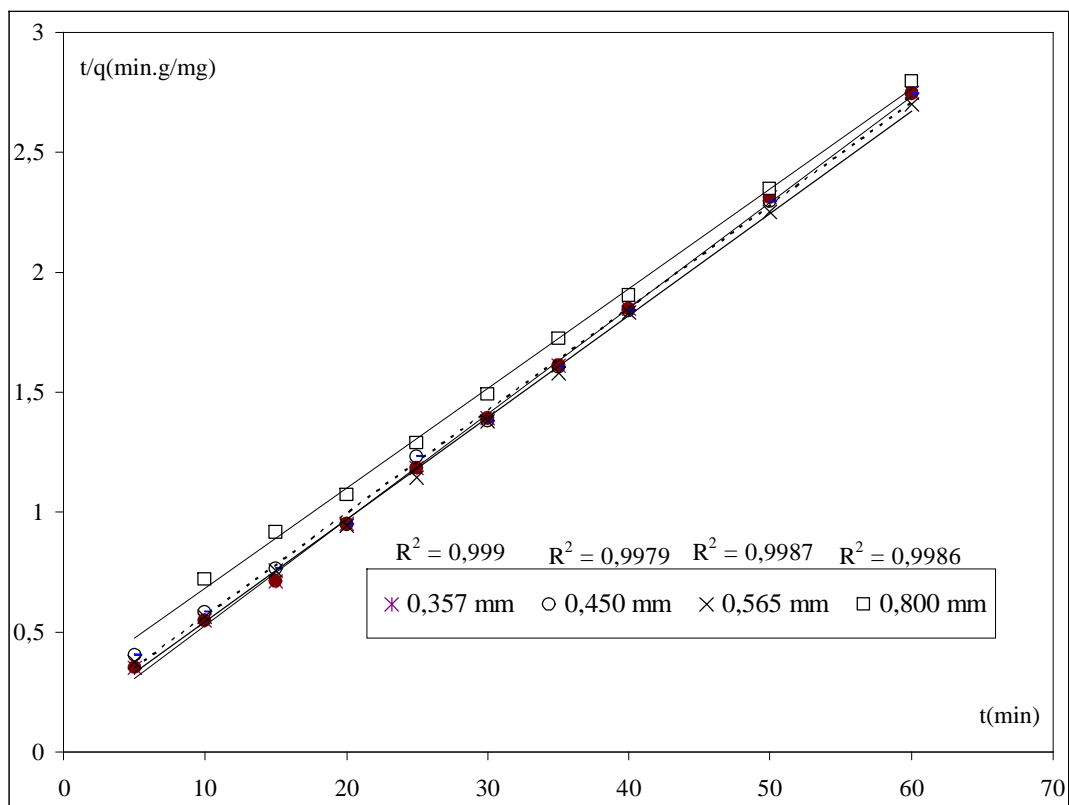


Figure III.30 : Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de la taille

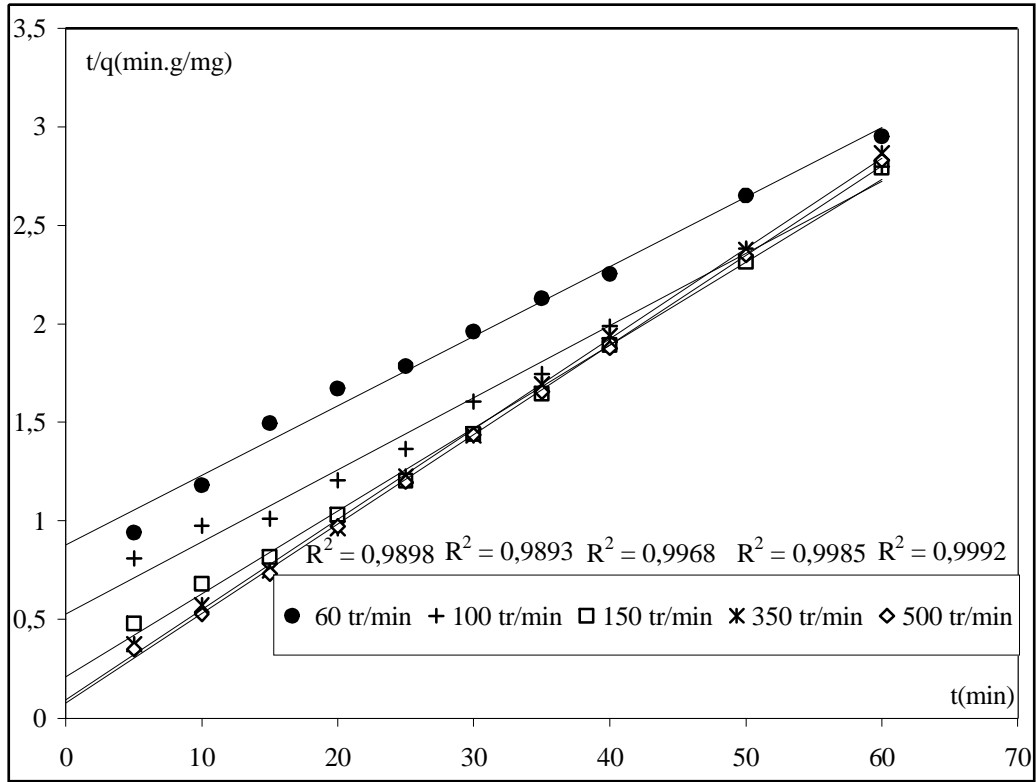


Figure III.31 : Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de l'agitation

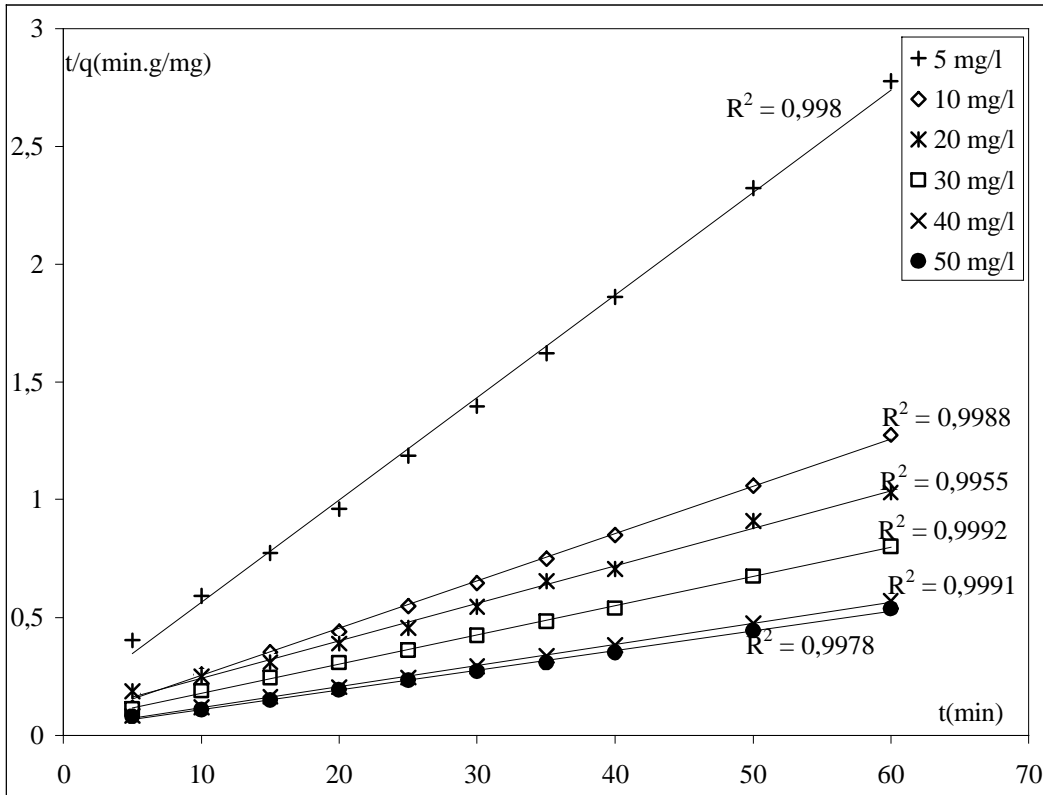


Figure III.32: Interprétation des résultats selon le modèle de pseudo second-ordre : effet de la concentration initiale

Les coefficients de la régression supérieurs à 99% (pour le pseudo second ordre) permettent d'envisager un contrôle de la cinétique par la ou les réaction(s) de surface. Les résultats du tableau III.21 montrent un ordre de deux constant, la constante de vitesse  $k_2$  varie régulièrement avec la masse, la concentration initiale, la taille et l'agitation. La constante  $k_2$  augmente avec l'agitation et la masse, diminue avec le diamètre et la concentration initiale. La diminution de  $k_2$  avec la concentration initiale indique que la solution diluée n'offre aucun obstacle au déplacement des nitrates. La variation, non linéaire de  $k_2$  avec la concentration, est corrélée par l'expression empirique suivante :

$$k_2 = m C_{\text{NO}_3^-}^n \quad (\text{III.32})$$

Mckay et al. (1983) ont rapporté qu'une valeur de  $n$  centrée autour de 0,5, indique que la diffusion intraparticulaire est importante dans la rétention. Les résultats de cette étude proposent la relation suivante avec un coefficient de corrélation de 0,9912 :

$$k_2 = 0,245 C_{\text{NO}_3^-}^{-0,92} \quad (\text{III.33})$$

La valeur de  $n$  n'est ni loin de 0,5 ni proche de 0,5, elle indique l'importance d'une réaction chimique d'ordre deux et également l'importance de la diffusion interne.

De la même manière, la forte influence de la masse sur les constantes de vitesse, donne les relations suivantes :

$$k_2 = 9,6 \cdot 10^{-3} m^{2,95} \quad (\text{III.34})$$

$$q_e = 20,43 m^{-1,05} \quad (\text{III.35})$$

Et pour la concentration initiale :

$$q_e = 3,46 C_{\text{NO}_3^-}^{0,65} \quad (\text{III.36})$$

Avec des coefficients de corrélation respectivement de 0,9945, 0,9951 et 0,978

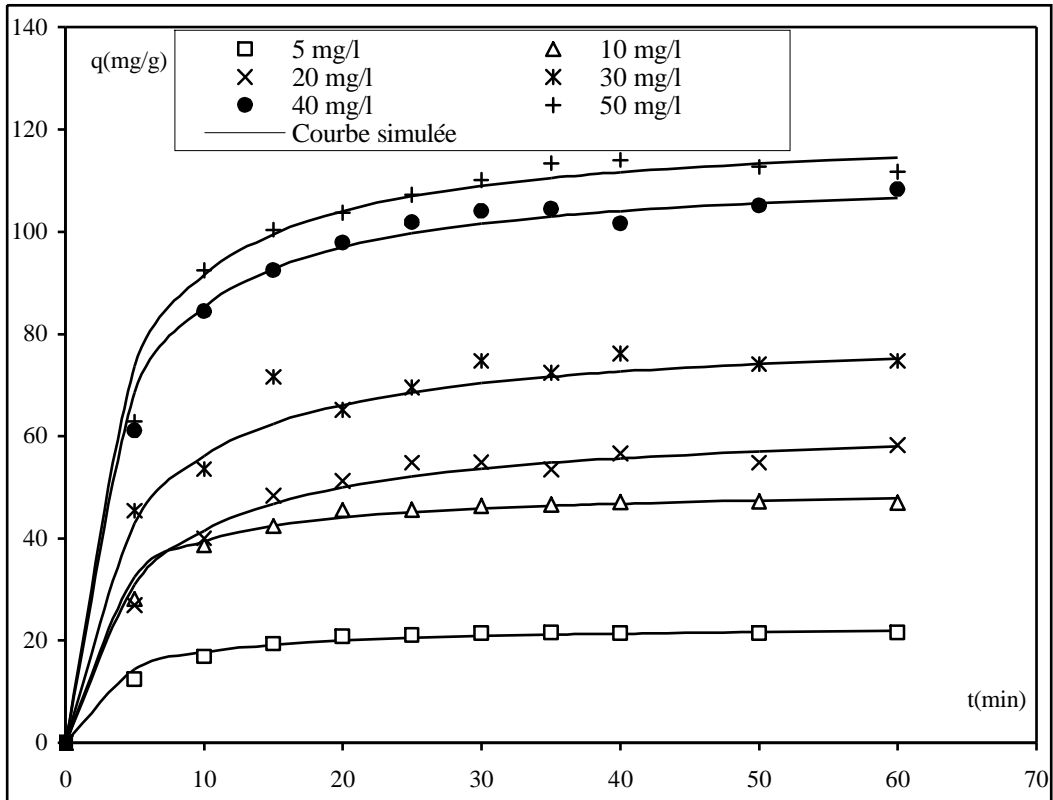
Des relations similaires sont proposées par Ho (2001, 1998) et Kumar (2005). Allen (2005) propose une fonction puissance pour le paramètre masse et des fonctions hyperboliques pour la concentration initiale et l'agitation. Des relations linéaires sont proposées par Vadivelan (2005) pour les deux paramètres masse et concentration initiale.

Nous constatons aussi que l'ajustement des données expérimentales au modèle du pseudo second ordre pour l'ensemble des paramètres étudiés, donne les coefficients de régression les plus élevés par rapport aux autres modèles appliqués aux phénomènes diffusionnels, mais ceci n'est pas suffisant pour affirmer ou confirmer un contrôle de la cinétique globale par la cinétique chimique seulement.

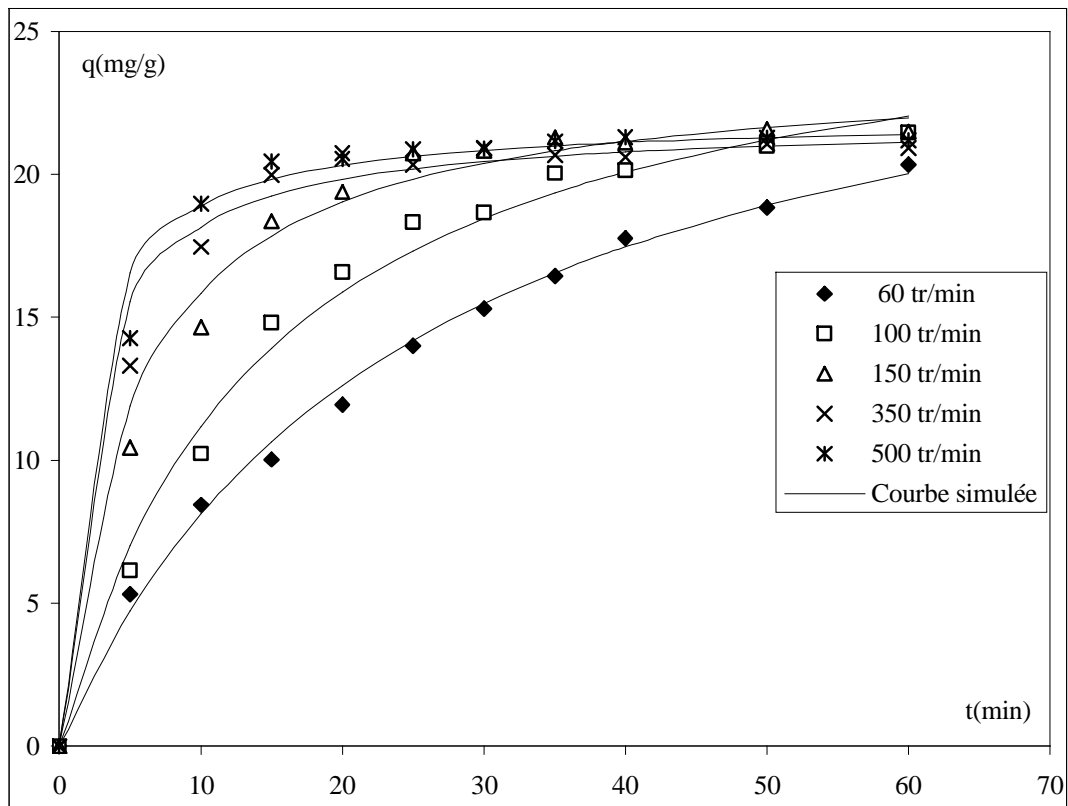
**Tableau III.21 : Les paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre**

<i>Masse (g)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (rpm)</i>	<i>h (mg/g.min.)</i>	<i>k<sub>2</sub> 10<sup>+3</sup> (g/mg.min)</i>
1	5	0,450	60	1,138	1,41
1	5	0,450	100	1,894	2,54
1	5	0,450	150	4,746	8,37
1	5	0,450	350	10,78	22,6
1	5	0,450	500	13,44	27,8
1	5	0,800	200	3,76	6,5
1	5	0,565	200	7,32	13,5
1	5	0,450	200	8,37	15
1	5	0,357	200	11,32	22
1	2	0,450	200	2,04	30
1	5	0,450	200	7,75	14,6
1	10	0,450	200	18,6	7,45
1	20	0,450	200	12,2	3,10
1	30	0,450	200	18,4	2,82
1	40	0,450	200	35,2	2,78
1	50	0,450	200	38,0	2,61
0,5	5	0,565	200	4,38	2,33
1	5	0,565	200	5,14	12,7
1,5	5	0,565	200	4,70	29,4
2	5	0,565	200	8,01	75

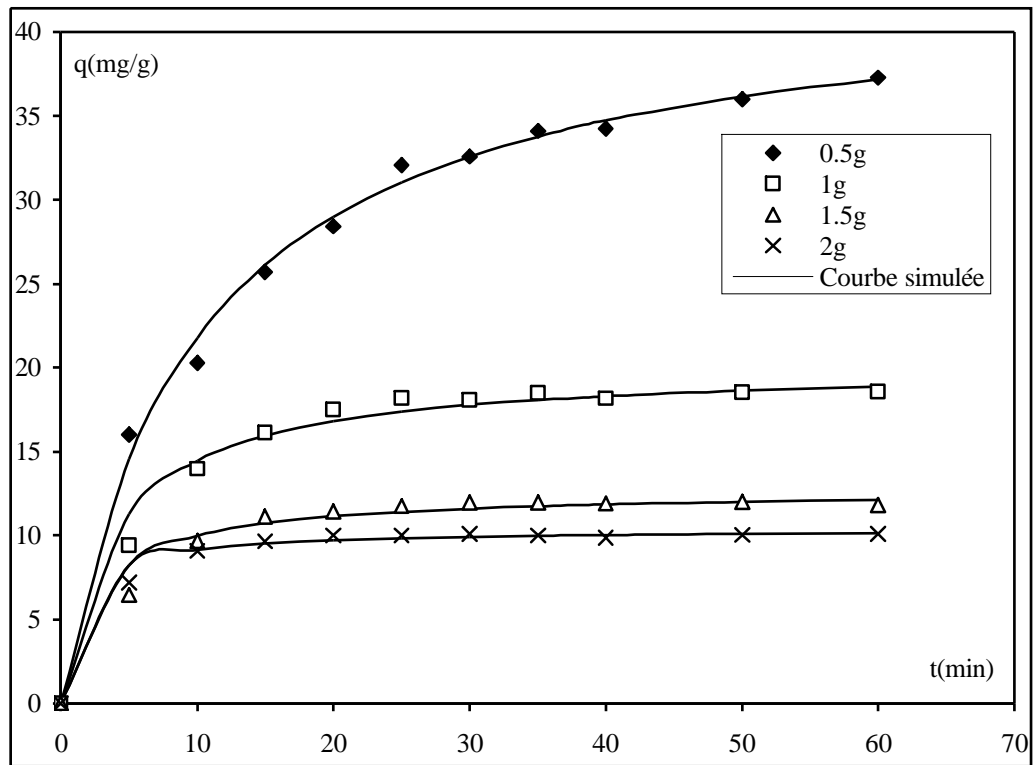
La précision sur les paramètres cinétiques, déterminés selon le modèle de Ho, est vérifiée en confrontant les résultats expérimentaux et ceux de la simulation. Les figures III. 32 à III.35 illustrent cette confrontation.



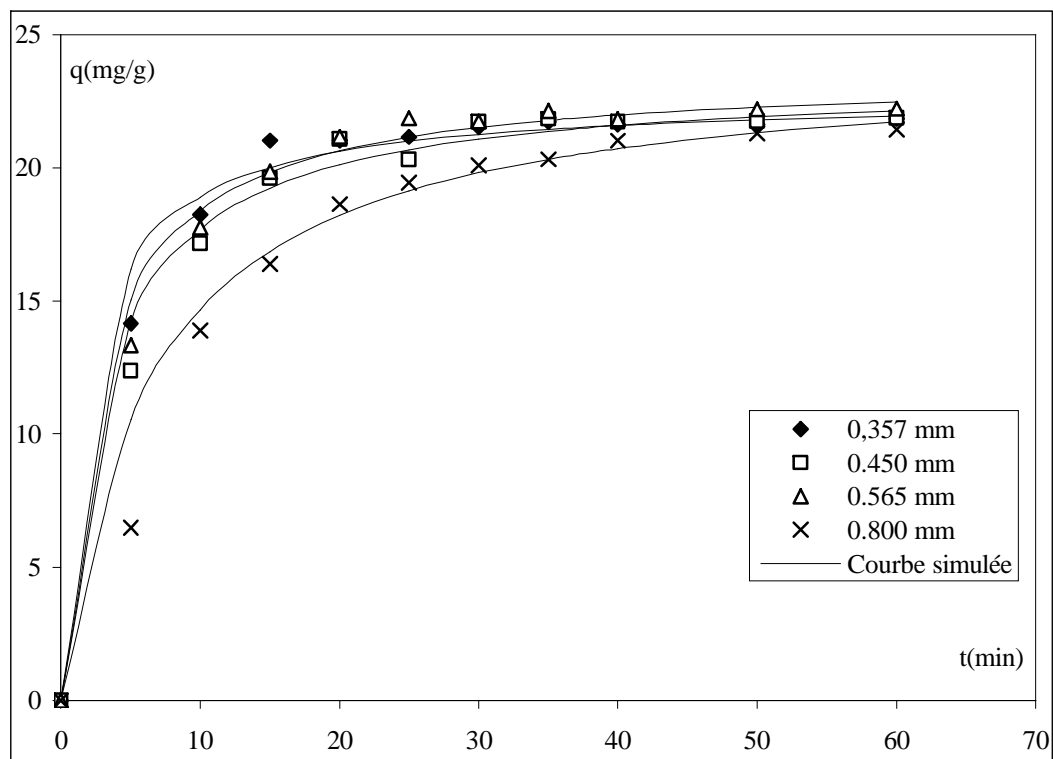
**Figure III.33 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de la concentration initiale**



**Figure III.34 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de l'agitation**



**Figure III.35 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de la masse**



**Figure III.36 : Interprétation des résultats selon le modèle de Ho : Effet de la taille**

Les modèles de Ho (pseudo second ordre) et de Lagergreen (pseudo premier ordre) sont les plus utilisés pour le fonctionnement en régime chimique des cinétiques hétérogènes. Fujiwara (2007), en appliquant ces deux modèles à l'adsorption sur résine chitosane, a pu conclure à un contrôle de la cinétique par la réaction chimique, mais c'est un modèle qui comprend un paramètre empirique, le  $q_e$ , qui s'ajuste à chaque expérience, d'où une utilisation assez restreinte qui se limite aux domaines explorés expérimentalement.

### III.3.2.5. Modèle général

\* *Modèle de la constante cinétique unique*

Ce modèle, très simple, décrit l'adsorption par une cinétique réversible comparable à celle de Langmuir. C'est une approche empirique de Chase (1984) basée sur une seule constante cinétique globale  $k$  contenant toutes les résistances au transfert de matière. Dans le cas d'une adsorption en cuve agitée fermée, le modèle s'écrit comme suite :

$$\frac{C(t)}{C_o} = 1 - \frac{m}{C_o V} \left\{ \frac{(\beta + \alpha) \left( 1 - \exp \left[ -\frac{2 \alpha m}{V} k t \right] \right)}{\left( \frac{\beta + \alpha}{\beta - \alpha} \right) - \exp \left[ -\frac{2 \alpha m}{V} k t \right]} \right\} \quad (\text{III.37})$$

Où :

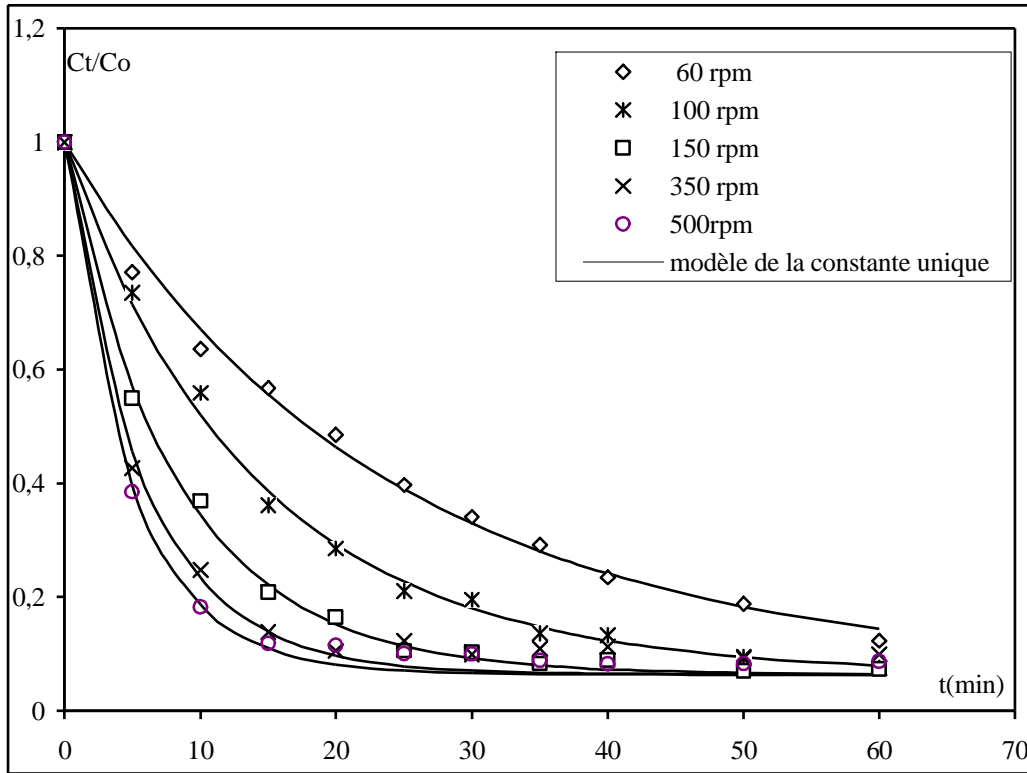
$$\alpha = \sqrt{\beta^2 - \left( \frac{C_o V}{m} \right) q_o} \quad (\text{III.38})$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left( \frac{C_o V}{m} + q_o + \frac{K_d V}{m} \right) \quad (\text{III. 39})$$

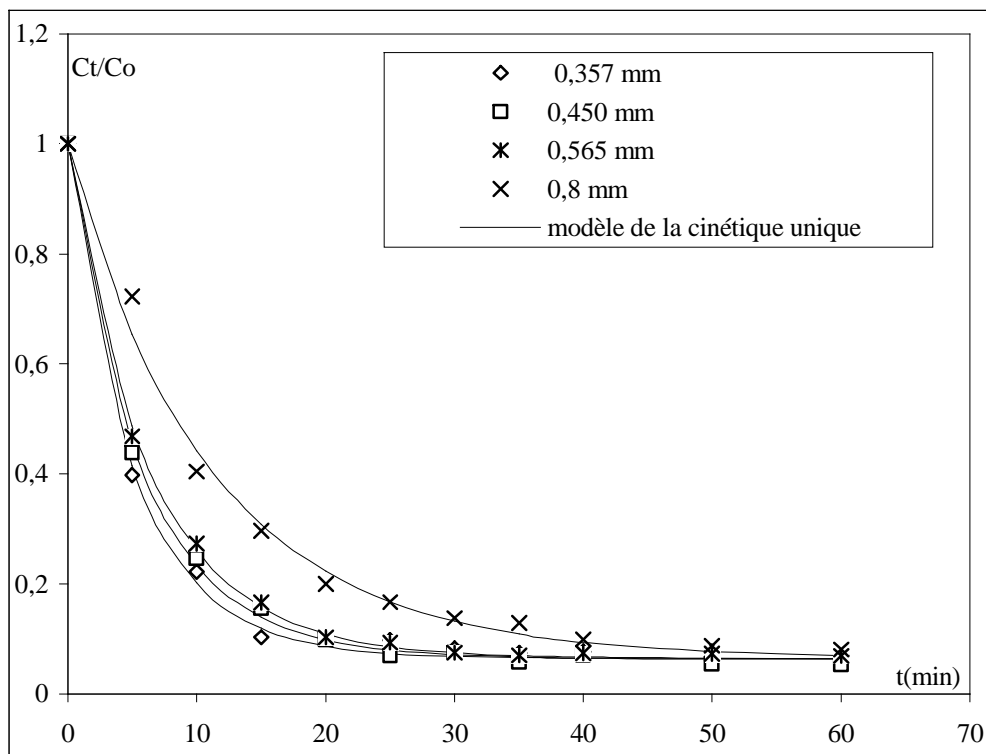
$K_d$  et  $q_o$  sont déterminées indépendamment à partir de l'équation de Langmuir, elles représentent la constante de dissociation et la capacité maximale. Or, dans le chapitre II, nous avons trouvé que l'isotherme à pH de la solution était mieux décrit par le modèle de Sips que le modèle de Langmuir, donc, il est plus convenable, dans notre cas, de calculer ces paramètres à partir du modèle de Sips.

Les résultats des cinétiques sont traités en ajustant les données expérimentales avec l'équation III.37.  $k$ , le seul paramètre inconnu, est optimisé par la méthode des moindres carrés.

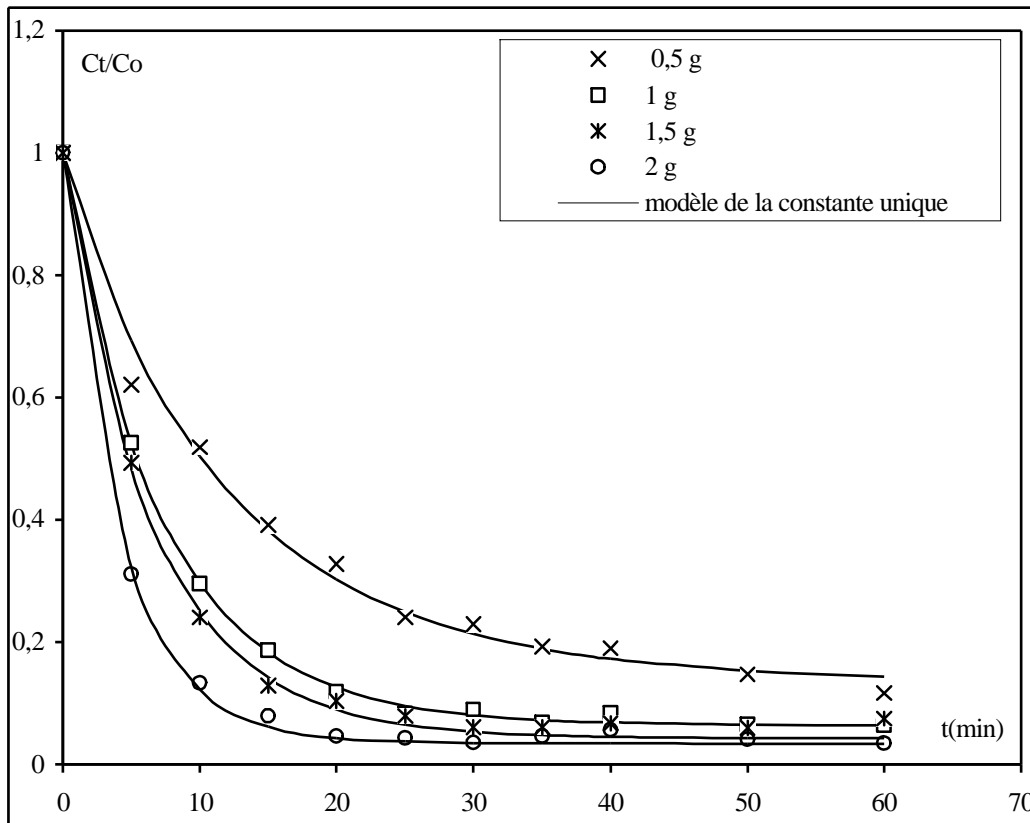
Nous constatons (figures III.36, III.37, III.38) que le modèle de la constante unique représente bien les expériences de la cinétique du système nitrates/IRA 410. Lorsque nous portons les valeurs de la constante  $k$  en fonction des différents paramètres, nous remarquons une dépendance assez nette pour la taille et l'agitation.



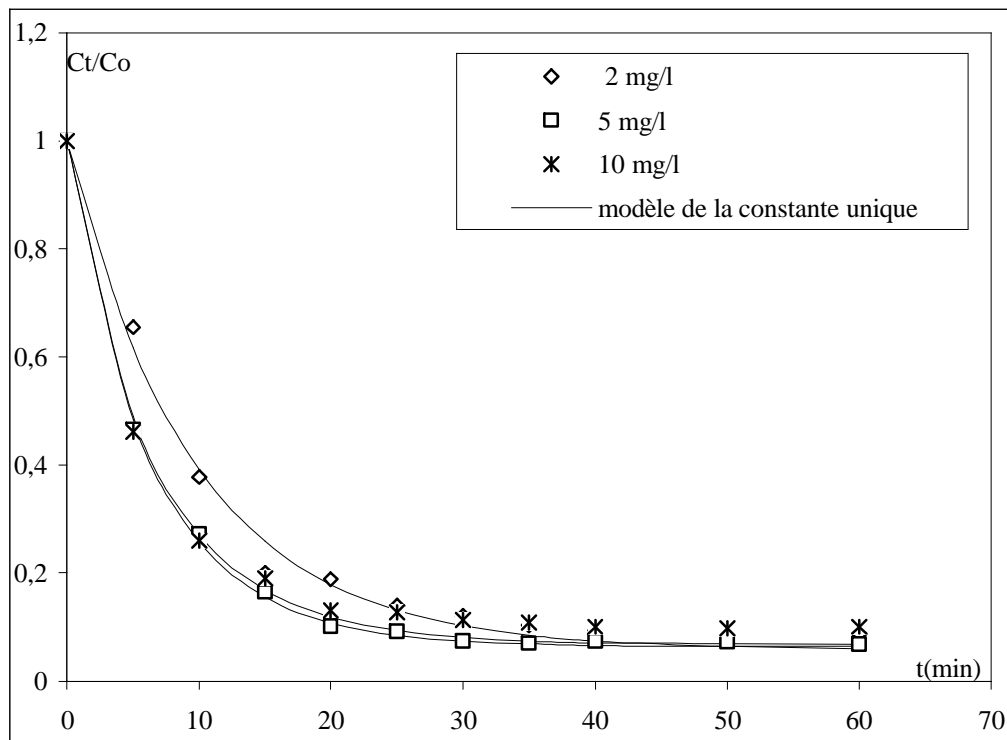
**Figure III.37 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de l'agitation**



**Figure III.38 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de la taille**



**Figure III.39 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de la masse**



**Figure III.40 : Interprétation des résultats selon le modèle de la constante unique : effet de la concentration initiale**

Le fait de trouver que la constante apparente de la cinétique, dépend de la taille et de l'agitation, implique que la résine travaille en régimes chimique et diffusionnel. Chaque étape a son importance, les trois étapes jouent des rôles significatifs dans le processus global. Nous remarquons, aux fortes concentrations, que les données expérimentales s'écartent du modèle de la constante unique, notamment à partir de 20 mg d'azote nitrique/l. Cette divergence peut être expliquée par le fait que les trois étapes n'interviennent pas de la même façon, et c'est très probablement l'étape de transfert de masse externe qui devient négligeable pour des solutions trop chargées, ce résultat n'est pas surprenant, à noter que les auteurs (Smith (1981) et Zagorski (2005)) prévoient un transfert de masse externe négligeable aux fortes concentrations.

**Tableau III.22 : constantes cinétiques de la dénitrification sur IRA 410 selon le modèle de la constante unique**

<i>Masse</i> (g)	<i>Concentration</i> <i>initiale (mg/l)</i>	<i>Diamètre</i> (mm)	<i>Vitesse</i> <i>d'agitation (rpm)</i>	<i>k</i> $10^{+3} \pm 10^{+5}$ ( $m^3/kg\ s$ )	<i>R</i> <sup>2</sup>
1	5	0,450	60	3,66	0,9934
1	5	0,450	100	6,16	0,9964
1	5	0,450	150	10,5	0,9977
1	5	0,450	350	15,0	0,9865
1	5	0,450	500	18,0	0,9933
1	5	0,800	200	7,80	0,9918
1	5	0,565	200	13,6	0,9985
1	5	0,450	200	15,0	0,9990
1	5	0,357	200	17,0	0,9968
1	2	0,450	200	8,83	0,9915
1	5	0,450	200	13,8	0,9990
1	10	0,450	200	14,0	0,9897
1	20	0,450	200	/	0,9264
1	30	0,450	200	/	0,8670
1	40	0,450	200	/	0,8182
1	50	0,450	200	/	0,8201
0,5	5	0,565	200	14,0	0,9892
1	5	0,565	200	12,1	0,9993
1,5	5	0,565	200	10,6	0,9967
2	5	0,565	200	9,00	0,9985

### III.3.3. Comparaison des différents modèles cinétiques

Nous avons trouvé que les modèles simples et le modèle général sont capables de décrire et de suivre d'une manière satisfaisante l'évolution des cinétiques de rétention des nitrates par une résine macroporeuse. Chaque modèle exploité permet l'acquisition d'un seul paramètre. Il s'agit de  $k_f$ , coefficient de transfert de masse externe, par le modèle de Sphan-Schüler, de  $D_{eff}$ , coefficient effectif de diffusion interne, par le modèle *HSDM*, de  $k_2$ , constante de la vitesse de la réaction chimique, par le modèle de Ho et  $k$ , constante englobant la cinétique chimique et la cinétique physique, pour le modèle général de la constante unique.

Le modèle, le plus satisfaisant, est dégagé en comparant les différentes précisions de la simulation, les résultats sont regroupés dans le tableau III.23. Le test khi-deux, comme déjà vu au chapitre II, permet de discriminer entre les modèles et de valider celui qui reproduit le plus fidèlement possible nos expériences.

L'analyse statistique et l'analyse graphique convergent vers la même observation, le modèle de la constante unique, malgré qu'il soit empirique, s'ajuste bien aux données expérimentales. Il permet, d'une part, de prédire les valeurs expérimentales avec une précision meilleure que celle des autres modèles cinétiques, d'autre part, il met en évidence l'importance des trois étapes, le transfert de masse externe, les réactions en surface, et la diffusion interne, dans le processus global de la rétention des nitrates par la résine Amberlite IRA 410.

Nous classons les modèles susceptibles de décrire notre système nitrates/IRA 410 comme suite : modèle de la constante unique, modèle *HSDM* et enfin le modèle de Ho. L'avantage, avec les deux derniers modèles, est l'acquisition d'une manière simple et pratique, les paramètres cinétiques de chaque étape supposée dominante.

**Tableau III.23 : Comparaison des différents modèles cinétiques**

<i>paramètres</i>	<i>Modèle HSDM</i>	<i>Modèle de Ho</i>	<i>Modèle de la constante unique</i>
Vitesse d'agitation (rpm)	$\chi^2$		
60	/	0,169	0,009
100	0,135	0,366	0,009
150	0,027	0,368	0,011
350	0,007	0,382	0,134
500	0,004	0,336	0,071
Diamètre (mm)			
0,800	0,062	0,077	0,020
0,565	0,039	0,070	0,017
0,450	0,013	0,113	0,016
0,357	0,004	0,094	0,026
Concentration initiale (mg/l)			
2	0,110	/	0,051
5	0,008	0,114	0,005
10	0,052	0,089	0,088
20	0,024	0,447	/
30	0,030	0,112	/
40	0,013	0,233	/
50	0,010	0,224	/
Masse (g)			
0,5	0,017	0,163	0,019
1	0,027	0,106	0,007
1,5	0,023	0,064	0,052
2	0,002	0,018	0,027

### III.4.CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons évalué la cinétique de rétention des nitrates par une résine macroporeuse, Amberlite IRA 410. Comme réacteur de travail nous avons choisi le réacteur agité fermé, c'est un réacteur qui n'a pas d'intérêt pratique mais par sa simplicité, il offre de nombreux avantages. Il nous permet en une seule expérience de mesurer une isotherme et une cinétique. De plus, sa configuration simplifie grandement sa modélisation mathématique et permet l'acquisition des paramètres d'équilibre et de cinétique, très précieux pour la mise en

œuvre d'une opération de séparation. Son intérêt réside aussi dans l'évaluation des mécanismes cinétiques.

L'étude des cinétiques fait clairement apparaître l'importance des mécanismes diffusionnels et de la réaction chimique en surface. Il semble que la diffusion intraparticulaire est plus difficile que de la diffusion extraparticulaire, à des vitesses d'agitation supérieures à 100 rpm. La structure macroporeuse de la résine peut expliquer ce constat. L'agitation contribue d'une part à diminuer l'épaisseur du film liquide et d'autre part, à une bonne mise en suspension des particules dans le réacteur agité discontinu.

Parmi les divers paramètres étudiés la taille de la particule, la masse et la concentration initiale de la solution constituent les paramètres majeurs de ces cinétiques. L'augmentation de la taille augmente la profondeur nécessaire à la diffusion et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, ce qu'explique une cinétique rapide avec les faibles diamètres.

Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées de deux manières différentes. Les modèles simples proposés pour chaque étape, supposée limitante, ont bien collé aux données expérimentales. Ils nous ont donné l'occasion d'évaluer les paramètres cinétiques et de connaître l'importance de chaque étape, impliquée dans la cinétique. Le modèle de la constante unique, est un modèle simple réversible, basé sur une équation cinétique du deuxième ordre pour la réaction d'adsorption et du premier ordre pour la réaction inverse. Il est plus complet, il tient compte de toutes les résistances autrement dit de toutes les étapes. Ce modèle permet de décrire correctement nos observations et offre une description très satisfaisante des cinétiques. Ce modèle a pu nous renseigner sur l'importance de chaque étape dans les domaines explorés, le transfert de matière externe devient négligeable aux fortes concentrations.

## Références Bibliographiques

- Ahmad A.L., Sumathi S., Hameed B.H. (2005) Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosane: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* (in press)
- Al-Duri B., Yang X.Y. (2001) Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 8, 15-23
- Allen J.S, Gan Q., Ronan M., Johnson P. A., (2005) Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 101–109
- Boyer P.M., Hsu J.T., (1992) Experimental studies in restricted protein diffusion in agarose matrix. *AIChE*. 38, 2, 259-272.
- Chase H.A. (1984). Prediction of the performance of preparative affinity chromatography. *J. Chromatogr.* 297, 179-202.
- Chen J. P., Wang L. and Zou S.W. (2007) Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study *Chemical Engineering Journal*, 131, 209-215
- Crank J. (1956) Mathematics of diffusion, 1<sup>er</sup> Edition, *Oxford University Press*, London
- Dahlke T., Chen Y.H., Franzreb M., et Höll W.H. (2006) Continuous removal of copper ions from dilute feed streams using magnetic weak-base anion exchangers in a continuous stirred tank reactor (CSTR). *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1062-1072.
- Fujiwara K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H. and Ueda K., (2007) Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified cross linked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 146,2, 39-50
- Ho Y.S., McKay G. (1998) Kinetic model for Lead (II) sorption on to peat. *Adsorption Science & Technology* 16, 4, 242-255.
- Ho Y.S., Chiang C.C., (2001) Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents. *Adsorption*, 7, 139–147.
- Holland F.A., Chapman F.S. (1966) Liquid mixing and processing in stirred tanks, Reinhold Publishing Corporation, New york.

- Hwang Y.L., Helfferich F.G. (1987) Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reactions. *Reactive Polymers*, 5, 237-253.
- James D.B., Anion exchange processing of plutonium, *USAEC Report LA-3499*, 1967.
- Juang R.S., Lin H.C., (1995a) Metal sorption with extractant-impregnated macroporous resins. 1. Particle diffusion kinetics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 132-140.
- Juang R.S., Lin H.C., (1995b) Metal sorption with extractant-impregnated macroporous resins. 2. Chemical-reaction and particle diffusion kinetics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 141-147.
- Kumar K.V., Sivanesan S. Ramamurthi V., (2005) Adsorption of malachite green onto *Pithophora sp.* A fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochemistry*, 40, 2865-2872.
- Levins D., Glastonbury J. (1972). Particle fluid mass transfer in stirred vessel. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 50 (2), 132-140
- Ling D., Wu G., Yang S., et Zhou Z., (2004) Computer simulation of diffusion of metal ions in resins – phenomenological analysis of diffusion process. *Reactive and functional Polymers*, 61, 81-90.
- Mckay G., Otterburn M.S. et Sweeney A.G., (1980) The removal of colour from effluents using various adsorbents – III Silica: rate processes, *Wat. Res.*, 14, 15-20.
- Mckay G. , Blair H.S., Gardner J.R., (1983) Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 95, 108-119
- Mckay G., (1984) Adsorption of deystuffs from aqueous solutions with activated carbon I. *Indian Chem. Eng.*, 26, 1, 23-31.
- Mckay G. (2001) Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation, *Chemical Engineering Journal*, 81, 213-221.
- Mckay G. and Bino M.J. (1985) Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems. *Chem. Eng. Res Des.*, 63, 168-174.

- Mckay G., Chen Y., (2001b) Film pore diffusion modelling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat. *Wat. Res.*, 35, 14, 3345-3356.
- Meshko V. (2001) Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Wat. Res.*, 35, 4, 3357-3366.
- Menoud P., Cavin L., Renken A. (1998) Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chem. Eng. And Pro.*, 17, 89-101.
- Namasivayam C., Sangeetha D. (2004), Equilibrium and kinetics studies of adsorption of phosphate onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Sciences* 280, 359-365.
- Najm I.N., Snoeyink V.L., Suidan M.T. (1990) Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *J. of American Water Works Association.*, 82, 65-72
- Ofomaja A. E., Y.S. Ho (2006), Effect of pH on Cadmium Biosorption by Coconut Copra Meal. *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.039
- Özcan A., Özcan A.S., Tunali S., Akar T., Kiran Ismail (2005), Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of Hazardous Materials*, (in press)
- Rao G.M., Gupta A.K., (1982a) Ion exchange processes accompanied by ionic reactions, *Chem. Eng. J.*, 24, 181-190.
- Rao G.M., (1982b) Sorption of heavy metal ions on Chelex 100 resin. *AICh*, 219, 103-111
- Rengaraj S. and Moon S.H. (2002), Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Research*, 36, 7, 1783-1793
- Sivaiah M.V., Venkatesana K.A., Krishnac R.M., Sasidharb P., Murthy G.S., (2005) Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7, *Separation and Purification Technology* 44, 1-9.
- Soldatov V.S., *Vesti. Akad. Nauk Beloruss. SSR*, 4 (1969), 2836.
- Spahn H. and Schlünder U., (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests-I. Theoretical and experimental

- determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chem. Eng. Sci.* 30, 529-537.
- Streat M. (1984) Kinetics of slow diffusing species in ion exchangers. *Reactive Polymers*, 2, 79-91.
- Urano K. and Tachikawa H. (1991). Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1897-1899.
- Vadivelan V., Vasanth Kumar K. (2005), Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Sciences* 286, 90-100.
- Villiermaux J. (1986) Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, *Technique et Documentation* (Lavoisier).
- Walker G.M., Weatherley L.R. (1998) Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Wat. Res.*, 33, 1899-1999.
- Walker G.M., Hansen J.A., Allen S.J. (2003) Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research*, 37, 2081-2089.
- Zaki A. B., El-Sheikh M. Y., Evans J., and El-Safty S. A. (2000) Kinetics and Mechanism of the Sorption of Some Aromatic Amines onto Amberlite IRA-904 Anion-Exchange Resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 221, 58-63
- Zhou X.P., Li W., Shi Q. H., Sun Y. (2006), Analysis of mass transport models for protein adsorption to cation exchanger by visualization with confocal laser scanning microscopy. *Journal of Chromatography A*, 1103, 110-117

## **IV.1. INTRODUCTION**

La résine Amberlite IRA 400 a une microporosité supérieure à celle de l'IRA 410, ce qui explique une aire spécifique plus grande. Comme pour le système IRA 410/nitrates, nous allons dans ce chapitre, en premier lieu, identifier l'étape cinétique limitante pour la rétention des nitrates par une résine type gel. Cette identification sera faite au travers d'une étude paramétrique, cette paramétrisation, quoi quelle soit lourde, elle est simple et pratique et permet de tirer des informations très précieuses relatives à l'importance de chaque étape dans le processus global de rétention, elle donne une description qualitative des mécanismes mis en jeu. Les paramètres cinétiques seront acquis au travers d'un modèle global, qui tient compte de toutes les étapes impliquées dans la rétention des nitrates par IRA 400. Nous allons, si nécessaire, faire appel aux modèles simples pour comparer leurs paramètres caractéristiques à ceux obtenus par le modèle global, et valider la méthode qui consiste à étudier chaque étape seule.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre III, les modèles proposés pour estimer les paramètres cinétiques d'un processus de rétention donnent rarement lieu à des expressions mathématiques simples. C'est souvent des équations qui nécessitent, leur exploitation, de lourdes résolutions numérique ou analytique.

## **IV.2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE**

La résine Amberlite IRA 400, très commerciale, est une résine échangeuse d'anions, fortement basique, elle présente une forte stabilité aux agents chimiques et à la température. Sur le plan de la synthèse, cette macromolécule est obtenue par polymérisation du styrène et du divinylbenzène, suivie d'une chlorométhylation par l'éther chlorométhyle, elle-même suivie d'une réaction d'amination, comme le montre le schéma réactionnel de la figure IV.1.

Le protocole expérimental et la préparation de la résine sont identiques à ceux que nous avons utilisé avec la résine IRA 410. Une masse de la résine sèche est mise en contact avec la solution dopée en nitrates. Le réacteur agité fermé est parfaitement adapté pour les cinétiques rapide et lente. La température et le pH de la solution restent constants durant toute la cinétique. La durée des expériences est d'une heure. Les figures IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5 illustrent l'effet de quatre paramètres sur la cinétique et la capacité de fixation.

**Figure IV.1 : Synthèse de l'Amberlite IRA 400**

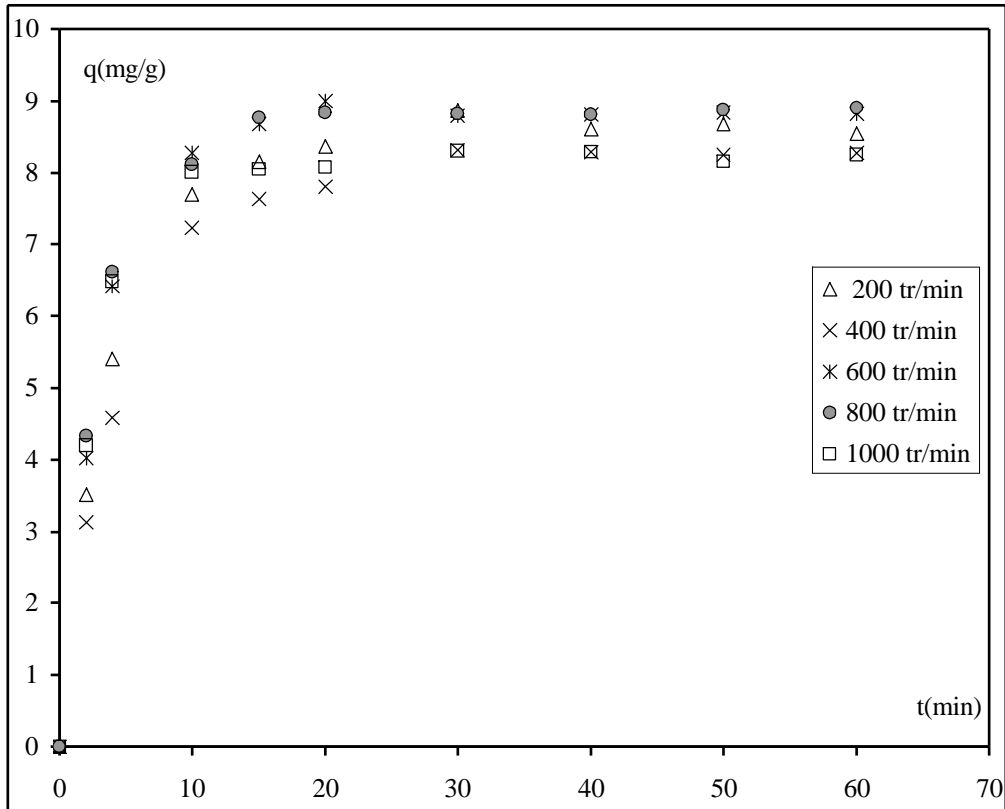


Figure IV.2 : Effet de l'agitation sur la rétention, pH = 6,8 ; T= 22°C

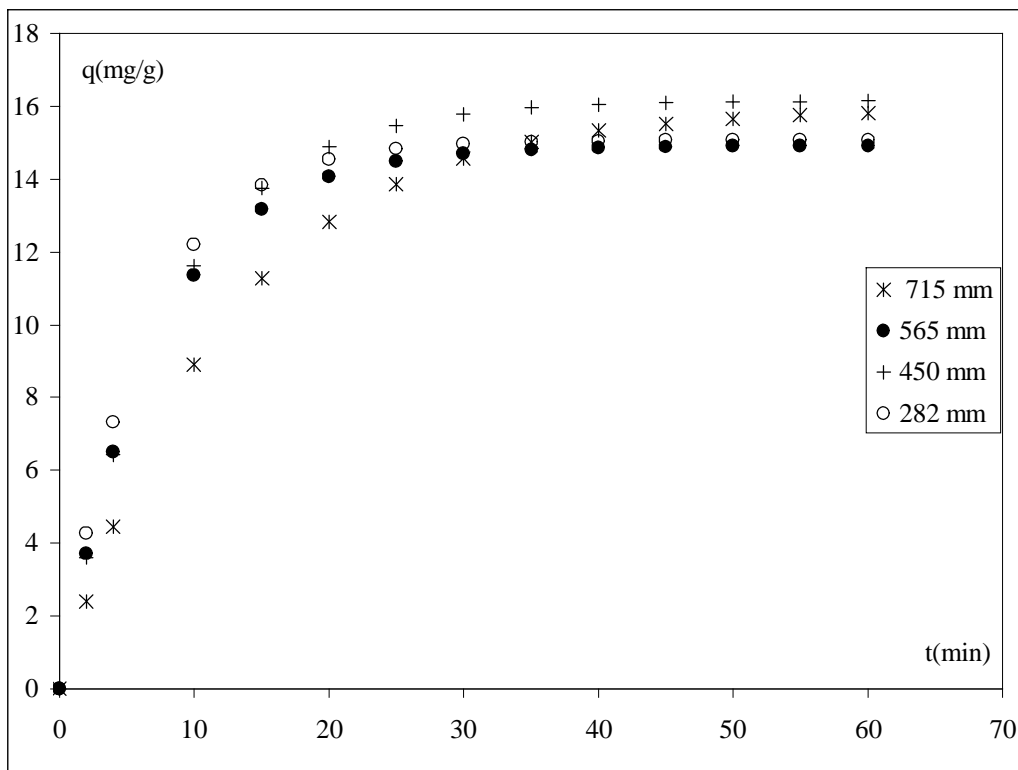


Figure IV.3 : Effet de la taille sur la cinétique de dénitrification par IRA 400, pH = 6,8 ; T= 22°C

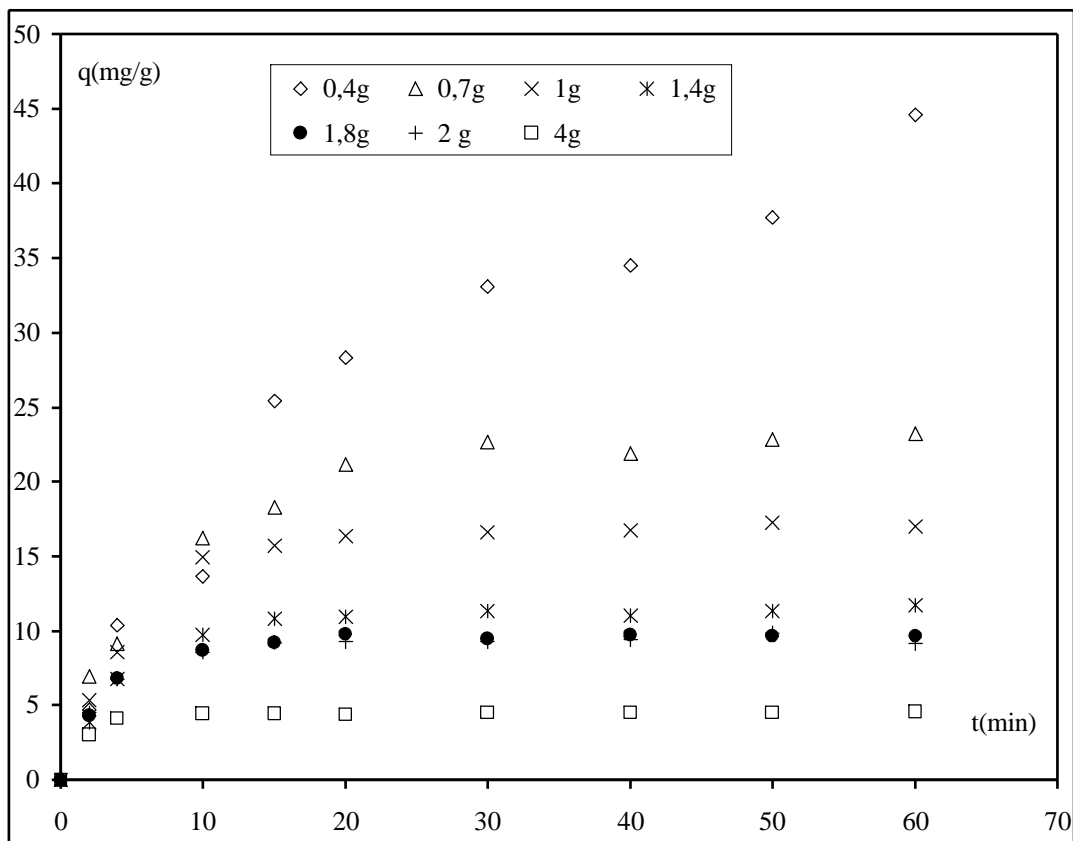


Figure IV.4 : Effet de la masse sur la rétention des nitrates, pH = 6,8 ; T= 22°C

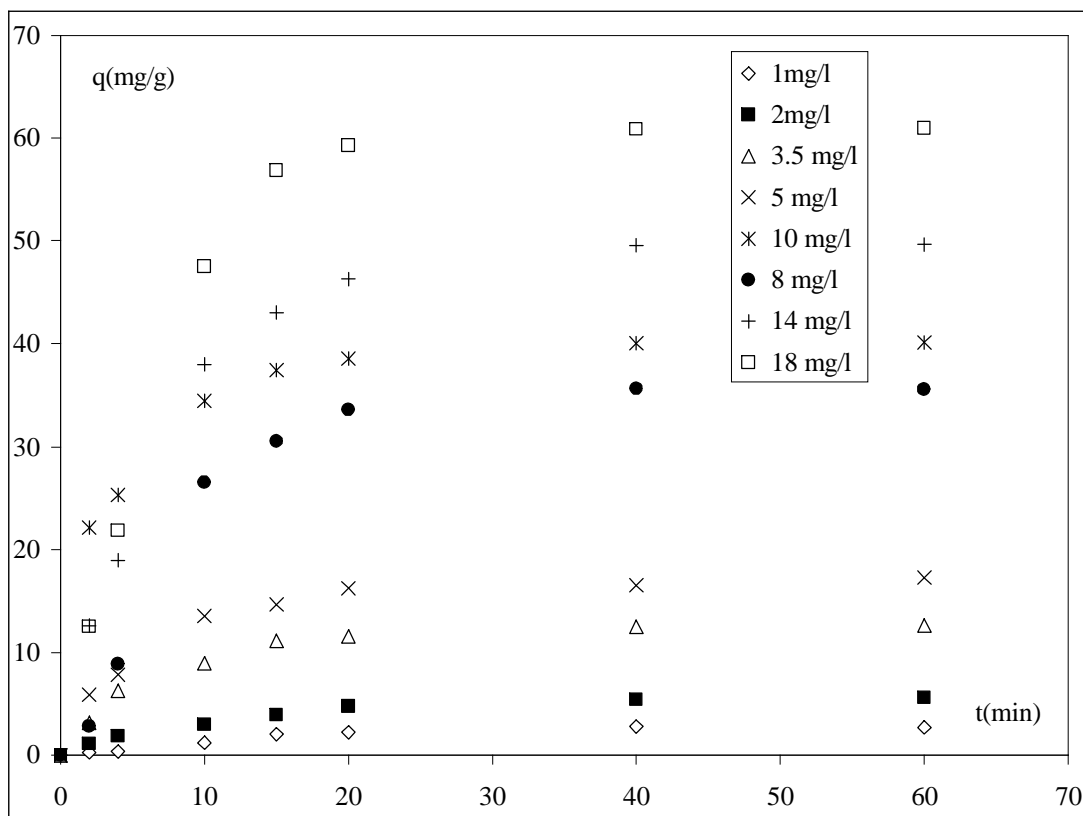


Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale, pH = 6,8 ; T= 22°C

### IV.2.1. Détermination du régime limitant

Le ou les régime(s) limitant(s), pour le système nitrates/résine microporeuse (type gel), seront déterminé(s) selon deux approches, une approche expérimentale qui consiste à examiner l'effet de certains paramètres sur la vitesse apparente de la réaction. La deuxième approche, au travers des modèles.

#### IV.2.1.1. Approche expérimentale

Cette approche consiste à déterminer quantitativement et expérimentalement les vitesses initiales de la rétention en fonction de paramètres telles : l'agitation, la taille, la masse et la concentration initiale. Ces vitesses représentent les pentes à l'origine des courbes C(t), l'ensemble des valeurs est regroupé dans le tableau IV.1.

Les vitesses initiales (vitesses apparentes globales du processus) sont proportionnelles à la concentration initiale en solution, et également à la quantité de résine en suspension dans le système réactionnel, et inversement proportionnelles à la taille des particules. L'agitation n'a pas d'effet sur la cinétique et la capacité de fixation à l'équilibre, de même la taille ne présente aucune influence sur la capacité.

L'évolution de la vitesse apparente est identique à celle de la résine IRA 410, il existe une limite et une bonne corrélation entre  $C_{NO_3}$  et la vitesse initiale apparente (figure IV.6). Cette corrélation permet d'estimer la valeur maximale de la vitesse de fixation des nitrates par IRA 400, elle est de type :

$$V_o = V_{\max} \frac{C_{NO_3}^n}{k^n + C_{NO_3}^n} \quad (IV.1)$$

Avec :  $V_{\max} = 8,57 \pm 0,43$  (mg/l.min);  $k = 27,24 \pm 2,02$ (mg/l) ;  $n = 2,29 \pm 0,43$  et un coefficient de corrélation de 0,9967

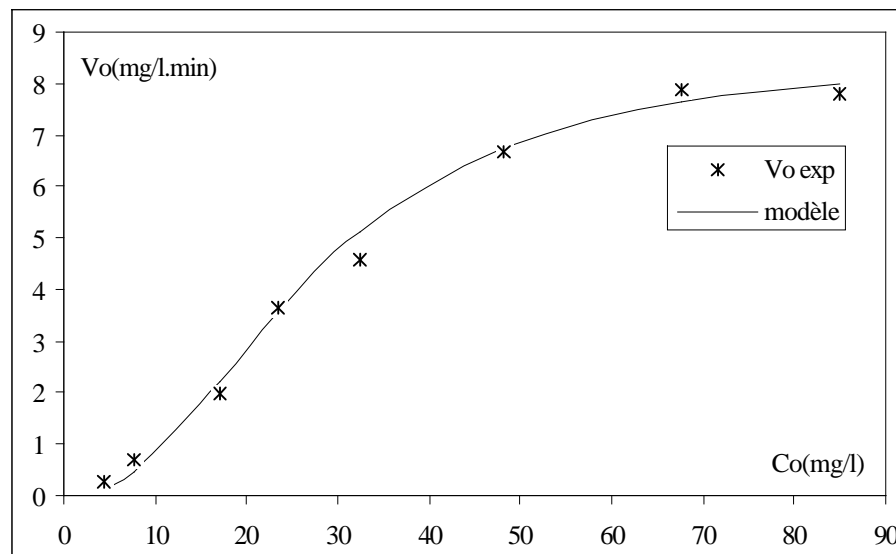


Figure IV.6 : cinétique de la rétention des nitrates par IRA 400

**Tableau IV.1 : Cinétique de la rétention des nitrates par Amberlite IRA 400**

<b>Diamètre <math>d_p</math> (mm)</b>	<b>Masse <math>m</math> (g)</b>	<b>Concentration initiale <math>C_o</math> (mg/l)</b>	<b>Vitesse d'agitation <math>N</math> (rpm)</b>	<b>Vitesse apparente <math>V_o</math> (mg/l.min)</b>	<b>Capacité de fixation à l'équilibre <math>q_e</math>(mg/g)</b>
0,565	2	5	200	4,395	8,54
0,565	2	5	400	4,072	8,28
0,565	2	5	600	5,074	8,79
0,565	2	5	800	5,409	8,90
0,565	2	5	1000	5,242	8,25
0,565	1	1	400	0,216	2,70
0,565	1	2	400	0,696	6,43
0,565	1	3,5	400	1,996	11,43
0,565	1	8	400	4,584	26,20
0,565	1	10	400	6,667	32,73
0,565	1	14	400	7,883	46,06
0,565	1	18	400	7,799	57,38
0,282	1	5	400	2,328	15,40
0,450	1	5	400	2,041	16,92
0,565	1	5	400	1,188	14,51
0,715	1	5	400	0,993	15,60
					<b>Concentration résiduelle (mg/l)</b>
0,450	0,1	5	400	0,167	12,19
0,450	0,4	5	400	1,174	3,43
0,450	0,7	5	400	3,044	2,73
0,450	1,4	5	400	3,405	1,99
0,450	1,8	5	400	4,872	1,68
0,450	2	5	400	5,611	1,37
0,450	4	5	400	7,556	1,16

Cette étude paramétrique permet de se rendre compte expérimentalement de la présence éventuelle d'une limitation par le transfert de matière. Le fait de trouver que la vitesse apparente est inversement proportionnelle à la taille, et insensible à l'agitation indiquent que la diffusion interne est le régime limitant, et que la diffusion externe est

négligeable. L'importance du régime chimique est vérifiée en calculant le module de Thiele modifié (Villiermaux 1986 et Levenspeil 1999), exprimé par la relation suivante :

$$\phi^2 = \frac{V_o L^2}{D_{\text{eff}} C_s} \quad (\text{IV.2})$$

Où :  $V_o$ : vitesse apparente (mg/l.s), c'est la pente à l'origine des courbes  $C(t)$   
 $L$  : dimension caractéristique (m), pour une particule sphérique  $L=d_p/6$ ,  $d_p$  diamètre de la particule.

$D_{\text{eff}}$  : coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$C_s$  : concentration à la surface du solide (mg/l) que nous pouvons l'assimiler à la concentration en solution, en début de la cinétique.

Suivant la valeur de  $\phi$ , deux régimes limites apparaissent :

- $\phi^2 \ll 1$ , nous sommes en régime chimique, non perturbé par la diffusion, la particule est facilement accessible au soluté.
- $\phi^2 \gg 1$ , l'apport de soluté dans le grain est limité par la diffusion, nous sommes en régime diffusionnel.

Le coefficient de diffusion est estimé à partir de la corrélation de Boyer et Hsu (1992) :

$$D_{\text{eff}} = 8,34 \cdot 10^{-15} \left( \frac{T}{\mu M^{1/3}} \right) \exp \left[ -4,133 \cdot 10^{-3} (M^{1/3} + 12,45) \rho_p^{1/2} \right] \quad (\text{IV.3})$$

Où :

$M$  : masse molaire (kg/kmol)

$\mu$  : viscosité dynamique égale à  $9,61 \cdot 10^{-4}$  Pa.s à  $T = 22^\circ\text{C}$

$\rho_p$  : masse volumique de l'IRA 400, elle égale à  $1110 \text{ kg/m}^3$ .

L'application numérique, nous donne un coefficient de diffusion effectif de  $6,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Le calcul des valeurs de  $\phi^2$  (tableau A.IV.1, Annexe IV.1), pour les domaines de concentration initiale et de masse explorés, a donné des valeurs allant de 0,1 jusqu'à 0,189 pour la concentration et des valeurs allant de 0,014 à 0,667 pour la masse. Elles sont toutes inférieures à  $un$ , mais pas suffisamment très loin de  $un$  pour conclure à un régime chimique limitant.

Un éventuel changement dans le régime de fonctionnement est possible pendant la rétention, donc pour mettre en évidence cette situation, nous avons calculé les valeurs du module de Thiele pendant toute la durée de la cinétique (tableau A.IV.2, Annexe IV.1). L'ordre de grandeur de  $\phi^2$ , dans un large intervalle de concentration et de vitesse, varie entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  respectivement au début et à la fin des cinétiques. Nous pouvons avancer, dans ces

conditions, un important régime chimique au début de la réaction des nitrates avec la résine, et une existence d'une association entre les régimes diffusionnel et chimique à la fin des cinétiques.

Dans le chapitre II, nous avons montré qu'une réadsorption est possible, sans que la résine soit régénérée sous sa forme initiale, sa capacité de fixation ne change pas. Le comportement de la résine est similaire à celui de la résine neuve. L'échange d'ions n'est pas donc un phénomène primordial. Les réactions chimiques entre le groupement fonctionnel et les ions sont à écarter, la facilité avec laquelle la résine est régénérée laisse supposer que les liaisons qui s'établissent entre les sites de la résine et les nitrates sont faibles, de type adsorption.

La vitesse d'agitation n'est pas déterminante dans l'évolution des capacités de fixation à l'équilibre, aussi ce paramètre joue un rôle mineur sur les vitesses apparentes de fixation, c'est un paramètre de faible influence. Ceci semble indiquer que le transfert de masse au travers de la couche limite ne constitue pas un facteur limitant. Ce résultat est confirmé en calculant la fraction de résistance externe donnée par l'expression suivante (Villiermaux 1986) :

$$f = \frac{V d_p}{6 k_f C_{NO_3^-}} \quad (IV.4)$$

$V$  est la vitesse apparente globale du processus, la connaissance de  $k_f$  permet d'estimer l'importance des gradients de concentration à la traversée du film externe. Les valeurs de  $k_f$  sont calculées à partir de la corrélation de Geankoplis (éq.IV.5) et du modèle de Spahn et Schlünder (tableau IV.2)

Par définition, une fraction  $f$  est nulle si la diffusion dans le film n'est pas limitante ; elle est égale à  $un$  en régime de diffusion externe sévère.

$$k_f = \frac{2 D_M}{d_p} + 0,31 \left( \frac{\mu}{\rho D_M} \right)^{-2/3} \left( \frac{\Delta \rho \mu g}{\rho^2} \right)^{1/3} \quad \text{avec } d_p < 600 \mu\text{m} \quad (IV.5)$$

Les valeurs des constantes utilisées dans la corrélation:  $\mu = 9,61 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 997,9 \text{ kg/m}^3$ ;  $\Delta\rho = 112,1 \text{ kg/m}^3$  (différence de densité entre la phase solide et la phase liquide). Le coefficient de diffusion des nitrates en solution est tiré de CRC Handbook of chemistry and physics, 79<sup>th</sup> edition (1998-1999), sa valeur est de  $1,902 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

La fraction de résistance externe est calculée pour la plus faible et la plus grande des concentrations initiales, ceci donne un domaine exploré de vitesses apparentes, très large.

**Tableau IV. 2: Détermination des coefficients de transfert de masse externe**

$C_o(\text{mg/l})$	$d_p(\text{mm})$	$R^2$	$k_f(\text{m/s})$ selon Spahn et Schlünder	$k_f(\text{m/s})$ éq.IV.5
1	0,565	0,9932	$4,18 \cdot 10^{-5}$	/
18	0,565	0,9960	$1,8 \cdot 10^{-4}$	/
1	0,565	/	/	$5,65 \cdot 10^{-5}$

En faible concentration, les équations donnent des coefficients de transfert externe presque similaires. En forte concentration, un certain écart, non négligeable, est observé entre les deux valeurs. Les valeurs de  $k_f$ , estimées à partir du modèle de Spahn et Schlünder sont en excellent accord avec les valeurs de la littérature obtenues théoriquement ou expérimentalement avec les résines anioniques (Levins 1972). Elles seront utilisées pour le calcul de la fraction  $f$ .

Les valeurs de la fraction de résistance externe sont données dans le tableau A.IV.3 (annexe IV.1). Elles sont très faibles et tendent vers zéro, le transfert de masse dans le film est une étape de faible influence, elle peut être négligée dans la cinétique globale de la rétention. Ce résultat est en accord avec ceux montrés dans le tableau IV.1. Les faibles influences du transfert externe et l'échange d'ions résument le processus global aux étapes d'adsorption et de diffusion interne.

### II.2.1.2. Traitement des résultats

Parmi les paramètres étudiés, la vitesse d'agitation ne semble jouer qu'un rôle mineur dans la plage envisagée. La masse, la concentration initiale et la taille constituent des paramètres de forte influence sur la vitesse apparente de dénitrification. Ceci indique une faible influence du mécanisme de transfert de masse dans le film. Le mécanisme de diffusion intraparticulaire et la cinétique chimique apparaissent donc comme les mécanismes prépondérants, cette conclusion nous allons la confirmer ou l'infirmer au travers de l'application des modèles proposés dans la littérature pour chaque étape.

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'adsorption d'ions métalliques sur chitosane par Charrier et coll. (1996), Saucedo et Coll. (1994) et Guibal (1993). De même McKay et Coll. (1985) et Findon (1993) ont obtenu des cinétiques d'adsorption du cuivre et du mercure indépendantes de l'agitation sur les plages de vitesses de rotation employées. Zhou (1992) a trouvé que l'agitation n'a pas d'effet sur la cinétique d'adsorption sur charbon actif. Pour des vitesses d'agitation allant de 50 à 1000 tr/min, Lazaridis et coll. (2003) ont trouvé que la cinétique et la capacité d'adsorption du Cr(VI) sur un adsorbant synthétique sont sensibles à la variation de l'agitation. De faibles différences dans les vitesses et les capacités d'adsorption ont été enregistrées avec l'agitation par Sun et coll.(2003) lors de la rétention des colorants par résines. La majorité des travaux relatifs à l'adsorption sur résines ont mis en

évidence la non influence de l'agitation sur l'efficacité de l'adsorption. Dans le cas d'une bio-adsorption de divers composés, les résultats sont contradictoires, certains auteurs ont trouvé que l'agitation améliore l'adsorption sur les deux plans cinétique et capacité, parmi ces travaux nous pouvons citer ceux de Basci (2004), d'autres, ont trouvé le contraire tels les travaux de Walker (1998). L'étude de l'effet de l'agitation par Uzun et coll. (2006) sur l'adsorption a donné des résultats montrant, une influence sur la capacité de rétention mais la cinétique reste presque insensible à l'agitation.

La vitesse initiale apparente diminue avec l'accroissement de la taille de la particule de résine. Ce phénomène serait dû au fait, qu'avec un adsorbant plus petit, le chemin entre la surface externe de la particule et l'intérieur de celle-ci est plus petit. Nous remarquons également que l'équilibre est d'autant plus rapide que le diamètre moyen des particules est petit. Par conséquent, plus la taille des particules diminue, plus l'accès aux sites de la microporosité est facilité, plus le nombre de sites disponibles pour l'adsorption diminue rapidement et l'équilibre est donc atteint plus rapidement. La capacité de fixation à l'équilibre n'est pas affectée par la dimension des résines.

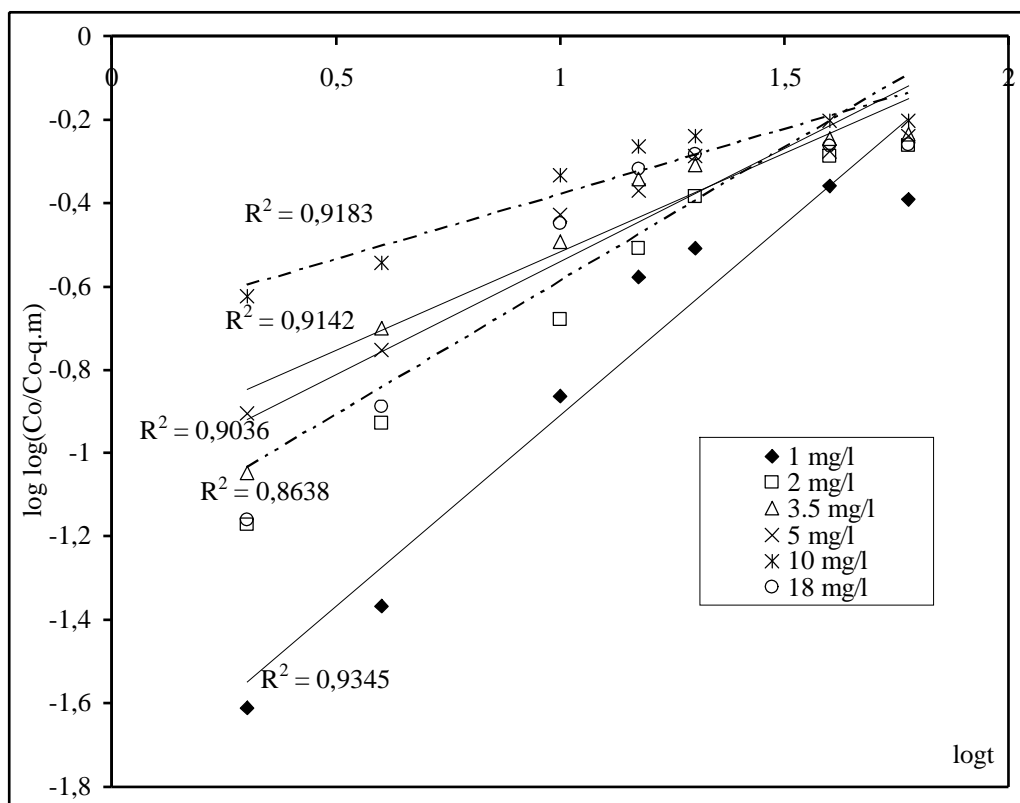
L'augmentation de la concentration initiale augmente la vitesse de rétention, ce résultat est une caractéristique des cinétiques gérées par un gradient de concentration. De plus, une solution fortement ionisée augmente la mobilité des ions.

Les constatations à tirer quant à l'influence de la masse ne sont pas très différentes de celles du système nitrates/IRA 410. L'augmentation de la masse augmente la cinétique et la capacité de fixation.

### **IV.2.2.3.Approche théorique**

#### **A- Modèles simples**

L'étude du couplage entre cinétique chimique et cinétique physique (diffusion de matière) est très importante et un problème difficile, ayant donné lieu à une foule de travaux théoriques qui se poursuivent encore actuellement. Dans la littérature, nous pouvons trouver des modèles simples et des modèles sophistiqués. En général, les modèles simples sont ceux proposés pour chaque étape en la supposant limitante. Les modèles sophistiqués couplent la cinétique physique et la cinétique chimique et donnent naissance à un système d'équations différentielles dont la résolution peut être numérique ou analytique. Nous pouvons aussi trouver des modèles empiriques qui tiennent compte des cinétiques chimique et physique, c'est le cas du modèle de la constante unique (Chase 1984). En premier lieu nous allons vérifier, au travers de l'équation de Bangham (1924), si la rétention sur résine se fait en une seule étape ou en plusieurs étapes. Un faible ajustement des résultats expérimentaux à ce modèle signifie que le processus se fait en plusieurs étapes (figure IV.7).



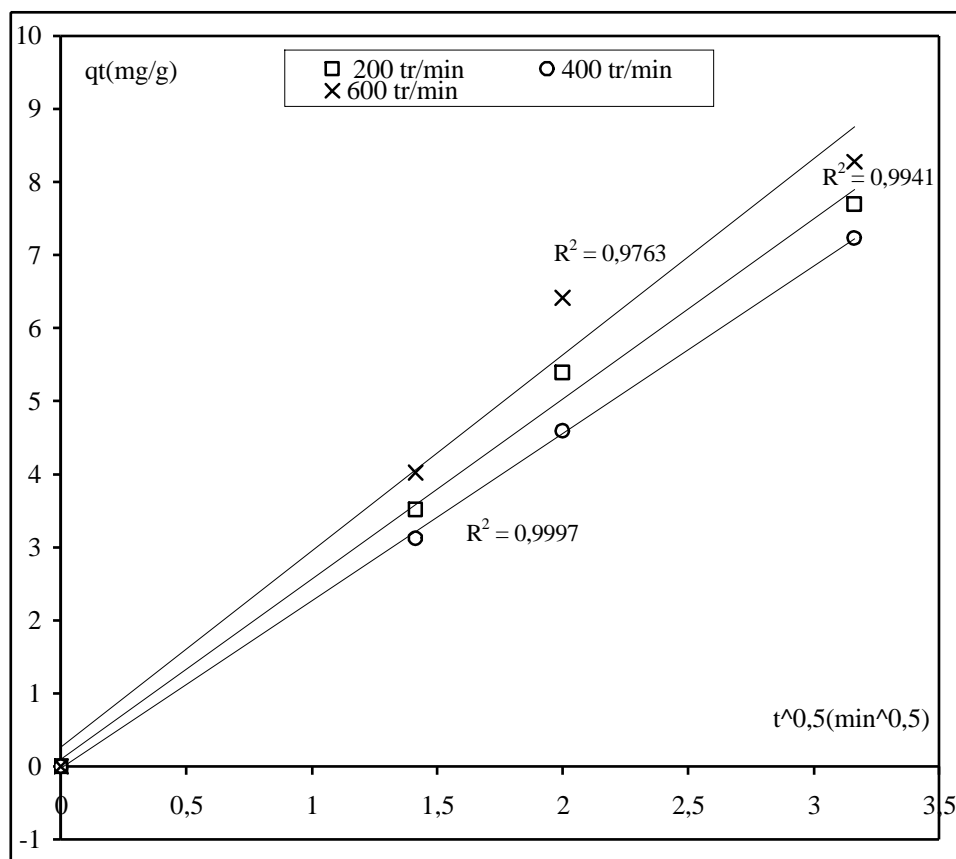
**Figure IV. 7: Interprétation des résultats selon le modèle de Bangham**  
 (Certaines concentrations ne sont pas présentées, pour des raisons de lisibilité du graphe)

- limitation par les phénomènes diffusioonels

Si la diffusion dans le film est beaucoup plus rapide (cette situation est possible avec une faible épaisseur du film) que la diffusion dans la particule de l'échangeur, alors les différences de concentrations s'égalisent instantanément. Les gradients de concentration existent à l'intérieur de l'échangeur. La diffusion intraparticulaire est plus complexe, en effet, une large fraction de la particule résine est occupée par la matrice de l'échangeur, réduisant ainsi, le milieu disponible à la diffusion. Cette structure mène à l'encombrement stérique et aux chemins tortueux. En outre la migration des contre ions fixes sur la matrice gêne la diffusion libre des contre ions venant de la solution.

L'obstacle stérique et les interactions ioniques ont, comme conséquence, une cinétique plus lente, et dans ces conditions la diffusion interne devient l'étape déterminante.

L'application du modèle de Weber-Morris aux expériences peut donner une idée sur la largeur du film limite et l'importance de la diffusion interne. La représentations graphique de  $q=f(t^{0,5})$  (Figure IV.8) donne des portions linéaires, avec des ordonnées à l'origine tendant vers zéro. Le domaine d'agitation étudié réduit fortement l'épaisseur du film limite, par conséquence, le mécanisme de transfert dans le film est négligeable et la diffusion interne peut être dominante.



**Figure IV.8. Effet de l'agitation sur les phénomènes diffusionnels pour IRA 400**

- Limitation de la cinétique apparente par l'adsorption

La possibilité d'une réaction chimique entre les ions et les sites fixes de l'échangeur est également identifiée en tant qu'un des mécanismes de l'échange ionique Streat (1984). L'étape limitante n'est plus un processus conventionnel de diffusion mais la cinétique chimique est assumée. Dans ces conditions, la vitesse du processus est régie par la constante de vitesse correspondante à la réaction chimique.

Des lois fondamentales de la cinétique chimique peuvent être employées dans le traitement mathématique. La réaction chimique (c'est souvent une réaction de complexation) n'est pas le seul phénomène susceptible d'exister à la surface de la résine, nous pouvons rencontrer l'échange d'ions et l'adsorption.

Dans la littérature, nous trouvons un nombre important de modèles proposés pour les phénomènes surfaciques. La majorité des travaux ne distinguent pas entre la réaction d'adsorption et la réaction chimique, proprement dite, entre l'espèce et les sites actifs du matériau. Les modèles sont souvent proposés en considérant des cinétiques réversibles du premier ou du second ordre. Dans nos conditions opératoires, nous avons pu montrer expérimentalement que l'adsorption est le phénomène primordial en surface.

Un bilan de matière effectué sur les nitrates en phase liquide et en phase solide et l'équation cinétique d'adsorption (modèle d'Adams-Bohart) permettent d'aboutir aux équations suivantes :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{m}{v} \frac{dq}{dt} \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{dq}{dt} = k_a C(q_o - q) - k_{de} q \quad (\text{IV.7})$$

Les paramètres  $k_a$  (constante d'adsorption) et  $k_{de}$  (constante de désorption) sont inconnus, cependant, ils sont définis l'un par rapport à l'autre au moyen de la constante d'équilibre d'adsorption de Sips, dont la valeur est connue ( $k_a/k_{de}=1/b$ ), le système peut être donc décrit par rapport à un seul paramètre  $k_a$ , de valeur inconnue, selon :

$$\frac{dq}{dt} = k_a \left[ C(q_o - q) - \frac{q}{K} \right] \quad (\text{IV.8})$$

La fonction  $q(t)$  peut être exprimée par une exponentielle de type :

$$q = K_1 - K_2 \exp(-K_3 t) \quad R^2=0,9963 \quad (\text{IV.9})$$

Où  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont des paramètres optimisés à partir des résultats  $q(t)$ , selon la procédure de Marquardt (Logiciel Origin 7.5), la fonction dérivée est :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 K_3 \exp(-K_3 t) \quad (\text{IV.10})$$

Et la relation IV.8 devient :

$$k_a = \frac{K_2 K_3 \exp(-K_3 t)}{(q_o - q)C - \frac{q}{K}} \quad (\text{IV.11})$$

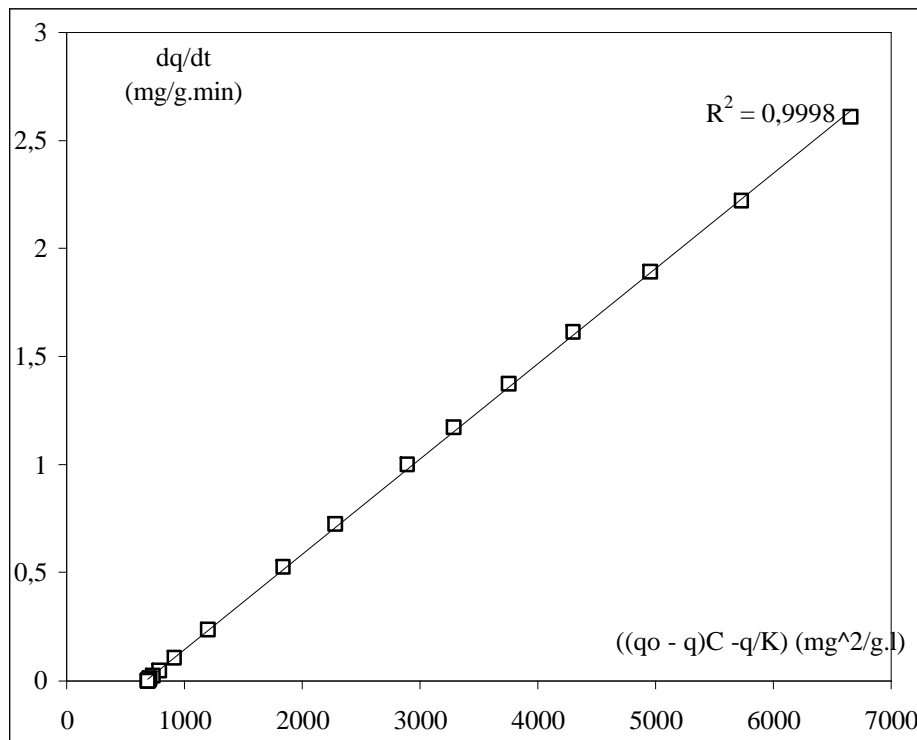
La constante d'adsorption  $k_a$  est déduite de deux manières différentes : par régression linéaire, et en calculant la pente à l'origine des temps de la courbe  $q(t)$ .

La régression linéaire de la courbe  $\frac{dq}{dt} = (q_o - q)C - \left(\frac{q}{K}\right)$  est évidente (figure IV.9), mais elle ne passe pas par l'origine comme le prévoit le modèle, mais sa pente permet d'estimer  $k_a$ , elle vaut  $4 \cdot 10^{-4} \text{ l.min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$

Au début de chaque cinétique, la concentration des nitrates adsorbés est nulle ( $q=0$ ). La relation IV.8 devient pour les temps initiaux :

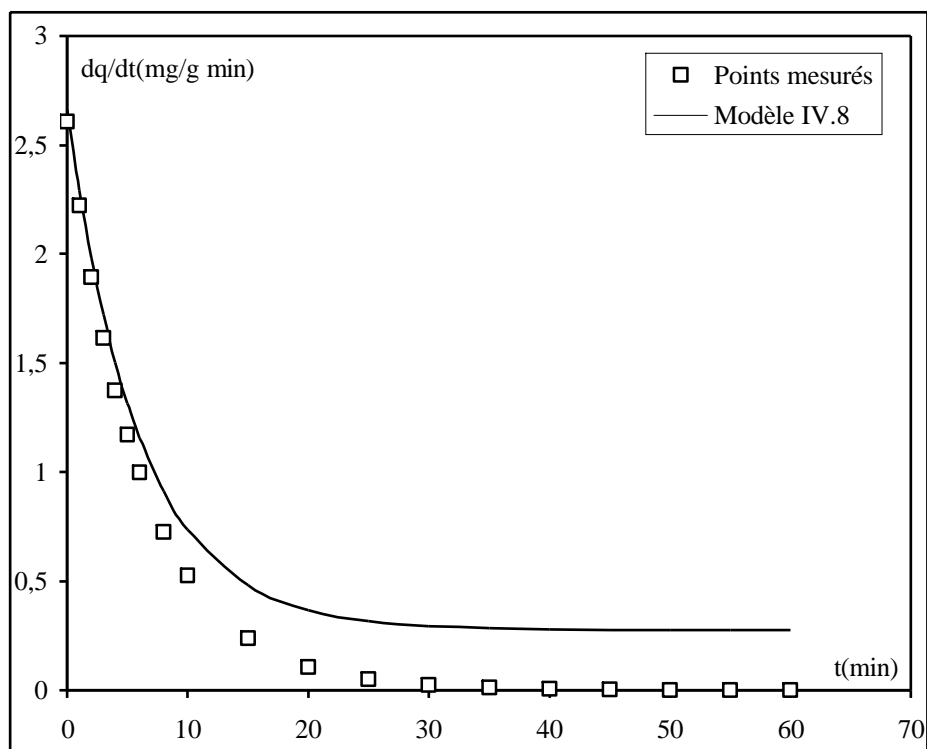
$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = k_a q_0 C_{NO_3^-} \quad (IV.12)$$

La constante d'adsorption  $k_a$  est estimée en mesurant la dérivée de la courbe  $q(t)$  obtenue à partir de  $C(t)$  en  $t=0$ . Nous trouvons une valeur de  $3,92 \cdot 10^{-4} \text{ l.min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ , elle est très proche de celle estimée à partir de la régression linéaire (relation IV.11).



**Figure IV.9 : Régression linéaire pour l'estimation de  $k_a$ ,  $m=1\text{g}$ ,  $N=400\text{rpm}$ ,  $d_p=0,565 \text{ cm}$ ,  $C_0=5\text{mg/l}$**

La figure IV.10 montre l'évolution de la vitesse apparente en fonction du temps et son ajustement à la vitesse théorique d'adsorption. Nous remarquons, au début de la cinétique, que les deux vitesses se superposent ensuite s'écartent. Cet écart observé entre le modèle et les résultats expérimentaux peut être attribué au caractère non exclusivement chimique comme le suppose le modèle. La rétention n'est ni un phénomène purement chimique, ni purement diffusionnel. Il est probable que nous avons affaire à une adsorption au début de la cinétique suivie d'une diffusion en fin de cinétique. Ces résultats rejoignent ceux de l'approche expérimentale.



**Figure IV.10 : vérification de limitation de l'adsorption  $m=1g$ ,  $N=400rpm$ ,  $d_p=0,565 cm$ ,  $C_o=5mg/l$**

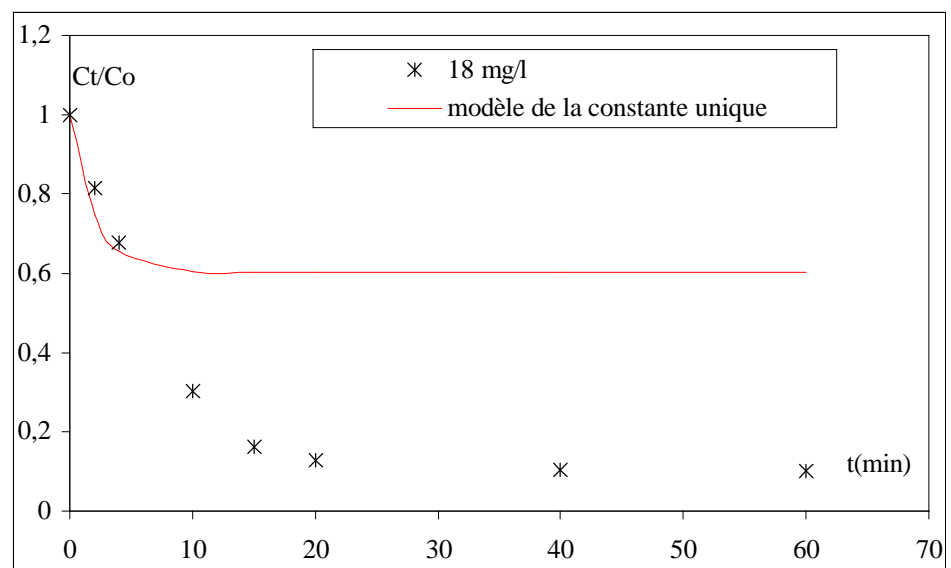
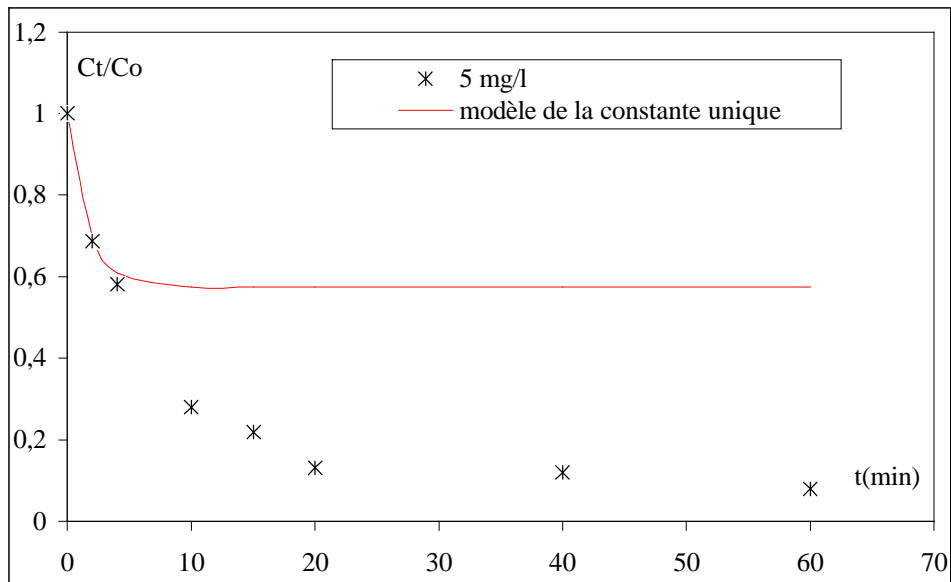
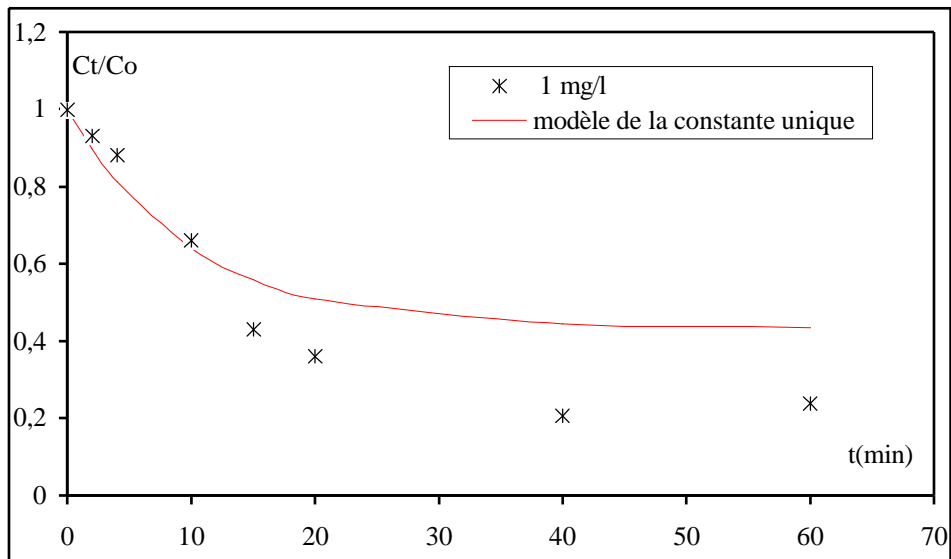
### **B-Les modèles généraux**

Le modèle appelé général correspond à la situation où aucune des trois étapes présentées ci-dessus ne peut être considérée comme limitant la vitesse, les trois étapes ont des vitesses comparables. Ces modèles comportent plusieurs paramètres empiriques correspondants au nombre d'étapes. Nous pouvons trouver des modèles empiriques et des modèles qui découlent des lois fondamentales, notamment, des lois de Fick.

#### **\* *Modèle de la constante cinétique unique***

Ce modèle, déjà décrit au chapitre III, est utilisé pour décrire les cinétiques obtenues avec IRA 400. Les résultats sont traités en ajustant les données expérimentales au modèle, le paramètre cinétique est optimisé par la méthode des moindres carrés.

Nous constatons (figure IV.11) que l'approche de la constante unique est nettement insatisfaisante, la déviation des résultats du modèle est très importante dans la deuxième moitié de la cinétique de rétention. Nous pouvons imaginer que cette déviation illustre l'absence presque totale de la diffusion dans les pores au moment où la diffusion interne est importante. Cette observation souligne l'incapacité du modèle à prévoir le comportement de la résine Amberlite IRA 400. Skidmore (1990) a fait la même constatation lors de l'adsorption de deux molécules de tailles différentes sur une résine échangeuse d'ions. Selon cet auteur, le



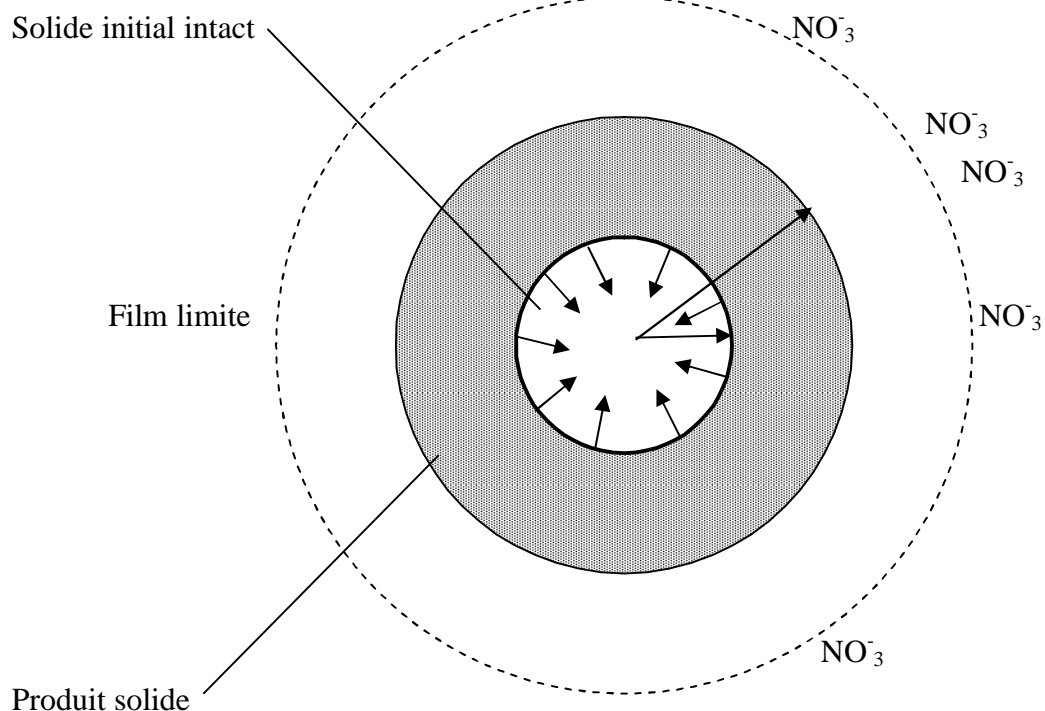
**Figure IV.11 : Interprétation des résultats sur la base du modèle de la constante unique,  $m=1g$  ;  $N= 400$  rpm ;  $d_p= 0, 565$  cm**

modèle reste séduisant, d'une part pour sa simplicité, il ne nécessite pas un lourd investissement en temps de simulation et en puissance de calcul. D'autre part, même si son applicabilité est assez limitée, il offre des renseignements qualitatifs intéressants sur les systèmes étudiés. A noter que le modèle découle d'une cinétique d'ordre deux opposée à une cinétique d'ordre  $un$ , autrement dit, une cinétique de type Langmuir. L'allure des isothermes, réalisées au chapitre II, est loin d'être de type de Langmuir avec l'Amberlite IRA 400. Ceci peut expliquer la non adéquation de nos résultats avec le modèle de la constante unique. Au contraire du système nitrates/IRA 410, où les isothermes sont de type Langmuir, le modèle de la constante unique a donné une très bonne description des expériences.

### **\*Modèle à cœur rétrécissant**

Le modèle cinétique à cœur rétrécissant, établi initialement pour les réactions gaz/solide, est souvent choisi, par plusieurs auteurs, pour décrire les cinétiques de rétention par résines ou autres adsorbants (Streat (1984), Alguacil (2004), McKay (2004)).

Le modèle du cœur rétrécissant appelé modèle du « shrinking-core » considère une adsorption d'ions à la surface des particules, de rayon initial  $R_p$ , en début de réaction, et au fur et à mesure que l'échange d'ions avance, une couche de sites d'adsorption saturés se forme à l'extérieur de la particule et le rayon diminue au fur et à mesure que la réaction progresse, c'est la raison pour laquelle ce modèle est appelé 'modèle du cœur rétrécissant'. Les anions doivent alors diffuser à travers cette couche poreuse jusqu'au cœur de la particule, qui n'a pas encore participé à l'adsorption, la figure IV.12 illustre le schéma réactionnel.



**Figure IV.12 : Représentation schématique du modèle à cœur rétrécissant,  $R$  diminue en fonction du temps**

Soit  $X$  le taux de conversion du solide, en fonction du rayon :

$$X = 1 - \left( \frac{r}{R_p} \right)^3 \quad (\text{IV.13})$$

L'expression de la vitesse de la réaction varie selon l'étape ou les étapes limitantes (le détail des équations est donné en annexe IV.2) :

- *en régime chimique*, la vitesse s'écrit :

$$V_c = \frac{3}{R_p} k C_{\text{NO}_3^-}^n (1-X)^{2/3} \quad (\text{IV.14})$$

$k$  est la constante de vitesse de la réaction, supposée d'ordre  $n$  par rapport aux nitrates,  $C_{\text{NO}_3^-}$  est la concentration dans le fluide extérieur (pas de résistance dans le film limite, ni dans la particule).

- *en régime de transfert externe*, l'apport extérieur de nitrates est limité par le transfert, par conséquent, la concentration est très faible à la surface du grain et la vitesse s'écrit :

$$V_e = \frac{3}{R_p} k_f C_{\text{NO}_3^-} \quad (\text{IV.15})$$

- *en régime de diffusion interne*, l'apport en réactif est limité par la diffusion dans la couche de produits qui s'accumule autour du cœur encore vierge. En faisant l'hypothèse que la diffusion s'effectue en régime quasi-stationnaire (elle s'établit beaucoup plus rapidement que la particule ne se consume), la vitesse s'écrit :

$$V_i = \frac{3 D_{\text{eff}} C_{\text{NO}_3^-} (1-X)^{1/3}}{R_p^2 [1 - (1-X)^{1/3}]} \quad (\text{IV.16})$$

- *en régime mixte*, le modèle correspond à la situation où aucune des trois étapes présentées ci-dessus ne peut être considérée comme limitante. Pour une réaction chimique d'ordre  $n$  et toutes les résistances en série, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V = \frac{3 C_{\text{NO}_3^-}}{R_p} \left[ \frac{1}{k_f} + \frac{R_p}{D_{\text{eff}}} \left( \frac{1}{(1-X)^{1/3}} - 1 \right) + \frac{1}{k(1-X)^{2/3}} \right]^{-1} \quad (\text{IV.17})$$

Dans un réacteur discontinu, l'intégration analytique de l'équation IV.17 est possible, en appliquant l'hypothèse d'un état quasi stationnaire car la vitesse de diminution du rayon de la couche réactive du noyau est plus petite que la vitesse de diffusion des nitrates à l'intérieur des particules, c'est-à-dire que la concentration de sites d'adsorption est élevée dans la résine, l'état de charge du solide se modifie relativement lentement, autrement dit, la quantité des nitrates en solution est beaucoup plus élevée qu'en solide. En supposant la concentration en solution constante, l'intégration analytique donne :

$$t = \frac{\rho_s R_p}{k C_{NO_3^-}} \left\{ (1 - (1 - X))^{1/3} \left[ 1 + \frac{k}{3 k_f} \left[ (1 - X)^{2/3} + (1 - X)^{1/3} + 1 \right] + \frac{k R_p}{6 D_{eff}} \left[ (1 - X)^{1/3} + 1 - 2(1 - X)^{2/3} \right] \right] \right\} \quad (IV.18)$$

Sous les mêmes hypothèses, c'est-à-dire concentration constante au sein de la solution et réacteur fermé, nous obtenons les expressions intégrales de chaque étape :

- en régime chimique

$$t = \frac{\rho_s R_p}{C_{NO_3^-} k} \left[ 1 - (1 - X)^{1/3} \right] \quad (IV.19)$$

- en régime de diffusion interne

La relation suivante entre le temps et le taux de conversion du solide peut être trouvée :

$$t = \frac{\rho_s R_p^2}{6 D_{eff} C_{NO_3^-}} \left[ 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \right] \quad (IV.20)$$

La linéarisation de l'équation donne directement accès au coefficient de diffusion interne effectif.

-en régime de diffusion externe

$$t = \frac{\rho_s R_o}{3 k_f C_{NO_3^-}} X \quad (IV.21)$$

La discussion des résultats expérimentaux sur la base du modèle du cœur rétrécissant sera effectuée selon deux méthodes, la méthode intégrale qui suppose la concentration constante au sein de la phase liquide et la méthode différentielle, accompagnée d'une optimisation des paramètres du modèle, à l'aide du logiciel (Origin 7.5) et de voir comment varie la cinétique avec les conditions expérimentales.

- **Stratégie de simulation**

Le modèle global, équation IV.17, tient compte de trois résistances en série qui peuvent intervenir simultanément dans la cinétique de rétention des nitrates sur la résine Amberlite

IRA 400 : le transfert dans le film ( $k_f$ ), la diffusion dans les pores ( $D_{eff}$ ) et la vitesse de la réaction en surface ( $k$ ). Nous allons tenter de simuler les courbes expérimentales de la cinétique, dans un premier temps avec le modèle complet, puis en ne considérant que deux étapes limitantes (le transfert interne et la réaction chimique), et enfin, en ne prenant en compte qu'une seule étape limitante. Cette procédure est réalisée en donnant des valeurs, aux paramètres cinétiques des étapes non considérées, nettement supérieures aux valeurs que l'on pourrait y avoir.

Une optimisation simultanée des trois paramètres montre que, spontanément, le coefficient de diffusion dans le pore prend des valeurs très logiques, et en bon accord avec la valeur théorique de  $6,75 \cdot 10^{-11}$  ( $m^2/s$ ). Lin (2007), avec le modèle du cœur rétrécissant, trouve le même ordre de grandeur pour l'adsorption des métaux sur deux résines différentes, Chelex 100 et Amberlite IRC 748. Si les valeurs de  $k$  sont en accord avec ceux de la littérature, les valeurs de  $k_f$  sont trop faibles et loin des valeurs théoriques et des valeurs de la littérature. Une autre tentative de simulation est faite en donnant une valeur élevée à  $k_f$  (1000), ce qui donne une faible résistance dans le film, les résultats (non fournis) ont montré que les valeurs de  $D_{eff}$  et de  $k$ , données par simulation, ne présentent aucune sensibilité vis-à-vis de  $k_f$ , ceci confirme la non importance du transfert de masse externe dans la cinétique globale. En donnant des valeurs très élevées à  $k$  et  $k_f$  pour négliger simultanément le transfert externe et la réaction chimique, l'ajustement des données au modèle global s'est avéré très médiocre. Cette simulation, en prenant en compte les trois étapes, montre que la rétention des nitrates par IRA 400 se fait en deux étapes, très probablement, c'est la diffusion interne et l'adsorption qui contrôlent le processus.

La figure IV.13 représente un exemple des cinétiques expérimentale et simulée, le reste des résultats de la simulation est donné dans le tableau IV.3. Nous écartons le transfert dans le film, il a un effet négligeable sur les cinétiques. Avec des coefficients de corrélations supérieurs à 98% et des points expérimentaux très proches des points simulés, nous pouvons conclure que le modèle d'une cinétique du première ordre et les résistances en série décrit bien nos expériences.

- **Méthode différentielle**

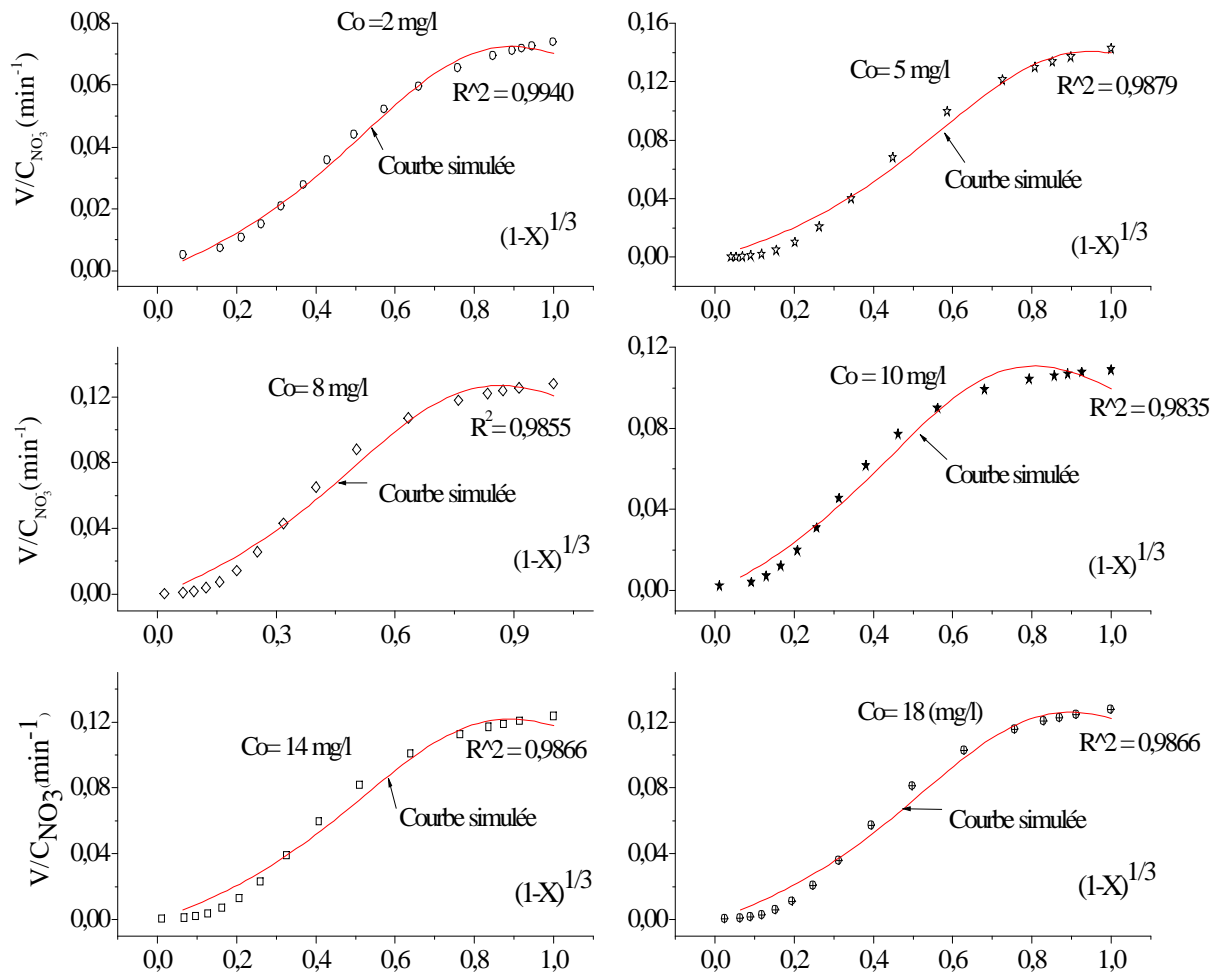
Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus avec le modèle général et ceux que nous allons calculer en prenant chaque étape séparée des autres.

Les tracés des vitesses en fonction de la variable indépendante correspondante sont illustrés par les figures IV.14 et IV.15. Nous remarquons que chaque tracé est composé de deux portions linéaires, la première correspond à l'intervalle des temps allant de 15 à 60 minutes, la deuxième celle des temps allant de 0 à 15 minutes. Ces résultats confirment la présence de deux étapes dans la cinétique globale. La première correspond à la dominance de l'adsorption et la deuxième à la dominance de la diffusion interne, cette proposition est

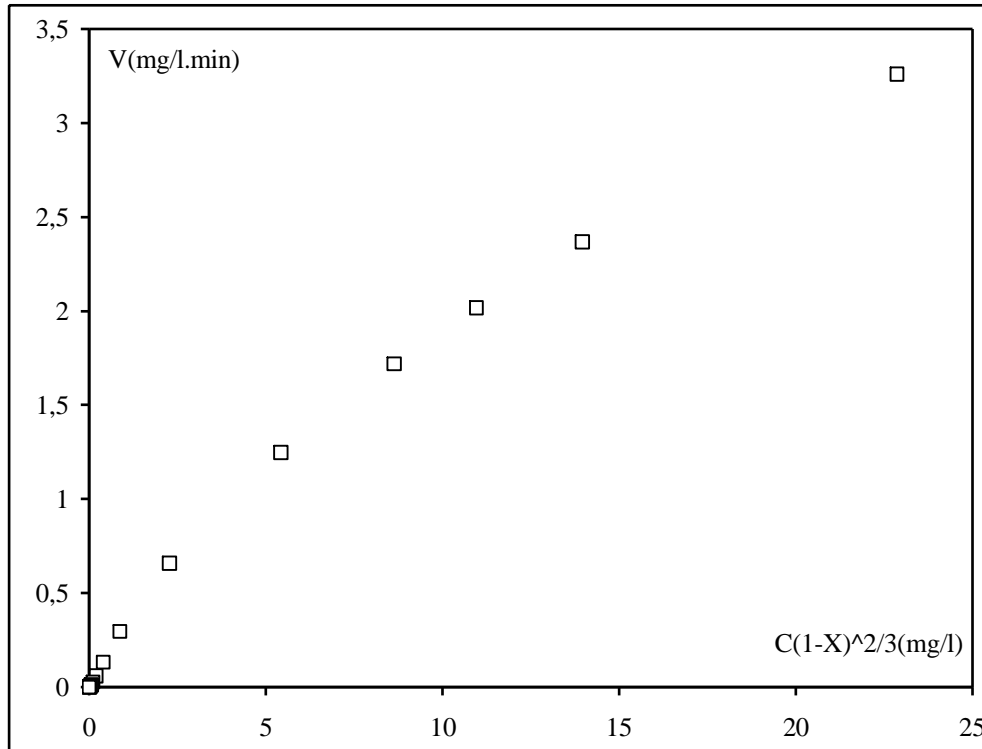
vérifiée en comparant les constantes de chaque étape à celles déterminées par le modèle général. Le coefficient de la régression linéaire de la deuxième portion linéaire de la figure IV.14 vaut 0,9816, la constante de cette étape, supposée celle de la réaction chimique, vaut  $1,94 \cdot 10^{-7}$  (m/s). De la même manière, nous tirons la valeur de  $D_{eff}$  de la première portion linéaire ( $R^2=0,9927$ ) de la figure IV.15, elle vaut  $3,89 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. La comparaison avec les valeurs de la simulation, obtenues avec le modèle général, est surprenante, les deux valeurs sont très proches, elles sont respectivement de  $1,67 \cdot 10^{-7}$  m/s et  $3,99 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Nous pouvons donc valider cette méthode d'approche des mécanismes. Le seul inconvénient de cette méthode réside à notre avis dans le choix de la portion linéaire, s'il y en a plusieurs, qui représente fidèlement le mécanisme réel. En effet, les auteurs ne se mettent pas d'accord quand à l'enchaînement des étapes, pour Li (2000), il y'a diffusion externe ensuite diffusion externe et diffusion interne et enfin diffusion interne. Certains auteurs négligent les réactions en surface et étudient seulement les phénomènes diffusionnels Charrier (1996), Elshazly (2003) et Vaverde (2005). D'autres négligent les phénomènes diffusionnels et prennent en considération que les réactions en surface Long (2007), d'autres c'est les réactions en surface et la diffusion interne, et ils sont nombreux Rengaraj (2007). Rare ceux qui considèrent les trois étapes avec distinction dans l'ordre de production Lin (2007).

**Tableau IV.3 : Résultats de la simulation, modèle général (méthode différentielle)**

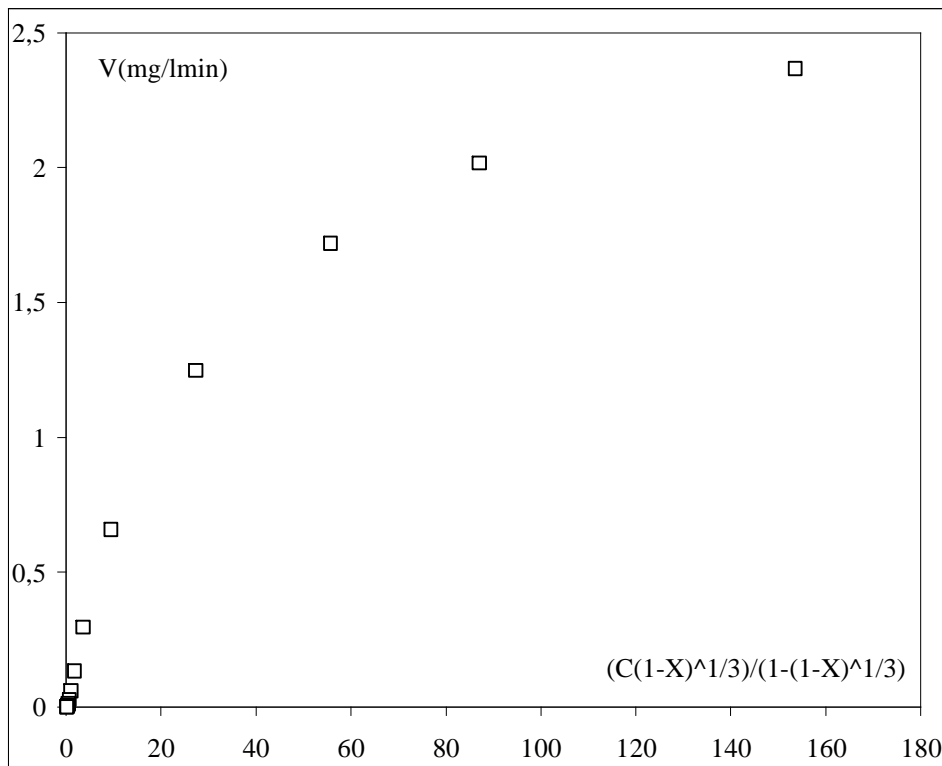
$C_o$ (mg/l)	$d_p$ (mm)	$N$ (rpm)	$k_f$ (m/s)	$k$ (m/s)	$D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /s)	$R^2$
1	0,565	400	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$	0,9860
2	0,565	400	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-11}$	0,9940
3.5	0,565	400	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$3,91 \cdot 10^{-11}$	0,9850
8	0,565	400	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$5,03 \cdot 10^{-11}$	0,9873
10	0,565	400	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-11}$	0,9823
14	0,565	400	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$4,33 \cdot 10^{-11}$	0,9882
18	0,565	400	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$4,43 \cdot 10^{-11}$	0,9890
5	0,715	400	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$4,24 \cdot 10^{-11}$	0,9936
5	0,565	400	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{-11}$	0,9915
5	0,450	400	$9 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-7}$	$2,22 \cdot 10^{-11}$	0,9881
5	0,282	400	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-11}$	0,9905
5	0,565	200	/	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$5,85 \cdot 10^{-11}$	0,9912
5	0,565	400	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$7,08 \cdot 10^{-11}$	0,9890
5	0,565	600	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$11,9 \cdot 10^{-11}$	0,9872
5	0,565	800	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$13,1 \cdot 10^{-11}$	0,9876
5	0,565	1000	/	$5 \cdot 10^{-7}$	$11,1 \cdot 10^{-11}$	0,9908



**Figure IV.13 : Interprétation des résultats selon le modèle global du cœur rétrécissant :  
Effet de la concentration initiale**

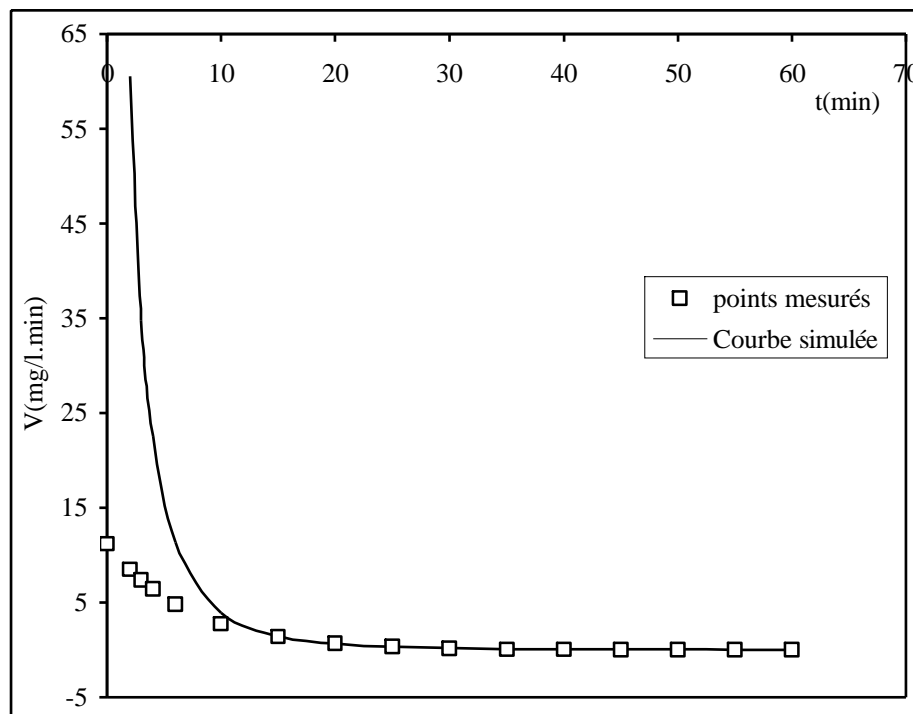


**Figure IV.14 : Vérification du contrôle de la réaction chimique : méthode différentielle**  
 **$N = 400$  rpm,  $d_p = 0,565$  cm,  $C_0 = 5$  mg/l**

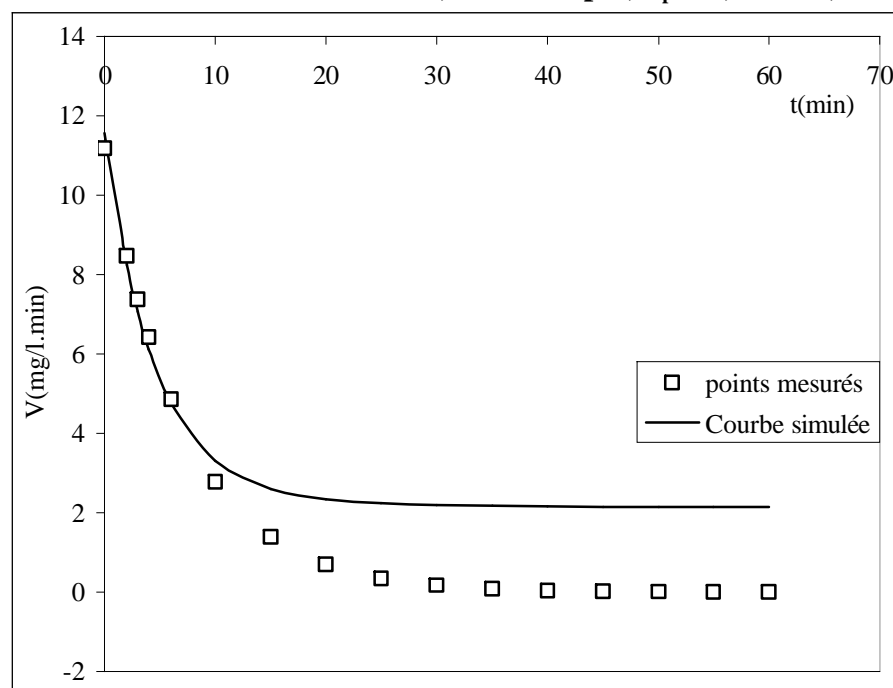


**Figure IV.15 : Vérification du contrôle du transfert interne : méthode différentielle**  
 **$N = 400$  rpm,  $d_p = 0,565$  cm,  $C_0 = 5$  mg/l**

Sur les figures IV.16 et IV.17 sont représentées les vitesses instantanées expérimentale et théorique respectivement aux régimes diffusionnels et chimiques. Aux deux régimes, nous remarquons que la théorie surestime les vitesses dans les domaines où aucune des étapes n'est limitante.



**Figure IV.16 : Evolution des vitesses instantanées (expérimentale et théorique) en régime diffusionnel : méthode différentielle,  $N = 400$  rpm,  $d_p = 0,565$  cm,  $C_0 = 18$  mg/l**



**Figure IV.17 : Evolution des vitesses instantanées (expérimentale et théorique) en régime chimique : méthode différentielle,  $N = 400$  rpm,  $d_p = 0,565$  cm,  $C_0 = 18$  mg/l**

- **Méthode intégrale**

Les figures IV.18 au IV.22 montrent l'application du modèle de la réaction chimique et de diffusion interne aux résultats expérimentaux selon les équations IV. 12 et IV.13. Il s'agit des solutions analytiques des équations IV.9 et IV.11, compte tenu d'une concentration constante au sein de la phase liquide. Cette démarche correspond à celle de Nativ (1973), qui restreint l'interprétation de ces résultats à des taux de conversion du solide inférieurs à environ 50%. Les graphes montrent des portions linéaires sur les vingt premières minutes. Le modèle ne permet pas de décrire l'expérience sur toute sa durée. Les parties linéaires sont exploitées pour l'acquisition des paramètres cinétiques, malgré des coefficients de régression linéaire supérieures à 98%, les constantes déterminées sont très grandes par rapport à celles obtenues avec le modèle général. La méthode intégrale qui tient compte d'une concentration constante au sein de la solution, ne peut interpréter nos résultats expérimentaux, ce qui est compréhensible puisque sous les conditions expérimentales choisies, la concentration dans le réacteur agité fermé conduit à une conversion quasiment totale des nitrates en solution. L'hypothèse d'une concentration constante au sein de la solution est donc loin d'être vérifiée, mais, nous pouvons tirer des renseignements qualitatifs sur l'importance d'un mécanisme. Les figures IV.18 et IV.19 montrent une bonne linéarité sur toute la durée de la cinétique pour les faibles concentrations (1mg/l et 2 mg/l) et le diamètre 715  $\mu\text{m}$ , il semble dans ces conditions expérimentales que les cinétiques correspondent au cas idéal d'un régime diffusionnel pur. L'inverse des pentes des droites obtenues correspond au temps nécessaire pour une conversion totale de la résine.

Les pentes obtenues par régression linéaire sont :

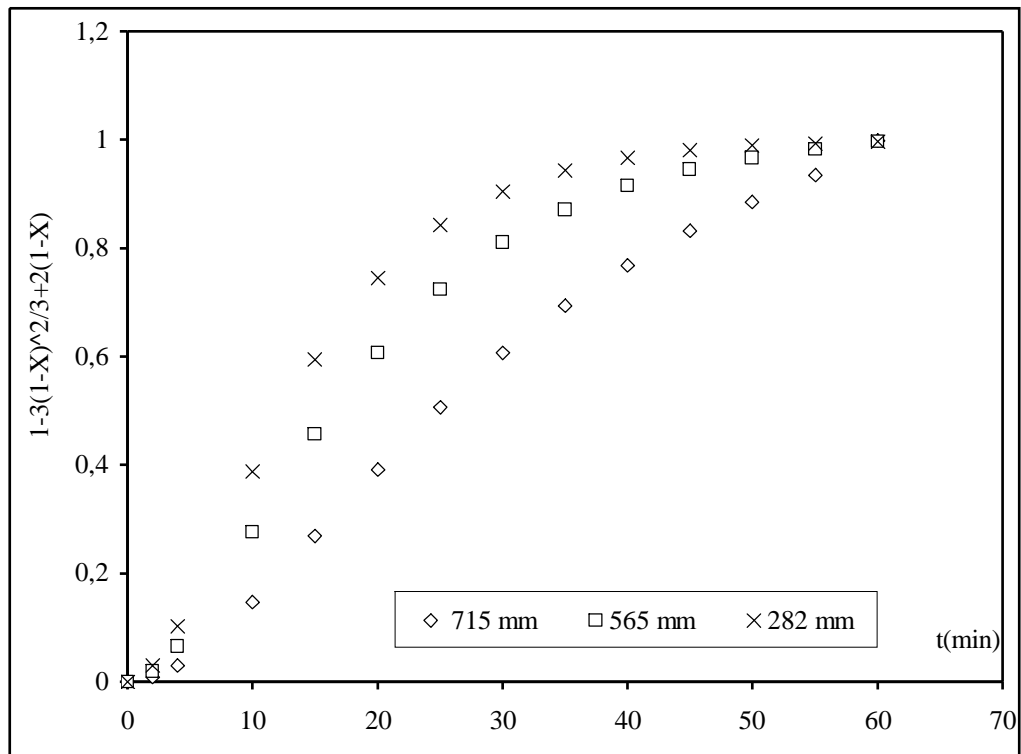
$$- \frac{\rho_s R_p^2}{6 D_{\text{eff}} C_{\text{NO}_3^-}} = \frac{1}{\tau_{\text{diff}}} = 0,018 \text{ Pour la cinétique de } 715 \mu\text{m}$$

$$- \frac{\rho_s R_p^2}{6 D_{\text{eff}} C_{\text{NO}_3^-}} = \frac{1}{\tau_{\text{diff}}} = 0,0172 \text{ pour la cinétique de } 1 \text{ mg/l, avec } 2 \text{ mg/l nous obtenons la}$$

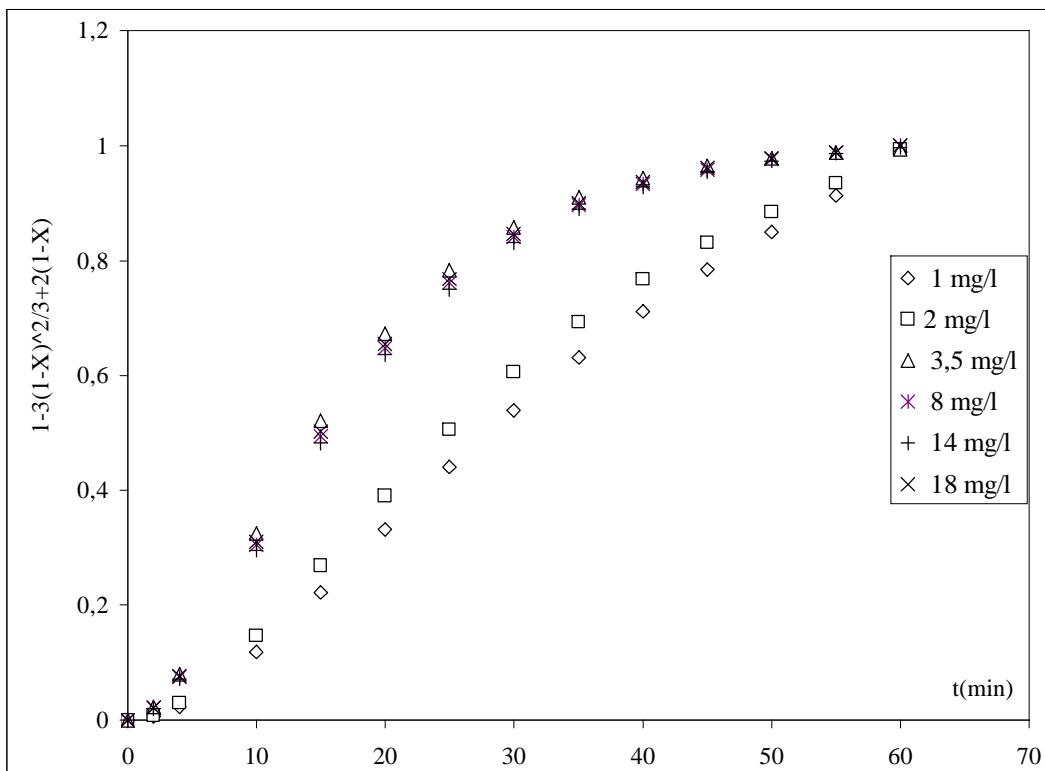
même pente que celle de 715  $\mu\text{m}$

Les temps nécessaires à une conversion totale sont respectivement de 55,5 et 58,1 minutes. Ces temps sont en accord avec les valeurs expérimentales correspondantes à la formation du palier horizontal (figures IV.3 et IV.5).

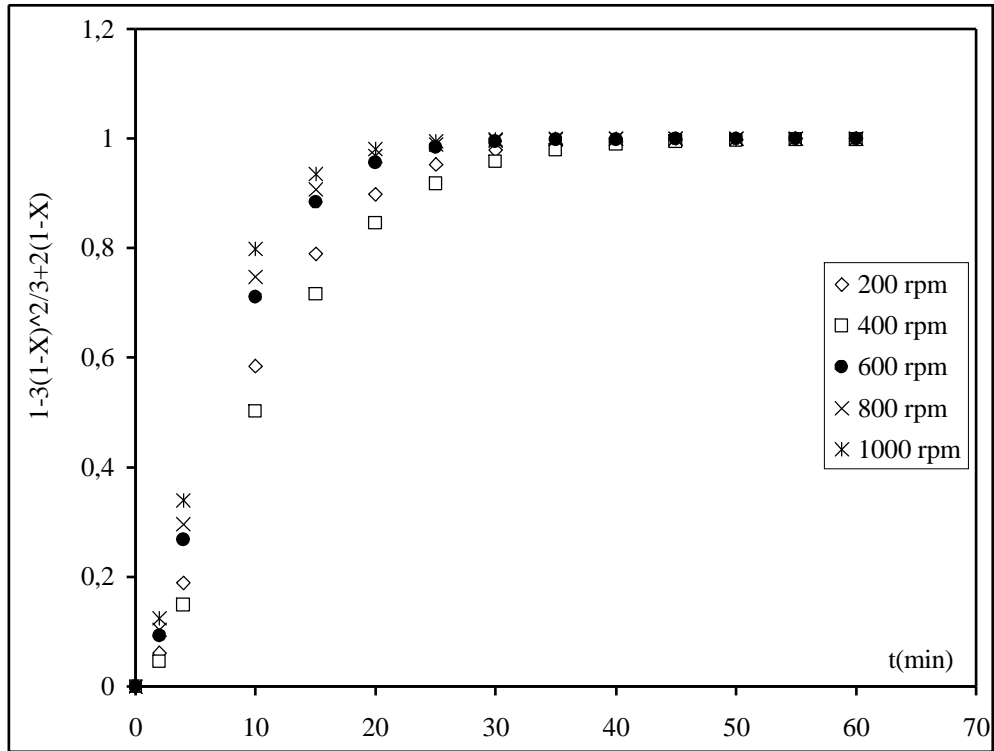
Sous d'autres conditions opératoires, la régression linéaire des autres courbes n'est pas évidente. Les courbes présentent en général deux parties linéaires qui correspondent à des étapes différentes lors de la rétention des nitrates. Le régime chimique et la diffusion interne coexistent au même temps.



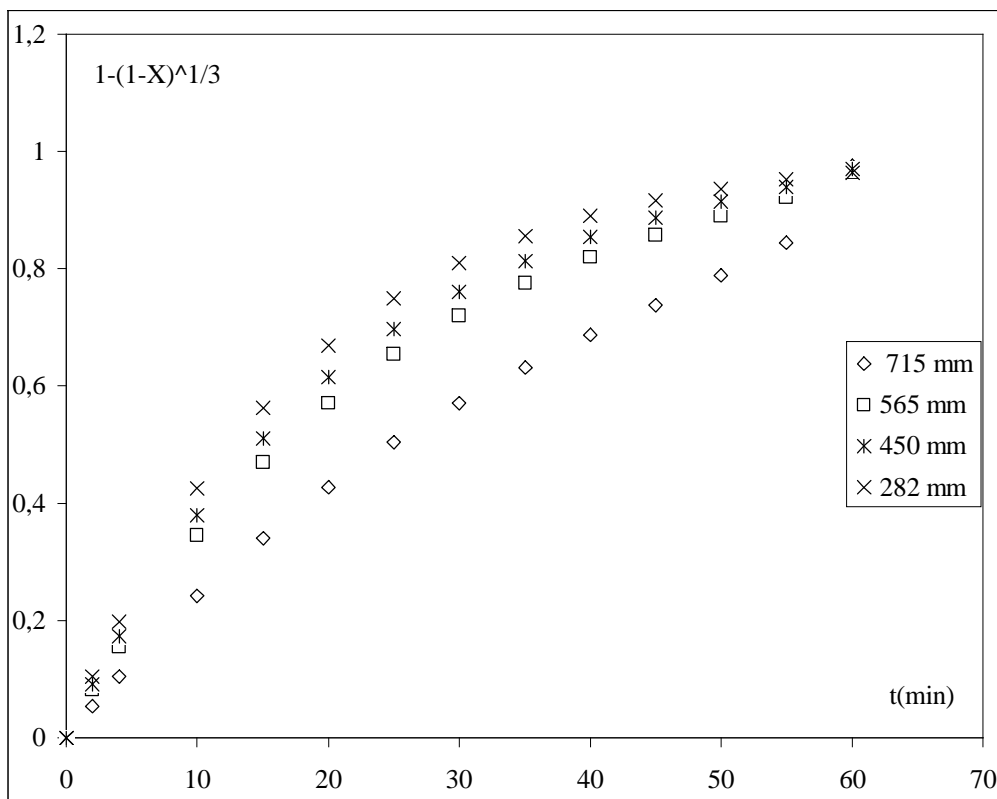
**Figure IV.18 : Interprétation des résultats expérimentaux sur la base du modèle cœur rétrécissant, limitation de la vitesse par la diffusion interne : effet de la taille**



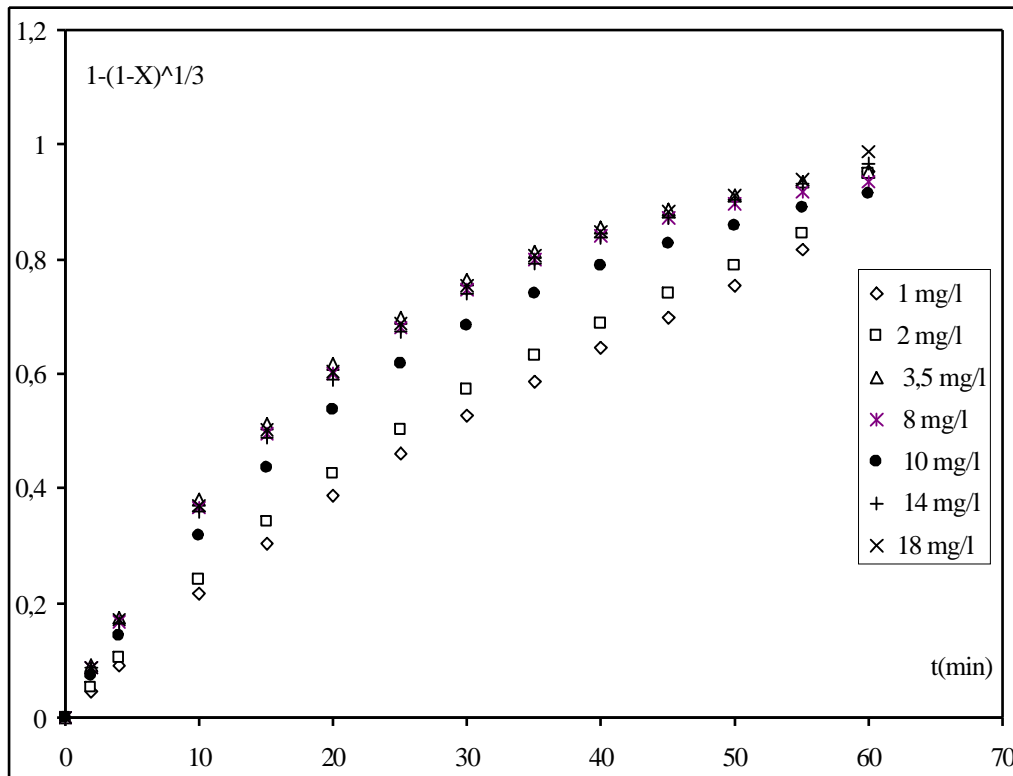
**Figure IV.19 : Interprétation des résultats expérimentaux sur la base du modèle cœur rétrécissant, limitation de la vitesse par la diffusion interne : effet de la concentration initiale**



**Figure IV. 20: Interprétation des résultats expérimentaux sur la base du modèle cœur rétrécissant, limitation de la vitesse par la diffusion interne : effet de l'agitation**



**Figure IV.21 : Vérification du contrôle de la réaction chimique : effet du diamètre**



**Figure IV.22 : Vérification du contrôle de la réaction chimique : effet de la concentration initiale**

### IV.3. DISCUSSION DU MODELE CINETIQUE CHOISI

Le modèle à deux paramètres, qui découle du modèle général, décrit les résultats des mesures cinétiques en réacteur agité fermé de manière satisfaisante sur tout le domaine de conversion du solide. Un modèle à un seul paramètre, comme c'est le cas d'une réaction du premier ou du second ordre, ou du modèle de diffusion interne ne permet pas la description des courbes cinétiques pendant toute la durée. Les paramètres cinétiques retenus pour le modèle qui décrit au mieux nos cinétiques correspondent aux deux étapes de transfert interne et l'adsorption. Une limitation par le transfert externe a été écartée sur la base de considérations portant sur la sensibilité paramétrique de l'optimisation. Cette hypothèse semble assez raisonnable, les résultats de la simulation rejoignent ceux de l'approche expérimentale qui a montré que la diffusion externe ne joue qu'un rôle mineur et que sa résistance est très faible. Sous sa forme intégrale, le modèle reste très intéressant. Dans le cas où il vérifie les expériences, l'inverse des pentes de l'étape diffusionnelle interne pure permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés ainsi que les constantes cinétiques, mais la précision sur ces paramètres doit être vérifiée.

#### IV.4. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Pour vérifier la réversibilité de la réaction, nous avons réalisé une étude thermodynamique. Elle consiste à vérifier l'effet de la température sur la constante de distribution  $K_d$ , dont l'expression est :

$$K_d = \frac{V}{m} \times \frac{\text{quantité des nitrates dans la résine}}{\text{quantité des nitrates en solution}} \text{ (g/l)} \quad (\text{IV.22})$$

Cette constante permet l'accès aux paramètres thermodynamiques déterminés à partir de l'équation suivante :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{IV.23})$$

Où,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $T$  sont respectivement l'enthalpie, l'entropie et la température en Kelvin. Les résultats obtenus par régression linéaire sont regroupés dans le tableau IV.4 et illustrés sur la figure IV.23.

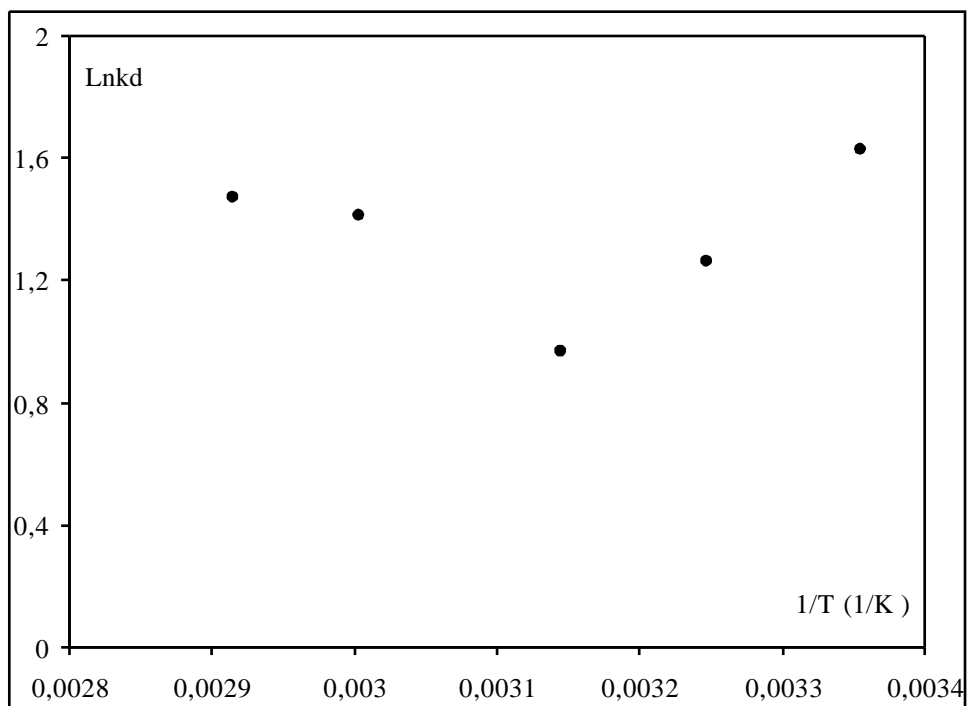
L'augmentation de la capacité de fixation avec la température peut être due à la création de quelques nouveaux sites d'adsorption sur la surface d'adsorbant, ou l'augmentation de la vitesse de diffusion à l'intérieur des pores. Cette augmentation peut être aussi attribuée à l'augmentation de la taille des pores et/ou à l'activation de la surface de l'adsorbant.

Bilgili et coll. (2006) au cours de l'étude de l'adsorption du Co(II) sur une résine macro-réticulée ont trouvé que la capacité d'adsorption à l'équilibre diminue en augmentant la température, ces résultats mettent en évidence la nature exothermique de l'adsorption, des résultats similaires ont été trouvés par Juang (1999)

Le domaine de la température étudié peut être divisé en deux intervalles de 20°C à 45°C, et de 45°C à 70°C. Les valeurs positive et négative de  $\Delta H$  indiquent que la fixation des nitrates sur IRA 400 est endothermique dans le deuxième domaine et exothermique dans le premier, c'est-à-dire pour les températures allant de 20°C à 45°C. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que la rétention est spontanée et réversible.

**Tableau IV.4: Paramètres thermodynamiques pour la rétention des nitrates par IRA 400**

	298 K	308 K	318 K	318 K	333 K	343 K
$\Delta G$ (kJ/mol)	-5,631	-4,944	-4,256	-2,66	-3,692	-4,38
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		-26,122			+ 19,205	
$\Delta S^\circ$ (J/mol K)		-68,76			+ 68,76	



**Figure IV. 23 : tracé de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$**

Une valeur négative de l'entropie signifie un ordre important à l'interface résine/solution, l'augmentation de la température cause une augmentation dans le désordre, l'entropie devient positive Baraka (2007). Ce changement du signe de l'entropie signifie, d'un côté une résistance à l'adsorption, de l'autre côté, il donne une indication sur la nature de la faisabilité de la désorption. L'augmentation de la température facilite la régénération.

#### IV.5. CONCLUSION

L'étude de l'effet de divers paramètres telles la taille ou l'agitation a permis de montrer que les mécanismes diffusionnels constituent des étapes importantes dans le processus. En particulier si l'impact de la diffusion au travers le film limite est relativement réduit aux fortes agitations et à la fin des cinétiques, la diffusion intraparticulaire joue un rôle prépondérant sur le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre mais aussi sur les vitesses initiales de fixation.

Nous avons utilisé le modèle du cœur rétrécissant pour modéliser la rétention des nitrates par une résine type gel. La corrélation des résultats expérimentaux permet de remonter à des informations importantes, telle l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration et du diamètre ou encore des indications sur le coefficient de diffusion effectif et la constante de la réaction chimique. Ce modèle permet également de prédire l'effet de la taille ou de la concentration initiale sur les paramètres cinétiques. Le modèle constitue une

base de raisonnement à partir de laquelle nous pouvons comprendre les phénomènes complexes mis en jeu au sein d'une résine.

La rétention des nitrates par Amberlite IRA 400, est un processus spontané et réversible. Au-delà de 40°C, il devient exothermique et la désorption est favorisée par rapport à l'adsorption.

## References bibliographiques

- Bangham D.H., Burt F.P. (1924), The behaviour of gases in contact with glass surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 105, 481-488.
- Baraka A., Hall P.J., Heslop M.J., (2007) Preparation and characterization of melamine–formaldehyde–DTPA chelating resin and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater. *Reactive & Functional Polymers* 67, 585–600
- Basci N., Kocadagistan E and Kocadagistan B. (2004) Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, 164,2, 135-140.
- Bilgili M.S. (2006) Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4 resin : Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1, 157-164.
- Chase H.A. (1984). Prediction of the performance of preparative affinity chromatography. *J. Chromatogr.* 297, 179-202.
- Charrier-Jansson M., Guibal E., Roussy J., Delanghe B. and Le Cloirec P. (1996) Vanadium (IV) sorption by chitosan :Kinetics and equilibrium, *Water Research*, 30, 2, 465-475
- Elshazly A.H., Konsowa A.H. (2003) Removal of nickel ions Corn wastewater using a cation-exchange resin in a batch-stirred tank reactor. *Desalination* 58,1, 89-193
- Geankopolis C.J. (1983) Transport processes and unit operations, 2<sup>nd</sup> Ed., Allyn and Bacon Inc., Boston
- Guibal E., Roulph C. and P. Le Cloirec (1993) Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake. *Water Research*, 26,8, 1139-1145
- Juang R.S., Shiau J.Y., Shao H.J. (1999) Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto non-ionic polymeric resins. *Sep. Sci. Technol.* 34, 1819-1831
- Lazaridis N. K. and Asouhidou D. D., (2003) Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solution sby calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Research*, 37, 12, 2875-2882.

- Levins D., Glastonbury J. (1972). Particle fluid mass transfer in stirred vessel. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 50 (2), 132-140
- Li P., SenGupta K.A. (2000) Intraparticle diffusion during selective ion exchange with a macroporous exchanger, *Reactive & Functional Polymers* 44, 273–287
- Lin L.C., Juang R.S. (2007) Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins. *Chemical Engineering Journal* 132, 205–213.
- Long C., JunDong L., Li A.N, Hu D., Fuqiang L. Quanxing Z. (2007) Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: Equilibrium and kinetic characteristics. *Journal of Hazardous Materials*
- Mc kay G., Chay H., Keith K., John F., Porter F., (2004) Film-pore diffusion models, analytical and numerical solution. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 501-512
- Nativ M., Goldstein S., Schmuckler G. (1973) Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1951-1956.
- Ofomaja A. E., Y.S. Ho (2006), Effect of pH on Cadmium Biosorption by Coconut Copra Meal. *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.039
- Rengaraj S., Yeon J.W., Kimb Y., Jung Y. , Haa Y.K., Kima W. H. (2007) Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis *Journal of Hazardous Materials* 143, 469–477
- Saucedo I., Guibal E., Roussy J. and P. Le Cloirec (1994) Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect *ReactivePolymers*, 23, 147-156.
- Skidmore G.L., Horstmann B.J. et Chase H.A. (1990) Modelling Single-Component Protein Adsorption to the cation Exchanger S Sepharose FF. *J. Chromatogr.* 498, 113-128.
- Streat M. (1984) Kinetics of slow diffusing species in ion exchangers. *Reactive Polymers*, 2, 79-91.

Sun Q. and Yang L. (2003) The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. *Water Research*, 37, 7, 1535-1544

Uzun I. (2006) Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*, 70,2, 76-83.

Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M., González M., Rodríguez J.F. (2005) Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method. *Chemical Engineering Science*. 60, 5836 – 5844

Villiermaux J. (1986) Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, *Technique et Documentation* (Lavoisier).

Walker G. M. and Weatherley L. R. (1998) Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon *Environmental Pollution*, 99, 1, 133-136

Zhou J. L. (1992), Biosorption and desorption of humic acid by microbial biomass *Chemosphere*, 24,11, 1573-1589.

## **V.1. INTRODUCTION**

Les procédés de séparation par adsorption ou échange d'ions se déroulent d'habitude dans des colonnes remplies d'un lit de particules à travers lequel s'écoulent les solutions à traiter. Pour l'application d'un tel procédé à plus grande échelle, il est important de connaître les pertes de charges provoquées par l'écoulement à travers le lit de particules. La connaissance du comportement hydrodynamique de la phase s'écoulant à travers la couche de particules ainsi que la définition des différents régimes hydrodynamiques d'un tel système à une importance considérable, vu les applications fréquentes de ces systèmes solide-liquide.

Ce chapitre a pour objectif de proposer un protocole de caractérisation de particules utilisées en lit fixe par voie hydrodynamique. Dans notre cas, le lit de particules est constitué de résines échangeuses d'ions. La méthode proposée est basée sur la mesure expérimentale de la chute de pression lors de l'écoulement d'eau à travers le lit de résine.

## **V.2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE :**

### **V.2.1. Généralités sur les milieux poreux**

Définir le régime hydrodynamique d'un système, c'est caractériser globalement, par une locution, le comportement des différentes phases présentes et les interactions qu'elles ont, soit entre elles, soit vis à vis des internes ou des limites du système.

Pratiquement, toutes les corrélations nécessaires au dimensionnement des unités industrielles ne sont établies et ne peuvent être utilisées avec confiance, que dans les limites d'un ou de quelques régimes hydrodynamiques. Il est donc très important de savoir identifier et prévoir ces régimes lorsqu'on veut maîtriser un processus.

Les régimes hydrodynamiques rencontrés dans les différentes situations de mise en contact entre les phases semblent extrêmement nombreux et variés, plusieurs raisons en sont la cause. Signalons en quelques-unes:

- L'évolution des phénomènes est malgré tout assez progressive, de nombreux stades intermédiaires peuvent être distingués et donner l'occasion d'identifier de nombreux sous régimes;

- Dans un même milieu, il arrive souvent que toutes les zones ne soient pas dans le même régime hydrodynamique (par exemple dans un réacteur à lit fixe arrosé par du liquide, il n'est pas rare que le haut du réacteur soit en régime ruisselant alors qu'en bas du réacteur le régime soit pulsé).

Les auteurs sont rarement en parfait accord sur les frontières ou sur l'appellation des régimes.

Les frontières entre les régimes dépendent beaucoup des propriétés physico-chimiques des phases et de leurs interfaces.

Le vocabulaire utilisé dans la description des régimes de différents systèmes polyphasiques est donné dans le tableau V.I.

**Tableau V.1 : Le vocabulaire des différents régimes**

<i>Phases</i>	<i>Systèmes</i>	<i>Vocabulaire utilisé</i>
<b>S + L</b>	Lit fixe	Inertiel, laminaire permanent non linéaire, laminaire non permanent non linéaire, instable, turbulent, Darcy visqueux.
	Lit mobile	Continu, discontinu, homogène, hétérogène
	Lit fluidisé	Fluidisation particulière, dense, dilué.

Il semble que les méthodes susceptibles de déterminer directement un régime hydrodynamique n'existent pas. En revanche, les transitions ou les passages d'un régime hydrodynamique à un autre sont plus faciles à détecter.

En effet, ils sont souvent caractérisés par une évolution remarquable des valeurs moyennes, ou des fluctuations de valeurs instantanées de grandeurs classiques comme la pression, la vitesse ou le taux de rétention des phases.

Les principales méthodes indirectes utilisées pour déterminer les régimes et les transitions entre ces régimes sont:

- Détermination des régimes par observation directe: cette méthode est surtout applicable pour les colonnes de dimensions réduites.

- Détermination grâce à des capteurs de pression: cette méthode est facile à mettre en œuvre dans bon nombre de réacteurs et dans les conditions les plus variées.

- Détermination des régimes grâce à des méthodes électriques: cette méthode présente l'avantage de ne dépendre de l'observateur, et de donner avec une bonne précision la place des frontières entre les régimes. En revanche, elle ne peut s'appliquer qu'en présence de liquide conducteur (la méthode consiste à placer plusieurs électrodes sensibles aux variations de conductivité de milieu).

- Détermination des régimes par profil thermique: les variations de coefficients de transfert de chaleur peuvent être mises à profit pour caractériser des régimes hydrodynamiques et leurs frontières.

### **V.2.2. Régimes d'écoulement dans les milieux poreux**

La plus ancienne des études pour la description des écoulements dans les milieux poreux a été réalisée par Darcy en 1856 depuis, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux par le biais de mesures de pertes de charges ou de transfert de matière ont suivis.

**Etude de Jolls et Hanaratty (1966):** Ces auteurs constatent que les pertes de charges occasionnées par le milieu poreux sont initialement proportionnelles au débit de liquide puis avec l'augmentation de celui-ci, elles deviennent progressivement proportionnelles au carré du débit.

La transition entre ces régimes est étudiée dans un lit de billes de diamètre 2,54 cm (1 pouce), de porosité 0,41 et dans une colonne de diamètre 30,5 cm (12 pouces). La méthode de visualisation de l'écoulement ainsi que des mesures locales de fluctuations du coefficient de transfert de matière ont été utilisées.

Jusqu'à un nombre de  $R_{epart}$  de 110, les coefficients de transfert de matière mesurés sont stables. Les deux types de mesures montrent que pour un  $R_{epart}$  compris entre 110 et 150, des instabilités apparaissent. La visualisation effectuée pour un  $R_{epart}$  de l'ordre de 300, montre que l'écoulement a une nature turbulente et les lignes de courant présentent une forte nature tourbillonnaire.

**Etude de Wegner et Coll. (1971):** L'étude a été réalisée dans une colonne de section carrée et des sphères de 7,5 mm de diamètre, pour préserver la structure cubique du lit, des demis et quart de sphère ont été implantées à la paroi. La technique de visualisation utilisée montre un régime laminaire pour un  $R_e$  particulière de 83 et pour un  $R_e$  compris entre 90 et 120 des instabilités apparaissent.

**Etude de Dybbs et Edwards (1984):** Dybbs et Edwards ont étudié les écoulements à travers deux types de milieux poreux.

- Un lit de billes de verre de diamètre 1,27 cm dans une colonne de section hexagonale régulière. La porosité de ce milieu est 0,394.

- Un arrangement de tiges cylindriques de diamètre 1,27 cm avec une porosité non homogène dans le sens de l'écoulement, variant entre 0,33 et 0,79.

Deux méthodes de mesures ont été utilisées: par visualisation d'un filet d'encre et par vélocimétrie laser. Les résultats trouvés leur ont permis de différencier quatre régimes d'écoulement dont les frontières sont délimitées en fonction d'un nombre de Reynolds interstitiel;  $R_{ei}$  est basé sur le diamètre des sphères ou des cylindres ainsi que sur la vitesse interstitielle ( $U = \frac{U_0}{\varepsilon}$ ) de l'écoulement.

Pour  $R_{ei} < 1$ : régime de Darcy, l'équation caractérisant les pertes de charges ( $\Delta P$ ) pour ce régime peut s'écrire sous la forme linéaire suivante:

$$\frac{\Delta P}{H} = aU_0 \quad (V.1)$$

Avec H la hauteur de lit

Pour  $10 < R_{ei} < 150$ ; Régime inertiel, l'écoulement a un comportement non linéaire et l'évolution des pertes de charges s'écrit alors :

$$\frac{\Delta P}{H} = aU_0 + bU_0^2 \quad (V.2)$$

a et b des constantes empiriques

Le terme en  $U_o^2$  devient de plus en plus prépondérant avec l'augmentation du débit. Les lignes de courant sont très stables et bien définies, ce qui est caractéristique d'un écoulement laminaire instable.

Pour  $150 < R_{ei} < 300$ ; Régime laminaire instable, des oscillations des lignes de courant sont observées à partir de  $R_{ei} = 150$ . L'amplitude des oscillations de ces lignes de courant atteint le diamètre des particules du lit pour des  $R_{ei}$  de l'ordre de 300.

Pour  $R_{ei} > 300$ ; Les lignes de courant sont similaires à celles décrites par Reynolds lors de l'écoulement dans les conduites libres. L'auteur conclut que l'écoulement a alors une nature turbulente.

**Etude de Latifi et Coll. (1989):** L'étude porte sur un lit de billes de diamètre 0,5 cm, de porosité 0,39 et dans une colonne cylindrique de 5 cm de diamètre par la technique des microsondes électrochimiques.

L'étude des fluctuations du coefficient local de transfert de matière montre qu'il est stable jusqu'à un nombre de Reynolds particulaire de 110, après quoi une transition s'opère jusqu'à un nombre de Reynolds de 370. Les fluctuations du coefficient de transfert de matière passent par une valeur maximale pour  $R_{ep} = 174$ , puis décroît continuellement jusqu'aux limites de l'étude, à  $R_{ep} = 700$ .

**Etude de Rode et Coll. (1994):** Ces auteurs ont repris le même montage que Latifi et coll. avec une analyse spectrale plus poussée ( $R_{ep} > 170$ ). Leurs résultats diffèrent de ceux de Latifi sur certains points.

L'apparition de fluctuations du courant limite se situe pour un Reynolds particulaire compris entre 110 et 150 ce qui est en accord avec la majorité des études portant sur des lits de sphères contrairement aux observations de Latifi et coll. L'évolution du taux de fluctuations du courant au delà du nombre de Reynolds de transition est stabilisée ou légèrement croissante jusqu'aux limites de l'étude ( $R_{ep} = 500$ ).

**Etude de Comiti et Sabiri (1997) :** Ces auteurs ont trouvé une variation linéaire des pertes de charge pour les plus faibles nombres de Reynolds ce qui correspond au régime de Darcy. Pour des plus forts nombres de Reynolds un terme non linéaire apparaît puis devient progressivement prédominant aux plus fortes valeurs de nombres de Reynolds. Ces résultats ont été confirmés par les mêmes auteurs par le biais du transfert de matière et rejoignent les résultats trouvés par Wakao et al (1985).

**Etude de Seguin (1997):** Cet auteur a pu montrer que les mesures expérimentales effectuées en paroi du lit sont moins représentatives de l'écoulement siégeant au sein du milieu poreux.

Avec une analyse spectrale approfondie, Seguin a constaté une augmentation puis une stabilisation du taux de fluctuation du gradient de vitesse. Ce type d'évolution n'a pas été observé par tous les auteurs.

Les valeurs de  $R_{ep}$  correspondant à l'apparition des fluctuations et à la stabilisation des taux de fluctuation sont respectivement de 180 et de 900.

**Etude de Mauguet (2003) :** les investigations de Mauguet sur deux lits de charbon actif différents, l'un sous forme de poudre, l'autre sous forme de grains, ont donné, au travers de mesures pariétales, un régime laminaire pour un nombre de Reynolds de pore compris entre 20 et 300. La contribution inertielle, dans l'hydrodynamique, augmente avec l'augmentation de  $R_{epore}$ , elle s'étend jusqu'à 80% pour un  $R_{epore}$  de 300.

### **V.2.3. Etude de la turbulence développée au sein des milieux poreux**

Mis à part les travaux de Latifi et al. (1989) et de Rode et al. (1994), ils sont rares les travaux visant à déterminer l'apparition puis la caractérisation d'un régime de type turbulent lors de l'écoulement d'un liquide à travers un milieu poreux.

La majorité des travaux n'ont porté que sur des écoulements laminaires, en utilisant l'anémométrie laser pour la détermination des champs de vitesses au sein de lits de particules.

C'est surtout, les anciennes études avec l'utilisation du fil chaud pour déterminer les profils de vitesse, qui ont traité les écoulements aux forts nombres de Reynolds.

Ainsi, Mickley et Smith (1965) ont étudié la turbulence lors de l'écoulement d'air à travers un lit de balles de tennis et à des nombres de Reynolds particuliers de 4780 et 7010. Les auteurs constatent que les taux de fluctuations de la vitesse sont variables selon l'emplacement de la sonde de mesure. Les intensités turbulentes en considérant la vitesse interstitielle comme vitesse moyenne de l'écoulement, sont de l'ordre de 50 % à 60 % au centre des pores du lit tandis qu'elles ne sont que de 20 % à 30 % en leur périphérie, zone dans laquelle les vitesses moyennes d'écoulement sont plus importantes. Van der Merwe et Gauvin (1971) ont étudié un lit de sphères de 7 mm de diamètre à des nombres de Reynolds particuliers de 2500, 5000, 10000 et 27000. Les intensités turbulentes définies par rapport à la vitesse moyenne locale de l'écoulement sont stables autour de 25 % à partir de  $R_e$  égale à 5000. Ces mesures sont en accord avec celles de Mickely et Smith (1965).

### **V.2.4. Récapitulation des résultats présentés**

Dans l'ensemble, les résultats présentés dans les études citées sont cohérents entre eux. Les écoulements dans les milieux poreux sont caractérisés par un régime laminaire stable pour les plus faibles nombres de Reynolds. Ce régime est divisé en deux : le régime visqueux,

aussi appelé régime de Darcy, suivi du régime inertiel. La transition entre ces deux régimes est mentionnée par Dybbs et Edwards (1983). La fin du régime laminaire stable est détectée par plusieurs auteurs pour un nombre de Reynolds particulière compris entre 90 et 150, le régime suivant est mal défini, Dybbs et Edwards et Latifi et al (1989) considèrent qu'il devient alors laminaire instable.

Pour des nombres de Reynolds élevé, le régime est souvent décrit comme turbulent mais les limites inférieures de ce régime ne sont pas bien définies.

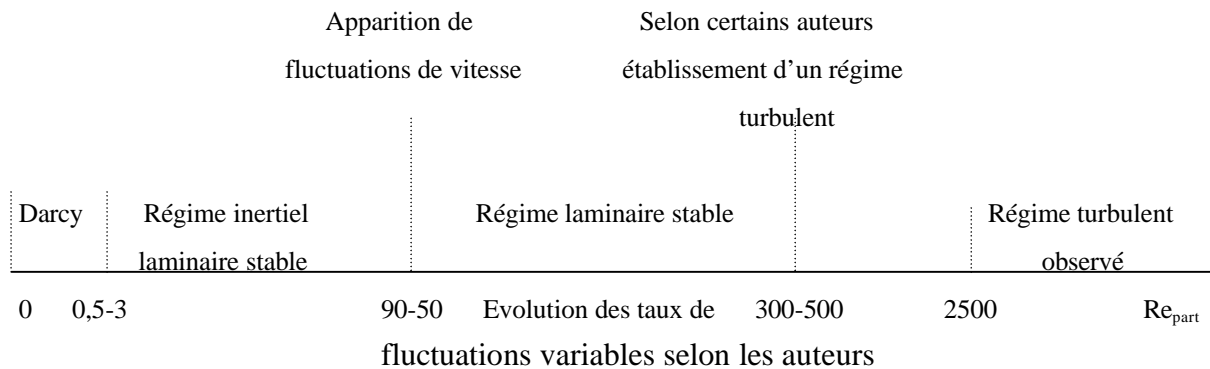
**Tableau V.2 : Récapitulation des limites entre les différents régimes d'écoulements**

<i>Auteurs</i>	<i>Système étudié</i>	<i>Type de mesure</i>	<i>Apparition d'instabilité</i>	<i>Observations aux forts nombres de <math>Re</math></i>
Mickley et al. (1964)	Sphères $d_p = 3,81$ cm	Interne	/	Régime turbulent pour $Re_p = 4000$ et $7000$
Jolls et al. (1966)	Sphères $d_p = 2,54$ cm	Interne	$Re_p \in [110;150]$	Régime turbulent pour $Re_p = 300$
Vader Merwe (1971)	Sphères $d_p = 7$ cm	Interne	/	Régime turbulent pour $Re_p \geq 5000$
Wegner et al. (1971)	Sphères $d_p = 7,5$ cm	Interne	$Re_p \in [90;120]$	/
Dybbs et al. (1983)	Arrangement de cylindres	Interne	$\frac{Re_p}{\varepsilon} = 150$	Début du régime turbulent; $\frac{Re_t}{\varepsilon} = 300$
Latifi et al. (1989)	Sphères $d_p = 0,5$ cm	Pariétale	$Re_p = 110$	Écoulement laminaire instable au moins jusqu'à $Re_p = 370$ turbulent: $Re_p \cong 500$
Rode et al. (1994)	Sphères $d_p = 0,5$ cm	Pariétale	$Re_p \in [110;150]$	Stabilisation des fluctuations du courant limite pour $Re_p \geq 300$
Hall et al. (1996)	Mousses de céramique	Interne	/	Début du régime turbulent pour $Re_{pore} = 150$

### V.2.5. Conclusion de l'étude bibliographique

Si la description des régimes laminaires stables dans les lits de billes semble être assez homogène dans la littérature, la nature des écoulements instables aux plus forts nombres de Reynolds est encore mal connue. La description de ces régimes, leur nombre et les frontières les délimitant sont très variables selon les auteurs. La variété des techniques utilisées, des systèmes étudiés et le petit nombre d'études portant sur le sujet peut expliquer le manque d'informations cohérentes et précises sur les régimes instables. Seules les études de Latifi et al. (1989) et Rode et al. (1994) portent sur de larges gammes de débits dans les lits de sphères, elles ne concernent toutes fois que des mesures en paroi de cellule.

La figure suivante permet de représenter schématiquement les différents régimes d'écoulement connus dans les milieux poreux ainsi que les frontières entre ceux-ci pour les lits de particules sphériques.



Cette étude bibliographique a montré que les connaissances des régimes d'écoulements dans les milieux poreux concerne essentiellement les lits de sphères sont encore incomplètes.

Les études de Latifi et al. (1989) et de Rode et al. (1994) avec des mesures pariétales sont contradictoires sur certains points, particulièrement sur l'évolution des taux de fluctuations au delà du régime laminaire. Mickley et Smith (1994) ont observé les écoulements dans la zone pariétale sont plus rapides qu'en leur centre où une étude complète serait donc intéressante. De plus, les différences d'interprétation des résultats expérimentaux peuvent également expliquer certaines divergences dans les résultats présentés, ainsi Rode et al. (1994) ne concluent pas à une nature turbulente de l'écoulement aux plus forts nombres de  $Re$  lorsqu'ils observent la stabilisation de l'intensité turbulente, tandis que Hall et Hyatt (1996) considèrent qu'il s'agit là d'un régime turbulent. Enfin, Latifi et al. (1989) associent l'apparition d'un régime turbulent à une décroissance sensible du taux de fluctuation du gradient de vitesse.

### **V.3. PRINCIPAUX MODELES D'ÉCOULEMENT**

Les premières études de l'écoulement dans les milieux poreux ont ouvert la perspective de la modélisation de ce type d'écoulement. Dès lors, de très nombreux modèles ont été proposés. Dullien (1975) les a classés en plusieurs groupes.

#### **V.3.1. Les modèles phénoménologiques**

Ils sont semi-empiriques et basés sur une analyse dimensionnelle. Ces modèles présentent un intérêt dans le cas de milieux poreux constitués par un empilement de particules homogènes.

L'intérêt de ce type de modèles est limité dans la mesure où leur utilisation s'applique à l'écoulement dans un milieu bien définie.

#### **V.3.2. Les modèles géométriques**

Ils assimilent l'écoulement dans un milieu poreux à celui qu'on aurait dans un faisceau de conduites. Le choix des paramètres caractérisant ces conduites dépend de la connaissance de la structure des pores. Ce choix est primordial, il conditionne la bonne adéquation du modèle. Dans ce groupe de modèles, il existe des modèles relativement simples et faciles à appliquer et d'autres, plus sophistiqués, qui nécessitent une étude structurale préalable mais qui présentent une meilleure adéquation avec l'expérimentation.

Entre les modèles simples comportant des coefficients déterminés expérimentalement et les modèles plus complexes nécessitant un travail expérimental important, il existe des modèles intermédiaires. Comiti et Renaud (1989) ont proposé un modèle qui tient compte des effets de bord à la paroi de la cellule de mesure et qui permet de déterminer, à partir de simples mesures de chutes de pression, la surface spécifique dynamique du milieu et sa tortuosité.

#### **V.3.3. Les modèles statistiques**

Ces modèles représentent une étape supérieure dans la sophistication des modèles basés sur l'écoulement dans une conduite. En effet, ils sont basés sur l'augmentation du nombre de paramètres définissant le pore : longueur du pore, rayon du pore, angle d'orientation des pores dans l'espace... De manière générale, ils mettent l'accent sur le caractère arbitraire de l'orientation et l'interconnection des pores.

#### **V.3.4. Les modèles dits généraux**

Ils s'appliquent à tous les types de milieux poreux parce qu'ils sont basés sur la résolution des équations de mouvement, de diffusion-convection. Ces modèles, en absence d'hypothèses simplificatrices, aboutissent à des équations différentielles qui restent irrésolues ou inexploitable. Si des hypothèses sont prises en compte, elles permettent des simplifications plus ou moins bien justifiées par leurs auteurs. Mais il apparaît que

l'utilisation d'hypothèses, permettant pourtant l'exploitation des équations, est une perte d'information qui limite leur domaine d'application.

### V.3.5. Choix d'un modèle

La majorité des modèles proposés concernent les milieux poreux constitués d'empilement d'objets. En effet, il est beaucoup plus facile d'établir un modèle et de le confronter à l'expérimentation dont la structure est maîtrisée et les paramètres structuraux facilement accessibles. Ainsi, les empilements de sphères représentent le milieu poreux le plus utilisé en modélisation. Ceci constitue un avantage pour notre système, formé de particules de résine sphériques. Notre objectif est d'étudier, expérimentalement, l'écoulement à travers un lit de résine en suivant l'évolution de la perte de charge en fonction du débit, puis d'utiliser un modèle permettant de calculer les paramètres structuraux à partir des données expérimentales.

Les expressions des modèles géométriques, bien qu'anciennes sont encore souvent considérées lorsqu'il s'agit de calculer la chute de pression dans un milieu poreux de hauteur  $Z$ .

Pour un écoulement visqueux ou à faible vitesse ; le modèle de Kozeny-Carman assimile le milieu poreux qu'est le lit fixe à un faisceau de pores cylindriques, identiques, droits indépendants et inclinés. Ce modèle appliqué à l'écoulement visqueux, dans chaque pore, la loi établie théoriquement (loi de Poiseuille) et donnant la chute de pression dans un tube de section circulaire parcouru par un écoulement visqueux laminaire établi, il déduit pour  $\Delta P/Z$  l'expression suivante dite équation de Kozeny-Carman (Euzen 1993) :

$$\frac{\Delta P}{Z} = (4,5 \pm 1,5) \mu A_{vs}^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_o \quad (V.3)$$

Pour l'écoulement inertiel, correspondant aux vitesses élevées, un autre modèle donne l'équation dite de Burke Plummer :

$$\frac{\Delta P}{Z} = 0,3 \rho A_{vs} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} U_o^2 \quad (V.4)$$

Avec,  $A_{vs}$  la surface spécifique statique, égale à  $6/d_p$  pour une particule sphérique de diamètre  $d_p$ ,  $U_o$  la vitesse d'écoulement en fût vide,  $\varepsilon$  la porosité du lit,  $\rho$  et  $\mu$  la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide.

L'équation générale d'Ergun (1952) associée sous la forme de leur somme, les deux équations précédentes pour décrire l'ensemble du domaine hydrodynamique, elle se traduit par :

$$\frac{\Delta P}{Z} = (4,5 \pm 1,5) \mu A_{vs}^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_o + 0,3 \rho A_{vs} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} U_o^2 \quad (V.5)$$

Comité et Renaud (1989) en prenant en compte les effets dus à la paroi de la cellule de mesure, ont conçu un modèle pour permettre à partir de mesures expérimentales de chutes de pression en fonction de la vitesse du fluide, l'évaluation de la tortuosité du milieu et de la surface spécifique offerte à l'écoulement.

L'équation générale du modèle est:

$$\frac{\Delta P}{Z} = M_e U_o^2 + N_e U_o \quad (V.6)$$

Avec

$$N_e = 2\mu\tau^2 A_{vd}^2 \left[ 1 + \frac{4}{A_{vd} D (1-\varepsilon)} \right]^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (V.7)$$

$$M_e = \left[ 0,0413 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{dp}{D} \right)^2 \right] + 0,0968 \left( 1 - \frac{dp}{D} \right)^2 \right] \tau^2 \rho A_{vd} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (V.8)$$

$\tau$  et la tortuosité du milieu,  $D$  le diamètre de la colonne et  $A_{vd}$  l'aire spécifique dynamique.

La chute de pression à l'intérieur d'un milieu poreux est considérée comme égale à la somme de deux termes:

- L'un proportionnel à la vitesse d'écoulement et résultant des forces de frottement du fluide sur les parois du milieu poreux;
- L'autre proportionnel au carré de la vitesse d'écoulement et correspondant à la dégradation d'énergie.

L'équation générale du modèle présente deux inconvénients :

- Elle ne permet de traiter, de manière simple, que des ensembles de points expérimentaux ( $U_o$ ,  $\Delta P$ ) pour lesquels  $\rho$  et  $\mu$  sont constantes.
- La détermination des paramètres de structure ( $\tau$  et  $A_{vd}$ ) n'est pas possible ou très imprécise lorsque la contribution inertielle est très faible devant la contribution visqueuse.

L'équation d'Ergun est la plus utilisée pour évaluer les chutes de pression au sein de lits fixes, elle a un domaine de validité limité puisqu'elle fait intervenir le diamètre de la particule dont la détermination est imprécise lorsque les particules ont une forme assez éloignée de celle de la sphère, aussi, les deux valeurs des constantes ( $4,5 \pm 1,5$ ) et  $0,3$

correspondantes respectivement aux termes visqueux et inertiel ne peuvent pas s'adapter à tous les types de particules.

Le modèle d'Ergun fait intervenir la surface spécifique statique  $A_{vs}$ , or, lors de la formation de lits fixes, il existe un recouvrement entre particules qui induit une surface offerte à l'écoulement plus petite que la surface géométrique développée par les particules. Bien que  $A_{vs}$  soit plus communément utilisée, car plus facilement accessible, la connaissance de la valeur de la surface spécifique dynamique est importante, car elle représente mieux la surface qui participe réellement aux échanges entre le solide et le fluide. Pour cette raison, notre choix est limité principalement au modèle de Comiti&Renaud. Ce modèle nous permet l'accès à la surface spécifique dynamique (surface offerte à l'écoulement d'un fluide par unité de volume du milieu poreux) ainsi que la tortuosité (rapport entre le chemin réellement parcouru par le fluide et l'épaisseur du lit).

#### **V.4.CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE DES PARTICULES DE RESINES**

Classiquement, les résines sont caractérisées du point de vue de leur granulométrie par tamisage. La distribution granulométrique est généralement représentée en termes de masse ou de volume cumulé (exprimés en pourcentage) en fonction de l'ouverture du tamis. Le diamètre moyen ( $d_p$ , éq.V.9), est alors défini comme étant le diamètre correspondant à l'ouverture du tamis laissant passer 50% des particules. Un second coefficient, le coefficient d'uniformité (C.U, éq.V.10), caractérise plus particulièrement l'étalement de la distribution. Il est défini par le rapport de l'ouverture du tamis laissant passer 60% des particules sur celle du tamis laissant passer 10% des particules.

Les particules de résines sont affectées d'un gonflement en milieu aqueux. Le tamisage de particules humides n'étant pas à notre avis idéal, nous avons choisi de caractériser la distribution d'un lot de 450 particules par analyse d'image, grâce à un système informatique de traitement d'images connecté au logiciel OPTIMAS. Cette technique permet d'obtenir une distribution plus fine que par le tamisage, pour lequel le nombre de tamis est limité. Nous avons choisi de caractériser la granulométrie par les coefficients classiques définis ci-dessous mais aussi avec un diamètre équivalent en surface,  $d_s$  (éq.V.11), qui nous paraît plus proche de la taille moyenne des particules vue par l'écoulement. La valeur de  $d_s$  permet d'évaluer celle de la surface spécifique statique,  $A_{vs}$ , qui nous comparons avec la valeur  $A_{vd}$ , obtenue selon le protocole ci-dessous.

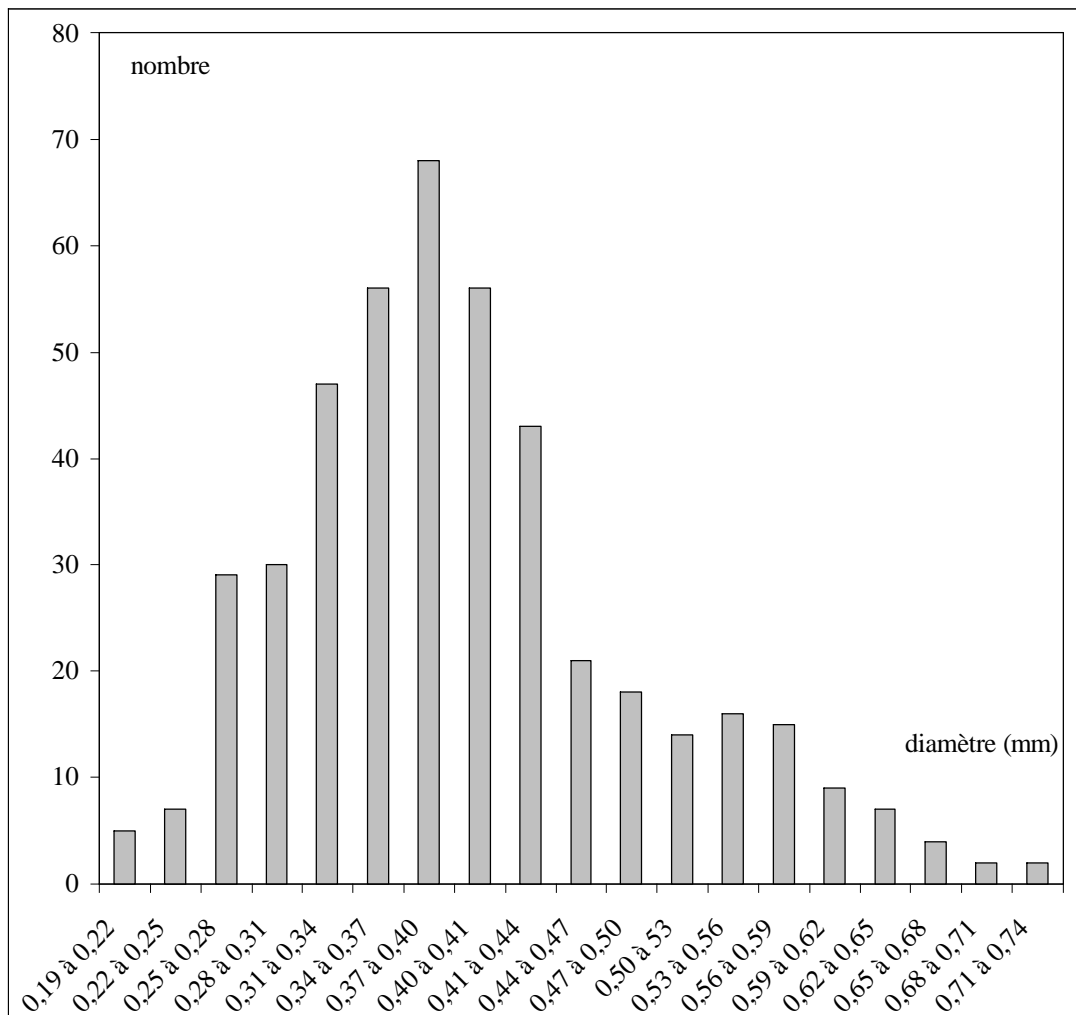
$$d_p = X_{50} \quad (V.9)$$

$$C.U. = \frac{X_{60}}{X_{10}} \quad (V.10)$$

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (\text{V.11})$$

$$A_{vs} = \frac{6}{d_s} \quad (\text{V.12})$$

Le diamètre moyen des particules a été déterminé sur un échantillon de 450 particules, le diamètre moyen vaut 0.420 mm, donnant ainsi une masse volumique de 1150 kg/m<sup>3</sup>. Il faut signaler que la résine utilisée pour le calcul de ces valeurs a été hydratée avec de l'eau puis séchée sous vide pour évacuer l'eau superficielle. La mesure de distribution de taille des particules montre que le lit de résine est formé de particules de tailles relativement dispersées autour de la valeur moyenne (figure V.1).



**Figure V.1 : Distribution de taille des particules de résine**

## V.5. LA POROSITE DU LIT DE RESINES

La porosité d'un lit fixe représente le volume vide du lit, c'est le volume accessible à la phase liquide. Ce paramètre est important puisqu'il détermine le temps de séjour moyen de la phase liquide dans le lit de résine. La porosité  $\varepsilon$  est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho_p H S} \quad (\text{V.13})$$

Avec  $m$  : masse de la résine,

$H$  : la hauteur du lit

$S$  : la section de la colonne

$\rho_p$  : masse volumique de la résine

Selon certains auteurs (Greenkorn 1983, Östergren 1990), la porosité d'un lit de particules sphériques dépend essentiellement de deux facteurs : la variance de la distribution de tailles des particules et le rapport entre le diamètre moyen des particules et le diamètre de la colonne. Ces auteurs ont proposé une porosité de  $0,38 \pm 0,01$ , pour un empilement aléatoire de sphères ayant une certaine distribution de tailles. Pour un empilement de sphères non poreuses identiques, deux porosités extrêmes ont été admises : une valeur de 0,476 pour un empilement cubique et une valeur de 0,259 pour un empilement rhomboédrique (Greenkorn 1983). La valeur trouvée pour notre échantillon vaut 0,391, elle se situe entre ces deux extrêmes et non loin de la porosité proposée pour un empilement aléatoire de sphères de taille distribuée. A noter que Slater (1991) admet une porosité de 0,34 pour tous les types de résines échangeuses d'ions en lit fixe. Une valeur de 0,334 a été trouvée pour un lit de résine chelamine poreuse de taille distribuée par Memrez (1997).

## V.6. ETUDE EXPERIMENTALE DES CHUTES DE PRESSION

La connaissance du comportement d'une phase s'écoulant à travers un milieu poreux ainsi que la définition des différents régimes hydrodynamiques d'un tel système est d'une importance considérable vu les applications fréquentes de ces systèmes (liquide-solide ou gaz-solide) dans les industries chimique et électrochimique ainsi que dans le domaine de traitement des eaux (séparation par résines échangeuses d'ions).

La méthode utilisée pour identifier les régimes hydrodynamiques est celle des prises de pression. Cette méthode est facile à mettre en œuvre dans plusieurs réacteurs et dans des conditions très variées, les parois n'ont pas besoin d'être transparentes. En outre, ces prises sont placées à la paroi sans perturber l'écoulement ce qui donne des mesures pariétales et non internes.

Nous avons étudié la variation de la chute de pression en fonction de la vitesse en fût vide, pour deux milieux poreux différents. L'un formé par des billes de verre de diamètre unique de 4,92 mm et l'autre par une résine échangeuse d'ions dont la taille est distribuée. Le

choix de deux milieux différents avec l'unique caractéristique commune, la sphéricité des particules, est de préciser l'effet des caractéristiques géométriques et structurales des deux milieux poreux sur la nature de l'écoulement et les transitions entre les différents régimes.

### Colonne de mesure

Il s'agit d'une colonne en plexiglas transparente de diamètre intérieur 60 mm et de hauteur 450 mm. La colonne est garnie, à l'entrée, d'un lit tassé d'une hauteur de 140 mm de billes de verre de diamètre 3 mm, ce lit joue le rôle de section calmante. Le reste de la colonne est garni de résine.

L'épaisseur de la couche de résine entre l'extrémité du lit de billes et la première prise de pression est de 20 mm. L'épaisseur de la couche de résine entre la dernière prise de pression et l'extrémité de la colonne est de 20 mm. La hauteur utile du lit de résine est de 160 mm, les prises de pression sont implantées avec un espacement de 30 mm, elles sont disposées sur la partie centrale du lit de manière à laisser en haut et en bas du lit la distance de 20 mm pour s'affranchir des effets d'entrée et de sortie du fluide dans le milieu poreux. Les effets de bord peuvent être considérés comme négligeables puisque le rapport du diamètre du lit sur le diamètre de particule est de l'ordre de 120. La couche de la résine est placée sur un distributeur constitué d'une plaque perforée, un morceau de tissu de faible porosité est fixé à la face supérieure du distributeur pour empêcher le pleurage des particules de résine.

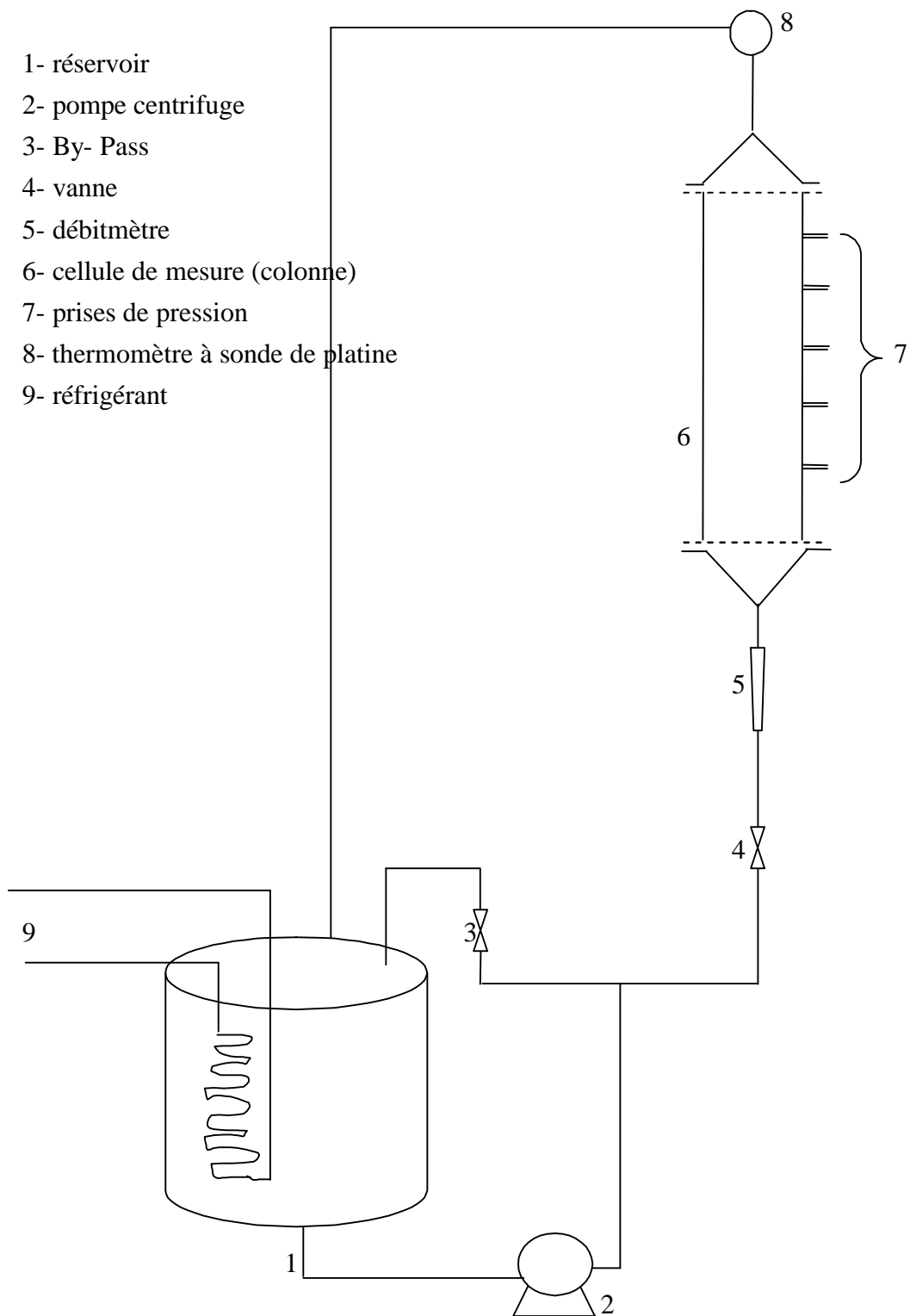
Les essais sont effectués sur une résine commerciale, correspondant à un mélange de résines cationiques et anioniques. Le dispositif expérimental est illustré par la figure V.2. Le fluide qui s'écoule à travers le milieu poreux est de l'eau déminéralisée.

### Protocole opératoire suivi

La colonne est alimentée en eau qui circule à grand débit pendant quelques heures afin de chasser l'air emprisonné lors du remplissage de la colonne. La présence de l'air crée des chutes de pression supplémentaires non négligeables dans la gamme des faibles débits. Il est alors évident que la détermination des paramètres de structure à partir du modèle devient erronée.

Afin d'éliminer l'air, la circulation du fluide est effectuée avec un débit maximal constant délivrable par la pompe jusqu'à ce que la perte de charge totale du lit soit stable, sa valeur diminue au fur et à mesure que l'air est chassé.

L'homogénéité du lit est étudiée en mesurant simultanément les chutes de pression sur les quatre tronçons du lit, espacés de 30 mm, et sur la totalité du lit. La chute de pression mesurée sur chaque tronçon ne doit pas différer de plus de 5% du quart de la valeur de la chute de pression mesurée sur la hauteur totale du lit utile. Les tronçons qui ne vérifient pas ce critère de validité sont considérés comme non homogènes à l'ensemble et ne font pas l'objet de mesures de pertes de charge ultérieurement.



**Figure V.2: Dispositif expérimental**

### Mesure de pertes de charge

Les pertes de charge sont mesurées grâce à deux manomètres différentiels verticaux permettant la mesure des pertes de charge importantes, jusqu'à 1,5 m d'eau.

### Circuit Hydraulique

Le fluide en circulation est de l'eau déminéralisée, un réfrigérant à eau permet de refroidir le liquide. La température est mesurée, à la sortie de la colonne.

Une pompe centrifuge permet la circulation de l'eau dans l'installation, le volume de fluide en circulation est de l'ordre de 10 litres. Le débit est mesuré grâce à un débitmètre à flotteur.

Les conditions opératoires sont données par le tableau V.3.

**Tableau V.3 : Conditions opératoires des expériences**

<i>lits</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Viscosité dynamique <math>\mu</math> (<math>10^3</math> Pa s)</i>	<i>Vitesse en fût vide <math>U_o</math> (<math>m s^{-1}</math>)</i>	<i>Débit (<math>l h^{-1}</math>)</i>
Résine	22	0,96	0,001- 0,044	12 - 450
Billes de verre	22	0,96	0,03 - 0,125	300-1300

#### **V.6.1. Etude préliminaire de l'homogénéité du lit :**

L'homogénéité du lit est testée en mesurant la chute de pression sur cinq tronçons espacés de 30, 60, et 90 mm. Pour la gamme de vitesses appliquées, la dégradation d'énergie mécanique est due conjointement aux forces de viscosité et aux forces d'inertie. Par conséquent, nous avons adopté la représentation graphique  $\Delta P/ZU_o = f(U_o)$  pour traiter ces expériences.

## **V.7. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION**

### **V.7.1. Présentation des résultats**

Dans le but de faciliter les comparaisons avec les travaux de la littérature, il est intéressant d'exprimer les pertes de charge et la vitesse d'écoulement sous forme adimensionnelle. Il n'existe pas, à notre avis beaucoup d'études portant sur l'hydrodynamique des lits de résines, par contre, pour les particules sphériques inertes elles sont nombreuses. Dans notre comparaison, nous nous limiterons aux structures internes des milieux et à la transition du régime. Plusieurs expressions du nombre de Reynolds sont utilisées :

- nombre de Reynolds en fût vide,  $R_e = \frac{D U_o \rho}{\mu}$ , avec  $D$ , diamètre de la colonne et  $U_o$  la vitesse en fût vide.

- Nombre de Reynolds particulaire,  $R_{epart} = \frac{d_{part} U_o}{\nu}$ , utilisé dans le cas des lits de sphères uniquement. Son utilisation permet de comparer nos données avec celles de la littérature.
- Nombre de Reynolds de pore,  $R_{ep} = U_o \frac{\tau}{\varepsilon} \frac{4\varepsilon}{(1-\varepsilon)\nu A_{vd}}$ , basé sur la représentation capillaire des milieux poreux, et défini en fonction du diamètre de pore et de la vitesse de l'écoulement dans le pore.

Les calculs réalisés (voir annexe V.2) montrent que les deux derniers nombres de Reynolds sont comparables. Rares sont les travaux qui utilisent le diamètre de la colonne comme dimension caractéristique. Nous utiliserons pour le reste du travail le nombre de Reynolds particulaire.

### V.7.2. Test d'homogénéité

L'écart relatif moyen (E.R.M) est calculé selon la définition suivante :

$$E.R.M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{it} - y_{iT}|}{y_{it}} \quad (V.14)$$

Avec:

$y_{it} = \Delta P_{adm,t}$  adimensionnelle : valeur mesurée expérimentalement sur chaque tronçon, l'épaisseur d'un tronçon est de 30 ou 60 mm

$y_{iT} = \Delta P_{adm,T}$  adimensionnelle : valeur mesurée expérimentalement sur l'ensemble du lit dont la hauteur est de 90 mm.

$$Avec : \quad \Delta P_{a \ dim} = \frac{\Delta P d_p^2}{Z U_o \mu} \quad (V.15)$$

$d_p$ : diamètre de la particule

$\mu$ : viscosité dynamique du fluide et  $Z$ : distance entre deux prises de pression

L'homogénéité des lits de résine et de bille de verre a été testée pour cinq tronçons (figures V.3 et V.4).

La figure V.4 présente un nuage de points de part et d'autre de la droite représentant les pertes de charge sur toute la hauteur du lit. Cette légère dispersion mis en évidence une certaine hétérogénéité du milieu. Le lit de billes est un milieu homogène, les mesures faites sur les différents tronçons sont comparables à la mesure trouvée sur toute la hauteur du lit (figure V.3), ce qui est illustré par une superposition des différentes courbes. Cette analyse qualitative de l'homogénéité et complétée par une analyse quantitative en calculant les écarts relatifs moyen dont les valeurs numériques sont rassemblées dans les tableaux V.4 et V.5.

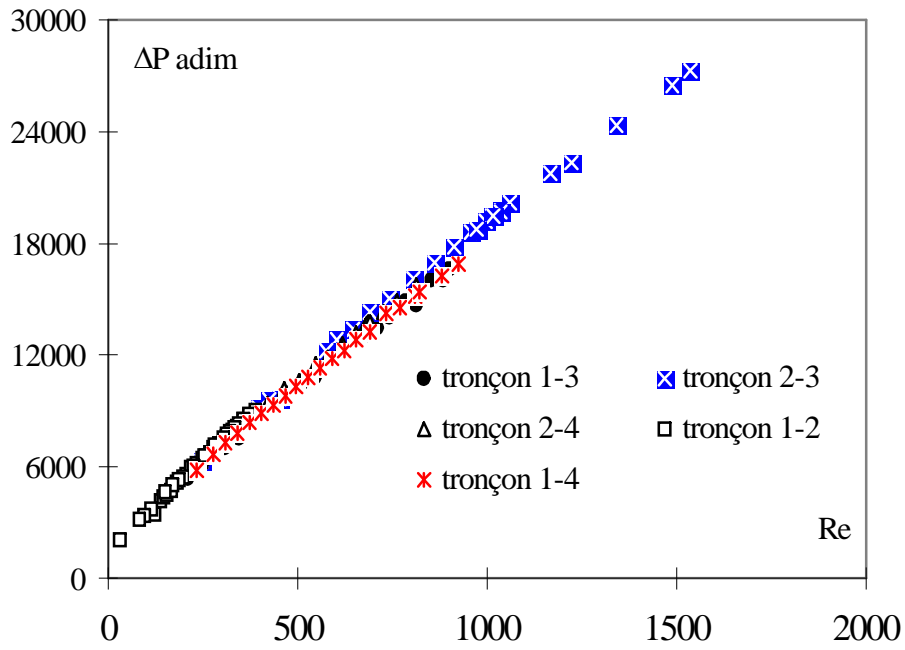


Figure V.3: test d'homogénéité pour le lit de sphères

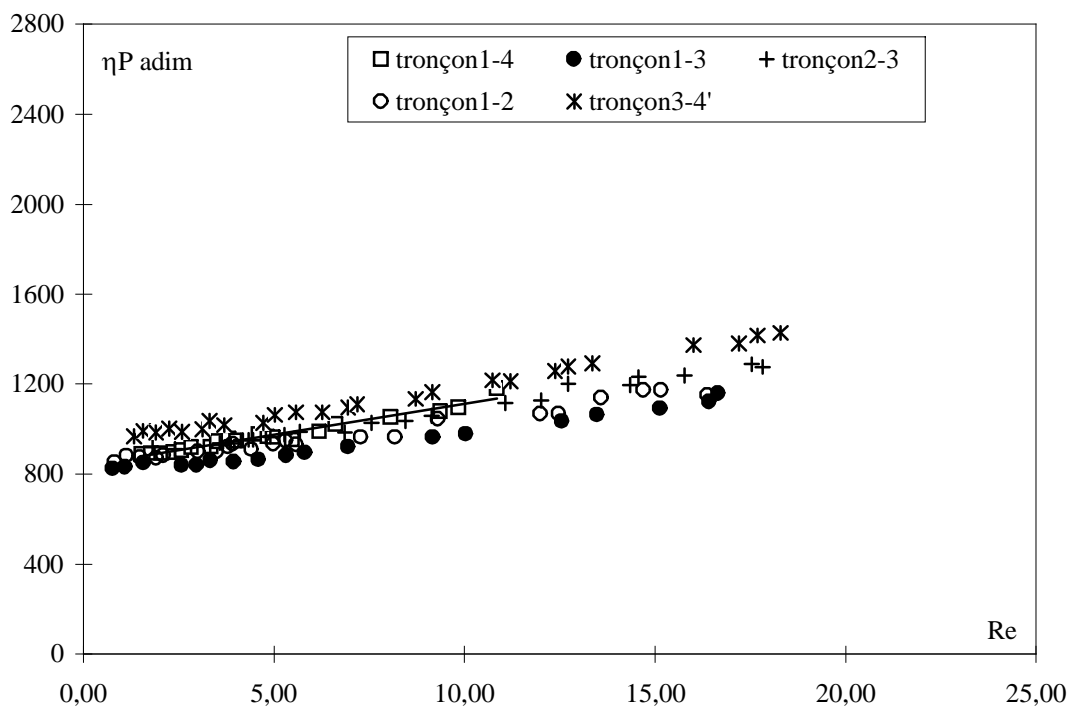


Figure V.4: Test d'homogénéité du lit de résine

**Tableau V.4: Valeurs des écarts relatifs moyens, test de l'homogénéité du lit de résine.**

<i>E.R.M en % sur chaque tronçon</i>					<i>E.R.M total en %</i>
1-2	1-3	2-3	3-4	2-4	
6.3	5.9	5.9	6.8	/	6.2

Nombre total de points est 192

Précision sur le tronçon 1-4 est 1.5 %.

Un *E.R.M* moyen de 6.2 % signifie que le lit de résine est plus ou moins homogène. Les valeurs supérieures à 5 % indiquent des zones hétérogènes probablement dû à une structure avec défauts ou une variation de la densité d'une zone à une autre. L'hétérogénéité est dû fortement aux propriétés de la résine qui changent au contact de l'eau, mais c'est un pourcentage qui n'est pas très élevé et reste acceptable pour un milieu relativement hétérogène, et compte tenu que le lit est rempli des particules humides.

**Tableau V.5 : Valeurs des écarts relatifs moyens, test de l'homogénéité du lit de billes**

<i>E.R.M en % sur chaque tronçon</i>					<i>E.R.M total en %</i>
1-2	1-3	2-3	3-4	2-4	
4,54	1,8	4,85	/	2,84	3,5

Nombre total de points est 90

Précision sur le tronçon 1-4 est 0,8 %.

Nous remarquons que les écarts relatifs moyens sont tous inférieurs à 5%. L'*E.R.M* total est de 3,5 %, ceci implique que le lit de billes a une bonne homogénéité, ceci n'est surprenant, étant donnée que le lit de sphères est formé par des particules de taille uniforme, aussi elles ne se déforment pas au contact du fluide en écoulement.

### **V.7.3. Détermination des régimes d'écoulements**

Pour trois prises espacées de 30, 60 et 90 mm, les résultats des expériences sont présentés sous forme :  $\Delta P/Z = f(U_0)$  (figure V.5). L'obtention de relations non linéaires indique que le régime d'écoulement est le régime inertiel. La représentation  $\Delta P/ZU_0$  en fonction de  $U_0$  permet d'une part d'observer la bonne reproductibilité des mesures de chutes de pressions et d'autre part d'avoir une idée sur le niveau des dégradations mécaniques créées. Il paraît intéressant de comparer les pertes de charge créées par unité de surface spécifique développée, en fonction de la vitesse en fût vide, ainsi que l'énergie dégradée par unité de volume de fluide  $E_d = \Delta P U_0 / Z \varepsilon$  en fonction de la vitesse en fût vide (Tableau V. 6) et (figure V.6).

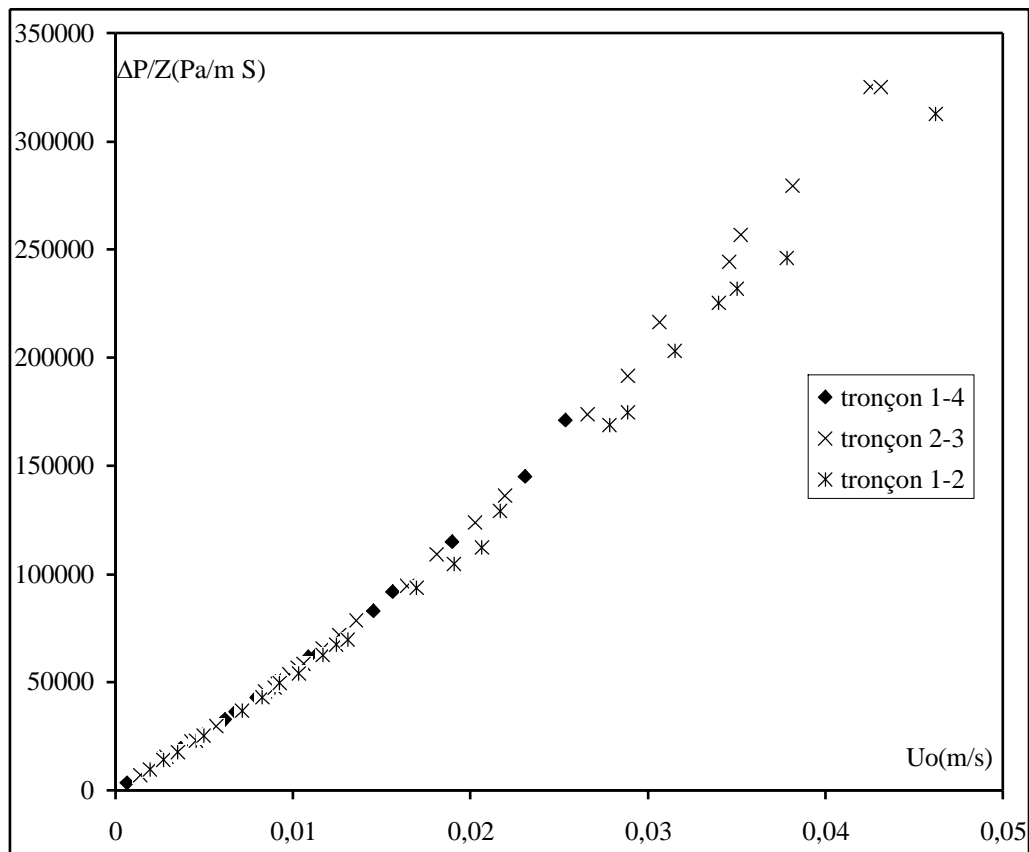


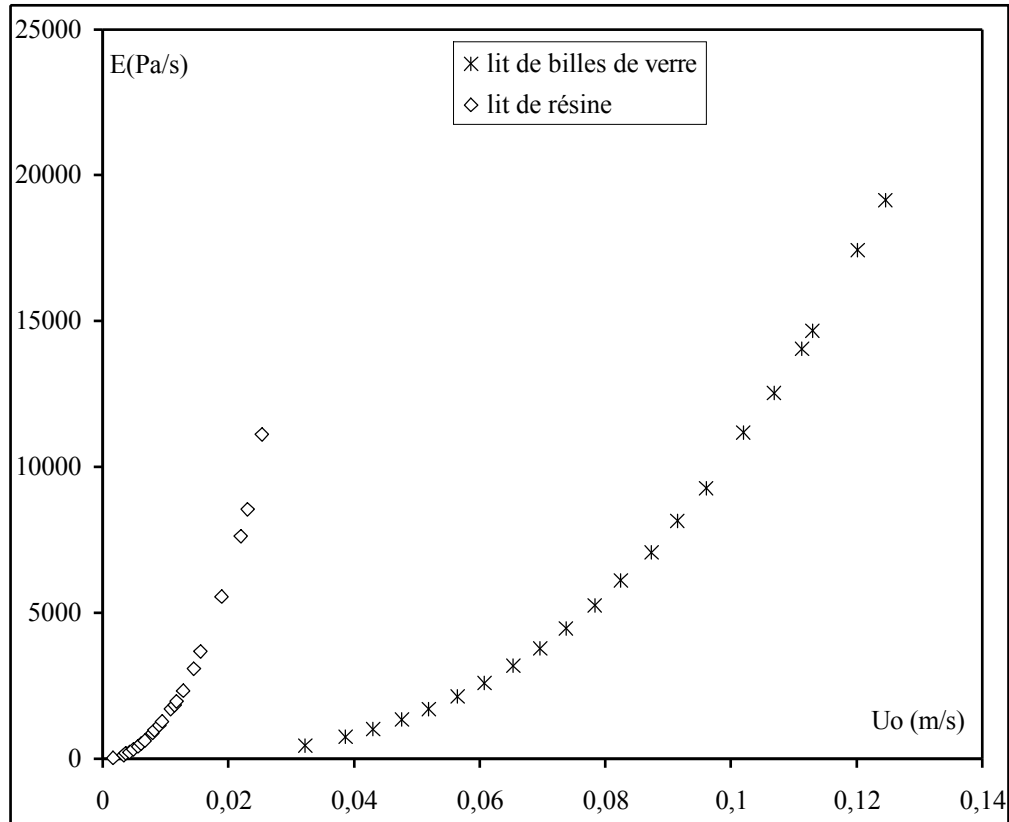
Figure V.5: Chutes de pression lors d'écoulement d'eau à travers le lit de résine

Tableau V.6 : Comparaison des pertes de charge des deux milieux

<i>particules</i>	$A_{vd} (m^{-1})^*$	$\frac{\Delta P}{Z U_o} = A U_o + B (U.S.I.)$	$\frac{\Delta P}{Z U_o A_{vd}} (U.S.I.)$
résine	12266	$(60 U_o + 5) 10^6$	$5287 U_o + 397,1$
Billes de verre	2185	$(3 U_o + 0,67) 10^6$	$1463 U_o + 30,6$

Le lit de résine se distingue par l'importance des pertes de charge mesurées par unité de longueur de colonne ; elles sont de l'ordre de grandeur vingt fois supérieures à celles mesurées sur le lit de billes de verre. De même, nous constatons que les chutes de pression par unité de surface spécifique développée, ainsi que les dépenses énergétiques sont considérablement plus importantes dans le cas du lit de résine. Un lit de particules de grand diamètre engendre des pertes de charge et des dépenses énergétiques plus faibles, mais offre une aire spécifique plus faible, ceci constitue un inconvénient dans le cas où le milieu est destiné à une opération de séparation ou de transfert de masse.

(\*) Déterminée au paragraphe V.7.4.



**Figure V.6 : Comparaison de l'énergie dégradée lors de l'écoulement à travers les deux milieux**

L'identification des régimes d'écoulements est réalisée en traçant  $\Delta P$  sous forme adimensionnelle en fonction de  $R_e$  (particulaire). Les cinq tronçons ont donné des droites avec une précision moyenne de 0.7 % (figure V.7), aucune transition n'a pu être détectée dans la gamme du nombre de Reynolds allant de 1 à 20. Le régime d'écoulement mis en évidence est le régime inertiel caractérisé par l'équation :

$$\frac{\Delta P}{ZU_0} = M_e U_0 + N_e \quad (V.16)$$

Le domaine des nombres de Reynolds pour lequel le régime inertiel est déterminé correspond bien aux limites du régime inertiel laminaire stable, proposées dans la littérature pour les lits de sphères.

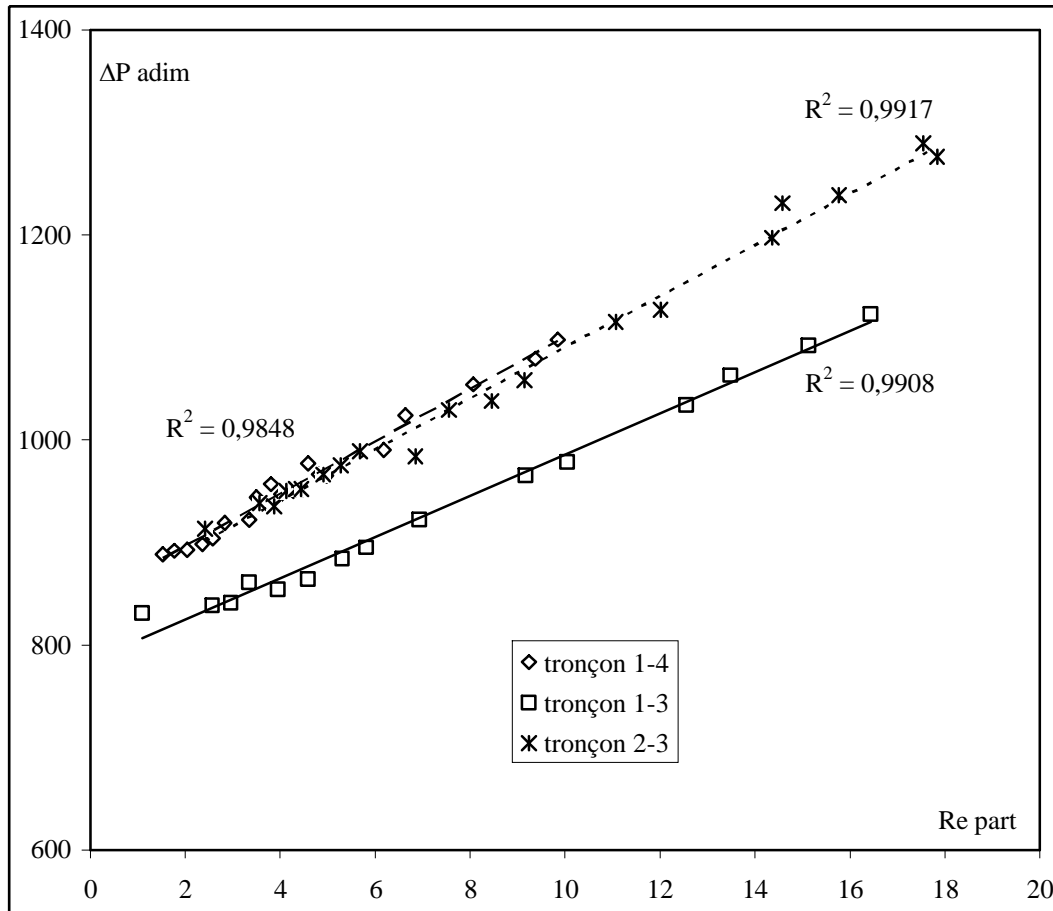
L'écart relatif moyen (E.R.M) de chaque expérience ne dépasse pas 1,5 %.

$$E.R.M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{m_i} - y_{c_i}|}{y_{c_i}} \quad (V.17)$$

Avec:

$y_{m_i} = \Delta P_{m_i}$  pertes de charge adimensionnelles mesurées expérimentalement

$y_{c i} = \Delta P_{c i}$  pertes de charge adimensionnelles calculée à partir des paramètres de la régression.



**Figure V.7 : Détermination des régimes hydrodynamiques**

#### V.7.4. Détermination des paramètres de structure

Un milieu poreux peut être défini par plusieurs paramètres caractéristiques. Les paramètres de structure  $\tau$  et  $A_{vd}$  définis ci-dessous sont particulièrement intéressants pour l'étude de milieux poreux. La porosité  $\varepsilon$ , seul facteur utilisé habituellement, peut être insuffisante pour décrire les variations de comportement. En effet, la nature de l'écoulement d'un liquide diffère selon sa direction, la tortuosité étant liée au sens de l'écoulement tandis que la porosité en est indépendante.

- la tortuosité  $\tau$ , ce paramètre représente le rapport entre le chemin parcouru par un élément fluide et la hauteur du milieu traversé par cet élément.
- La surface spécifique dynamique du milieu poreux, égale au rapport de la surface présentée à l'écoulement sur le volume de solide. La surface spécifique dynamique est généralement plus petite que la surface spécifique statique, basée sur la surface géométrique totale des particules et plus utilisée. Cette surface n'étant pas toujours représentative de la surface

effectivement offerte à l'écoulement. L'utilisation d'une surface spécifique dynamique permet une approche plus fine des grandeurs caractéristiques du milieu.

L'intérêt du modèle capillaire de Comiti réside dans le fait que les paramètres  $\tau$  et  $A_{vd}$  sont obtenus expérimentalement à l'aide de mesures de chutes de pression. Le principe de leur détermination repose sur l'identification des coefficients de la corrélation expérimentale des pertes de charge obtenues avec ceux de l'expression théorique du gradient de pression au sein d'un milieu poreux, définie par Comiti.

Le modèle établi initialement pour modéliser l'écoulement à travers des lits de particules parallélépipédiques, a été testé avec succès sur des lits de particules cylindriques par Brunjail (1990), et des mousses synthétiques (Montillet 1995). Avant d'appliquer ce modèle à un lit de résine, nous allons d'abord le tester sur un empilement de particules sphériques (billes de verre), de taille unique, non poreuses et non déformables lors d'un écoulement.

En calculant les contributions inertielle et visqueuse pour les deux lits, il a été constaté qu'elles sont du même ordre de grandeur pour le lit de résine, elles sont égales respectivement à  $1,45 \cdot 10^5$  et  $2,43 \cdot 10^5$ , avec des vitesses en fût vide variant entre 0 et 0,05 m/s. Pour le lit de billes la contribution inertielle est légèrement plus importante que la contribution visqueuse, elles sont respectivement de  $3,8 \cdot 10^4$  et  $6,8 \cdot 10^3$ . Ces deux calculs permettent d'accéder aux paramètres structuraux avec une bonne précision.

En utilisant un programme en langage basic, nous avons pu caractériser nos deux milieux poreux. Les résultats trouvés sont regroupés dans les deux tableaux V.6 et V.7. La tortuosité et la surface spécifique sont calculées par identification des valeurs  $M_e$  et  $N_e$  expérimentales aux équations V.7 et V.8.

**Tableau V.7 : Les paramètres structuraux du lit de billes de verre**

<i>Tronçons</i>	$M_e$ ( $Pa\ m^{-3}\ s^{-2}$ )	$N_e$ ( $Pa\ m^{-2}\ s$ )	$A_{vd}\ (m^{-1})$	$\tau$	$ERM_1\ \%$	$R^2$	<i>nombre de points</i>
1-2	$3,97 \cdot 10^6$	$5,64 \cdot 10^4$	1375	1,38	2,5	0,999	45
1-3	$3,20 \cdot 10^6$	$6,24 \cdot 10^4$	2058	1,13	1,6	0,999	21
2-3	$3,15 \cdot 10^6$	$1,30 \cdot 10^5$	2987	0,99	2,1	0,999	27
2-4	$3,35 \cdot 10^6$	$7,98 \cdot 10^4$	2074	1,14	1,2	0,999	24
1-4	$3,09 \cdot 10^6$	$7,54 \cdot 10^4$	2430	1,05	1,3	0,999	21

**Tableau V.8 : Les paramètres structuraux du lit de résine**

<i>Tronçons</i>	$M_e$ ( $Pa\ m^{-3}\ s^{-2}$ )	$N_e$ ( $Pa\ m^{-2}\ s$ )	$A_{vd}\ (m^{-1})$	$\tau$	$ERM_I\ \%$	$R^2$	<i>nombre de points</i>
1-2	$4,53\ 10^7$	$4,81\ 10^6$	13049	1,52	1,9	0,998	38
2-3	$5,85\ 10^7$	$5,11\ 10^6$	11828	1,71	3,1	0,999	41
1-3	$4,89\ 10^7$	$4,17\ 10^6$	11958	1,61	1,9	1	33
1-4	$5,28\ 10^7$	$5,21\ 10^6$	12620	1,62	3,9	0,997	45
3-4	$6,37\ 10^7$	$5,53\ 10^6$	11873	1,76	2	0,999	35

Les valeurs des paramètres définis dans le paragraphe V.3 sont données dans le tableau V.9. Nous pouvons constater que la valeur de  $A_{vd}$  est très proche de celle de  $A_{vs}$ , tout en étant légèrement inférieure. Compte tenu de l'écart entre ces deux valeurs, nous pouvons considérer que les particules ont des contacts ponctuels et qu'elles sont bien sphériques, ce qui se traduit par un faible degré de recouvrement des particules dans le lit. Il est intéressant de noter que plus de 95% ( $A_{vd}/A_{vs}$ ) de la surface développée par les particules de résine est vue par l'écoulement et pourra donc participer au échange de matière entre résine et liquide. La valeur de la tortuosité montre que le lit de résine est constitué de particules de taille distribuée puisque pour un lit de sphères unique sa valeur serait de 1,44. Cette étude montre que le choix d'un paramètre caractérisant la granulométrie doit être soigné. En particulier, nous montrons ici que le diamètre classiquement utilisé,  $d_p$ , est moins représentatif que  $d_s$ . La méthode de tamisage ne prend pas en compte les éventuels recouvrements de particules et zones mortes du lit. Les recouvrements de particules peuvent être dus à la distribution de taille des particules, à leur relative sphéricité et à la souplesse du matériau polymérique.

**Tableau V.9 : Les caractéristiques du lit de résine**

$d\ (\mu m)$	<i>C.U.</i>	$d_s\ (\mu m)$	$A_{vs}\ (m^{-1})$	$A_{vd}\ (m^{-1})$	$\tau$
420	1,46	466	12870	$12270\pm 490$	$1,64\pm 0,08$

## V.8.CONCLUSION

La conception d'un réacteur à lit fixe, sa mise au point et sa modélisation nécessite une bonne connaissance du phénomène d'écoulement. L'étude de pertes de charge est un moyen très intéressant pour une meilleure connaissance de la nature exacte des écoulements et la compréhension des phénomènes internes au milieu poreux.

Deux milieux poreux de construction différentes ont été étudiés, l'un formé de billes de verre sphériques de 49,2 mm de diamètre, choisi comme milieu modèle et de référence, et l'autre de résine échangeuse d'ions dont ses applications sont très fréquentes dans le domaine de traitement des eaux et les opérations unitaires de séparation.

Grâce à la méthode des prises de pression (mesures pariétales), nous avons pu mettre en évidence le régime inertiel pour un  $R_{epart}$  compris entre 1 et 20 pour le lit de résine.

Le modèle géométrique choisi a donné une bonne adéquation des points expérimentaux avec une bonne reproductibilité des résultats. Les écarts relatifs moyens (E.R.M<sub>1</sub>) pour les lits de billes et de résine sont respectivement de 1.7 et 2.5 %. Ces deux conditions étant satisfaites nous avons pu accéder aux paramètres structuraux avec une bonne précision.

Le protocole proposé ici permet d'évaluer la surface spécifique atteinte par un fluide en écoulement, donc la surface susceptible d'être active si le transfert de matière est effectué dans ces conditions. Le choix d'un paramètre caractérisant un milieu poreux doit être rigoureux et représentatif, un diamètre en surface est plus représentatif que le diamètre moyen.

Mis à part la détermination des paramètres structuraux, il est possible, avec ce protocole de calculer la dégradation d'énergie lors d'un écoulement. L'attrait pratique des résines réside dans un compromis entre la surface développée et les chutes de pression créées.

## Références bibliographiques

- Brunjail D. et Comiti J. (1990) Mass Transfer and energy aspects for forced flow through packed beds of long cylindrical particles. *The Chemical Engineering Journal*, 45, 123-132
- Comiti J. et Renaud M. (1991), Liquid- solid mass transfer in packed beds of parallelepipedal particles : Energetic corrélation. *Chem.Eng.Sci.*, 46, 143- 154
- Comiti J. et Renaud M. (1989), A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drops measurements: Application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chem.Eng.Sci.*, 44, 1539-1545.
- Comiti J. et Sabiri N. (1997), Experimental validation of a model allowing pressure gradient determination for non-Newtonian purely viscous fluid-flow through packed beds. *Chem.Eng.Sci.*, 52, N° 20pp 3589- 3592
- Dardel F. (1986) Echange d'ions. *Technique de l'Ingénieur*, traité génie des procédés J 2783 pp 1- 17
- Dullien F.A.L. (1975), Single phase flow through porous media and pore structure. *Chem.Eng.Sci.*, 10, 1-34.
- Dwivedi P.N. et Upadhyay S.N. (1977) Particle fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* 16, 2, 157
- Dybbs A., Edwards R.V. (1984), A new look at porous media fluid mechanics. Darcy toturbulent" Fundamentals of transport phenomena in porous media, Edition Bear et Corapcioglu. Martinus Nishof publishers,
- Euzen J.P (1993) Méthodologie pour l'extrapolation des procédés Chimiques Editions Technip
- Jolls K.R. and Hyatt J.P. (1966), Transition to turbulence for flow through a dumped bed of spheres. » *Chem.Eng.Sci.*, 44, 2501- 2508
- Greenkorn R.A. Flow phenomena in porous media Marcel Decker, New-york, 1983.

- Latifi M. A. et N. Midoux (1989), The use of micro electrodes in the study of the flow regimes in a packed bed reactor with single phase liquid flow. *Chem.Eng.Sci.*, 44, 2501- 2508.
- Mauguet M.C. (2003) Hydrodynamique et transfert dans des colonnes garnies de particules présentant une distribution de taille – Application aux procédés de dépollution par adsorption de composés organiques en lit fixes. Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Mickley H.S., Smith K.A. et Korchak E.I., Fluid flow in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 20, 237-246.
- Montillet A. (1995), Fiabilité de la détermination de paramètres structuraux de mousses synthétiques à partir de mesures des chutes de pression. *Récents progrès en génie des procédés.* 9, 125.
- Östergren K., Trägårdh C.,(1990), A study of permeability and hydrodynamic dispersion under conditions of chromatographic flow, *Separations for Biotechnology*, 2, 325-333
- Rode S. et Midoux N. (1994) Hydrodynamic of liquid flows in packed beds : An experimental study using electrochemical shear rate sensors. », *Chem.Eng.Sci.*, vol 49, 889 - 900
- Seguin D. (1997), Contribution à l'étude du transfert de matière et des régimes d'écoulement dans des milieux poreux de structures variées. Thèse de Doctorat, Saint Nazaire.
- Slater M.J., (1991), Principles of ion exchange technology, Butterworth- Heinemann, Ltd, Oxford.
- Trémillon B. (1965) Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Edition Gauthier-Villars, Paris
- Wegner T.H. (1971) Visual studies of flow in a regular array of spheres. *Chem.Eng.Sci.*, 26, 59- 63.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La modélisation des phénomènes de rétention, autrement dit, la description des interactions physico-chimiques fait appel à des modèles d'équilibre et de non-équilibre. Pour cela, nous avons sélectionné deux systèmes nitrates/résines pour effectuer nos expériences. Le premier système (nitrates/Amberlite IRA 410) constitue un modèle pour les adsorbants macroporeux et le second (nitrates/Amberlite IRA 400) un modèle pour les adsorbants microporeux. Nous avons concentré notre travail sur les aspects liés à la modélisation des équilibres et des cinétiques.

L'approche proposée ici pour décrire les équilibres apparaît très intéressante, les modèles d'isotherme d'adsorption ont donné une fidèle reproduction de nos expériences. L'avantage de cette approche est qu'une description détaillée des réactions impliquées à la surface des résines n'est pas nécessaire pour mettre en œuvre un adsorbant. Son inconvénient, elle se paie au prix d'une paramétrisation assez lourde, chaque point de l'isotherme représente une expérience, de plus, il faut vérifier l'effet d'autres paramètres telles : la température et la composition du milieu.

L'étude des isothermes d'équilibre a permis de montrer que le pH de la solution est un paramètre important à prendre en compte, un pH proche de sept optimise la rétention.

Les modèles d'isotherme à trois paramètres ont donné une description meilleure que celle des modèles à deux paramètres. A noter que le modèle de Sips est dégagé comme le modèle qui décrit les isothermes d'équilibre d'une façon très satisfaisante. Le mode de linéarisation intervient dans les présentations des résultats expérimentaux pour le modèle de Langmuir. La régression non linéaire peut, comme ne peut pas, améliorer le lissage des points expérimentaux.

La technique utilisée pour vérifier la précision sur les paramètres empiriques doit être soignée. Les coefficients des régressions linéaire ou non linéaire ne sont pas suffisants pour valider ou invalider un modèle mathématique. Une analyse statistique complétée par une analyse graphique est souhaitable.

Dans le cas d'une présence de plusieurs modèles mathématiques, le test khi-deux est le plus adéquat pour discriminer entre les modèles et aussi pour la validation ou l'invalidation d'un modèle.

Les capacités maximales des deux résines varient avec le pH de la solution, deux relations empiriques, sans significations physiques, sont proposées. Au pH de la solution, nous obtenons les capacités de fixation les plus élevées, elles sont de 291 mg/g et de 187,5 respectivement avec IRA 400 et IRA 410. Une résine microporeuse à une capacité de rétention plus élevée qu'une résine macroporeuse, d'une part, parce que son aire spécifique est plus élevée, d'autre part, dans un pore microporeux, la molécule est très proche de la matrice de la résine, donc elle sera soumise à une plus grande affinité.

Une deuxième étape dans la modélisation a consisté à simuler la cinétique de rétention dans un réacteur standard agité fermé. Le but recherché était de pouvoir estimer la grandeur des constantes cinétiques contrôlant la vitesse de rétention. L'étude cinétique a montré que l'échange d'ions joue un rôle significatif dans les mécanismes de rétention, cependant c'est la diffusion externe, la diffusion interne et la réaction d'adsorption qui contrôlent la vitesse de fixation. Une modélisation les prenant en compte de manière séparée est proposée, et donne des résultats satisfaisants. La dimension des particules de résine, la vitesse d'agitation, la masse et la concentration initiale en solution sont des paramètres importants dont il faut tenir compte. Le temps pour atteindre l'équilibre est d'autant plus grand que la taille des particules augmente. Une vitesse d'agitation supérieure à 100 rpm est suffisante pour réduire la résistance du transfert de masse externe.

Le coefficient de transfert de masse externe est acquis, avec une bonne précision, à partir d'un modèle simplifié de Spahn&Schlunder qui découle de la loi générale de transfert de masses entre phases

Un modèle simple, ne considérant qu'une cinétique réversible (modèle de la constante unique) permet de décrire de manière satisfaisante les observations pour le système nitrates/IRA 410. Le modèle est applicable uniquement sous deux conditions : une isotherme de type Langmuir et l'intervention simultanément des trois étapes avec des vitesses comparables. Il n'offre qu'une description peu satisfaisante pour la rétention des nitrates sur IRA 400. Pour ce système, l'introduction d'un modèle plus complet, le modèle du cœur rétrécissant, tenant compte du transfert de matière externe, de la diffusion interne et de la réaction en surface avec l'apparition des paramètres de chaque étape, nous a donné l'occasion d'obtenir les paramètres cinétiques recherchés.

La précision sur les paramètres cinétiques est très nécessaire, elle se fait en confrontant les résultats expérimentaux et simulés et en comparant les valeurs numériques avec celles des autres auteurs ayant utilisés les mêmes modèles que nous. Aussi, nous avons mis en évidence l'importance à accorder à une détermination précise de la valeur de  $D_{eff}$ , une petite variation, surtout dans le cas d'une sous-estimation du coefficient de diffusion interne, a un effet important sur le profil des cinétiques.

L'étude thermodynamique a mis en évidence la réversibilité et la spontanéité du processus de rétention des nitrates par une résine fortement basique. Aussi, une régénération facile de la résine peut se réaliser par élévation de la température au-delà de 40°C.

La dernière partie de ce travail, a fait l'objet d'une proposition d'un protocole expérimental pour caractériser structurellement les particules d'une couche de résine. Le modèle d'Ergun modifié (un modèle capillaire proposé par Comiti), et à travers d'une étude hydrodynamique, a permis l'accès à deux paramètres structuraux, la tortuosité du lit de résine

et l'aire spécifique dynamique qui permet de déterminer la surface des particules réellement offerte à l'écoulement.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail, nous pouvons envisager d'appliquer l'étude à un système plus complexe renfermant plusieurs molécules, qui se rapproche de la réalité.

De tester d'autres types de réacteurs pour la mise en contact de la solution et la résine. Un lit fluidisé est à notre avis le plus approprié. En effet, la résine IRA 410, avec une densité supérieure à la densité de l'eau, fait partir des particules faciles à fluidiser et un nombre d'Archimède supérieur à 300 fait du système eau/IRA 410, un ensemble hydrodynamiquement stable, de plus, la fluidisation permet un libre gonflement de la résine. C'est dans ce contexte que nous avons fait une recherche bibliographique et concevoir une colonne de fluidisation de 60 cm d'hauteur et 2 cm de diamètre. Le lit fluidisé peut être une alternative intéressante pour un lit fixe qui présente plusieurs inconvénients (pertes de charges importantes, zones mortes, chemins préférentiels....etc.). Le modèle de la constante unique, que nous avons utilisé en batch, a été utilisé avec succès, par certains auteurs pour décrire l'adsorption en lit fluidisé, aussi les paramètres cinétiques estimés en réacteur agité fermé peuvent être utilisés en lit fluidisé.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abe I., Hayashi K., Hirashima T., Kitagawa M. (1984), Relationship between the Freundlich adsorption constants  $k$  and  $1/n$  for activated carbon adsorption, *Colloids and Surface*, 8, 315-318.
- Ahmad A.L., Sumathi S., Hameed B.H. (2005) Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosane: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* (in press)
- Aguwa A.A., Patterson J.W., Haas C.N., Noll K.E. (1984) Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns, *Journal of water Pollution Control Federation*, 56(5), 442-448.
- Alguacil J.F., Alonso M., Lozano L.J. (2004) Chromium(III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57, 789-793.
- Al-duri B., Mckay G. (1991), Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption using dyes onto activated carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 46, 133-204.
- Al-Duri B., Yang X.Y. (2001) Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 8, 15-23
- Allen J.S, Gan Q., Ronan M., Johnson P. A., (2005) Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 101–109
- Allen S.J., Mckay G. Khader K. (1989) Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environment Pollution* 56, 39-50
- Allen H.E., Cho S.H. and Neubecker (1983) Ion exchange and hydrolysis of type A zeolite in natural waters. *Water research*, 34, 11, 2989-2996.
- Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B. (2000) Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins : data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Water research*, 17, 12, 1871-1879.
- Atkinson R.J., Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1970) Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reactions at solid-liquid interfaces. *Nature* 226, 148-149.

- Aulas F., M. Rumeau et B. Tyburce (1980) Techniques d'hydrométallurgie appliquées à la récupération des métaux dans les effluents. *L'actualité chimique*, juin- juillet pp13-19
- Ayele J., Lavavasseur P., Mazet M., (1996) Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre, *Journal of water SRT-Aqua*, 45, 28-34.
- Ayranci E. Duman O. (2005) Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 124,1-3, 125-132.
- Azizian S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal colloid Interf. Sci.* 276, 47-52.
- Bache B.W., Williams E.G., (1971). A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.*,22, 289-301.
- Bae B.U-k, Jung Y.H., Han W.W., Shin H.S. (2002). Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange. *Water Research*, 36, 3330-3340.
- Bangham D.H., Burt F.P. (1924), The behaviour of gases in contact with glass surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 105, 481-488.
- Baraka A., Hall P.J., Heslop M.J., (2007) Preparation and characterization of melamine-formaldehyde-DTPA chelating resin and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater. *Reactive & Functional Polymers* 67, 585-600
- Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B. (2004) Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination* 164, 135-140
- Bharat G.J., Yenkie M.K.N., Natarajan G.S. (1995) Influence of physico-chemical characteristics of adsorbent and adsorbate on competitive adsorption equilibrium and kinetics. *5<sup>th</sup> International Conference of Fundamental Adsorption*, 91-99.
- Bilgili M.S., (2006) Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137,1, 157-164

- Biscans B., Riba J.P., Couderc J.P (1988) Continuous equipment for ion exchange in a fluidized bed, prospects and problems, *Int. Chem. Eng.*, 28, 2, 248-256.
- Biškup B., Subotic B. (2004) Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation Purification Technology*, 37, 17-31.
- Boyer P.M., Hsu J.T., (1992) Experimental studies in restricted protein diffusion in agarose matrix. *AIChE*. 38, 2, 259-272.
- Brunjail D. et Comiti J. (1990) Mass Transfer and energy aspects for forced flow through packed beds of long cylindrical particles. *The Chemical Engineering Journal*, 45, 123-132
- Charrier J.M., Guibal E., Roussy J. and Leclourec P. (1996) Vanadium IV sorption by chitosane: kinetics and equilibrium. *Wat. Res.*, 30, 2, 465-475.
- Chase H.A. (1984). Prediction of the performance of preparative affinity chromatography. *J. Chromatogr.* 297, 179-202.
- Chatzopoulos D., Varma A. (1995) Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experiments and model, *Chemical Engineering Sciences*, 50, 127-141.
- Chen B., Hui C.W., McKay G. (2001) Film-pore diffusion modelling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat. *Water research*, 35, 3345-3356.
- Chen D., Lewandowski Z., Roe F., (1993) Diffusivity of Cu(II) in calcium alginate gel beads, *Biot. Bioeng.*, 41, 755-760.
- Chen J. P., Wang L. and Zou S.W. (2007) Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study *Chemical Engineering Journal*, 131, 209-215
- Chern J.M. Wu C.Y. (2001) Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH and alcohol, *Water research*, 35, 17, 4159-4165.

- Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. (2001) Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water research*, 35, 605-612.
- Chiarle S., Ratto M., Rovatti M. (2000) Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research*, vol.34, N° 11, 2971-2978.
- Chien S.H., Clayton W.R. (1980) Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 265-268.
- Chiron N., Guilet R., Deydier E. (2003) Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37, 3079-3086.
- Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G., (2004) Film-pore diffusions models- analytical and numerical solutions. *Chemical Engineering Science*, 59, 501-512.
- Chu K., Hashim M., (2003) Modelling batch equilibrium and kinetics of copper removal by crab shell. *Separation Science Technology.*, 38, 3927-3950.
- Chubar N.I., Samanidou V.S., Kouts V.S., Gallios G.G., (2005) Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. (in press)
- Clark A., (1970) The theory of adsorption and catalysis. Academic Press, New York.
- Comiti J. et Renaud M. (1991), Liquid- solid mass transfer in packed beds of parallelepipedal particles : Energetic corrélation. *Chem.Eng.Sci.*, 46, 143- 154
- Comiti J. et Renaud M. (1989), A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drops measurements: Application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chem.Eng.Sci.*, 44, 1539-1545.
- Comiti J. et Sabiri N. (1997), Experimental validation of a model allowing pressure gradient determination for non-Newtonian purely viscous fluid-flow through packed beds. *Chem.Eng.Sci.*, 52, N° 20pp 3589- 3592
- Crank J. (1956) The Mathematics of diffusion, 1<sup>er</sup> Edition, Oxford University Press, London

- Crittenden J.C., Weber W.J. (1978) Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development, *Journal of the Environmental Engineering*, 104, 185-197.
- Crittenden J.C., Luft P., Hand D.W., Oravitz J., Loper S.W., Ari M., ( 1985) Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory. *Environmental Science and Technology*, 19, 1037-1043.
- Dahlke T., Chen Y.H., Franzreb M., and Höll W.H. (2006) Continuous removal of copper ions from dilute feed streams using magnetic weak-base anion exchangers in a continuous stirred tank reactor (CSTR). *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1062-1072.
- Dardel F. (1986). Échange d'ions, Principes de base, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. J 2 783, 1-17.
- Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H., (2005) Thermodynamics of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43-52.
- Dowd J.E., Riggs D.S., (1965) A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. *J. Biol. Chem.*, 240:863-869.
- Drazer G., Chertcoff R., Bruno L., Rosen M. (1999) Concentration dependence of diffusion-adsorption rate in activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 54, 4285-4291.
- Dullien F.A.L. (1975), Single phase flow through porous media and pore structure. *Chem.Eng.Sci.*, 10, 1-34.
- Dwivedi P.N. et Upadhayay S.N. (1977) Particle fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* 16, 2, 157
- Dybbs A., Edwards R.V. (1984), A new look at porous media fluid mechanics. Darcy turbulent" Fundamentals of transport phenomena in porous media, Edition Bear et Corapcioglu. Martinus Nishof publishers,
- Elshazly A.H., Konsowa A.H. (2003) Removal of nickel ions Corn wastewater using a cation-exchange resin in a batch-stirred tank reactor. *Desalination* 58,1, 89-193

- Euzen J.P (1993) Méthodologie pour l'extrapolation des procédés Chimiques Editions Technip
- Ferrandon D., Bouabane H., Mazet M., Contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, 183-200.
- Fettig J., Sontheimer H. (1987) Kinetics of adsorption on activated carbon I: single-solute systems, *Journal of Environment Engineering*, 113, 764-777.
- Findon A., McKay G., and Blair H.S., (1993) Transport studies for the sorption of copper ions by chitosane. *J. Environ. Sci. Health*, A28 (1), 173-185.
- Fritz W., Schlunder E.U. (1974), Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 29, 1279-1282.
- Fujiwara K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H. and Ueda K., (2007) Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified cross linked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 146,2, 39-50
- Geankoplis C.J. (1983) Transport processes and unit operations, 2<sup>nd</sup> Ed., Allyn and Bacon Inc., Boston
- Glover M.R.L., Young B.D. and Bryson A.W. (1990) Modelling the binary adsorption of gold and zinc cyanides onto a strong base anion exchange resin. *International J. Mineral Processing*, 30, 217-228
- Gomes C.P., Almeida M.F., Loureiro J.M. (2001) Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, 24, 35-57.
- Gosset T., Trancart J.L., Thevenot D.R. (1986) Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics. *Water research*, 20, 21-26.
- Greenkorn R.A. Flow phenomena in porous media Marcel Decker, New-york, 1983.
- Griffin R.A., Jurinak J.J., (1974) Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil. Sci. Am. Proc.* 38, 75-79.

- Guibal E., Saucedo L. Roulph Ch. and Lecloirec P. (1993) Uranium sorption by glutamate glucan: a modified chitosan. Part II; Kinetic studies. *Water S.A.*, 19,2, 119-126.
- Guibal E., Roulph C. and P. Le Cloirec (1993) Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake. *Water Research*, 26,8, 1139-1145
- Harogopad S.B., Aminabhavi J. (1991) Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membrane. *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 2329-2335.
- Hawang S.J., Lu W.J., (1995) Ion exchange in a semifluidized bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1434-1439.
- Hellferich F. (1962) Ion Exchange, *McGraw Hill Book Company Inc.*, New York, USA
- Hellferich F. (1990) Ion Exchange Equilibria of amino acids on strong acid resins: theory *Reactive Polymers*, 13, 191-194
- Hellferich F. (1990b) Models and physical reality in ion-exchange kinetics *Reactive Polymers*, 12, 95-100
- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P., (1972). Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23,1 77-192.
- Ho Y.S., Porter J.F., McKay G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33
- Ho Y.S., McKay G. (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.
- Ho Y.S., McKay G. (1998) Kinetic model for Lead (II) sorption on to peat. *Adsorption Science & Technology* 16, 4, 242-255.
- Ho Y.S., McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-465.
- Ho Y.S., McKay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34, 735-742.

- Ho Y.S., Chiang C.C., (2001) Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents. *Adsorption*, 7, 139–147.
- Ho Y.S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, 681-689.
- Ho Y.S. (2006) Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish journal of Environmental Studies*, 15, 1, 81-86.
- Holland F.A., Chapman F.S. (1966) Liquid mixing and processing in stirred tanks, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Hu J.Y., Aizawa T., Ookubo Y., Morita T., Magara Y., (1998) Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water research*, 32, 2593-2600.
- Huang T.C., Cho L.T. (1988) Batch adsorption of p-Nitrophenol and p-chlorophenol on anion exchange resin, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 21, 5, 498-503.
- Hui C.W., Chen B., McKay G. (2003) Pore-surface diffusion model for batch adsorption processes. *Langmuir*, 19, 4188-4196.
- Hung H.W., Lin T.F., (2006) Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 1-3, 210-217
- Hwang Y.L, and Helfferich F.G. (1987) Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reactions. *Reactive Polymers*, 5, 237-253.
- Inbaraj B.S., Sulochana N. (2004) Carbonised jack fruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 94, 49-52.
- Jaafari K., Elmaleh S., Coma J., and Benkhouja K. (2001) Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosane. *Water SA*, 27, 1, 9-13.
- James D.B., Anion exchange processing of plutonium, *USAEC Report LA-3499*, 1967.
- Jarvie M.E., Shanmugalingam D.H., Crittenden J.C., Hokanson D.R. (2005), Simulation the performance of fixed bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic

- organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water research*, 39, 2407-2421.
- Johns M.M., Skogley E.O. Inskip W.P. (1993) Characterization of carbonaceous adsorbents by soil fuvic and humic acid adsorption, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 6, 1485-1490.
- Jolls K.R. and Hyatt J.P. (1966), Transition to turbulence for flow through a dumped bed of spheres. » *Chem.Eng.Sci.*, 44, 2501- 2508
- Jossens L., Prausnitz J. M., Fritz W., Schundler E.U., Myers A. L. (1978), Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solution, *Chemical Engineering Science*, 33 (8), 1097-1106
- Juang R.J., WU F.C., TSENG R.L. (1996), Adsorption isotherms of phenolics compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *Journal of Chemical Engineering Data*, 41, 487-492.
- Juang R.S., Lin H.C., (1995a) Metal sorption with extractant-impregnated macroporous resins. 1. Particle diffusion kinetics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 132-140.
- Juang R.S., Lin H.C., (1995b) Metal sorption with extractant-impregnated macroporous resins. 2. Chemical-reaction and particle diffusion kinetics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 141-147.
- Juang R.S., Shiau J.Y., Shao H.J. (1999) Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto non-ionic polymeric resins. *Sep. Sci. Technol.* 34, 1819-1831
- Kanô F., Abe I., Kamayah H., Ueda I. (2000), Fractal model for adsorption on activated carbon surfaces: Langmuir and Freundlich adsorption, *Surface Science*, 467, 131-138.
- Kapoor A., Yang R.T., Wong C. (1989), Surface diffusion, *Catal. Re. Sci. Eng.*, 31, 129-214
- Karanfil T., Kilduff J.E. (1999) Role of granular activated carbon : surface chemistry on the adsorption of organic compounds- 1, Priority pollutants, *Environmental Science Technology*, 33, 3217-3224.
- Kavitha D., Namasivayam (2007), Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98, 14-21

- Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe M., Yoshida H. (1993) Adsorption of metal ions on polyanminated highly porous chitosane chelating resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2, 386-391
- Keith K.H., Porter J.F. and McKay G. (2004) Film-pore diffusion models-analytical and numerical solutions. *Chemical Engineering Science*, 59, 501-512.
- Kumar K.V., Sivanesan S., Ramamurthi V. (2005). Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochemistry*, 40, 2865-2872.
- Kim D. Caruthers J.M., Peppas N.A. (1993). Penetrant transport in cross linked polystyrene. *Macromolecules*, 26, 1841- 1847.
- Kinniburgh D.G. (1986) General purpose adsorption isotherms; *Environ. Sci. Technol.*, 20, 8, 895-900.
- Komiyama H. Smith J.M. (1974) Surface diffusion in liquid-filled pores, *American Institute Chemical Engineering Journal*, 20, 1110-1117
- Kuo S., Lotse E.G. (1972) Kinetics of the phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 725-729.
- Latifi M. A. et N. Midoux (1989), The use of micro electrodes in the study of the flow regimes in a packed bed reactor with single phase liquid flow. *Chem.Eng.Sci.*, 44, 2501- 2508.
- Lazaridis N.K., Asouhidou D.D. (2003) Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Research* 37, 2875-2882
- Lee L.K., (1978) Kinetics of sorption in biporous adsorbent particle. *A.I.Ch.E. Journal* 24, 531-540.
- Letterman R.D., Quon J.E., Gemmill R.S. (1974) Film transport coefficient in agitated suspensions of activated carbon. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 46, 2536

- Levins D., Glastonbury J. (1972). Particle fluid mass transfer in stirred vessel. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 50 (2), 132-140
- Li P., SenGupta K.A. (2000) Intraparticle diffusion during selective ion exchange with a macroporous exchanger, *Reactive & Functional Polymers* 44, 273–287
- Liberti L., Petruzzelli D., Passino R. and Helfferich F.G. (1987) Chloride / Sulfate exchange kinetics at high solution concentration *Reactive Polymers*, 5, 37-47.
- Lin L.C., Juang R.S. (2007) Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins. *Chemical Engineering Journal* 132, 205–213.
- Ling D., Wu G., Yang S., et Zhou Z., (2004) Computer simulation of diffusion of metal ions in resins – phenomenological analysis of diffusion process. *Reactive and functional Polymers*, 61, 81-90.
- Long C., JunDong L., Li A.N, Hu D., Fuqiang L. Quanxing Z. (2007) Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: Equilibrium and kinetic characteristics. *Journal of Hazardous Materials*
- Longhinotti E., Pozza F., Furlan L., Sanchez D.N. (1998) Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 435-441
- Lopez F.A., Perez C., Lopez-Degado A., (1996). The adsorption of copper (II) ions from aqueous solution on blast furnace sludge. *Journal of Materials Sciences Letters*. 15, 1310-1318.
- Mahramanlioglu M., Kizilcikli I., Bicer I.O. (2002) Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *J. Fluor. Chem.*, 115, 41-47
- Mathews A.P. and Weber W.J. (1975) Mathematical modelling of multicomponent adsorption kinetics. Paper presented at 68<sup>th</sup> annual Meeting, *Am. Inst. of Chem.Eng.*, Los Angeles. Calif.
- Mauguet M.C. (2003) Hydrodynamique et transfert dans des colonnes garnies de particules présentant une distribution de taille – Application aux procédés de dépollution par adsorption de composés organiques en lit fixes. Thèse de doctorat, Université de Nantes.

- McCoy M.A., Liapis A.I., (1991) Evaluation of kinetic models for biospecific adsorption and its implications for finite batch and column performance. *Journal Chromatographic*. A 548, 25-60.
- Mckay G. (2001) Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation, *Chemical Engineering Journal*, 81, 213-221.
- Mckay G., Otterburn M.S. et Sweeney A.G., (1980) The removal of colour from effluents using various adsorbents – III Silica: rate processes, *Wat. Res.*, 14, 15-20.
- Mckay G. and Bino M.J. (1985) Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems. *Chem. Eng. Res Des.*, 63, 168-174.
- Mckay G. (1982) Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*, 32, 759-772.
- Mckay G. , Blair H.S., Gardner J.R., (1983) Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 95, 108-119
- Mckay G., (1984) Adsorption of deystuffs from aqueous solutions with activated carbon II. *Indian Chem. Eng.*, 26, 1, 23-31.
- Mckay G., Chen Y., (2001b) Film pore diffusion modelling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat. *Wat. Res.*, 35, 14, 3345-3356.
- Menoud P., Cavin L., Renken A. (1998) Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chem. Eng. And Pro.*, 17, 89-101.
- Meshko V. (2001) Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Wat. Res.*, 35, 4, 3357-3366.
- Mickley H.S., Smith K.A. et Korchak E.I., Fluid flow in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 20, 237-246.
- Miyabe K., Takeuchi S. (1998) Estimation of surface diffusion coefficient in liquid phase adsorption, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76, 887-892.

- Mohan S.V., Rao N.C., Karthikeyan J., (2002) Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *J. Hazard. Mater.*, 90, 189-204
- Montgomery J.M., (1985) Water treatment principles and design, *Wiley Interscience Publ.*, New York.
- Montillet A. (1995), Fiabilité de la détermination de paramètres structuraux de mousses synthétiques à partir de mesures des chutes de pression. *Récents progrès en génie des procédés.* 9, 125.
- Najm I.N., Snoeyink V.L., Suidan M.T. (1990) Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *J. of American Water Works Association.*, 82, 65-72
- Namasivayam C., Sangeetha D. (2004), Equilibrium and kinetics studies of adsorption of phosphate onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Sciences* 280, 359-365.
- Nativ M., Goldstein S., Schmuckler G. (1973) Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1951-1956.
- Neretnieks I., (1974) Adsorption of components having a saturation isotherm. *Chemical Engineering Technology*, 46, 781-795.
- Noll K.E., Gouranis V., Hou W.S. (1992) Adsorption technology for air and water pollution control, *Lewis Publishers*.
- Noroozi B., Sorail G.A., Bahrami H., and Arami M. (2007) Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 167-174.
- Ofomaja A. E., Y.S. Ho (2006), Effect of pH on Cadmium Biosorption by Coconut Copra Meal. *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.039
- O'Shannessy D.J., Winzor D.J., (1996) Interpretation of deviations from pseudo-first-order kinetic-behavior in the characterization of ligand binding by biosensor technology. *Anal. Biochem.* 236, 275-283.

- Östergren K., Trägårdh C.,(1990), A study of permeability and hydrodynamic dispersion under conditions of chromatographic flow, *Separations for Biotechnology*, 2, 325-333
- Özcan A., Özcan A.S., Tunali S., Akar T., Kiran Ismail (2005), Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of Hazardous Materials*, (in press)
- Öztürk N., Bektas T.E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 155-162.
- Papelis C., Roberts P.V.; Leckie J.O. ( 1995) Modeling the rate of cadmium and selenite adsorption on microporous and mesoporous transition aluminates, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 4, 1099-1108.
- Pelekani C., Snoeyink V.L. (2000) Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38, 1423-1436.
- Petruzzelli D., Liberti L., Passino R., Helfferich F.G. and Hwang Y.-L. (1987) Chloride / Sulfate exchange kinetics: solution for combined and particle diffusion control. *Reactive Polymers*, 5, 219-226
- Petruzzelli D., Helfferich F.G, Liberti L., Illare J.R. and PASSINO R. (1987b), Kinetics of ion exchange with intraparticle rate control: models accounting for interactions in the solid phase. *Reactive Polymers*, 7, 1-13.
- Pravat Ranjan Jena, Jayanta Kumar Basu and Sirshendu De (2004), A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes *Chemical Engineering Journal*, 102,3, 267-275
- Pravat Ranjan Jena, Sirshendu De and Jayanta Kumar Basu. (2003) A generalized shrinking core model applied to batch adsorption *Chemical Engineering Journal*, 95, 1-3, 143-154
- Rao G.M., Gupta A.K., (1982a) Ion exchange processes accompanied by ionic reactions, *Chem. Eng. J.*, 24, 181-190.
- Rao G.M., (1982b) Sorption of heavy metal ions on Chelex 100 resin. *AIChE*, 219, 103-111

- Rao M.G., Gupta A.K., Williams E.S. Aguwa A.A. (1982) Sorption of heavy metal ions on chelex 100 resin *AIChE Symp. Ser.*, 78, 219, 103-111.
- Rattana A., Abel M.L, Watts J.F. ( 2006) ToF-SIMS studies of the adsorption of epoxy resin molecules on organosilane-treated aluminium: Adsorption kinetics and adsorption isotherms. *International Journal of Adhesion&Adhesives*, 26, 28-39.
- Rengaraj S., Moon S.H. (2002) Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Research*, 36, 1783-1793.
- Rengaraj S., Yeon J.W., Kimb Y., Jung Y. , Haa Y.K., Kima W. H. (2007) Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis *Journal of Hazardous Materials* 143, 469–477
- Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G., ( 2001) Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and purification Technology* 24, 389-401.
- Ritchie A.G. (1977) Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Soc.*,73, 1650-1653.
- Roberts G.A.F., Taylor K.E. (1989) Chitosan gels : The formation of gels by reaction of chitosane with glutaraldehyde *Makromol. Chem.*, 190, 951-960.
- Rode S. et Midoux N. (1994) Hydrodynamic of liquid flows in packed beds : An experimental study using electrochemical shear rate sensors. », *Chem.Eng.Sci.*, vol 49, 889 – 900.
- Rodier J., (1996) Water analysis (in French), 7<sup>th</sup> Ed, Dunod, Paris.
- Rodney P.T. (1984) Ion exchange in zeolites- basic principles. *Chemistry and industry*, 2,1, 246-251.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., (1971) Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science*, 26, 1305-1312.
- Ruthven D.M., Raghavan N.S., Hassan M.M. (1986) Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, 41, 1325-1332.

- Saeed M.M., J. (2003). Adsorption modelling and thermodynamic characteristics of uranium (VI) ions onto 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN) supported polyurethane foam. *Radioanal. Nucl. Chem.* 256 (1),73.
- Sag Y., Aktay Y. (2002) Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosane and Rhizopus arrhizus. *Biochen. Eng. J.* 12, 143-153.
- Saha T.K., Karmaker S., Ichikawa H., Fukumori Y. (2005) Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-3,4',6-trisulfonate adsorption onto chitosane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 433-439.
- Saiers J.E., Homberger G.M., Liang L. (1994) First and second order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media, *water Resources Research.* 30, 2499-2506.
- Sano T., Yamashita N., Iwami Y., Takeda K., Kawakami Y. (1996) Estimation of dealumination rate of ZSM-5 zeolite by adsorption of water vapour. *Zeolite* 16, 258-264.
- Saucedo I., Guibal E., Roulph Ch. and Leclourec P. (1992) Sorption of uranyl ions by a modified chitosan : kinetic and equilibrium studies. *Environmental Technology*, 13, 1101-1115.
- Saucedo I., Guibal E., Roussy J. and P. Le Cloirec (1994) Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect *ReactivePolymers*, 23, 147-156.
- Sawhney B.L., (1974), Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 38:159-160.
- Seguin D. (1997), Contribution à l'étude du transfert de matière et des régimes d'écoulement dans des milieux poreux de structures variées. Thèse de Doctorat, Saint Nazaire.
- Sibbesen E., (1981) Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 32, 67-74.

- Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Sasidhar P. and Murthy G.S. (2005), Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7, *Separation and Purification Technology* 44, 1-9.
- Skidmore G.L., Horstmann B.J., Chase H.A. ( 1990) Modeling single component protein adsorption to the cation exchanger Sepharose FF, *J.Chromat.*, 498, 113-128
- Slater M.J., (1991), Principles of ion exchange technology, Butterworth- Heinemann, Ltd, Oxford.
- Sobkowsk J., Czerwinski A. (1974) Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 55, 391-397.
- Soldatov V.S., Vest. Akad. Nauk Beloruss. SSR, 4 (1969), 2836.
- Soon Y.K., (1991) Solubility and retention of phosphate in soils of the northwestern Canadian prairie. *Can. J. Soil Sci.*, 71, 453-463.
- Spahn H. and Schlünder U. (1975) The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests-I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chem. Eng. Sci.*30,529-537.
- Smith J.M. (1981) Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill *Chem. Eng. Series*,
- Streat M. (1984) Kinetics of slow diffusing species in ion exchangers. *Reactive Polymers*, 2, 79-91.
- Sudo Y., Mistic D., Suzuki M. (1978), Concentration dependence of effective surface diffusion coefficient in aqueous phase adsorption on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, 33, 1287-1290.
- Sun Q., Yang L. (2003), the adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research* 37, 1535-1544.
- Taylor R.W., Ellis B.G., 1978. A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:432-436.
- Thompson C.M. (1941), Table of percentage points of the  $\chi^2$  distribution, *Biometrika*, vol. 32.

Toury J. C. La dissolution des minéraux, *Edition Masson*, 1980

The Handbook of Environmental Chemistry, volume 5, water Pollution, Part E, O. Hutzinger  
Editor-in-Chief

Traegner U.K. and Suidan M.T. (1989) Parameter evaluation for carbon adsorption. *J. Environ. Eng.*, 115, 109-128

Trasatti S., Formaro L.(1968) Kinetics and mechanism of the adsorption of glycolaldehyde on a smooth platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 7, 343-364.

Trémillon B. (1965) Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Edition Gauthier-Villars, Paris

Urano K. and Tachikawa H. (1991). Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.2. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30,1897-1899.

Uzun I. (2006). Kinetics of adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments*, 70, 76-83.

Vadivelan V., Vasanth Kumar K. (2005), Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Sciences* 286, 90-100.

Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M., González M., Rodríguez J.F. (2005) Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method. *Chemical Engineering Science*. 60, 5836 – 5844

Van liet B.M., Weber W.J. and Hozumi H. (1983) Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. *Wat. Res.*, 4, 1719-1728

Varshney K.G., Khan A.A, Gupta U., Maheshwari S.M. (1996) Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony(V) phosphate cation exchanger evaluation of the order of reaction and some physical parameters. *Colloid surface*. 113, 19-23.

- Villiermaux J. (1986) Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, *Technique et Documentation* (Lavoisier).
- Walker G.M., Weatherley L.R. (1998) Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water research*. 33, 8, 1895-1999.
- Walker G. M. and Weatherley L. R. (1998) Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon *Environmental Pollution*, 99, 1, 133-136
- Walker G.M., Hansen J.A., Allen S.J. (2003) Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research*, 37, 2081-2089.
- Wang W., Fthenakis V. (2005) Kinetics study on separation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials B125*, 80-88.
- Weber W.J. and Morris W.E. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. sanit. Eng. Div. Proc. Annual Soc. Civil Eng.* 89, SA2, 31.
- Wegner T.H. (1971) Visual studies of flow in a regular array of spheres. *Chem.Eng.Sci.*, 26, 59- 63.
- Whitaker S., (1988) Diffusion in packed beds of porous particles. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 34, 678-688
- Yang X., Al-duri B., (2005) Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 25-34.
- Yang J.H.K., Burban J.H., Cussler E.L. (1995) Copper selective adsorption with a microemulsion based resin, *AIChE Journal*, 41, 5, 1165-1170.
- Yoshida H., Kishimoto N., Kataoka T. (1994) Adsorption of strong acid on polyaminated highly porous chitosan: Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 854-859.
- Zaki A. B., El-Sheikh M. Y., Evans J., and El-Safty S. A. (2000) Kinetics and Mechanism of the Sorption of Some Aromatic Amines onto Amberlite IRA-904 Anion-Exchange Resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 221, 58-63

- Zaror C.A. (1997) Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 21-28
- Zihao W., Kefeng Z., (1995) Kinetics and mass transfer for lactic acid recovered with anion exchange method in fermentation solution, *Biot. Bioeng.*, 47, 5, 1-7.
- Zhou J. L. (1992), Biosorption and desorption of humic acid by microbial biomass *Chemosphere*, 24,11, 1573-1589.
- Zhou M. L. and Martin G. (1995) Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, *Environmental Technology*, 16, 827-838.
- Zhou M.L., Martin G., Taha S., Sant'Anna F., (1998) Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Water Research*, 32, 4, 1109-1118.
- Zhou X.P., Li W., Shi Q. H., Sun Y. (2006), Analysis of mass transport models for protein adsorption to cation exchanger by visualization with confocal laser scanning microscopy. *Journal of Chromatography A*, 1103, 110-117

## Annexe II.1 : Méthodes de dosage

### A-Méthode de salicylate de sodium

#### a) principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

#### b) Réactifs

- solution de salicylate de sodium à 0,5% à renouveler toutes les 24 heures.
- Acide sulfurique concentré (d = 1,84)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium :
  - Hydroxyde de sodium .....400 g
  - Tartrate double de sodium et de potassium .....60 g
  - eau distillée.....1000 ml

Faire dissoudre les sels dans l'eau, laisser refroidir et compléter à 1000 ml. A conserver dans un flacon en polyéthylène.

- solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g/l
  - nitrate de potassium anhydre.....0,722 g
  - eau distillée.....1000 ml
- solution fille d'étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l

Amener 50 ml de la solution mère à 1000 ml avec de l'eau distillée

#### c) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de capsules de 60 ml, introduire successivement :

Numéro de capsules	témoin	1	2	3	4
Solution étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)	10	9	8	5	0
Correspondance en mg/l d'azote nitrique	0	0,5	1	2,5	5
Solution de salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

Evaporer à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 70-80° C ( ne pas surchauffer trop longtemps), laisser refroidir. Reprendre le résidu par 2 ml d'acide sulfurique concentré en prenant le soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes, ajouter 15 ml d'eau bidistillée puis 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm. Soustraire des densités optiques lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin. Construire la courbe d'étalonnage.

#### d) Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 10 ml, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau. Pour obtenir la teneur en nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) le résultat est multiplié par 4,43.

### B- La méthode du réactif sulfophénique

#### a) principe

Les nitrates réagissent sur l'acide phénolsulfophénique pour donner de l'acide nitrophénolsulfophénique de coloration jaune. L'intensité de la coloration est augmentée en alcalinisant le milieu.

#### b) Réactifs

- Réactifs sulfophéniques

Dissoudre 12 g de phénol dans 44 g d'acide sulfurique concentrée ( $d=1,84$ ), on laisse pendant 2 heures le mélange au bain-marie pour que la réaction soit totale.

- Ammoniaque diluée au  $\frac{1}{2}$
- solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g/l
  - nitrate de potassium anhydre.....0,722 g
  - eau distillée.....1000 ml
- solution fille d'étalon d'azote nitrique à 0,05 g/l

Amener 500 ml de la solution mère à 1000 ml avec de l'eau distillée

#### c) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de capsules de 60 ml, introduire successivement :

Numéro de capsules	témoin	1	2	3	4	5	6	7
Solution étalon d'azote nitrique à 0,05 g/l (ml)	0	0,5	1	2	3	4	4,5	5
Eau distillée (ml)	5	4,5	4	3	2	1	0,5	0
Correspondance en mg/l d'azote nitrique	0	5	10	20	30	40	45	50

Evaporer à sec au bain-marie, après avoir laissé refroidir, ajouter 1 ml du réactif sulfophénique. Faire dissoudre le résidu sec dans le réactif en intervenant également sur les parois internes de la capsule. Laisser réagir 15 minutes et y additionner 5ml d'eau distillée. Transvaser dans une fiole de 50 ml. On lavera la capsule par quelques  $\text{cm}^3$  supplémentaires d'eau distillée afin de recueillir tout le produit de réaction.

Introduire ensuite dans la fiole jaugée, 10 ml d'ammoniaque. Il se forme une coloration jaune dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de nitrates présents. Compléter à 50 ml avec de l'eau distillée, agiter la fiole pour bien mélanger le contenu et mesurer la densité optique à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde 430 nm. Soustraire des densités

optiques lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin. Construire la courbe d'étalonnage.

### **L'Appareillage :**

Spectrophotomètre de Marque Jenway 6305 UV/Vis,

Le pHmètre de marque Hanna,

Les produits chimiques fournis par Fluka,

Balance Sartorius BP 1200.

### **Les incertitudes sur les mesures:**

pH  $\pm 0,12$ ; masse  $\pm 0,01$ ; absorbance  $\pm 3,6\%$ ; volume  $\pm 7,5$  ml sur un litre, la température  $\pm 0,25^\circ\text{C}$

### **Les propriétés des espèces présentes en solution**

- Les caractéristiques des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont très proches tant au niveau du rayon ionique, de l'énergie d'hydratation que de la mobilité ionique.

- \*  $\text{NO}_3^-$ ,
  - Rayon ionique : 0,189 nm
  - Energie d'hydratation : 329 kJ/mol
  - mobilité à  $25^\circ\text{C}$  :  $7,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{v}^{-1}$
  
- \*  $\text{Cl}^-$ 
  - Rayon ionique : 0,181 nm
  - Energie d'hydratation : 376 kJ/mol
  - mobilité à  $25^\circ\text{C}$  :  $7,63 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{v}^{-1}$
  - $D_M$  à  $25^\circ\text{C}$  :  $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
  
- \*  $\text{OH}^-$ 
  - Rayon ionique : 0,238 nm
  - Energie d'hydratation : 529 kJ/mol
  - mobilité à  $25^\circ\text{C}$  :  $19,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{v}^{-1}$
  - $D_M$  à  $25^\circ\text{C}$  :  $5,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
  
- \*  $\text{H}^+$ 
  - Rayon ionique : 0,053 nm
  - Energie d'hydratation : 1094 kJ/mol
  - mobilité à  $25^\circ\text{C}$  :  $34,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{v}^{-1}$
  - $D_M$  à  $25^\circ\text{C}$  :  $1,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

## Annexe II.2 : Les propriétés des résines

### Calcul de la masse volumique des résines

La masse volumique de la particule  $\rho_{\text{résine}}$  correspond à la masse de solide sec ou humide par unité de volume de particule. Expérimentalement, la valeur de  $\rho_{\text{résine}}$  est estimée en tenant compte de la porosité externe. En utilisant un pycnomètre et en appliquant les relations A.II.1 et A.II.2, il est possible d'évaluer les masses volumiques humide et sèche.

La masse volumique apparente correspond à un volume sédimenté d'une masse connue de résine sèche. La mesure est effectuée sans tenir compte de la porosité extérieure au grain.

#### a) la masse volumique humide

$$\rho_{\text{résine}} = \frac{(m_2 - m_1)}{\left[ m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} \right]} \quad (\text{A.II.1})$$

La moyenne de deux essais a donné les résultats suivants :

$$\rho_{\text{IRA 400}} = 1,11 \pm 0,015, \quad \rho_{\text{IRA 410}} = 1,20 \pm 0,015$$

$$\rho_{\text{eau}} = 4,03 \cdot 10^{-5} T^3 - 7,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,65 \cdot 10^{-2} T + 1000 \quad \text{avec } T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

#### b) la masse volumique sèche

$$\rho_{\text{résine}} = \frac{(m_2 - m_1)}{\left[ m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{méthanol}}} \right]} \quad (\text{A.II.2})$$

$$\rho_{\text{IRA 400}} = 1,07 \pm 0,5\%, \quad \rho_{\text{IRA 410}} = 1,08 \pm 0,5\%$$

$\rho_{\text{méthanol}} = 0,792 \text{ g/cm}^3$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ , tiré de Rignady J. (1996), Nomenclature des composés organiques. Constantes physico-chimiques, Tech. Ing. K<sub>2</sub>, p 250

$m_1$  : la masse du pycnomètre vide

$m_2$  : la masse du pycnomètre + une certaine quantité de résine

$m_3$  : la masse du pycnomètre + résine + le liquide (eau ou méthanol)

$m_4$  : la masse du pycnomètre rempli de liquide

#### c) la densité apparente

$$\rho_{\text{IRA 410}} = 1,27 \pm 0,01$$

#### d) le taux d'humidité

$$H_{\text{IRA 400}} = 46,8 \pm 0,5, \quad \rho_{\text{IRA 410}} = 35,7 \pm 0,5$$

### Annexe II.3 : Tableaux de valeurs

**Tableau A.II.3.1 : Les écarts relatifs  $((q_{e,exp} - q_{e,cal})/q_{e,exp})^2$  entre prédiction et expérimentation pour IRA 410**

<i>pH</i>	<i>6,8</i>		<i>7,8</i>		<i>9,2</i>		<i>10,95</i>		<i>12</i>	
<i>Langmuir</i>	<i>Temkin</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Temkin</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Temkin</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Temkin</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Temkin</i>	
0,7527	0,1005	0,0965	0,1347	3,4504	6,2606	7,3434	2,3492	10,4851	1,3160	
0,0530	0,0968	0,0013	0,0497	0,1123	0,3190	0,0033	0,0590	0,0226	0,0771	
0,0076	0,0019	0,0083	0,0342	0,0529	0,0446	0,0032	0,0024	0,0079	0,0228	
2,3E-05	0,0002	0,0310	0,0204	0,0013	0,0055	0,0003	0,0032	0,0344	0,0004	
0,0470	0,0239	0,0073	0,0064	0,0007	1,5E-05	2,5E-05	0,0013	0,0318	0,0062	
0,01182	0,0007	0,0009	0,0023	0,0001	4,3E-05	1,4E-05	0,0093	0,0226	0,0061	
0,0758	0,0340	2,3E-06	0,0004	1,1E-05	0,0047					
0,0011	0,0073									
0,0001	0,0028									
3,4E-05	0,0006									

La variance empirique : 
$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_i - \bar{q})^2}{n-1}, \quad (\text{A.II.3})$$

Avec 
$$\bar{q} = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{n} \quad (\text{A.II.4})$$

$n$  représente le nombre de points expérimentaux et  $q_i$  les valeurs expérimentales

**Tableau A.II.3.2: Les paramètres du modèle de Dubinin-Radshkevich (D-R) pour IRA 410**

<i>pH</i>	$-\beta (\text{mol}^2/\text{J}^2)$	<i>E (kJ/mol)</i>
6.8	$9 \cdot 10^{-7}$	0.745
7.8	$4 \cdot 10^{-5}$	0.112
9.2	$8 \cdot 10^{-6}$	0.250
10.95	$7 \cdot 10^{-6}$	0.267
12	$5 \cdot 10^{-5}$	0.100

**Tableau A.II.3.3 : Les valeurs du paramètre d'équilibre  $R_{eq}$**

<i>pH</i>	$R_{eq}$
6.8	0,065
7.8	0,162
9.2	0,118
10.95	0,067
12	0,074

## **Annexe II.4 : Les Organigrammes et Algorithmes**

### Annexe IV.1 : Tableaux des valeurs

*Tableau A.IV.1 : Calcul du critère de Thiele modifié au début des cinétiques*

<b><math>C_o</math>(mg/l)</b>	1	2	3,5	8	10	14	18
<b><math>V_o</math> (mg/l.s) <math>10^3</math></b>	3,6	11,6	33,2	76,4	111,1	131,4	84,96
<b><math>\phi^2</math></b>	0,100	0,184	0,240	0,290	0,285	0,240	0,189
<hr/>							
<b><math>m</math>(g)</b>	0,1	0,4	0,7	1,4	1,8	2	4
<b><math>V_o</math> (mg/l.s) <math>10^3</math></b>	2,79	19,5	50,7	56,7	81,2	93,5	125,9
<b><math>\phi^2</math></b>	0,014	0,103	0,268	0,300	0,430	0,496	0,667

*Tableau A.IV.2 : Calcul du critère de Thiele modifié pendant les cinétiques*

<b><math>C_o = 1\text{mg/l}</math></b>			<b><math>C_o = 18\text{mg/l}</math></b>		
<b><math>C</math> mg/l</b>	<b><math>V</math> (mg/l.min)</b>	<b><math>\phi^2</math></b>	<b><math>C</math> mg/l</b>	<b><math>V</math> (mg/l.min)</b>	<b><math>\phi^2</math></b>
4,601	0,268	0,1275	87,572	11,182	0,279
4,100	0,232	0,1242	68,05	8,47	0,272
3,665	0,202	0,1205	53,26	6,413	0,263
2,677	0,132	0,108	27,16	2,785	0,224
2,121	0,0924	0,0953	17,12	1,39	0,178
1,731	0,065	0,0820	12,113	0,694	0,125
1,458	0,0454	0,0682	9,613	0,346	0,079
1,266	0,0318	0,055	8,365	0,173	0,0452
1,132	0,0223	0,0432	7,742	0,086	0,0244
1,038	0,0156	0,0330	7,431	0,0430	0,0127
0,972	0,0110	0,0250	7,277	0,0215	0,0064
0,926	0,0077	0,0182	7,20	0,011	0,00326
0,893	0,0054	0,0132	7,16	0,0053	0,00163
0,870	0,0038	0,00952	7,14	0,0027	0,00082

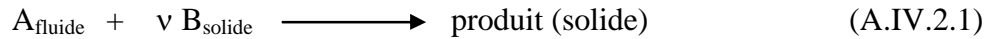
*Tableau A.IV.3 : Calcul de la fraction de résistance externe*

<i>C<sub>o</sub> = 1mg/l</i>			<i>C<sub>o</sub> = 5 mg/l</i>			<i>C<sub>o</sub> = 18mg/l</i>		
<i>C(mg/l)</i>	<i>V(mg/l.s)</i>	<i>f(-)</i>	<i>C(mg/l)</i>	<i>V(mg/l.s)</i>	<i>f(-)</i>	<i>C(mg/l)</i>	<i>V(mg/l.s)</i>	<i>f(-)</i>
4,6	4,5 10 <sup>-3</sup>	2,2 10 <sup>-3</sup>	22,87	0,0543	1,2 10 <sup>-3</sup>	87,6	0,186	1,1 10 <sup>-3</sup>
4,1	3,9 10 <sup>-3</sup>	2,1 10 <sup>-3</sup>	17,29	0,0395	1,2 10 <sup>-3</sup>	68,0	0,141	1,1 10 <sup>-3</sup>
3,665	3,4 10 <sup>-3</sup>	2,1 10 <sup>-3</sup>	13,24	0,0286	1,1 10 <sup>-3</sup>	53,26	0,107	1,0 10 <sup>-3</sup>
2,677	2,2 10 <sup>-3</sup>	1,8 10 <sup>-3</sup>	6,61	0,0109	0,8 10 <sup>-3</sup>	27,16	0,046	8,9 10 <sup>-4</sup>
2,121	1,5 10 <sup>-3</sup>	1,6 10 <sup>-3</sup>	4,35	4,9 10 <sup>-3</sup>	5,8 10 <sup>-4</sup>	17,123	0,023	7,1 10 <sup>-4</sup>
1,731	1,1 10 <sup>-3</sup>	1,4 10 <sup>-3</sup>	3,33	2,2 10 <sup>-3</sup>	3,4 10 <sup>-4</sup>	12,113	0,011	5 10 <sup>-4</sup>
1,038	2,6 10 <sup>-4</sup>	5,7 10 <sup>-4</sup>	2,53	9,0 10 <sup>-5</sup>	1,8 10 <sup>-5</sup>	7,431	7,2 10 <sup>-4</sup>	5 10 <sup>-5</sup>
0,870	6,3 10 <sup>-5</sup>	1,6 10 <sup>-4</sup>	2,50	3,7 10 <sup>-6</sup>	7,5 10 <sup>-7</sup>	7,141	4,4 10 <sup>-5</sup>	3,2 10 <sup>-6</sup>

## Annexe IV.2 : Modèle du cœur rétrécissant

### Modèle à cœur rétrécissant

Le modèle est souvent appliqué pour analyser les phénomènes de transport avec réaction chimique, dans notre cas, il s'agit d'une réaction entre un fluide et un solide qui se transforme (se charge) pour donner un produit solide, la réaction supposée est :



Supposons les particules de forme sphérique, de rayon initial  $R_p$ . A mesure que la réaction entre A (nitrates) et B (sites actifs de la résine) progresse, un front de réaction pénètre à l'intérieur du grain et laisse derrière lui une couche de produits solides de même densité apparente que celle du solide initial.

Soit X le taux de conversion de B en fonction du rayon :

$$X = 1 - \left( \frac{r}{R_p} \right)^3 \quad \text{ou} \quad \frac{r}{R_p} = (1 - X)^{1/3} \quad (\text{A. IV.2.2})$$

Pour appliquer le modèle du cœur rétrécissant, on peut distinguer trois cas :

- Régime de diffusion externe
- Régime de diffusion interne
- Régime chimique

### - Régime de diffusion interne

Dans le cas de forces motrices élevées et réaction en surface rapide, on suppose que le transport des nitrates vers l'intérieur de la résine est l'étape limitante du processus. L'apport de A est limité par la diffusion dans la couche de produit qui s'accumule autour du cœur de réactif B. Soit  $D_{\text{eff}}$  la diffusivité de A dans le produit de la réaction. Lorsque le rayon de la particule est  $r$ , le flux de A en provenance de l'extérieur s'écrit :

$$F_A = -4\pi r^2 D_{\text{eff}} \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_r \quad (\text{A. IV.2.3})$$

Pour  $r = R_p$ ,  $C_A = C_s$  (concentration à l'interface résine/solution)

Pour  $r = r$ ,  $C_A = 0$  (la réaction en surface est très rapide)

L'intégration de l'équation, sous une hypothèse de régime stationnaire, donne le flux des nitrates qui arrive par diffusion :

$$F_A = 4\pi D_{\text{eff}} C_A \frac{R_p r}{R_p - r} \quad (\text{A. IV.2.4})$$

En supposant la réaction très rapide, les nitrates qui arrivent par diffusion sont consommés par la réaction. Il n'y a donc pas d'accumulation et le bilan de matière sur les nitrates s'écrit :

Entrée + Production = Sortie + accumulation

$$F_A - V_i \frac{4}{3} \pi R_p^3 = 0 + 0 \quad (\text{A. IV.2.5})$$

Ce qui donne une vitesse :

$$V_i = \frac{F_A}{\frac{4}{3} \pi R_p^3} = \frac{3 D_{\text{eff}} C_A}{R_p^2} \frac{r}{R_p - r} \quad (\text{A. IV.2.6})$$

On peut ainsi établir la relation entre la vitesse  $V_i$  et le taux d'avancement  $X$  :

$$V_i = \frac{3 D_{\text{eff}} C_A}{R_p^2} \frac{(1-X)^{1/3}}{1-(1-X)^{1/3}} \quad (\text{A. IV.2.7})$$

Il est possible de suivre l'évolution du taux d'avancement dans le temps, et d'obtenir une valeur du temps  $\tau_{\text{diff}}$  au bout duquel toute la résine sera convertie ou saturée.

- cas particulier : particules plongées dans un environnement de propriétés constantes  
(Concentration au sein de la solution constante).

Pour obtenir  $X$  en fonction de  $t$ , on écrit que :

$$-\frac{1}{v} \frac{dn_B}{dt} = V_p V_i \quad (\text{A. IV.2.8})$$

Le nombre de moles initial  $n_{B_0}$  est :

$$n_{B_0} = V_p \rho_B / M_B \quad (\text{A. IV.2.9})$$

où  $\rho_B$  est la masse volumique,  $M_B$  la masse molaire du solide  $B$  et  $V_p$  le volume de la particule de résine, D'où :

$$-\frac{3r^2}{R_p^3} \frac{dr}{dt} = \frac{dX}{dt} = \frac{v M_B}{\rho_B} V_i \quad (\text{A. IV.2.10})$$

$X = 0$  en  $t = 0$ , on cherche le temps de consommation totale tel que  $X = 1$ . On substitue l'expression de la vitesse  $V_i$  donnée par (A. IV.2.6) dans l'équation (A. IV.2.10) :

$$r(r - R_p) dr = R_p \left( \frac{v M_B D_{\text{eff}} C_{A_0}}{\rho_B} \right) dt \quad (\text{A. IV.2.11})$$

Et en intégrant entre  $R_p$  et  $r$ , on obtient :

$$\int_{R_p}^r r(r - R_p) dr = R_p \left( \frac{v M_B D_{\text{eff}} C_{A_0}}{\rho_B} \right) t \quad (\text{A.IV.2.12})$$

$$\frac{1}{3}(r^3 - R_p^3) - \frac{1}{2} R_p (r^2 - R_p^2) = R_p \left( \frac{v M_B D_{\text{eff}} C_{A_0}}{\rho_B} \right) t \quad (\text{A.IV.2.13})$$

En multipliant par 6, et en divisant par  $R_p^3$ , on obtient :

$$1 - 3 \left( \frac{r}{R_p} \right)^2 - 2 \left( \frac{r}{R_p} \right)^3 = \left( \frac{6 v M_B D_{\text{eff}} C_{A_0}}{R_p^2 \rho_B} \right) t \quad (\text{A.IV.2.14})$$

$$\text{Soit } 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = \frac{t}{\tau_{\text{diff}}} \quad (\text{A.IV.2.15})$$

$$\text{Avec } \tau_{\text{diff}} = \frac{\rho_s R_p^2}{6 D_{\text{eff}} C_{A_0}} \quad (\text{A.IV.2.16})$$

Et  $\rho_s = \rho_B / v M_B$  la concentration de sites dans le volume de résine.

De la même manière, on établit les différentes expressions cinétique pour la diffusion externe et le régime chimique.

### -en diffusion externe

L'apport de A est limité par la diffusion dans le film qui entoure la particule de la résine le flux de matière qui traverse le film limite:

$$F_A = 4\pi R_p^2 k_f (C_A - C_s) \quad (\text{A.IV.2.17})$$

On suppose la concentration à l'interface nulle ( $C_s = 0$ ) on obtient :

$$V_e = \frac{3 k_f C_A}{R_p} \quad (\text{A.IV.2.18})$$

Sous l'hypothèse de l'état quasi stationnaire  $C_A = C_{A_0}$ , on aura :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3 k_f C_{A_0}}{\rho_s R_p} \quad (\text{A.IV.2.19})$$

Après intégration :

$$X = \frac{3k_f C_{A0} t}{\rho_s R_p} \quad (\text{A.IV.2.20})$$

**- en régime chimique**

Le flux de matière consommé par la réaction est :

$$F_A = 4\pi r^2 k C_A \quad (\text{A.IV.2.21})$$

Et

$$V_c = \frac{F_A}{\frac{4}{3}\pi R_p^3} = \frac{3r^2 k C_A}{R_p^3} \quad (\text{A.IV.2.22})$$

Sachant que :  $X = 1-(r/R_p)^3$  l'équation devient pour un ordre de  $n$  par rapport à A :

$$V_c = \frac{3k C_A^n}{R_p} (1-X)^{2/3} \quad (\text{A.IV.2.23})$$

Sous l'hypothèse de l'état quasi stationnaire, l'intégration de l'équation donne la fonction entre le temps et le taux de conversion du solide :

$$t = \frac{\rho_s R_p}{k C_{A0}^n} \left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (\text{A.IV.2.24})$$

## Annexe V.1. Définition du modèle d'écoulement utilisé

### - Principes d'établissement du modèle

Le modèle de Comité & Renaud assimile le milieu poreux à un faisceau de  $n$  pores cylindriques de diamètre  $d_p$ , de longueur  $l$  et de surface latérale  $A$ . L'échantillon de milieu poreux est contenu dans une cellule de mesure dont le volume est  $V$ , la hauteur  $H$  et le diamètre  $D$ . La tortuosité du milieu est définie comme étant le rapport entre le chemin réellement parcouru par le fluide et l'épaisseur de milieu traversé soit  $\tau = l/H$ . Le diamètre moyen de pore (qui est égal au diamètre hydraulique, c'est-à-dire à quatre fois le rapport de la section sur le périmètre mouillé)  $d_p$  est tiré des deux équations suivantes :

- le volume des interstices :  $V\varepsilon = n l p d_p^2 / 4$
- la surface latérale totale des pores vue par l'écoulement  $S = n l d_p p$

$$\text{d'où :} \quad d_p = \frac{4\varepsilon V}{S} = \frac{4\varepsilon}{A_{vd}(1-\varepsilon)} \quad (\text{A.V.1})$$

avec  $A_{vd}$  la surface spécifique dynamique définie comme étant la surface du milieu poreux offerte à l'écoulement par unité de volume solide.

### - Définition des vitesses d'écoulement

\*  $U_o$  est la vitesse d'écoulement en fût vide. Le temps de passage vaut :

$$\bar{t} = \frac{\varepsilon V}{Q} = \frac{\varepsilon V}{\Omega U_o} = \frac{\varepsilon H}{U_o} \quad (\text{A.V.2})$$

$Q$  étant le débit volumique et  $O$  la section de la colonne. En considérant que les pores sont identiques, nous tirons la relation suivante :

$$\bar{t} = \frac{n \pi (d_p^2 / 4) l}{n \pi (d_p^2 / 4) U} = \frac{l}{U} \quad (\text{A.V.3})$$

\*  $U$  est la vitesse moyenne d'écoulement dans un pore, à partir des relations A.2 et A.3, son expression en fonction de la vitesse en fût vide est :

$$U = \frac{U_o}{e} \frac{l}{H} = U_o \frac{t}{e} \quad (\text{A.V.4})$$

### - Calcul du terme correspondant au frottement du fluide sur les parois des pores

Ce terme est calculé en utilisant l'équation de poiseuille, pour des pores de section circulaire, l'équation est :

$$\Delta P = \frac{32\mu U l}{d_p^2} \quad (\text{A.V.5})$$

En remplaçant U et  $d_p$  par leurs expressions, la relation A.V.5 devient :

$$\frac{\Delta P}{H} = 2\tau^2\mu A_{vd} \frac{2(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_0 \quad (\text{A.V.6})$$

**- Calcul du terme correspondant à la dégradation d'énergie cinétique**

Dans le but de prendre en compte les nombreux changements de direction lors de l'écoulement d'un fluide dans les milieux poreux, les pores sont assimilés à des tuyaux très rugueux dont la rugosité a le même ordre de grandeur que le diamètre. Pour une conduite circulaire, le terme correspondant aux pertes d'énergie cinétique est :

$$\frac{\Delta P}{H} = 0,0968\tau^3 A_{vd} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \rho U_0^2 \quad (\text{A.V.7})$$

**- Prise en compte des effets de bords à la paroi de la cellule de mesure**

\* la surface réelle à prendre en compte pour le calcul du terme correspondant aux forces de frottement est  $S^* = S + \pi D H$  d'où la surface spécifique dynamique corrigée :

$$A_{vd}^* = \frac{S + \pi D H}{V(1-\varepsilon)} = A_{vd} \left( 1 + \frac{4}{A_{vd} D (1-\varepsilon)} \right) \quad (\text{A.V.8})$$

\* le terme correspondant à la dégradation d'énergie cinétique doit être également corrigé, il doit tenir compte du facteur de friction dans la région de la paroi qui est différent de celui de la zone interne de la cellule de mesure. La région de la paroi où l'effet de bords doit être pris en compte est assimilée à un anneau équivalent à un diamètre de particule. L'équation générale du modèle est :

$$\frac{\Delta P}{H} = M U_0^2 + N U_0 \quad (\text{A.V.9})$$

Avec

$$N = 2\mu\tau^2 A_{vd}^2 \left[ 1 + \frac{4}{A_{vd} D (1-\varepsilon)} \right]^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (\text{A.V.10})$$

$$M = \left[ 0,0413 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{dp}{D} \right)^2 \right] + 0,0968 \left( 1 - \frac{dp}{D} \right)^2 \right] \tau^2 \rho A_{vd} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (\text{A.V.11})$$

## Annexe V.2. Relation entre le nombre de Reynolds interstitiel et le nombre de Reynolds de particule

Les définitions des nombres de Reynolds interstitiel et particulaire sont les suivantes :

$$R_{\text{epore}} = \frac{\rho U_o d_p}{\mu \varepsilon} \quad (\text{A.V.12})$$

$$R_{\text{epart}} = \frac{\rho U_o d_{\text{part}}}{\mu} \quad (\text{A.V.13})$$

La relation entre les deux nombres peut être déterminée en donnant à  $d_p$  (dimension caractéristique du pore) la valeur du diamètre moyen de pore :

$$d_p = \frac{4\varepsilon}{(1-\varepsilon)A_{\text{avd}}} \quad (\text{A.V.14})$$

Avec  $A_{\text{avd}} = 6/d_{\text{part}}$  (pour les particules sphériques)

La valeur de la porosité de la couche des résines est 0,391, d'où  $d_p = 0,428 d_{\text{part}}$ , et  $R_{\text{epore}} = 1,09 R_{\text{epart}}$ , Pour la couche de billes de verre  $d_p = 0,375 d_{\text{part}}$ , et  $R_{\text{epore}} = 1,04 R_{\text{epart}}$  Donc nous pouvons comparer directement le Reynolds interstitiel et le Reynolds de particule car leurs valeurs sont très proches.