

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 et Génie Des Procédés



Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur par

Mme ATMANI FATIHA
Discipline : Génie des Procédés

THEME

***ETUDE D'UN REACTEUR TORIQUE
DIPHASIQUE : APPLICATION AUX
TRAITEMENTS DES EFFLUENTS AQUEUX***

Soutenue publiquement, le 19/12/2012 devant le jury composé de :

Mme F. BENTAHAR	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme A. BENMAILI	Professeur à l'USTHB	Directrice de Thèse
M A. AMRANE	Professeur à l'université de Rennes	Examinateur
M S. HANINI	Professeur à l'université de Médéa	Examinateur
M W. NACEUR	Professeur à l'université de Blida	Examinateur
Mme N. YEDDOU.MEZENNER	Maitre de conférence à l'USTHB	Examinatrice

DEDICACES

A celui qui ne pourra jamais lire ces lignes, mon très cher frère Mohamed

A ceux qui me sont les plus chers au monde mes parents

A mon mari Tahar

A mes sœurs

A mes belles sœurs et beaux frères

A mes nièces et neveux

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde affection

Je dédie ce travail

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de génie de la réaction de la faculté de Génie mécanique et de génie des procédés, sous la direction du Professeur **A. BENSMAILI**.

Je tiens tout d'abord, à remercier et à exprimer toute ma reconnaissance à Madame le professeur **A. BENSMAILI** de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, pour ses conseils, ses encouragements, ses orientations et ses critiques durant toute la période de thèse.

Je suis également très sensible à l'honneur que m'a fait Mme **F. BENTAHAR**, Professeur à l'USTHB, d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Mr **A. AMRANE**, Professeur à l'université de Rennes, d'avoir accepté de participer à l'examen de mon travail.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux, à Mr **S. HANINI**, Professeur à l'université de Médéa d'avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr. **W. NACEUR**, professeur à l'université de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Mme **N. YEDDOU**, Maître de conférences A à l'USTHB, pour sa disponibilité et les conseils qu'elle m'a fournis tout au long de mon travail.

Que soient particulièrement remerciés :

Mes collègues de la faculté de génie mécanique et de génie des procédés de l'USTHB ainsi que mes collègues du département de chimie industrielle à l'université de Blida.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Revue bibliographique sur le traitement des effluents textiles par adsorption	3
I.1 Introduction	3
I.2 Présentation des colorants	4
I.3 Classification des colorants	4
I.3.1 Classification chimique	4
I.3.2 Classification tinctoriale	4
I.3.3 Colour Index. C.	5
I.4 Impacts environnementaux	6
I.5 L'adsorption	6
I.5.1 Généralités sur l'adsorption	7
I.5.2 Description du mécanisme d'adsorption	8
I.5.2.1 Modèle du pseudo second ordre	9
I.5.2.2 Modèle d'Elovich	9
I.5.2.3 Modèle de diffusion de matière interne	10
I.5.3 Modélisation des isothermes d'équilibre	10
I.5.3.1 Isotherme de Freundlich	11
I.5.3.2 Isotherme de Langmuir	11
I.5.3.3 Isotherme de Temkin	12
I.6. Synthèse bibliographique sur l'adsorption des colorants	13
I.7 Conclusion	16
I.8 Références bibliographiques	17
CHAPITRE II : Caractérisation des adsorbants et essais d'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange en milieu aqueux dans un réacteur agité	
II.1 Introduction	22
II.2 Les adsorbants	22
II.2.1 Présentation des adsorbants	22

II.2.1.1	Peau des amandes	22
III.2.1.2	Sciure de bois	22
II.2.2	Préparation des adsorbants	23
II.2.3	Caractérisation des adsorbants	23
II.2.3.1	Composition chimique	24
II.2.3.2	Analyse par spectroscopie infrarouge	26
II.2.3.3	Analyse par microscope électronique	28
II.2.4	Activation des adsorbants	29
II.3	les adsorbats	30
II.4	Essais d'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange dans un réacteur agité	30
II.4.1	Conception d'un réacteur standard	31
II.4.2	Procédure expérimentale pour l'étude cinétique	32
II.4.3	Résultats et discussion	32
II.4.3.1	Effet du traitement chimique	
a-	Fixation du cristal violet et du méthyle orange sur la peau des amandes naturelle et après traitement	33
b-	Fixation du cristal violet et du méthyle orange sur la sciure de bois naturelle et après traitement	35
II.4.3.2	Etude paramétrique	36
a-	Influence du temps de contact	38
b-	Influence de la masse en adsorbant	39
c-	Effet de la vitesse d'agitation	40
d-	Effet de la granulométrie	41
e-	Effet de la température	43
f-	Effet du pH	45
II.4.3.3	Etude de l'équilibre d'adsorption	47
a-	Application des modèles d'adsorption	49
b-	Comparaison des modèles d'équilibre	56
II.4.3.4	Etude cinétique	56
a-	Modèle de pseudo second- ordre	62
		66

b- Modèle d'Elovich	69
c- Etude de la diffusion intra granulaire	71
II.5 Evaluation des grandeurs thermodynamiques	73
II.6 Conclusion	
II.7 Références bibliographiques	
	79
CHAPITRE III Etude de l'écoulement dans le réacteur torique diphasique (liquide-solide)	79
	83
III.1 Introduction	83
III.2 Travaux antérieurs	83
III.3 Définition des paramètres hydrodynamiques :	85
III.3.1 Temps de circulation	86
III.3.2 Temps de mélange	86
III.3.3 Système d'agitation	87
III.3.4 Détermination de la distribution des temps de séjour	89
III.4 Modélisation de l'écoulement dans le réacteur torique	89
III.4.1. Présentation du modèle piston avec dispersion axiale	89
III.5 Etude expérimentale	90
III.5.1 Description du dispositif expérimental	90
III.5.1.1 Le réacteur	91
III.5.1.2 Technique expérimentale utilisée pour l'étude de la DTS	92
III.5.1.3 Fonctionnement en diphasique	94
III.5.2 Résultats et discussion	95
III.5.2.1 Essais Préliminaire	97
III.5.2.2 Influence de la masse des particules	97
III.5.2.3 Influence du diamètre des particules	98
III. 5.2.4 Caractérisation globale du mélange	99
a- Rapport du temps de mélange sur le temps de circulation	100
b- Le produit $N.t_m$	104
III.5.2.5 Régime d'écoulement	105

III.6 Application du modèle piston avec dispersion axiale	
III.7 Conclusion	
III.8 Références bibliographiques	108
CHAPITRE IV : Mise en œuvre de l'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique	108
IV.1 Introduction	108
IV.2 Procédure expérimentale pour l'étude cinétique	108
IV.3 Résultats et discussion	111
IV.3.1 Etude paramétrique	113
IV.3.1.1 Détermination du temps d'équilibre dans le réacteur torique	115
IV.3.1.2 Influence de la vitesse d'agitation	116
IV.3.1.3 Influence de la position de prélèvement	117
IV.3.1.4 Influence de la masse de l'adsorbant	118
IV.3.1.5 Influence de la géométrie du mobile d'agitation	118
IV.3.1.6 Association de mobiles	123
IV.3.2 Cinétique d'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique	126
IV.3.2.1 Pseudo deuxième ordre	129
IV.3.2.2 Equation d'Elovich	131
IV.3.2.3 Modèle de diffusion intraparticulaire	132
IV.3.3 Comparaison des performances des réacteurs torique et agité	135
IV.5 Conclusion	138
IV.6 Références bibliographiques	
CONCLUSION GENERALE	
ANNEXES	

NOMENCLATURE

- b : Constante de Langmuir
- B : Constante de Temkin
- B_o : Nombre de Bodenstein, $B_o = (V_L L_t / D_{ax})$
- C : Concentration molaire du traceur ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_i : Concentration initiale du colorant ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_o : Concentration molaire du traceur lorsque la dissolution est totale ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_e : Concentration à l'équilibre du colorant ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_S : Concentration de l'adsorbant ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
- D : Diamètre du réacteur agité (cm)
- D_i : Coefficient de diffusion intragranulaire ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- d_t : Diamètre intérieur du réacteur (cm)
- d_1 : Diamètre extérieur du mobile d'agitation (cm)
- d_2 : Diamètre intérieur du mobile d'agitation (cm)
- d_p : Diamètre moyen de la particule (cm)
- D_{ax} : Coefficient de dispersion axiale ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- E : Position du mobile d'agitation (cm)
- H : hauteur du liquide au repos (cm)
- h : vitesse initiale d'adsorption du second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
- j : nombre entier, adimensionnel
- K_i : Constante de vitesse de diffusion ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)
- K_F : Constante de Freundlich
- K_T : Constante de Temkin
- K_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

K_c : Constante d'équilibre

L : Constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide

L_t : Longueur moyenne du réacteur (cm)

N : Vitesse d'agitation ($\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

m : masse de l'adsorbant (g)

n : constante de Freundlich

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

$q_{e,\text{cal}}$: Capacité d'adsorption calculée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

$q_{e,\text{exp}}$: capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_{max} : capacité d'adsorption maximale de Langmuir ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

R^2 : coefficient de corrélation

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Re_c : Nombre de Reynolds de circulation, $Re = (V_L D_t / \nu)$

Re_m : Nombre de Reynolds de mélange, $Re_m = (N d_1^2 / \nu)$

R_t : Rayon du réacteur (cm)

T : Température de la solution (K)

t : Temps (min)

t_c : Temps de circulation (s)

t_m : Temps de mélange(s)

U_c : vitesse moyenne de circulation ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

V : volume de la solution (L)

V_R : volume du réacteur (L)

Lettres grecques

β_{EI} : Constante d'Elovich (mg. g^{-1})

α_{EI} : Vitesse initiale selon le modèle d'Elovich ($\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

χ^2 : Khi-deux

α : angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation (degré)

ΔG^0 : Energie libre standard de Gibbs (kJ.mol^{-1})

ΔH^0 : Enthalpie standard (kJ.mol^{-1})

ΔS^0 : Entropie standard ($\text{kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

θ : Temps adimensionnel ($\theta=t/t_c$)

μ : Viscosité dynamique (Pa.s)

ρ : Masse volumique du liquide (g.cm^{-3})

Abréviation

CV : Crystal violet

MO : Méthyle orange

PAN : Peau des amandes naturelles

PAT : Peau des amandes traitée

SBN : Sciure de bois naturelle

SBT : Sciure de bois traitée

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

Figure II.1 : Spectre Infrarouge de la peau des amandes

Figure II.2 : Spectre Infrarouge de la sciure de bois

Figure II.3 : Visualisation de la peau des amandes par microscope électronique à balayage

Figure II.4 : Visualisation de la Sciure de bois par microscope électronique à balayage

Figure II.5 : Formule chimique du Crystal violet et du méthyle orange

Figure II.6 : Réacteur standard

Figure II.7 : Effet du traitement chimique de la peau des amandes sur le rendement d'élimination du méthyle orange

Figure II.8 : Effet du traitement chimique de la peau des amandes sur le rendement d'élimination du Crystal violet.

Figure II.9 : Effet du traitement chimique de la sciure de bois le rendement d'élimination du méthyle orange

Figure II.10 : Effet du traitement chimique de la sciure de bois sur le rendement d'élimination du Crystal violet.

Figure II.11 : Effet du temps de contact sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la sciure de bois (T=23°C).

Figure II.12 : Effet du temps de contact sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la peau des amandes (T=23°C).

Figure II.13 : Effet de la masse de la peau des amandes (a) et de la sciure de bois (b) sur le rendement d'élimination des deux colorants.

Figure II.14 : Effet de l'agitation sur la capacité de fixation de la peau des amandes (a) et de la sciure de bois (b) ($C_i=20\text{mg/l}$; T=23°C ; m= 2g).

Figure II.15 : Effet de la taille des particules sur la capacité de fixation des systèmes Crystal violet – sciure de bois (a) et méthyle orange- sciure de bois (b).

Figure II.16 : Effet de la taille des particules sur la capacité de fixation des systèmes Crystal violet – peau des amandes (a) et méthyle orange – peau des amandes (b).

Figure II.17 : Effet de la température sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la sciure de bois.

Figure II. 18 : Effet de la température sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la peau des amandes.

Figure II.19 : Evolution de la capacité d'adsorption des colorants Crystal violet et méthyle orange sur la sciure de bois (a) et la peau des amandes (b) en fonction du pH.

Figure II.20 : Isotherme d'équilibre pour l'adsorption du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) par la peau des amandes à différentes températures.

Figure II.21 : Isotherme d'équilibre pour l'adsorption du Crystal violet (a) et du méthyle orange par la sciure de bois à différentes températures.

Figure II.22 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet-peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes

Figure II.23 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet-sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois

Figure II.24 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet-peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes

Figure II.25 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois

Figure II.26 : Représentation de valeurs prédites selon Temkin en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet-peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes

Figure II.27 : Représentation de valeurs prédites selon Temkin en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois

Figure. II.28 : Isothermes expérimentales et simulées des systèmes Crystal violet -peau des amandes (a) et méthyle orange-peau des amandes à $T=23^{\circ}\text{C}$

Figure. II.29 : Isothermes expérimentales et simulées des systèmes Crystal violet -sciure de bois (a) et méthyle orange- sciure de bois à $T=23^{\circ}\text{C}$

Figure II.30 : Cinétique du pseudo-second ordre du système Crystal violet -peau des amandes : (a) différentes concentrations (b) différentes températures

Figure II.31 : Cinétique du pseudo-second ordre du système méthyle orange -peau des amandes traitée : (a) différentes concentrations (b) différentes températures.

Figure II.32 : Cinétique du pseudo-second ordre du système Crystal violet -sciure de bois : (a) différentes concentrations (b) différentes températures.

Figure II.33 : Cinétique du pseudo-second ordre du système méthyle orange -sciure de bois : (a) différentes concentrations (b) différentes températures.

Figure II.34 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes : (a) différentes concentrations (b) différentes températures

Figure II.35 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du méthyle orange sur la peau des amandes (a) différentes températures (b) différentes concentrations

Figure II.36 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Crystal violet sur la sciure de bois : (a) différentes températures (b) différentes concentrations

Figure II.37 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du méthyle orange sur la sciure de bois : (a) différentes températures (b) différentes concentrations.

Figure II.38 : Evolution de la capacité d'adsorption pour les systèmes Crystal violet sur la peau des amandes (a) et sur la sciure de bois (b) à différentes concentrations ($T=23^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10$).

Figure II.39 : Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange.

CHAPITRE III

Figure III.1 : Réacteur à boucle de forme parfaitement torique.

Figure III.2 : Réacteur à boucle de forme rectangulaire.

Figure III.3 : Schéma d'un réacteur à boucle de forme en L

Figure III.4 : Représentation graphique du temps de circulation et du temps de mélange à partir d'une courbe de DTS.

Figure III.5 : Hélice marine à trois pales

Figure III.6 : Schéma représentatif du modèle piston avec dispersion axiale et recirculation totale

Figure III.7 : Dispositif expérimental

Figure III.8 : Courbe expérimentale pour 500 tr/min :(a) eau (b) eau-solide ($m=1\text{g}$)

Figure III.9 : Courbe expérimentale pour 700 tr/min (c) eau-solide ($m=3\text{g}$).

Figure III.10 : Influence de la position d'injection

Figure III.11 : Influence de la position d'injection sur le temps de circulation et le temps de mélange

Figure III.12 : Influence de la concentration (a) et du volume du traceur injecté (b) sur t_c et t_m

Figure III.13 : Variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation

Figure III.14 : Evolution du temps de circulation t_c en fonction de la vitesse d'agitation

Figure III.15 : Effet de la taille des particules sur le temps de circulation

Figure III.16 : Effet de la taille des particules sur le temps de mélange

Figure III.17 : Evolution du nombre de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.

Figure III.18 : Variation du produit $N.t_m$ en fonction du nombre de Reynolds de mélange

Figure III.19 : Variation de R_c/R_{em} en fonction de R_{em}

Figure III.20 : Modélisation de la réponse du traceur pour $N=500$ tr/mi: (a) eau (b) eau-peau des amandes ($m=1$ g)

Figure III.21 : Variation du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds de mélange

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique.

Figure IV.2 : Effet de l'agitation sur la cinétique d'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique.

Figure IV.3 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Crystal violet par la peau des amandes.

Figure IV.4 : Schéma représentatif du réacteur torique avec changement de la position de prélèvement.

Figure IV.5 : Effet de la position de prélèvement de la solution dans le réacteur torique sur le rendement d'élimination du Crystal violet.

Figure IV.6 : Effet de la masse sur l'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes

Figure IV.7 : Variation du pourcentage d'élimination à différents mobiles d'agitation

Figure IV.8 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Crystal violet : a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation

Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption du CV ; données expérimentales et points théoriques obtenus par modélisation selon le modèle du pseudo second ordre : a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation

Figure IV.10 : Représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du Crystal violet :a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation.

Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du CV selon le modèle de diffusion intraparticulaire a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation.

Figure IV.12 : Comparaison des performances des réacteurs torique et agité.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques des matériaux adsorbants

Tableau II.2 : Analyse chimique (en %) des deux adsorbants utilisés

Tableau II.3: Identification des spectres IR de la peau des amandes et de la sciure de bois

Tableau II.4: Conditions opératoires du traitement chimique

Tableau II.5 : Caractéristiques des colorants utilisés

Tableau II.6 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation

Tableau II.7 : Valeurs des constantes des trois modèles en fonction de la température

Tableau II.8 : Le test Khi-deux et écarts au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres pour les deux adsorbants

Tableau II.9 : Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale en colorant

Tableau II.10 : Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre en fonction de la température.

Tableau II.11 : Les paramètres cinétiques du modèle d' Elovich.

Tableau II.12 : Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire.

Tableau II.13 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CV et du MO sur les deux supports à différentes températures.

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique.

Tableau III.2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation

Tableau III.3 : Valeurs du nombre de Bodenstein (Bo) et du coefficient de dispersion axiale en système monophasique

Tableau III.4 : Valeurs du nombre de Bodenstein en système diphasique

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Comparaison du temps d'équilibre pour l'adsorption du Crystal violet sur des matériaux adsorbants naturels.

Tableau IV.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption et le temps d'équilibre du CV.

Tableau IV.3 : Coordonnées des positions radiales de prélèvement de la solution de Crystal violet

Tableau IV.4 : Effet de la masse sur la cinétique d'adsorption du Crystal violet

Tableau IV.5. Caractéristiques géométriques des mobiles d'agitation

Tableau IV.6 : Valeurs des pourcentages d'élimination pour différents mobiles d'agitation

Tableau IV.7 : Les paramètres cinétiques du modèle du pseudo second ordre

Tableau IV.8 : Les paramètres cinétiques du modèle d'Elovich

Tableau IV. 9: Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire

Tableau IV.10 : Valeurs du rapport (t_{RT}/t_{RA}) dans les réacteurs fermés agité et torique pour différents mobiles d'agitation et différentes vitesses d'agitation

INTRODUCTION GENERALE

Les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teinture, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, en sels et adjuvants. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace.

L'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption mais cet adsorbant reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la rétention de ces polluants en présence de la peau des amandes et de la sciure de bois. Cette étude vise entre autre à valoriser ces matériaux locaux et abondants dans notre pays. Les performances du réacteur torique ont été étudiées en mettant en œuvre cette technique. Ce type de réacteur est très intéressant car il possède un mélange radial très important permettant une répartition efficace et homogène des réactifs et présentant des potentialités pour leurs applications en milieu industriel.

L'intérêt du travail que nous avons entrepris s'est donc porté sur la caractérisation du réacteur torique et la comparaison de ses performances avec celles d'un réacteur agité par la mise en œuvre de l'élimination d'un colorant de l'industrie textile par adsorption sur un résidu agricole. Ce travail a été effectué au laboratoire de génie de la réaction et il est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré d'abord à la présentation des colorants utilisés dans le domaine de l'industrie textile et des différents procédés conventionnels de traitement des effluents textiles. Une synthèse des travaux publiés antérieurement par de nombreux auteurs, traitant l'adsorption des colorants par des matériaux naturels et traités, sera développée.

Quand au deuxième chapitre, il est consacré à la présentation, la caractérisation et l'activation des deux matériaux adsorbants. L'étude paramétrique de l'adsorption des deux polluants : le Crystal violet et le méthyle orange sur les deux adsorbants dans le réacteur agité, en faisant varier les paramètres expérimentaux impliqués dans le système adsorbant/ adsorbat, sera également présentée suivie d'une modélisation du phénomène de l'adsorption basée sur les isothermes et la cinétique d'adsorption. Les résultats obtenus seront exploités dans le chapitre quatre pour la caractérisation des performances du réacteur torique.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré dans un premier temps à une synthèse bibliographique relative aux différents travaux effectués dans les réacteurs toriques. Dans un second temps, l'étude expérimentale porte sur la caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le réacteur en présence de l'adsorbant (peau des amandes) en adoptant la méthode conductimétrique pour la détermination des temps de séjour. Les courbes expérimentales obtenues permettent de déterminer les temps de circulation et les temps de mélange. Ces courbes expérimentales sont modélisées par le modèle piston avec dispersion axiale et recirculation totale.

Le quatrième chapitre porte sur l'élimination du Crystal violet dans le réacteur torique. Nous avons étudié la cinétique d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la position du prélèvement de la solution, la vitesse d'agitation et le type de mobile d'agitation. Nous avons adopté comme critère de comparaison des performances des deux réacteurs agité et torique le pourcentage d'élimination et le rapport du temps d'équilibre obtenu dans le réacteur torique sur celui obtenu dans le réacteur agité.

Ce travail se termine par une conclusion qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude et trace les perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

PREMIER CHAPITRE

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS TEXTILES PAR ADSORPTION

I.1- Introduction

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants :

L'aspect réglementaire qui consiste à fixer les normes, l'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations et l'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

Malgré tout, il reste encore beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne les effluents des industries textiles. Ces rejets font partie des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisées par de fortes colorations et de fortes variations de pH. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents textiles. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux. A cet effet les recherches se sont orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels efficaces et moins coûteux. Ce chapitre propose de décrire, après une brève présentation des colorants, quelques modèles de rétention. Une synthèse des travaux publiés antérieurement par de nombreux auteurs, traitant l'adsorption des colorants par des matériaux naturels sera également développée.

I.2- Présentation des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750nm).

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques comportant dans leur

molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. Un colorant est un composé chimique coloré, naturel (d'origine animale ou végétale) ou synthétique (chimique), en général organique. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, qui sont extraits des plantes, des arbres ou des insectes et des mollusques, les plus importants sont l'indigo, la pourpre, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques (Encyclopédie Universalis. 2003). Ces derniers représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection (Zollinger. 1987).

I.3- Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinonique, indigoïdes, polyméthaniques, colorants du di-et triphénylméthane, colorants nitrés et nitrosés.

I.3.2 Classification tinctoriale

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

➤ Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie). L'affinité colorant- fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

➤ **Les colorants directs**

Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques.

➤ **Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement de la famille azoïque et anthraquinonique. Ils sont solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine.

➤ **Les colorants développés ou azoïques**

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant, il est ensuite traité avec une solution de sel de diazonium qui entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

I.3.3- Colour Index. C.I

L'ensemble de ces colorants sont répertoriés dans la Colour Index (C.I). Mis à jour continuellement sur le site [/http:// www.colour-index.org](http://www.colour-index.org), cet annuaire regroupe plus de 12 000 produits dans sa quatrième édition. Dans le C.I., chaque colorant ou pigment est défini par : (i) un nom générique qui est associé à la méthode de coloration (ou au domaine d'application de la molécule), (ii) un C.I. Constitution Number (numéro associé à la formule chimique du colorant), il est de 69800 pour l'indanthrone. Le C.I. est publié conjointement par la society of Dyes and coloristes de Grandes- Bretagne et l'American Association of textiles Chemists and Colorists des USA (Colour Index. 2002). Notons que vers la fin des années 90, les chimistes Japonais (Okawara et al. 1988) ont entamé une classification similaire basée sur les applications électro-optiques des colorants/pigments. Cependant, l'ouvrage, constitué de près de 3000 composés, n'a jamais été actualisé.

I.4- Impacts environnementaux

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés. Les rejets de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de bioaccumulation.

I.5- L'adsorption

Dans le présent travail, nous nous sommes limités à décrire une méthode de séparation physique, l'adsorption ainsi que les bases théoriques concernant quelques modèles cinétiques et isothermes d'équilibre. Cette méthode d'épuration a été choisie à cause de la réduction efficace et rapide de la pollution. Cette technologie a montré son potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques. A titre comparatif le tableau I.1 regroupe les procédés de traitement des eaux contaminées par les colorants organiques les plus couramment rencontrés et présente leurs principaux attraits et inconvénients.

Tableau I.1 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ ,	Equipement simple Décoloration rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur	Investissement important Sélectif Encrassement rapide des membranes
Adsorption	Charbon actif Sciure de bois	Réduction efficace et rapide de la couleur	Régénération des adsorbants onéreux

	Silice Argile Déchets agricoles Déchets forestiers Biosorbants	Technologie simple Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	
Oxydation chimique	Ozone, réactif de Fenton, Chloration.	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Opération simple Oxydant puissant	Investissement et couts de fonctionnement très élevés. Efficacité limitée pour certains colorants. Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérogènes)
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	Approprié pour les colorants insolubles	Spécifique à certains colorants Grandes quantités de boues générées Besoins énergétiques importants Beaucoup de produits toxiques non dégradés

I.5.1- Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, elle définit la propriété de certains matériaux appelés adsorbants de fixer à leur surface des molécules d'un fluide (gazeux ou liquide) appelés adsorbats. Les adsorbants utilisés sont soit de nature organique (végétale ou animale) soit de nature minérale. Ils sont employés à l'état naturel ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. La nature des liens entre l'adsorbant et l'adsorbat et la grandeur d'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption.

✓ L'adsorption physique

Les phénomènes d'interactions physiques entre la surface du solide et la substance adsorbable sont fondés sur un système de force 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'interactions faible. On admet généralement une gamme d'énergie de 5 à 40 kJ.mol⁻¹ pour les liaisons du type Van der Waals (Chitour. 1992), une interaction dipôle-dipôle est par contre inférieure à 5 kJ.mol⁻¹.

✓ L'adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, les liaisons entre l'adsorbat 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.mol^{-1} .

I.5.2- Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Dans un milieu agité, ce processus s'opère en trois étapes :

-1- Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

-2- Transfert de masse interne (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

-3- Adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Il est admis que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui conditionnent la vitesse globale d'adsorption (Chitour. 2004).

La vitesse globale d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié tels que :

- Le régime de turbulence
- La concentration du soluté
- Les caractéristiques de l'adsorbat et du milieu réactionnel.

Pour la modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants, nous avons appliqué les modèles les plus répandus tels que :

- Le modèle de pseudo second ordre
- Le modèle d'Elovich
- Le modèle de transfert de matière intraparticulaire

I.5.2.1- Modèle de pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté sous la forme suivante (Ho, 2006)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.1}$$

Où

K_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

q_e, q_t : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et à l'instant t respectivement (mg.g^{-1})

Après intégration, on obtient :

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

Le produit $k_2 q_e^2$ représente la vitesse initiale d'adsorption h .

La constante de vitesse K_2 peut être déterminée graphiquement à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t en fonction du temps.

I.5.2.2- Modèle d'Elovich

Ce modèle décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface énergétiquement hétérogène (Chien et Clayton, 1980). La présence de groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant implique l'existence d'interactions entre le soluté et l'adsorbant. Le phénomène est décrit par l'équation I.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_{El} \exp(-\beta_{El} q_t) \quad \text{I.3}$$

Teng et Hsieh. (1999) ont déduit que les constantes α_{El} et β_{El} sont respectivement attribuées à la vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et à la surface de recouvrement. Cette équation est largement utilisée pour déterminer la cinétique de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides hétérogènes.

L'intégrale de l'équation I.3 avec l'application des conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, donne l'équation présentée ci-dessous :

$$q_t = \frac{1}{\beta_{El}} \ln(\alpha_{El} \beta_{El}) + \frac{1}{\beta_{El}} \ln t \quad \text{I.4}$$

Le tracé de q_t en fonction de $\ln t$ permet d'accéder à α_{El} et β_{El} .

I.5.2.3- Modèle de diffusion de matière interne

Weber et Morris. (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire en supposant cette dernière dominante. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe est négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer la constante de vitesse de diffusion K_i , il s'écrit :

$$q_t = K_i t^{1/2} + L \quad \text{I.5}$$

On évalue les valeurs de k_i et L en portant q_t en fonction de la racine carrée du temps. Les valeurs de L donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

➤ Détermination du coefficient de diffusion interne

En supposant une géométrie sphérique de l'adsorbant (Kavitha et Namasivayam. 2007), le coefficient de diffusion intra granulaire D_i est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\ln \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4 \pi^2}{d_p^2} D_i t \quad \text{I.6}$$

I.5.3- 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 l'adsorbant pour une température donnée, et d'autre part son transfert de la phase liquide jusqu'aux sites actifs. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{I.7}$$

Où :

q_e : Quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1})

C_i : Concentration initiale d'adsorbat (mg.L^{-1})

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenu en traçant la courbe q_e en fonction de C_e .

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.5.3.1- Isotherme de Freundlich (1906)

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des polluants par les solides tels que les charbons actifs et les argiles (Calvet et al. 1980). Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{I.8}$$

K_F et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques du système, ils sont des indicateurs respectivement de la capacité et de l'intensité d'adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique.

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad \text{I.9}$$

En traçant $\text{Ln} q_e$ en fonction de $\text{Ln} C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln} K_F$.

I.5.3.2- Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse (Stumm et Morgan. 1981). A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_{max} , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité b par l'équation I.10:

$$q_e = q_{max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad \text{I.10}$$

La linéarisation de l'équation I. 10 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{I.11}$$

En portant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{max} \cdot b$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{max} et b .

La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de q_{max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. 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 il présente plusieurs points faibles qui résident dans la considération d'une adsorption de type monocouche, d'une réversibilité dans les liaisons adsorbat-adsorbant.

I.5.3.3- Isotherme 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 et al. 2002 ; Ayranci et Duman. 2005). Le modèle est basé sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la couche extérieure d'adsorbant diminue linéairement avec le film dû aux interactions adsorbat-adsorbant.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Mall et al. 2005) :

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e) \quad \text{I.12}$$

L'équation I.12 peut être exprimée sous la forme linéaire donnée par l'équation I.13

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T + \frac{RT}{B} \ln C_e \quad \text{I.13}$$

Où

K_T est la constante d'équilibre de liaison ($L.mg^{-1}$) correspondant à l'énergie de liaison maximum et B est l'énergie d'adsorption liée à la chaleur d'adsorption ($J.mole^{-1}$)

I.6- Synthèse bibliographique sur l'adsorption des colorants

Cette partie décrit les principales études réalisées sur l'élimination des colorants par adsorption sur différents support et plus particulièrement le Crystal violet et le méthyle orange. Ces colorants ont été choisis à cause de leur toxicité et leur forte utilisation dans l'industrie textile en Algérie.

Parmi les premiers travaux réalisés sur l'adsorption des colorants par des matériaux ligno-cellulosique, nous citons ceux de Poots et al. (1976) qui ont montré que la sciure de bois adsorbe le colorant bleu acide, la capacité de fixation est environ égale à 10 mg.g^{-1} pour un temps d'équilibre de 3 heures ; ils réalisent une étude semblable avec le bleu Astrazon (Poots et al. 1978). Des résultats similaires ont été trouvés par Mc Convey et McKay. (1981) pour l'adsorption du bleu acide 25 sur la sciure d'épicéa.

Chu et Chen. (2002) ont étudié l'effet de la température sur la biosorption de deux colorants basiques, le jaune 24 et le Crystal violet sur les boues activées et ont observé une diminution de la capacité de fixation de $113,6$ à $109,8 \text{ mg.g}^{-1}$ et de 57 à $51,3 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour le Crystal violet et le jaune 24, quand la température varie de 20 à 40°C . Ils indiquent que pour les deux colorants, l'adsorption est de nature exothermique. Ils trouvent des énergies d'activation de l'ordre de 3 et 27 Kcal.mol^{-1} respectivement pour le Crystal violet et le jaune 24. Ils soulignent également que la diffusion intra particulaire est l'étape déterminante du procédé pour chaque système étudié.

Mall et al. (2006) se sont intéressés à l'utilisation des cendres volantes de la bagasse pour éliminer le Crystal violet et l'orange G. les essais ont montré que le pH optimal est de 9 et 4 respectivement. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 4 heures. L'isotherme d'équilibre est

bien décrite par l'équation de Freundlich pour l'orange G et celle de Redlich Peterson pour le Crystal violet.

Elbariji et al. (2006) se sont intéressés au traitement et la valorisation des sous produits du bois pour l'élimination des colorants industriels. Deux types de colorants ont été étudiés : l'un cationique, le jaune basique et l'autre anionique, le méthyle orange. La modification chimique de la sciure de bois par le greffage de fonctions carboxyliques a été obtenue avec un excellent rendement. Ces supports ont été ensuite utilisés pour l'extraction de colorants en phase aqueuse. Différentes études concernant, la cinétique, la capacité, le pH des solutions et la masse du support ont été réalisées. Les résultats ont montré des cinétiques rapides et des rendements d'extraction pouvant atteindre 100% pour le jaune basique à pH basique. En revanche, le méthyle orange est extrait uniquement à faible pH avec un rendement de 51%.

De leur part, Onal et al. (2006) ont préparé le charbon actif à partir des déchets d'abricots activés chimiquement par $ZnCl_2$. la surface spécifique, le volume des pores ainsi que la distribution de la taille des particules ont été caractérisés. L'adsorption du Crystal violet sur cet adsorbant a été étudiée. Ils constatent que l'adsorption est favorisée par des températures élevées. Ils montrent que la capacité d'adsorption est égale à $63,5 \text{ mg.g}^{-1}$ pour une température égale à 40°C .

Mitall et al. (2007) ont testé la capacité d'adsorption des résidus d'extraction d'huile pour l'élimination du méthyle orange. Durant cette étude l'effet de la masse de l'adsorbant, du pH, de la température et de la taille des particules a été examiné. Elle a révélé que la capacité d'adsorption augmente avec la diminution de la température et du pH.

La transformation d'un matériau en charbon actif ainsi que l'influence des agents chimiques d'activation sur le développement de la porosité ont été étudiés par plusieurs auteurs. Wang et al. (2007) ont montré que le charbon actif traité à l'acide chlorhydrique change la surface et la structure des pores. En effet la capacité d'adsorption du Crystal violet sur le charbon actif naturel et le charbon actif traité avec l'acide chlorhydrique passe de $3,76 \cdot 10^{-4}$ à $4,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ respectivement.

Dogan et al. (2007) ont étudié la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du Crystal violet sur la sépiolite (argile minérale) en fonction du temps de contact, la vitesse d'agitation, le pH, la concentration ionique et la température. Ils ont constaté qu'un quasi équilibre était atteint à moins

de 3 heures et que le taux d'adsorption sur la sépiolite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, le pH et la température par contre la vitesse d'agitation n'avait aucun effet sur le taux d'adsorption.

Eren et Afsin. (2008) ont testé la capacité d'adsorption de la bentonite à l'état naturel et celle activée pour l'élimination du Crystal violet à partir d'une solution aqueuse en mode batch. Les tests effectués ont montré une capacité d'adsorption de 0,27 et 0,54 mmol.g⁻¹ de bentonite respectivement pour la bentonite naturelle et celle traitée avec ZnCl₂.

Hameed et al. (2008) suggèrent que l'enveloppe de la graine de tournesol est un adsorbant adéquat pour l'élimination du Crystal violet d'une solution aqueuse. Les résultats des essais cinétiques sont décrits par une réaction d'ordre 2 et que l'isotherme d'équilibre est régie par le modèle de Freundlich avec une capacité maximale de 92,59 mg.g⁻¹ à 30°C.

Zhuannian et al. (2009) se sont intéressés à l'utilisation du charbon en poudre pour éliminer le méthyle orange. Les courbes d'équilibre expérimentales indiquent que l'isotherme d'adsorption du système peut être modélisée par le modèle de Langmuir et de Freundlich. Pour les deux systèmes étudiés, la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo premier ordre ainsi que le modèle du pseudo second ordre. En utilisant les coefficients d'équilibre thermodynamiques obtenus à différentes températures, les constantes thermodynamiques ont été évaluées.

Seema et al. (2010) ont axé leurs travaux sur l'élimination du Crystal violet et du bleu de méthylène sur les déchets de pommes. L'adsorption des deux colorants est favorisée au pH basique, les capacités d'adsorption du Crystal violet et du bleu de méthylène sont respectivement 130 et 95,2 mg.g⁻¹. L'isotherme d'équilibre des deux colorants est bien décrite par le modèle de Langmuir.

Ping et al. (2010) ont remarqué que la capacité de fixation du Crystal violet sur les feuilles de thé est affectée par la taille des particules. Les résultats de l'adsorption conduite en batch montrent que le rendement d'élimination est égal à 90% pour un diamètre des particules égal à 200 µm. La vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intra particulaire avec une prédominance du transfert de masse externe pendant la phase initiale d'adsorption.

Les travaux de Suhong et al. (2010) ont montré que l'utilisation du charbon actif est un adsorbant adéquat pour la décoloration des effluents textiles. Il a été constaté que le traitement de ce résidu agricole par l'acide phosphorique 2M et à 450°C, favorise l'adsorption de deux colorants l'un cationique le Crystal violet et l'autre anionique le méthyle orange. Leurs résultats montrent que la cinétique d'élimination suit l'ordre 2 et l'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Temkin.

L'adsorption du méthyle orange sur des nanotubes de carbone a été examinée par Yao et al. (2011) en étudiant l'influence du temps de contact, de la masse de l'adsorbant, de la température et du pH. Ils révèlent que cet adsorbant présente une grande affinité pour les colorants acides.

I.7- Conclusion

Les colorants synthétiques organiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc...). Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un d'ordre esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants sur des déchets agricoles, des déchets industriels forestiers et sur des biosorbants. Nous avons constaté que ces matériaux présentent l'avantage d'être efficaces, peu coûteux et d'impact environnemental moindre que les traitements classiques de décoloration des effluents. L'aptitude de ces matériaux, aussi bien à l'état naturel que modifié, à fixer les colorants a en effet été confirmée par de nombreux chercheurs.

Cette synthèse bibliographique nous a permis aussi d'identifier les différents mécanismes nécessaires à l'étude de l'adsorption. Différents modèles d'isothermes permettant de connaître la capacité maximale d'adsorption ont été présentés. Les équations permettant de décrire les différents modes de transfert de matière ont été aussi présentés.

I.8- Références bibliographiques

Ayranci. E, Duman. O, Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials*, 124 (2005) 125-132.

Azbar. N, Yonar. T, Kestioglu. K, *Chemosphere*, 55. 1 (2004) 35-43.

Barclay. S, Buckley. C, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission (2000) Volume 1.

Brown. M.A, Devitos. C, Predicting azo dye toxicity. *Critical review in Environ. Sc. And Techn.* 12(1993) 405- 414.

Calvet. R, Terce. N, Arvieu. J. C, *Argon* 31 (1980) 239-257.

Chien. S. H, Clayton. W. R, Application of Elovich equation to the kinetic of phosphate release and sorption in soil. *J. Am. Soil. Sci. Soc.*, 44(1980) 265-268.

Chitour. C. E, *Physico-chimie des surfaces*, Volume II (1992) édition OPU. Alger.

Chitour. C. E, *Physico-chimie des surfaces*, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, 2^{ème} édition augmentée, tome 2(2004), Alger.

Chu. H. C, Chen. K.M, Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry* 37(2002) 595-600.

Colour Index, "Society of dyers and colourists and American Association of textile chemists and colorists", 4th Edition. Bradford and Research Triangle Park, NC, (2002).

Culp. S. J, Beland. F. A, Heflich. R. H, *Mutation research* (2002) 55-63.

Dogan. M, Ozdemir. Y, Alkan. M, Adsorption kinetic and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and pigments* 75, (2007) 701-713.

Elbaridj. S, Elamine. M, Elyazourli. H, Kabli. H, Lacherai. A, Alboune. A, Traitement et valorisation des sous produits du bois : Application à l'élimination des colorants industriels. C. R. Chimie, 9, (2006)1314-1321.

Encyclopédie Universalis les colorants, (2003).

Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA. (1996).

Eren. E, Afsin. B, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. Dyes and Pigments 76 (2008) 220-225.

Ganesh. R, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university : 1992, 193 p.

Grini. G, kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer, Dyes and Pigments 77(2008) 415-426.

Hameed. B.H, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by gricultural waste. Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 204–212.

Ho. Y. S, Porter. J. F, McKay. G, 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 (2002) 1-33.

Ho. Y. S, Review of second order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681-689.

Kavitha. D, Namasivayam. C, Recycling coir pith, an agricultural solid waste, for the removal of procion orange from wastewater. Dyes and Pigments 74(2007) 237-248.

Kiil. S, Dam-Johansen.K, Controlled drug delivery from swellable hydroxypropylmethylcellulose matrices : model-based analysis of observed radial front movements. J. Controlled Release 90 (2003) 1-21.

Kurbus. T, Slokar Y.M, Lemarchal. A.M, The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes Pigments*, 54 (2002) 67-78.

Mall. I.D, Srivastava. V.C, Agarwal. N.K, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210–223.

Manahan. S.E, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).

McConvery. I. F, McKay. G, Mass transfer correlations for colour removal from effluent using woodmeal as an adsorbent. *Indian Chem. Eng. Calcutta*. 13 (1981) 33-37.

Mehmet. D. A, mahir. A, Onganer. Y, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water, Air, and Soil Pollution* 120: (2000) 229–248, 2000.

Mills. C, Bull. R. J, Cantor. K. P, rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au Canada*, 19 (1998) p.3.

Mittal. A, Malviya. A, Kayr. D, Mittal. J, Kurup. L, (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of methyl orange from wastewaters using waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 229-240.

Noroozi. B, Sorial. G. A, Bahrami. H, Arami. M, Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent silk worm pupa. *Journal of Hazardous Materials B139* (2007) 167-174.

Okawara. M, Kitao. T, Hirashima. T, Matsuoka. M, "Organic colorants", Tokyo: A Handbook of data of selected dyes for Electro-optical applications, (1988).

Onal. Y, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006)1719–1728.

Ozdemir. Y, Dogan. M, Alkan. M, Adsorption of cationic dyes from aqueous Solutions by sepiolite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96 (2006) 419–427.

Pagga. U, Brown. D, *Chemosphere* 15 (4) (1986) 479-491.

Ping Li, Ya-Juan Su, Yan Wang, Bo Liu, Li-Ming Sun Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder. *Journal of Hazardous Materials*. 15(2010) 43-48.

Poots. V. J. P, McKay. G, Healy. J. J, The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents. II. *Wood.Water. Res.* 10 (1976) 1067-1070.

Poots. V. J. P, McKay. G, Healy. J. J, Removal of basic dye from effluent using wood as adsorbent. *J. Wter. Pollut. Control.*50 (1978) 923-935.

Saeed. M. M, Adsorption modeling and thermodynamic characteristics of uranium (VI) ions onto 1-(2-pyridylazo)-2-naphtalo (PAN) supported polyurethane foam. *Radional. Nucl. Chem.* 256 (2003)73.

Seema. J, Radha V. Jayaram. , Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination* 250 (2010) 921–927.

Stumm. W, Morgan. J.J, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J, Wiley& Sons (1981).

Suhong. C, Jian. Z, Chenglu. Z, Qinyan. Y, Yan. L, Chao. L, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from phragmites australis, *Desalination* 252 (2010) 149-156.

Teng. H, Hsieh. C, Activation energy for oxygen chemisorptions on carbon at low temperatures, *Ind. Eng. Chem. Rec.* 38 (1999) 292-297.

Toth. J, *J. Colloid Interf. Sci.* 225 (2000) 378-383.

Wang. S, Zhu. Z.H, Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments* 75 (2007)306-314.

Weber. W. J, Morris. W. E, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Annual Soc. Civil Eng.* 89 (1963) 31.

Yao. Y, Xu. F, Chen. X, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 82-89.

Zollinger. H, color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, (1987).

huannian. L, Anning. Z, Guirong. W, Xiaoguang. Z, Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder. Separation Science and Engineering Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(6) (2009) 942-948.

DEUXIEME CHAPITRE

CARACTERISATION DES ADSORBANTS ET ESSAIS D'ADSORPTION DU CRYSTAL VIOLET ET DU METHYLE ORANGE EN MILIEU AQUEUX DANS UN REACTEUR AGITE

II.1- Introduction

L'efficacité de l'adsorption pour éliminer les colorants des rejets textiles a fait de cette technique une alternative idéale aux méthodes d'oxydation, lesquelles sont inefficaces lorsque la demande chimique en oxygène (DCO) est très élevée. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux. Or, malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes. Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants (Hameed et al. 2008 ; Krishna et al. 2008 ; Nandi et al. 2009 ; Yeddou-Mezenner. 2010 ; Ping et al. 2010 ; Mohammadi et al. 2011 ; Yao et al. 2011 ; Ma et al. 2012). Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la peau des amandes et à la sciure de bois, adsorbants abondants, pour éliminer deux colorants largement utilisés dans l'industrie du textile à savoir le Crystal violet et le méthyle orange. Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption de ces deux colorants, nous avons procédé au préalable à la caractérisation des deux adsorbants.

II.2- Les adsorbants

II.2.1- Présentation des adsorbants

II.2.1.1- la peau des amandes

La peau des amandes présente une teneur en protéine se trouvant entre 5 et 6 %, avec 33 % de l'azote total (N) comme fraction protéique (Saura Calixto et al. 1986). La cellulose brute (CB) se trouve dans 12-13 % de la matière sèche. Les teneurs en fibre et en lignine représentent 20% et 12%, respectivement. Cette enveloppe est caractérisée également par la présence de sucres (16,6 %) et par sa teneur élevée en potassium (Aguilar et al. 1984).

II.2.1.2- La sciure de bois

La cellule végétale est entourée d'une paroi épaisse et résistante formée de matières ligneuses et de polysaccharides tels que la cellulose et l'hémicellulose. Chimiquement, la paroi cellulosique contient trois principaux constituants (Schwarzenbach et Geschwend. 2003) : des aromatiques hétéropolymères de lignine, des polysaccharides de cellulose et d'hémicelluloses. La sciure de bois utilisée provient du pin, ce dernier est classé dans la catégorie des bois résineux, appartenant à la famille des pinacées. Les travaux réalisés sur différents types de

bois ont confirmé leur pouvoir de rétention des métaux et des colorants par adsorption (Ho et McKay. 1998 ; Memon et al. 2007).

II.2.2- Préparation des adsorbants

Ce prétraitement consiste, tout d'abord en plusieurs lavages répétés à l'eau de robinet puis à l'eau distillée. Chaque adsorbant ainsi lavé subit un séchage dans l'étuve à une température de 70°C pour la peau des amandes et à 105°C pour la sciure de bois puis un broyage mécanique suivi d'un tamisage.

II.2.3- Caractérisation des adsorbants

La caractérisation des matériaux étudiés comporte les caractéristiques physiques, la composition chimique et l'analyse structurale (spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage). Les caractéristiques physiques des deux adsorbants sont données dans les tableaux II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques des matériaux adsorbants

Paramètres	Peau des amandes	Sciure de bois
Densité apparente (g.cm ⁻³)	0,254	0,398
Densité réelle (g.cm ⁻³)	0,420	0,839
Taux d'humidité (%)	5,4	8,62
* pH au point zéro charge (pH _{pzc})	10	7,5
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	4	4,08

* Le pH au point zéro charge est déterminé par la méthode au nitrate de Potassium utilisée par Mishra et al. (2003).

II.2.3.1- Composition chimique

La méthode d'analyse par fluorescence aux rayons X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre et sa faculté de doser plusieurs éléments avec la même préparation. C'est une méthode qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon. La composition chimique de la peau des amandes et de la sciure de bois

déterminée par fluorescence des rayons X, et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Analyse chimique (en %) des deux adsorbants utilisés

Adsorbants	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PAF
Peau des amandes	0,035	0,06	0,34	0,76	1,50	0,45	0,01	2,34	0,75	0,02	93,75
Sciure de bois	0,014	0,015	0,007	0,013	0,58	0,037	0,002	0,022	0,15	0,041	99,72

Les résultats obtenus par la fluorescence montrent que la peau des amandes est un matériau hétérogène complexe très riche en matières organiques de l'ordre de 93,75. D'autre part, nous constatons que le sodium, le calcium, le phosphore et le potassium sont les proportions majoritaires de la composition de cet adsorbant.

Une forte proportion en matières organiques est retrouvée dans la sciure de bois (99,72) du fait de sa composition en matières organiques variées (cellulose, lignine etc...)

II.2.3.2- Analyse par spectroscopie infrarouge

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants (Rajeev et al. 2011 ; Chen et al. 2011)). Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre sur une gamme de 400 à 4000 cm⁻¹. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids). Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre (figure II.1 et II.2).

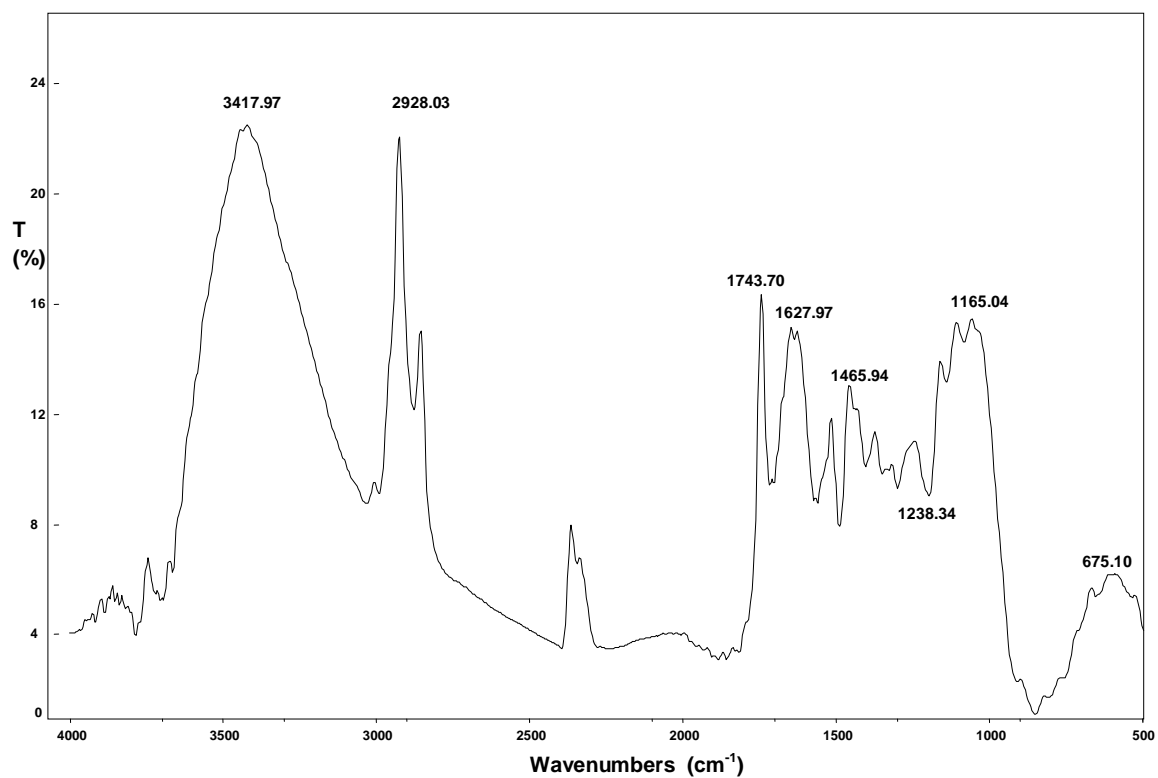


Figure II.1 : Spectre Infrarouge de la peau des amandes

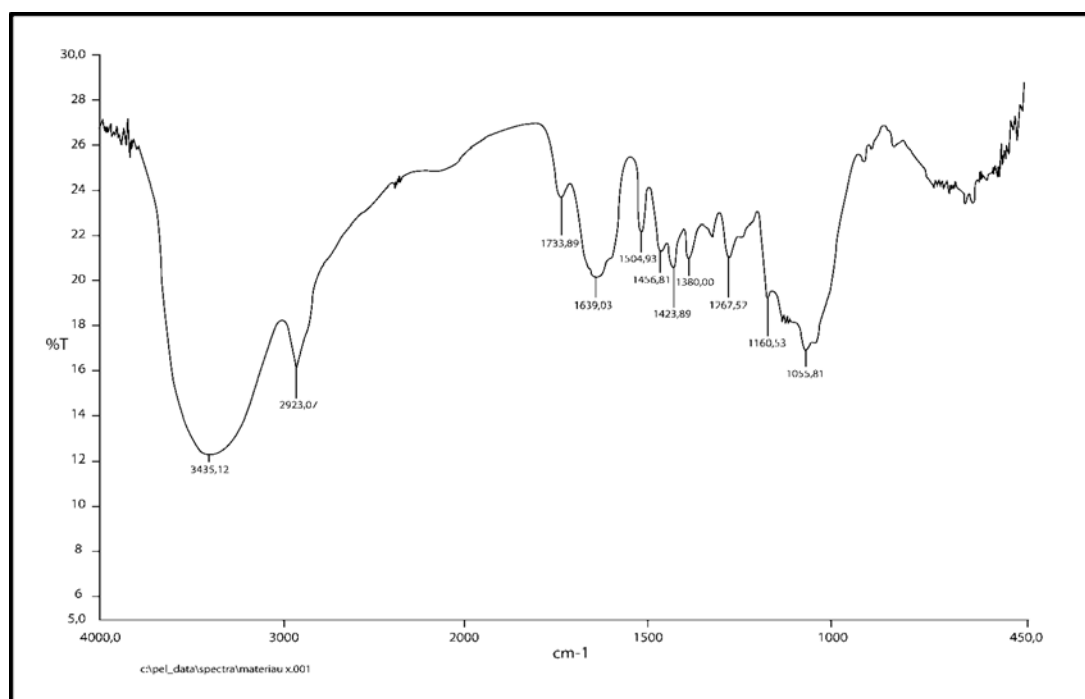


Figure II.2 : Spectre Infrarouge de la sciure de bois

L'examen des spectres fait apparaître les principales bandes d'absorption suivantes (Tableau II.3)

Tableau II.3 : Identification des spectres IR de la peau des amandes et de la sciure de bois

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Groupements	Identification probable
[3300-3500]	O-H	Fonction carboxylique Fonction alcool
[2800-3200]	C-H	Alcane
[1700-1750]	C=O	Carbonyle
[1550-1650]	NH	Imine
[1500-1400]	Oléfine, CH ₃	Noyau Aromatique Groupement CH ₃ lié à un aromatique
[1260-1160]	C-O-C, O-C-H	Aromatique et polysaccharide
1055,80	O-H	Groupement phénolique et poly saccharide
<1000		Groupement fonctionnels phosphatés et sulfurés

Les spectres obtenus ont mis en évidence les groupements fonctionnels spécifiques de chaque matériau adsorbant qui sont en parfaite conformité pour la sciure de bois avec les résultats donnés par la littérature (Selatnia et al. 2004).

II.2.3.3- Analyse par microscope électronique

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie d'un objet. L'examen par microscope électronique à balayage révèle que la peau des amandes est constituée essentiellement de particules de formes irrégulières et asymétriques présentant donc une texture hétérogène. Elle présente également quelques poches et cavités de dimensions variables (figure II.3).

La sciure de bois a un aspect cellulaire (Figure II.4). Les parois intercellulaires, composées principalement de cellulose et de macro fibrilles sont visibles et réparties sur toute la surface du matériau

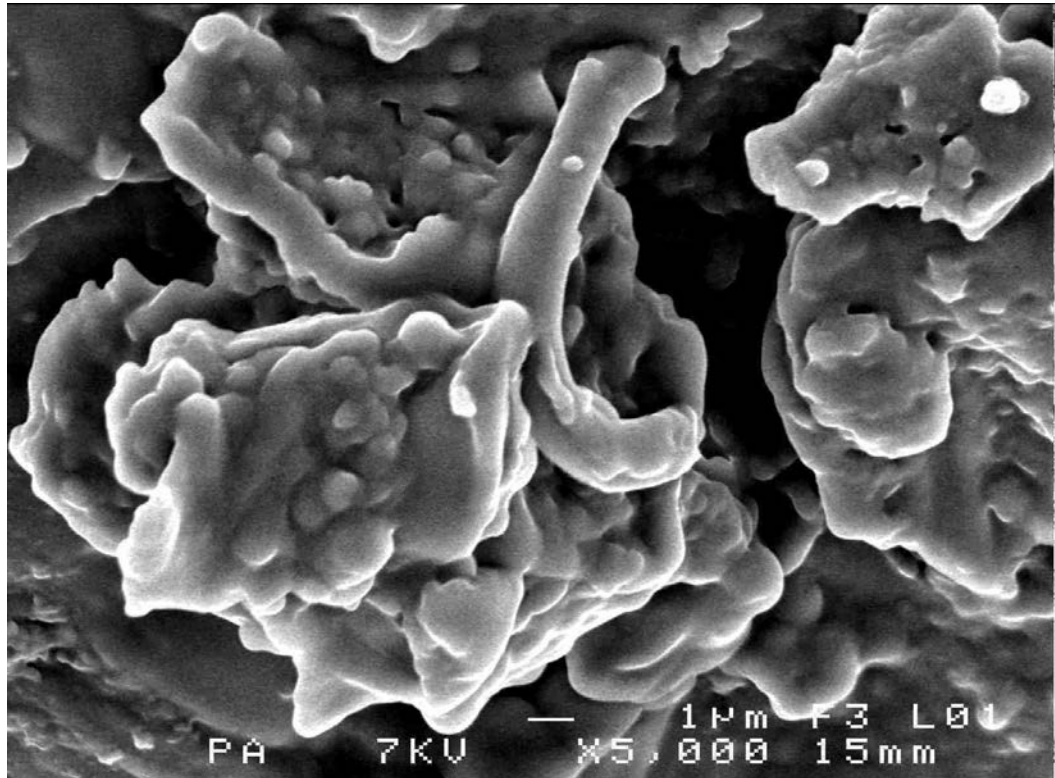


Figure II.3 : Visualisation de la peau des amandes par microscope électronique à balayage

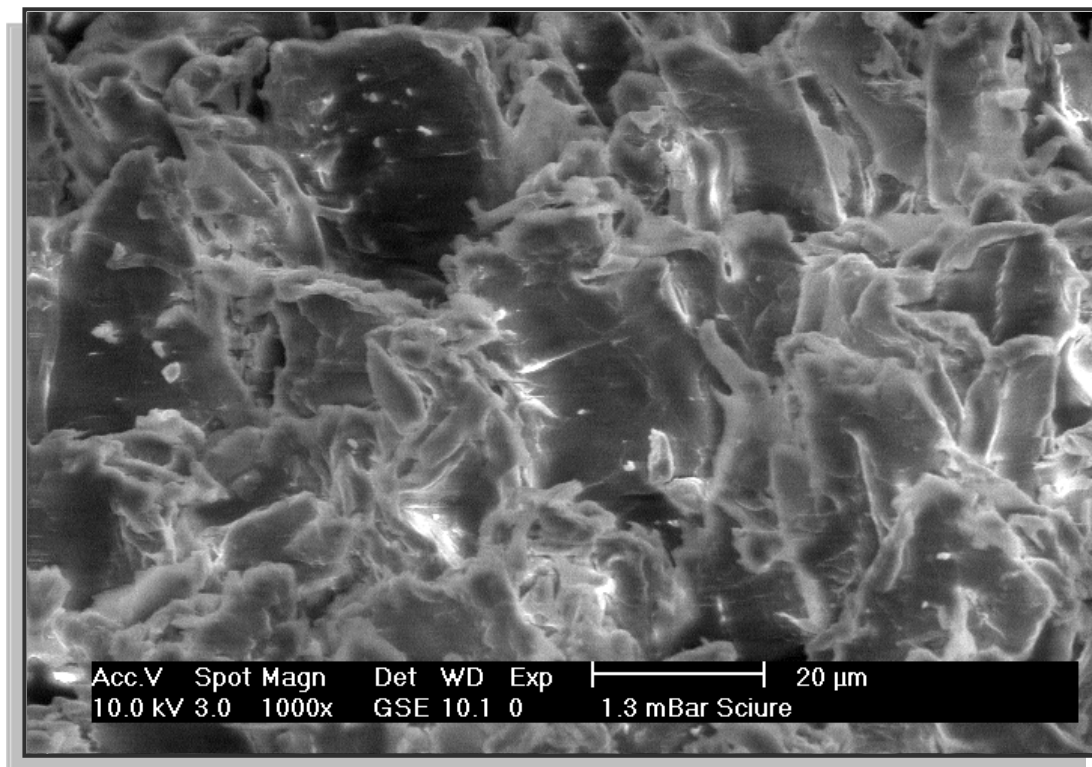


Figure II.4 : Visualisation de la sciure de bois par microscope électronique à balayage

II.2.4- Activation des adsorbants

En général un traitement chimique des adsorbants de diverses origines se traduit par l'apparition de nouveaux sites superficiels et par le développement de la porosité et de la surface spécifique. Certaines études ont montré l'efficacité de ce type de traitement sur différents adsorbants. Babaki et al. (2008) ont montré que le traitement de la bentonite par H₂SO₄ pendant 2heures et à 90°C, améliore la surface spécifique.

Nous avons donc tenté d'améliorer la capacité des deux adsorbants en leur faisant subir un traitement avec H₂SO₄. Cet agent a été utilisé depuis longtemps et sert comme précurseur d'imprégnation pour de nombreux dérivés cellulosiques (Carvalho et al. 2004 ; Ru-Ling. 2007 ; Hulya Noyan et al. 2007).

La littérature montre que la concentration de l'agent chimique, la température ainsi que la durée d'activation gouvernent la structure poreuse (Mehmet et al. 2000 ; Krishna et al. 2008 ; Pavel et al, 2009). Le traitement de la peau des amandes et de la sciure de bois par cet agent chimique a été réalisé. Les adsorbants après traitement sont filtrés, lavés puis séchés dans l'étuve.

Les facteurs influençant l'activation sont :

- La température
- La concentration de l'acide sulfurique
- La durée de traitement

Nous rapportons dans le tableau II.4 les différentes conditions opératoires du traitement chimiques.

Tableau II.4 : Conditions opératoires du traitement chimique

Agent Chimique (H ₂ SO ₄)			
Expérience	Temperature (°C)	Concentration (mol.L ⁻¹)	Durée de Traitement (h)
1	70	2	2
2	70	1	4
3	70	1	2
4	70	2	4
5	50	1	2
6	50	1	4
7	50	2	2
8	50	2	4

II.3- les adsorbats

Les colorants utilisés dans cette étude sont : le Crystal violet et le méthyle orange.

Les formules semi-développées de ces colorants sont représentées sur la figure II.5 et leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.5.

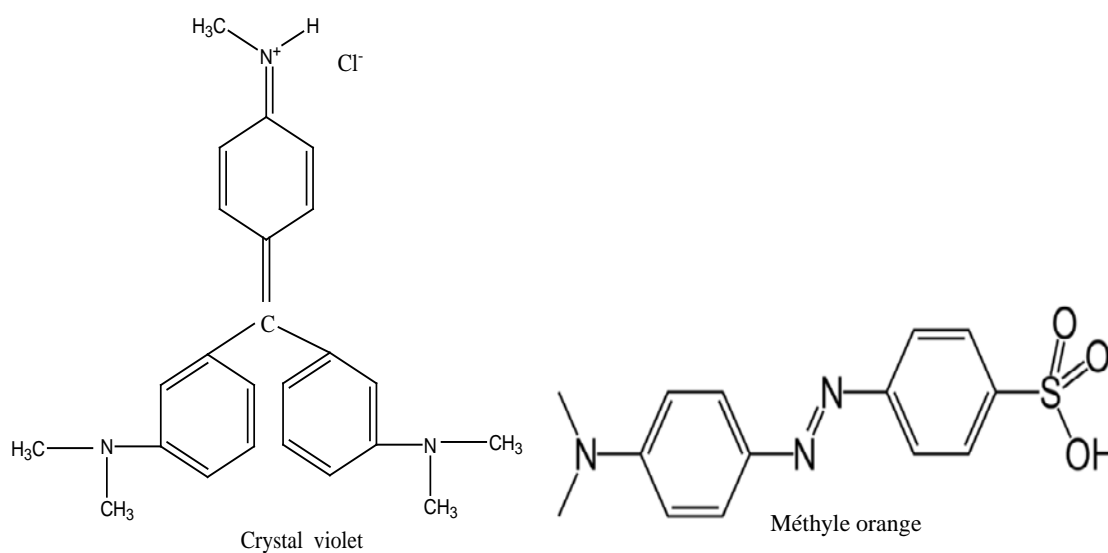


Figure II.5 : Formule chimique du Crystal violet et du méthyle orange

Tableau II.5 : Caractéristiques des colorants utilisés

Caractéristiques	Crystal violet	Méthyle orange
Type	Cationique	Anionique
Couleur index	42555	13025
Abréviation	CV	MO
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	407,99	327,34
λ_{\max} (nm)	594	466 pour 6 < pH < 11 504 pour 2 < PH < 6
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Nom chimique	Hexamethylpararosanine chloride	p-dimethylamino- azobenzenesulfonic acide

II.4- Essais d'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange dans un réacteur agité

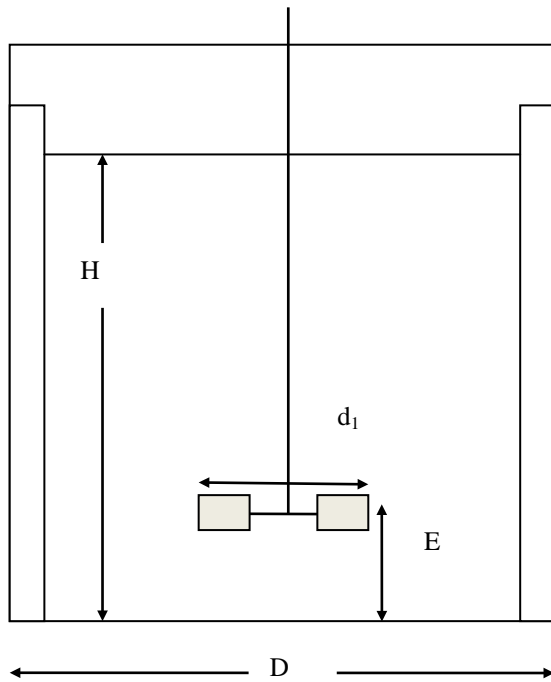
Avant d'entamer la partie relative à l'étude de l'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange, nous avons jugé nécessaire de tester le comportement des deux adsorbants, en présence des deux polluants, avant et après attaque à l'acide sulfurique dans le réacteur agité et ce, dans le but d'évaluer l'impact du traitement chimique sur leur capacité d'adsorption.

II.4.1- Conception d'un réacteur standard

Il est préférable d'effectuer les mesures cinétiques dans un réacteur dont les conditions hydrodynamiques sont parfaitement connues avant de passer à l'exploitation du réacteur torique. La figure II.6 représente le schéma général du montage expérimental en réacteur agité fermé. Le réacteur utilisé est de volume égal à 2 litres. La cuve est munie de quatre chicanes disposées à 90° les unes des autres. La géométrie de la cuve a été standardisée selon les normes suggérées par Holland et Chapman. (1966). Les dimensions sont données à la figure II.6. Le mobile d'agitation utilisé est la turbine à pales inclinées à 45°. Les caractéristiques géométriques du mobile d'agitation utilisé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.6 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation

Agitateur	d ₁ (mm)	d ₂ (mm)	α(degré)
turbine à pales inclinées	45	15	45



- Hauteur du liquide au repos (H),
 - Diamètre du réacteur (D),
 - Diamètre du mobile d'agitation (d_1),
 - Position du mobile d'agitation (E).
- $d_1/D=1/3, \quad H/D=1, \quad E/d_1=1$

Figure II.6 Réacteur standard

II.4.2- Procédure expérimentale pour l'étude cinétique

L'adsorbant (peau des amandes ou sciure de bois) est ajouté au temps initial à la solution dopée de colorant. Les études cinétiques sont menées dans le réacteur agité et des prélèvements de 10 ml sont effectués régulièrement, la solution est ensuite centrifugée pendant 20 mn et analysée par spectrophotométrie UV-Visible de marque Jenway 6305. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de chaque colorant est obtenue par balayage. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre.

Le rendement d'élimination et la capacité de fixation du colorant sont déterminés par les relations suivantes :

$$R = \frac{C_i - C_t}{C_i} 100 \tag{II.1}$$

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{C_s} \tag{II.2}$$

II.4.3- Résultats et discussion

II.4.3.1- Effet du traitement chimique

Cette étude nous permettra d'optimiser le traitement chimique et par conséquent de poursuivre le travail avec les adsorbants traités de manière optimale.

a- Fixation du Crystal violet et du méthyle orange sur la peau des amandes naturelle et après traitement.

L'étude cinétique de l'adsorption du méthyle orange et du Crystal violet par la peau des amandes naturelle (PAN) et traitée (PAT) a été réalisée. Les résultats obtenus illustrés par les figures II.7 et II.8 montrent que l'activation à l'acide sulfurique semblait être efficace pour la peau des amandes.

Nous constatons que la concentration de l'agent chimique a un effet positif sur le rendement de fixation du méthyle orange. En effet le rendement d'élimination du méthyle orange dans le cas de la peau des amandes traitée à l' H_2SO_4 est deux fois plus grand que celui trouvé dans le cas de la peau des amandes naturelle. Le rendement d'élimination passe de 37,5% dans le cas de la peau des amandes naturelle à 67,5 % dans le cas de la peau des amandes traitée.

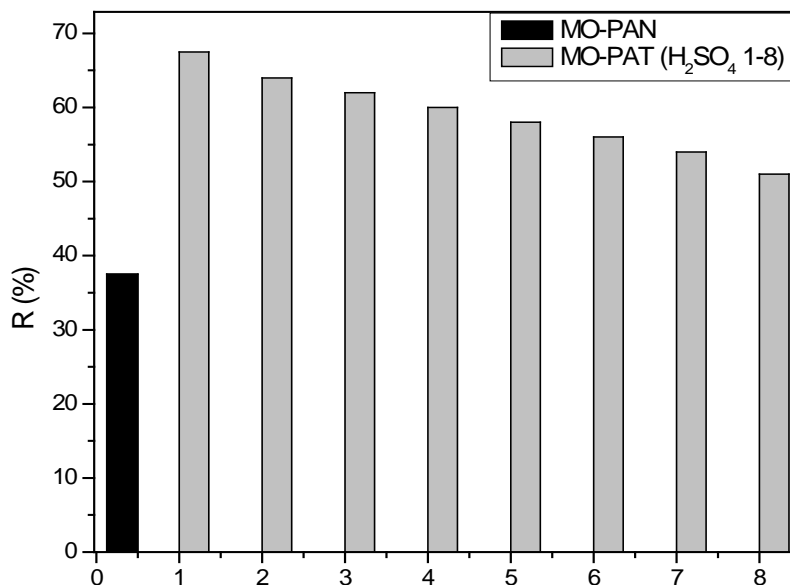


Figure II.7 : Effet du traitement chimique de la peau des amandes sur le rendement d'élimination du méthyle orange

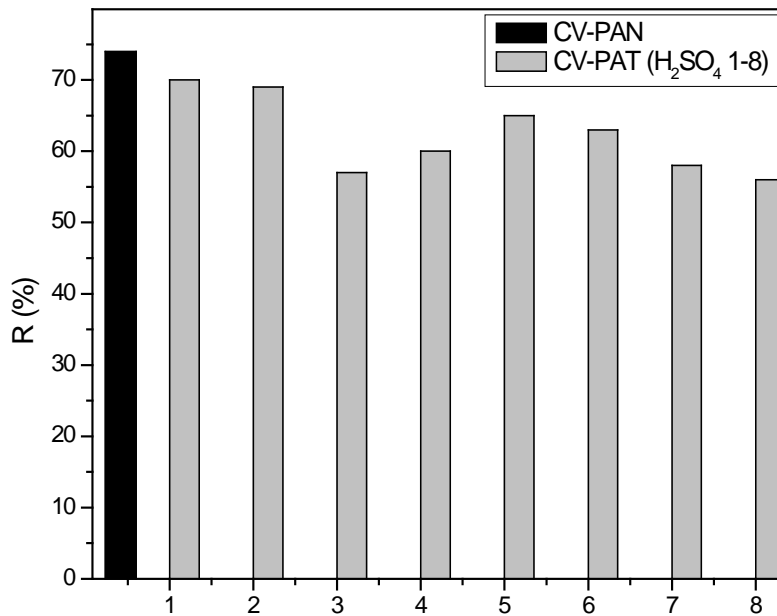


Figure II.8 : Effet du traitement chimique de la peau des amandes sur le rendement d'élimination du Crystal violet

Pour tous les cas étudiés nous remarquons qu'une augmentation de la température d'activation ainsi que la concentration initiale en acide sulfurique entraînent une bonne élimination du polluant. Ceci est en accord avec les résultats retrouvés dans la littérature, Elizalde-Gonzalez et al. (2008), qui ont utilisé les déchets de maïs traités à l'acide phosphorique (1M, T=60°C, t=2h) pour éliminer le méthyle orange, et ont trouvé que l'activation semble influencer l'efficacité et induit un accroissement du rendement d'élimination du méthyle orange de 7% à 44%.

Cette étude montre que le rendement d'adsorption optimal est obtenu avec la peau des amandes activée à l'acide sulfurique à une température égale à 70 °C, une concentration en acide sulfurique égale à 2 mol.L⁻¹ et une durée d'activation de deux heures.

Les tests d'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes traitée montrent (figure II.8) que l'effet du traitement chimique n'améliore pas le rendement d'élimination.

b- Fixation du Crystal violet et du méthyle orange sur la sciure de bois naturelle et après traitement

Les tests d'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange sur la sciure de bois naturelle (SBN) et après traitement (SBT) ont été réalisés selon le même Protocole que pour la peau des amandes. Les résultats obtenus, présentés par les figures II.9 et II.10 montrent que la concentration de l'acide sulfurique ainsi que la température améliore le rendement de fixation du méthyle orange. Le rendement d'élimination passe de 59% dans le cas de la sciure de bois naturelle à 83 % dans le cas de la sciure de bois traitée.

Pour tous les cas étudiés nous remarquons qu'une augmentation de la température d'activation ainsi que la concentration initiale en acide sulfurique entraînent une bonne élimination du polluant.

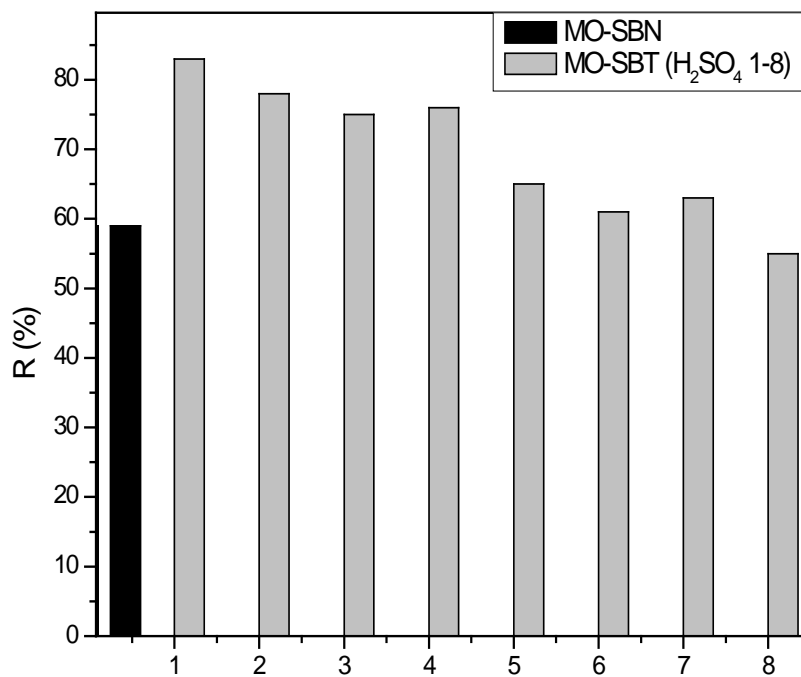


Figure II.9 : Effet du traitement chimique de la sciure de bois sur le rendement d'élimination du méthyle orange.

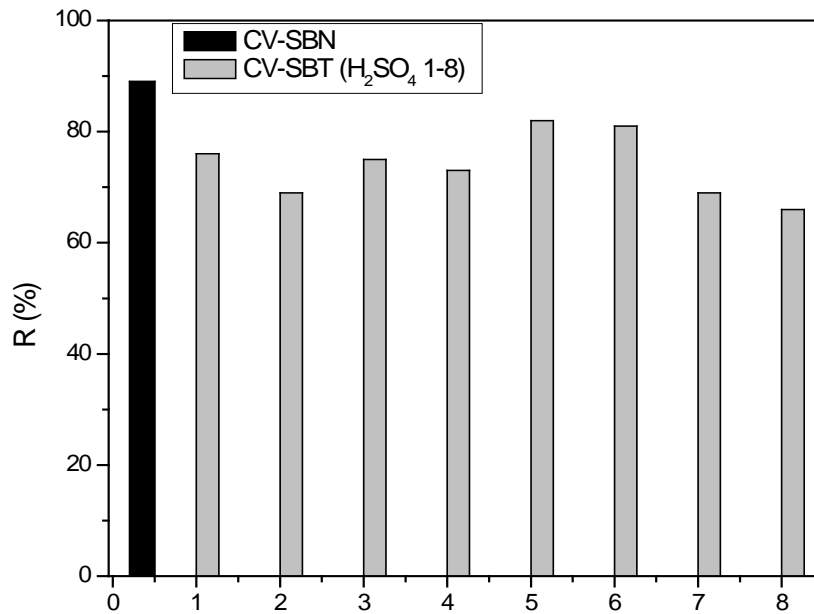


Figure II.10 : Effet du traitement chimique de la sciure de bois sur le rendement d'élimination du Crystal violet.

II.4.3.2- Etude paramétrique

L'étude paramétrique permet de fixer les conditions opératoires requises pour une meilleure fixation des deux colorants. Pour cela plusieurs paramètres doivent être pris en considération tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la température et le diamètre des particules de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant.

Afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres, les expériences ont été réalisées en faisant varier un paramètre tout en maintenant les autres constants. Les domaines de variation des conditions opératoires sont :

Concentration initiale de la solution 5-40 mg.L⁻¹

Diamètre moyen des particules 250-870 µm

Température de la solution 23-40°C

Masse en adsorbant 0,4 - 4 g pour les deux adsorbants

pH de la solution initiale 2-10

Vitesse d'agitation 100-800 tr.min⁻¹

a- Influence du temps de contact

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Crystal violet et sur le méthyle orange est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. De la mise en contact d'une suspension de la peau des amandes ou de la sciure de bois avec le colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec des concentrations en colorants égales à 5, 10, 20, 30 et 40 mg.L⁻¹.

Les figures II.11 et II.12 montrent que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact pour atteindre l'équilibre.

Les temps d'équilibre d'adsorption sont respectivement de 40 min et 60 min pour le Crystal violet et le méthyle orange sur la sciure de bois (figures II.11.a et II.11.b) pour une concentration de 20 mg.L⁻¹.

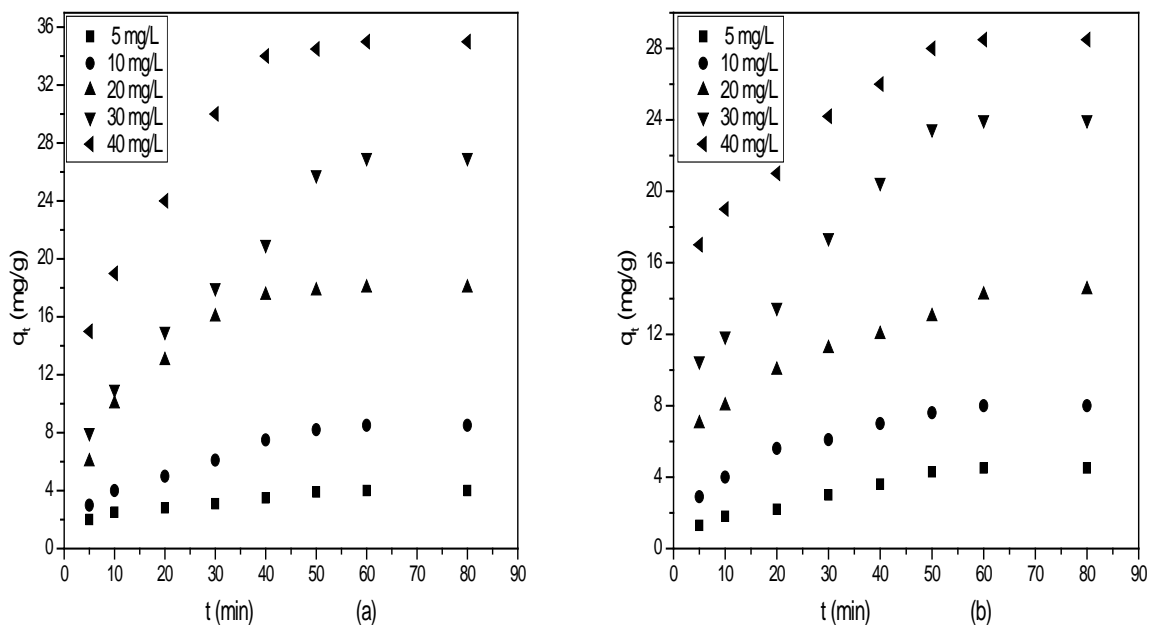


Figure II.11 : Effet du temps de contact sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la sciure de bois (T=23°C).

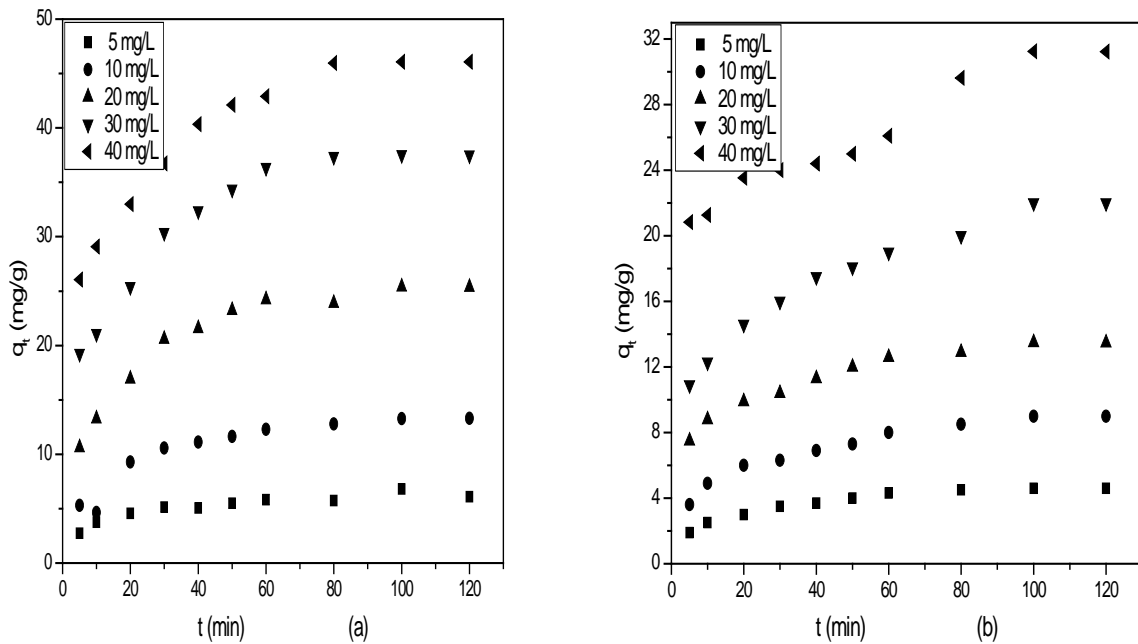


Figure II.12: Effet du temps de contact sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la peau des amandes ($T=23^\circ\text{C}$).

Au bout de 60 et 80 min respectivement pour le Crystal violet et le méthyle orange fixés sur la peau des amandes, les figures II.12.a et II.12.b montrent une stabilité pour la rétention, la variation de la capacité d'adsorption n'évolue plus. D'après ces figures, nous constatons que le temps d'équilibre est influencé par la concentration, l'équilibre est d'autant plus rapide que la concentration est faible ce qui est en accord avec les travaux de Suhong et al. (2010). Pour une concentration de 5 mg.L^{-1} , l'adsorption des deux colorants est très rapide et l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 minutes, ce temps est multiplié par 4 pour une concentration de 40 mg.L^{-1} . Des temps d'équilibre de même ordre de grandeur ont été trouvés dans la littérature (Zhuannian et al. 2009 et Zhe-Ming et al. 2007).

Pour les quatre systèmes, les résultats montrent que les capacités de fixation augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale. En effet, la capacité d'adsorption à l'équilibre du système Crystal violet-peau des amandes passe de $5,73$ à $45,97 \text{ mg.g}^{-1}$ pour une concentration initiale variant de 5 à 40 mg.L^{-1} . de tels comportements, ont été signalés par plusieurs auteurs (Hameed et al.2008; Rajeev et Rais.2011 ; Yonghui et al. 2012). Les solutions concentrées sont plus ionisées ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution.

b- Influence de la masse en adsorbant

Pour mettre en évidence l'influence de la masse des deux matériaux, l'adsorption des deux colorants a été étudiée en faisant varier cette masse de 0,4 à 4 g. En représentant le pourcentage d'élimination des deux colorants en fonction de la masse des deux supports (Figures II.13.a et II.13.b), nous avons remarqué que la rétention du Crystal violet et du méthyle orange croît avec la quantité d'adsorbant introduite.

Le rendement d'élimination du méthyle orange sur la peau des amandes traitée atteint 35,1 et 70% avec des concentrations en adsorbant égales à 0,4 et 4g respectivement. Le même effet est observé avec le système Crystal violet-peau des amandes naturelles. En effet, pour des masses en adsorbant égales à 0,4 et 1,2 g, le pourcentage du Crystal violet éliminé est de 40 et 76 %, respectivement. Une plus grande masse offre une surface spécifique plus grande d'où une élimination plus rapide. Des résultats similaires ont été trouvés par Shengfang et al. (2010) et Mohammad et al. (2010).

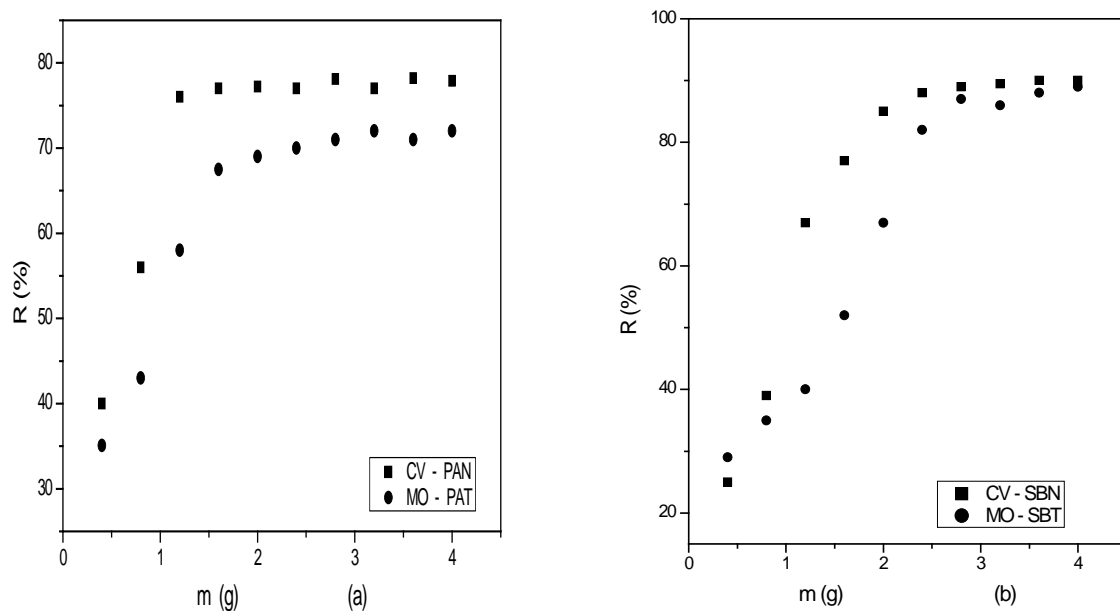


Figure II.13 : Effet de la concentration de la peau des amandes (a) et de la sciure de bois (b) sur le rendement d'élimination des deux colorants ($T=23^{\circ}\text{C}$, $C_i = 20\text{mg.L}^{-1}$).

Cependant, nous constatons qu'au delà de 2 g de peau des amandes et 2,4 g de sciure de bois, la quantité adsorbée évolue peu. La concentration en solution est équivalente au nombre de

sites disponibles. Les mêmes constatations ont été faites par Rais. (2009) et Owes El-Sayed et al. (2011). Ces auteurs ont remarqué que l'augmentation de la concentration de l'adsorbant, au delà d'une certaine valeur, ne présente aucun avantage pour la rétention.

c- Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le processus d'adsorption solide-liquide, elle permet d'obtenir un mélange homogène et de réduire la résistance au transfert de matière autour des particules solides. Aussi il est nécessaire de déterminer la vitesse optimale d'agitation.

A cet effet, nous avons déterminé à l'équilibre les capacités de fixation du Crystal violet et du méthyle orange sur les deux adsorbants pour des vitesses d'agitation allant de 100 à 800 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II.14.a et II.14.b.

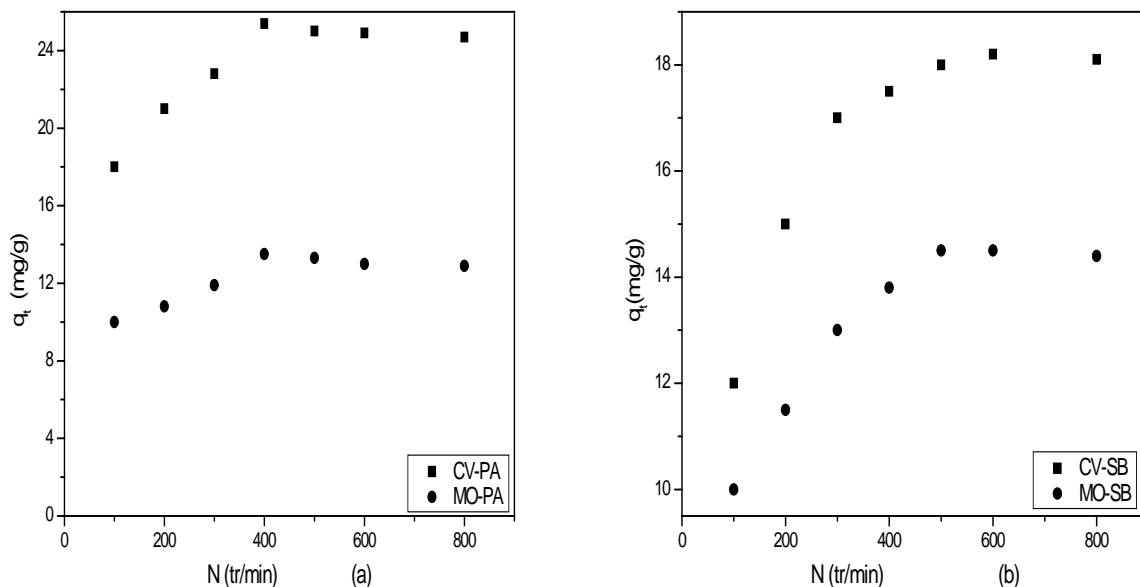


Figure II.14 : Effet de l'agitation sur la capacité de fixation de la peau des amandes (a) et de la sciure de bois (b) ($C_i=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $T=23^\circ\text{C}$; $m= 1,2\text{g}$ (CV-PA) ; $m=2\text{g}$ pour les autres systèmes).

D'après ces figures, il ressort que l'élimination du CV et du MO dépend de la vitesse d'agitation. Le maximum d'adsorption est obtenu à une vitesse de $400\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la peau des amandes et $500\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la sciure de bois. Au delà de ces vitesses, nous avons

constaté une légère diminution de la quantité adsorbée des deux colorants sur les deux matériaux. Ce phénomène peut être attribué à l'apparition du phénomène de vortex.

d- Effet de la granulométrie

Il a été montré par des travaux antérieurs (Al-Ghouti et al. 2009 ; Ping et al. 2010) que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbantes. Dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment et au temps d'équilibre correspondant à chaque système, nous avons effectué des essais d'adsorption pour les granulométries suivantes :

$250 \mu\text{m} < d < 315 \mu\text{m}$; $370 \mu\text{m} < d < 630 \mu\text{m}$ et $630 \mu\text{m} < d < 870$. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II.15 et II.16.

Il semble que la taille des particules est déterminante dans l'évolution de la capacité de fixation, ceci signifie que la surface d'échange est réduite pour les grains de plus grand diamètre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre croît avec le diamètre de la particule. L'équilibre est d'autant plus vite atteint que la particule est plus divisée. Elle joue un rôle important sur la cinétique de fixation.

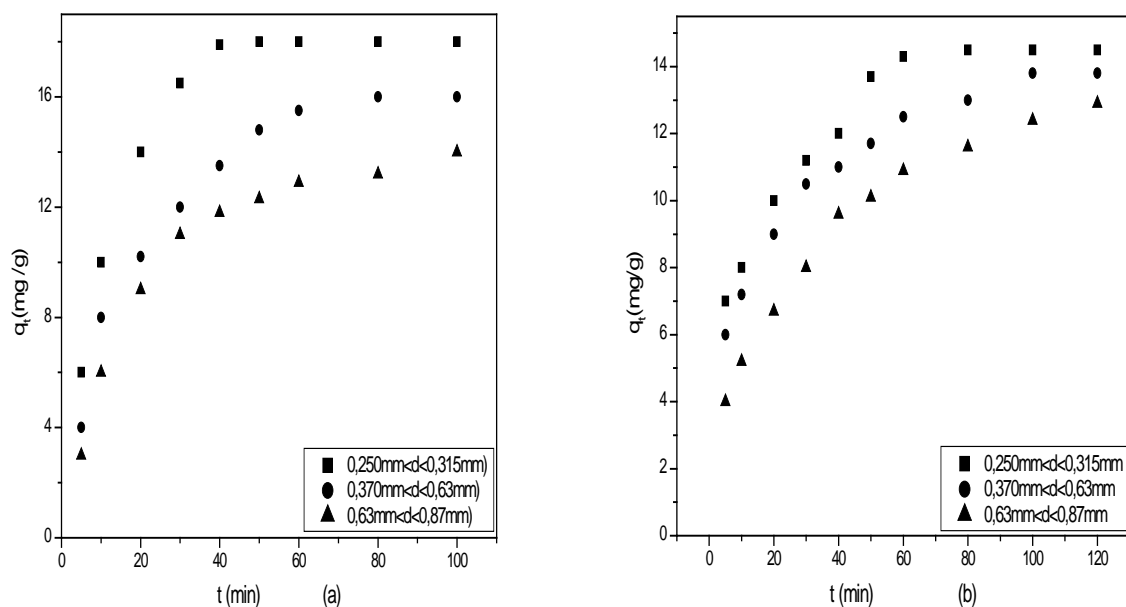


Figure II.15 : Effet de la taille des particules sur la capacité de fixation des systèmes Crystal violet – sciure de bois (a) et méthyle orange- sciure de bois (b).

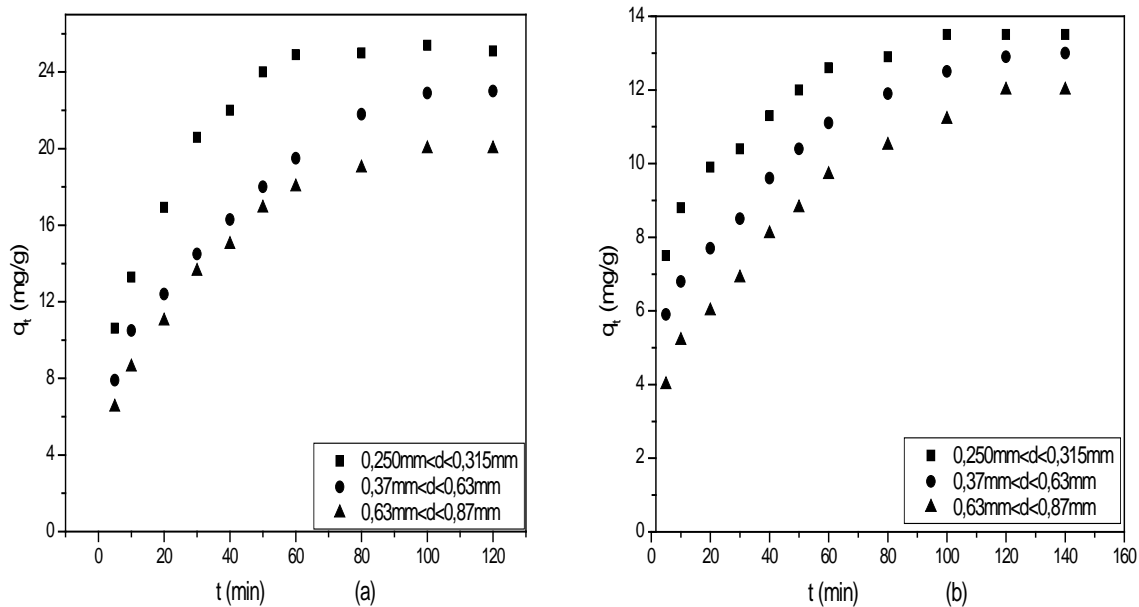


Figure II.16 : Influence de la granulométrie de la peau des amandes sur la fixation du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b).

Nous constatons d'après les figures II.15, et II.16, que les allures des courbes sont similaires, elles augmentent rapidement pendant les premières minutes, puis lentement pour former à la fin un palier. La cinétique la plus rapide est obtenue pour une granulométrie variant de 0,25mm à 0,315mm. Mittal et al. (2010) a obtenu le même comportement pour l'adsorption du Crystal violet sur les résidus d'extraction d'huile pour des granulométries variant de 36 à 170mech.

e- Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé la capacité d'adsorption des colorants sur la peau des amandes et sur la sciure de bois pour des températures comprises entre 23°C et 50°C. Les résultats représentés par les figures II.17 et II.18, montrent que la quantité fixée augmente lorsque la température diminue. Ce qui signifie que le processus d'adsorption pour les quatre systèmes étudiés est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption où les températures élevées provoquent un déplacement dans le sens inverse de l'équilibre d'adsorption et favorise dans ce cas la désorption (Barka et al. 2008).

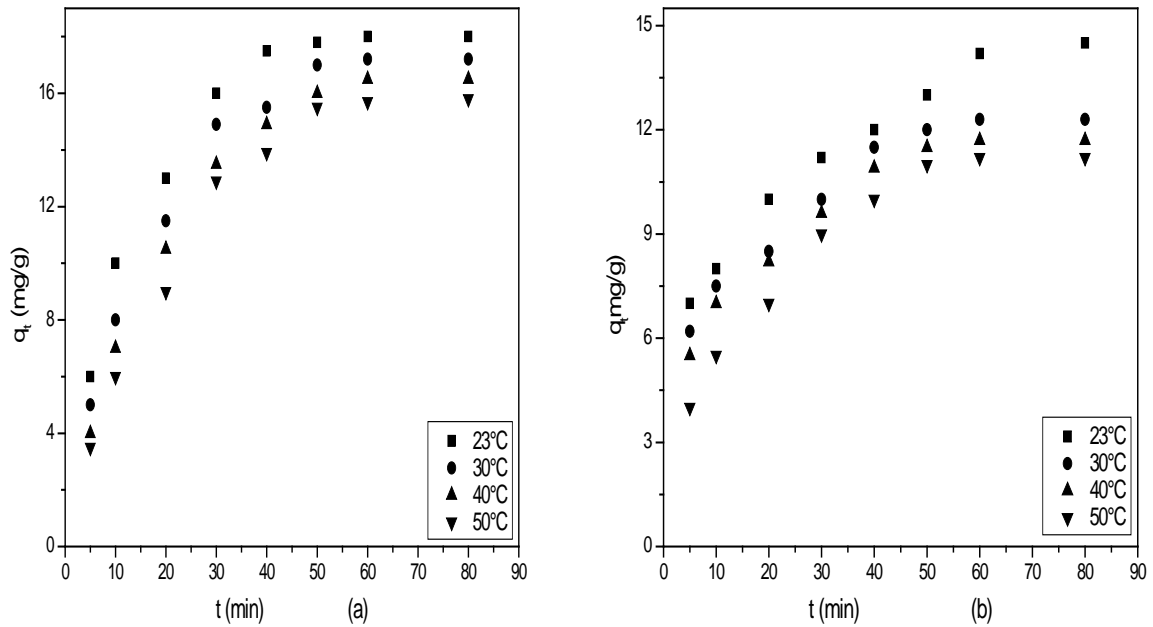


Figure II.17 : Effet de la température sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la sciure de bois.

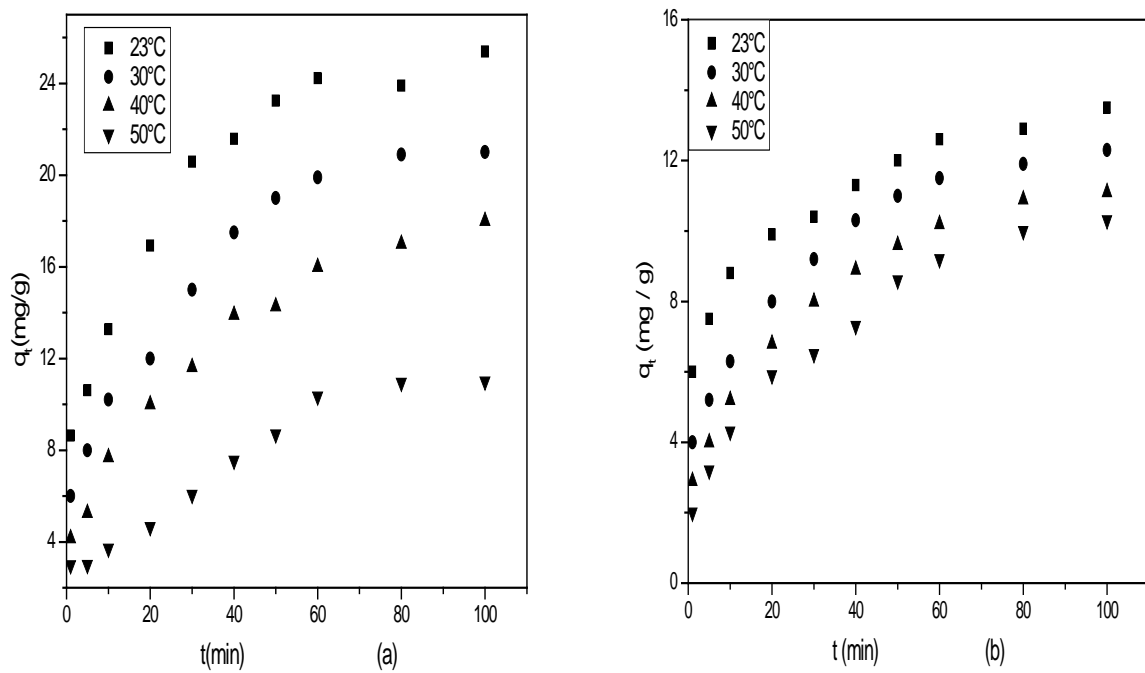


Figure II.8: Effet de la température sur l'élimination du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) sur la peau des amandes.

Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites sur les adsorbants et les molécules des colorants.

Les conditions optimales d'adsorption des deux colorants sur chaque adsorbant sont obtenues à une température ambiante égale à 23°C. Ce résultat est attribué à la modification de la composition chimique de la surface de l'adsorbant aux températures élevées. Ceci est en accord avec les résultats retrouvés dans la littérature, Chakraborty et al. (2011) par exemple, qui ont utilisé l'enveloppe de riz pour l'élimination du Crystal violet, et ont montré que la variation de la température de 20°C à 40°C entrainerait une diminution de la capacité de fixation de 41,87 à 35,67mg.g⁻¹.

Mittal et al. (2007) ont montré qu'une augmentation de la température de 30°C à 50°C, dans le cas de l'adsorption du méthyle orange sur des résidus d'extraction d'huile, se traduit par une diminution de la quantité de colorant adsorbé, celle-ci passe de 63,5 à 25mg.g⁻¹.

f- Effet du pH

Le pH est un facteur important à prendre en compte dans le processus d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de chaque colorant pour une concentration initiale de 20mg.L⁻¹ et une masse en adsorbant de 1,2g pour le Crystal violet-peau des amandes et 2 g pour les autres systèmes. Le pH de la solution est ajusté à la valeur désirée par l'ajout de l'acide chlorhydrique ou de la soude. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures II.19.a et II.19.b.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité de Crystal violet adsorbée augmente avec l'augmentation du pH. Quand le PH varie entre 2 et 10 la quantité du Crystal violet adsorbé sur la peau des amandes et sur la sciure de bois varie de 11 à 25,6mg.g⁻¹ et de 5 à 18mg.g⁻¹ respectivement.

Pour des pH acides, l'élimination du CV est très faible. L'ajout des ions H^+ , pour baisser le pH à des valeurs inférieures, entraîne la neutralisation de la charge négative de la peau des amandes, ce qui défavorise l'adsorption du Crystal violet en milieu acide. Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer le colorant cationique est dépendante du pH. En effet à pH élevé, le nombre de sites actifs chargés négativement s'intensifie, ceci est peut être dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé positivement et la surface de l'adsorbant chargé négativement (Akar et al. 2008 ; Owes et al. 2011).

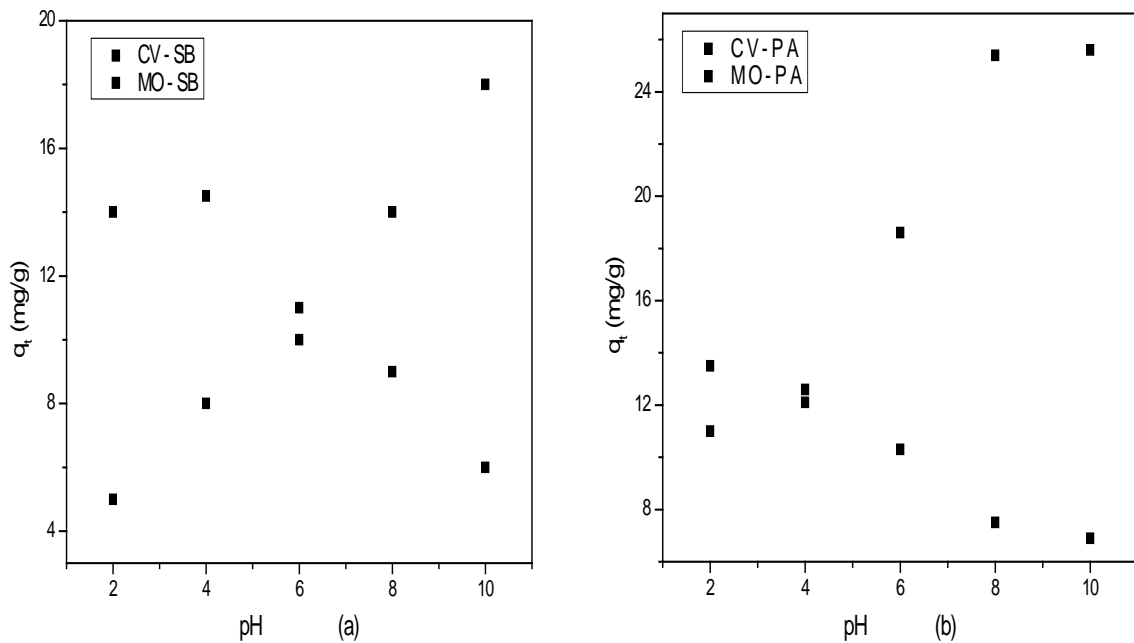


Figure II.19 : Evolution de la capacité d'adsorption des colorants Crystal violet et méthyle orange sur la sciure de bois (a) et la peau des amandes (b) en fonction du pH.

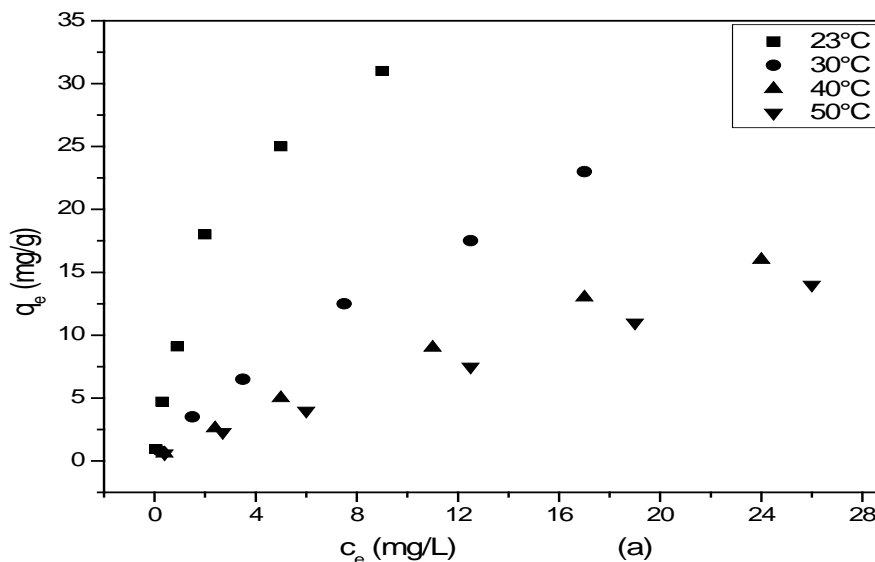
Les résultats obtenus pour le méthyle orange permettent de montrer que pour de faibles valeurs du pH, la quantité d'adsorption est de l'ordre de $13,5 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le système MO-PAT et de 14 mg.g^{-1} pour le système MO-SBT. Kan et al. 2011 ont obtenu le même comportement pour l'adsorption du méthyle orange sur la bentonite. D'autre part, pour des pH supérieurs à 10, nous constatons une augmentation de la concentration résiduelle par rapport aux concentrations initiales. Ceci est probablement dû à la libération de la matière organique ligneuse contenues dans les deux adsorbants.

Nous constatons que l'élimination du CV augmente pour des pH basique par contre l'effet inverse est observé pour l'élimination du méthyle orange. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Mohammadi et al. (2011). Ce comportement peut être expliqué en examinant le pH au point zéro charge (pH_{pzc}) de la peau des amandes et de la sciure de bois qui se trouve aux environ de 10 et 7,5 respectivement.

La surface des deux adsorbants est chargée positivement quand le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} de l'adsorbant. Quand le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , la surface se charge négativement pouvant ainsi attirer les cations et repulser les anions existant dans la solution. Des résultats semblables sur l'adsorption du Crystal violet sur la sépiolite, les cendres de bagasse et une biomasse végétale ont été portés respectivement par Dogan et al. (2007) ; Mall et al. (2006) et Yonghui et al. (2011).

II.4.3.3- Etude de l'équilibre d'adsorption

La représentation des isothermes d'adsorption pour la fixation des deux colorants étudiés sur les deux adsorbants peut s'appuyer sur des modèles classiques à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin), largement utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption des colorants sur des supports d'origine diverses. Les isothermes d'adsorption sont données en représentant la variation de q_e en fonction de C_e (Figures II.20 et II.21). Nous remarquons une augmentation de la capacité de fixation avec la concentration d'équilibre et ceci semble décrire ainsi une isotherme de type Freundlich.



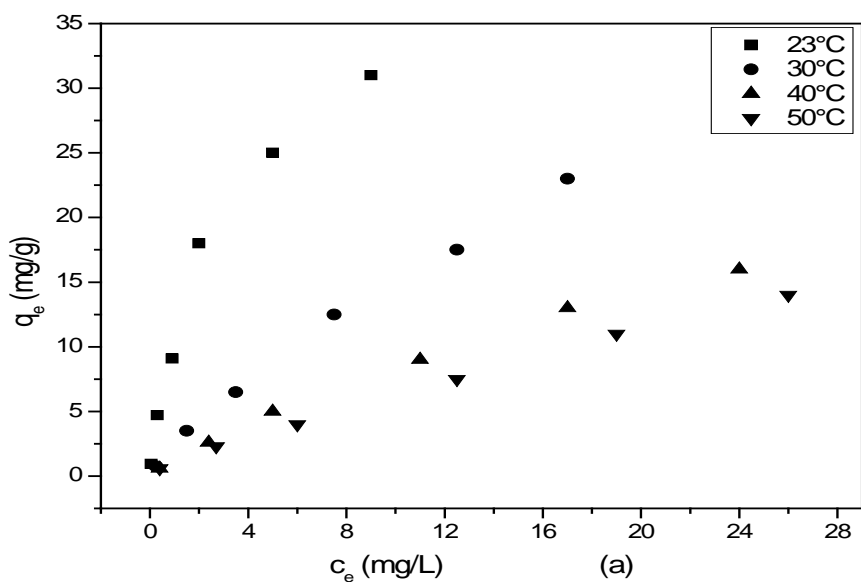
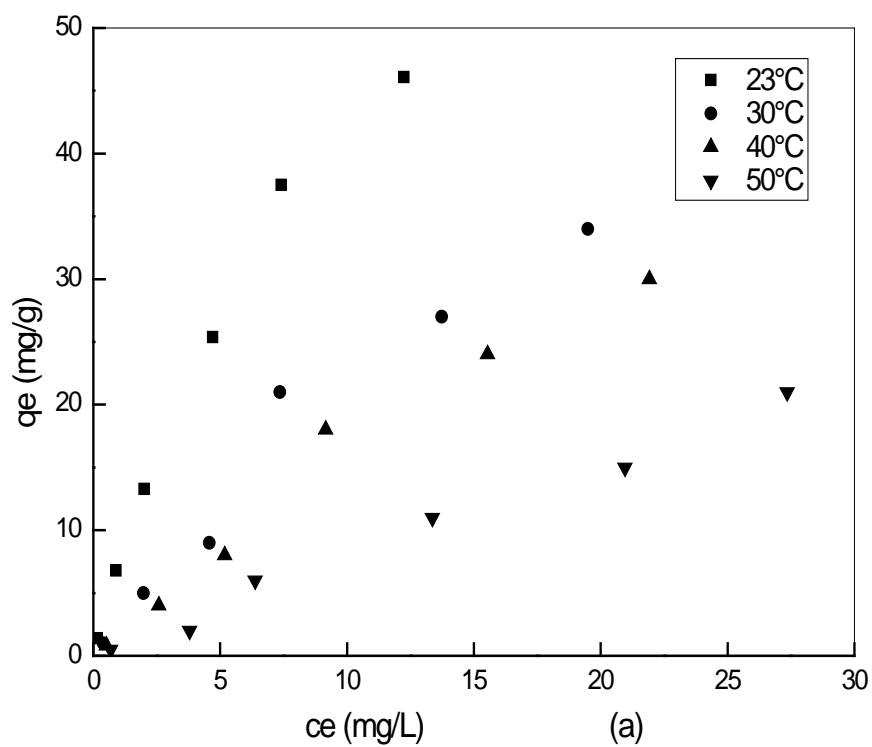


Figure II.20 Isotherme d'équilibre pour l'adsorption du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) par la sciure de bois à différents températures.



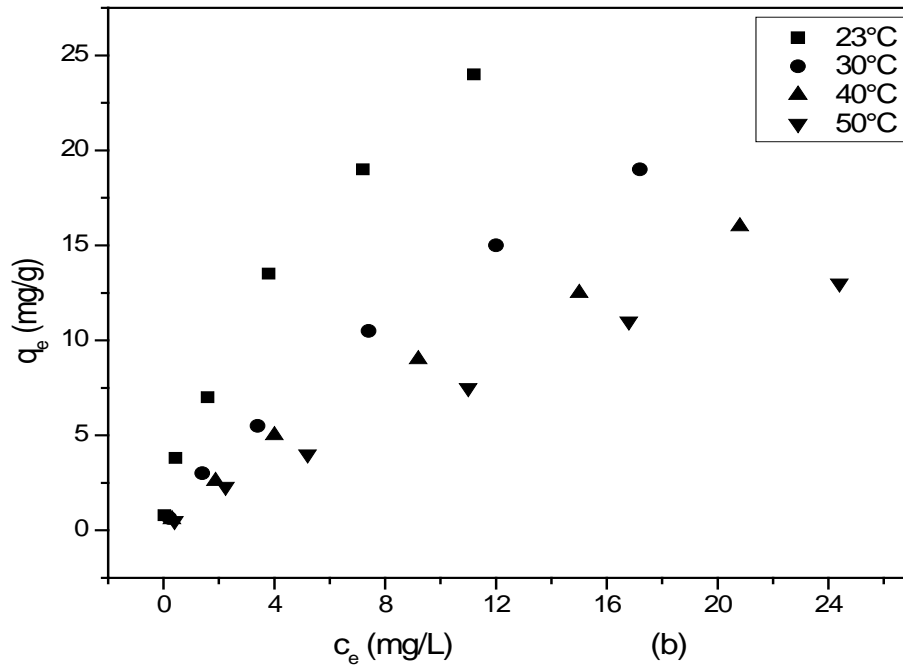


Figure II.21 Isotherme d'équilibre pour l'adsorption du Crystal violet (a) et du méthyle orange (b) par la peau des amandes à différentes températures.

Toutefois, pour déterminer lequel des trois modèles est le plus représentatif, nous avons tracé les transformées linéaires des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin.

a- Application des modèles d'adsorption

L'étude des isothermes par les linéarisations de Langmuir, Freundlich et Temkin (Figures 1-6 données en annexe 1), donne les coefficients de régression linéaire rassemblés dans le tableau II.7.

Il ressort de ces résultats et pour les trois modèles utilisés, que les coefficients de corrélation les plus élevés ($0,990 < R^2 < 0,999$) sont obtenus pour le modèle de Freundlich traduisant ainsi l'hétérogénéité de la surface de la peau des amandes et de la sciure de bois. Ceci résulte des diverses interactions d'adsorbat- adsorbant (Bayramoglu et al. 2006). Les coefficients de régression de Temkin ($0,896 < R^2 < 0,948$) sont acceptables et assez suffisants pour l'applicabilité du modèle.

Les résultats obtenus (tableau II.7) montrent que les paramètres d'équilibre des trois modèles sont sensibles à la température. Ils indiquent qu'une augmentation de la température diminue

la capacité maximale d'adsorption pour les quatre systèmes étudiés. La capacité maximale la plus élevée est obtenue à une température égale à 23°C.

Tableau II.7 : Valeurs des constantes des trois modèles en fonction de la température

T (°C)	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_F	n	R^2	$q_{max}(mg.g^{-1})$	b	R^2	K_t	B	R^2
Crystal violet –peau des amandes naturelles									
23	6,87	1,20	0,997	85,47	0,097	0,989	1,29	10,36	0,932
30	3,74	1,23	0,996	63,69	0,065	0,995	0,68	12,41	0,909
40	3,14	1,36	0,994	55,24	0,048	0,990	1,66	6,89	0,947
50	1,53	1,35	0,998	33,78	0,035	0,993	1,43	3,85	0,938
Méthyle orange -peau des amandes traitées									
23	2,92	1,65	0,948	31,94	0,074	0,815	2,78	4,26	0,896
30	2,12	1,53	0,993	26,73	0,071	0,894	1,99	3,93	0,929
40	1,31	1,33	0,990	24,57	0,053	0,945	1,38	3,68	0,948
50	1,13	1,27	0,993	27,10	0,040	0,956	1,20	3,66	0,945
Crystal violet –sciure de bois naturelle									
23	10,20	1,31	0,997	38,37	0,425	0,994	11,59	6,43	0,926
30	2,38	1,24	0,999	43,82	0,057	0,948	2,34	4,99	0,914
40	1,29	1,23	0,999	31,93	0,039	0,960	1,53	3,67	0,922
50	1,13	1,32	0,998	26,17	0,038	0,861	1,49	3,02	0,897
Méthyle orange –sciure de bois traitée									
23	5,74	1,66	0,999	29,27	0,296	0,955	0,92	3,94	0,911
30	2,17	1,29	0,999	33,12	0,070	0,949	2,65	4,05	0,917
40	1,55	1,27	0,999	27,65	0,058	0,972	2,01	3,51	0,926
50	1,09	1,25	0,998	20,42	0,055	0,945	1,58	3,01	0,925

Les valeurs trouvées de la constante de Langmuir, (b), sont relativement faibles pour tous les systèmes étudiés. Nous constatons une baisse de ces valeurs avec l'augmentation de la température. Ceci peut être expliqué par la diminution de l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de son adsorbant. Ceci laisse supposer que l'influence de la température sur l'adsorption est

intimement liée à l'état de surface de l'adsorbant. Pour les quatre systèmes, le facteur d'hétérogénéité, n , est supérieur à 1 indiquant une adsorption favorable (Vasanth et al. 2005 ; Fenglian et al. 2007).

b- Comparaison des modèles d'équilibre

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 . Une valeur de R^2 proche de 1 implique un meilleur ajustement mais dans certains cas ce coefficient ne joue pas un rôle important dans la validation ou l'invalidation d'un modèle (Zhou et al. 1998 ; Ho. 2006), alors un test statique ou graphique est nécessaire pour quantifier de façon objective l'adéquation ou la proximité entre la prédiction d'un modèle et les résultats expérimentaux associés.

➤ Analyse statique

L'analyse statique permet d'optimiser et de tirer le modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales. L'analyse statique effectuée à l'aide des fonctions d'erreurs ci-dessous conduit aux résultats regroupés dans le tableau II.8.

Le test de Khi-deux :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad \text{II.3}$$

La somme des écarts absolus au carré :

$$SUM1 = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad \text{II.4}$$

La somme des écarts relatifs au carré :

$$SUM2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2 \quad \text{II.5}$$

D'après le tableau II.8, la non applicabilité de l'isotherme de Temkin apparaît clairement avec des valeurs élevées de χ^2 . En prenant la valeur moyenne de χ^2 , nous pouvons classer l'applicabilité des trois modèles comme suit : Langmuir, Freundlich et enfin Temkin. La valeur moyenne SUM1 converge vers le même classement, par contre, la valeur moyenne de SUM2 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.

Tableau II.8 : Le test Khi-deux et écarts au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres pour les deux adsorbants

T(°C)	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	χ^2	SUM2	SUM1	χ^2	SUM2	SUM1	χ^2	SUM2	SUM1
Crystal violet –peau des amandes naturelles									
23	1,16	0,046	49,5	0,45	4,59	0,013	15,7	1,9	206,4
30	1,97	0,056	36,6	0,11	0,05	0,590	54,8	43,5	403,1
40	1,31	0,130	30,1	0,67	0,005	2,670	7,6	2,7	51,9
50	4,18	0,240	45,4	5,63	0,303	84,64	29,8	3,3	146,3
Méthyle orange -peau des amandes traitées									
23	0,49	0,105	5,71	1,97	0,086	9,56	10,45	2,9	60,8
30	0,24	0,041	2,17	0,73	0,263	3,82	7,34	3,2	32,4
40	0,70	0,070	8,77	0,23	0,079	1,43	5,19	2,9	17,1
50	0,47	0,043	5,61	0,11	0,064	0,70	4,73	2,5	14,2
Crystal violet –sciure de bois naturelle									
23	1,67	1,274	41,9	0,34	0,062	4,16	-	22,9	74,0
30	0,06	0,001	0,8	0,27	0,021	3,66	-	21,9	60,3
40	0,06	0,001	0,7	0,11	0,043	0,81	-	16,8	27,2
50	0,11	0,003	0,9	0,44	0,189	2,63	0,004	14,0	26,4
Méthyle orange –sciure de bois traitée									
23	0,13	0,019	1,3	1,68	0,486	13,33	-	69,1	384,9
30	0,05	0,007	0,6	0,27	0,085	2,29	-	40,8	20,0
40	0,09	0,014	0,9	0,14	0,043	1,42	-	25,2	16,6
50	0,14	0,021	1,5	0,35	0,055	3,27	-	17,8	14,9

➤ 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.22, II.23, II.24, II.25, II.26 et II.27.

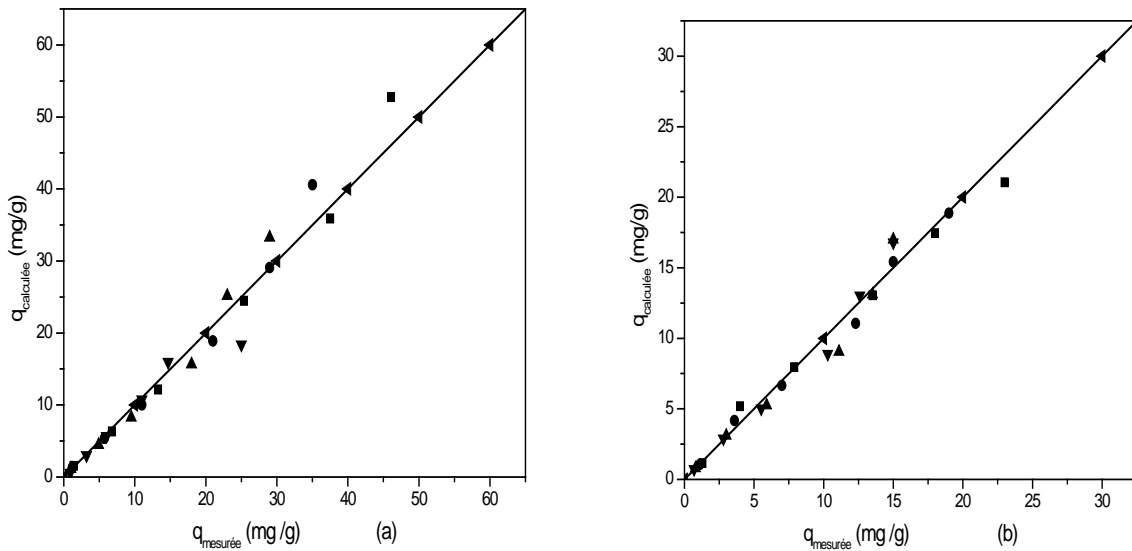


Figure II.22 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich en fonction des valeurs mesurées. (a) Crystal violet-peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes.

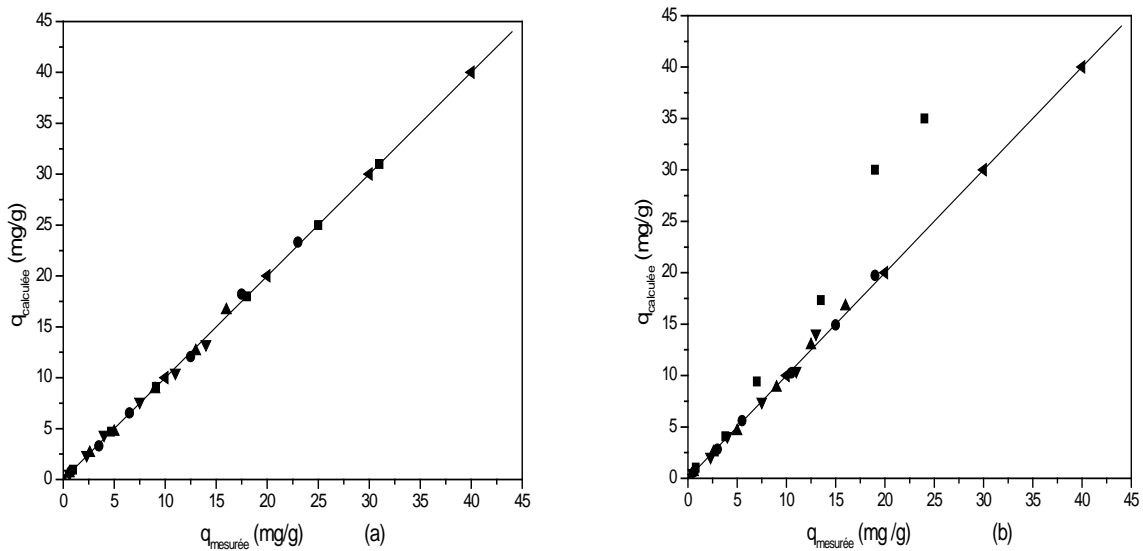


Figure II.23 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich en fonction des valeurs mesurées. (a) Crystal violet-sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois.

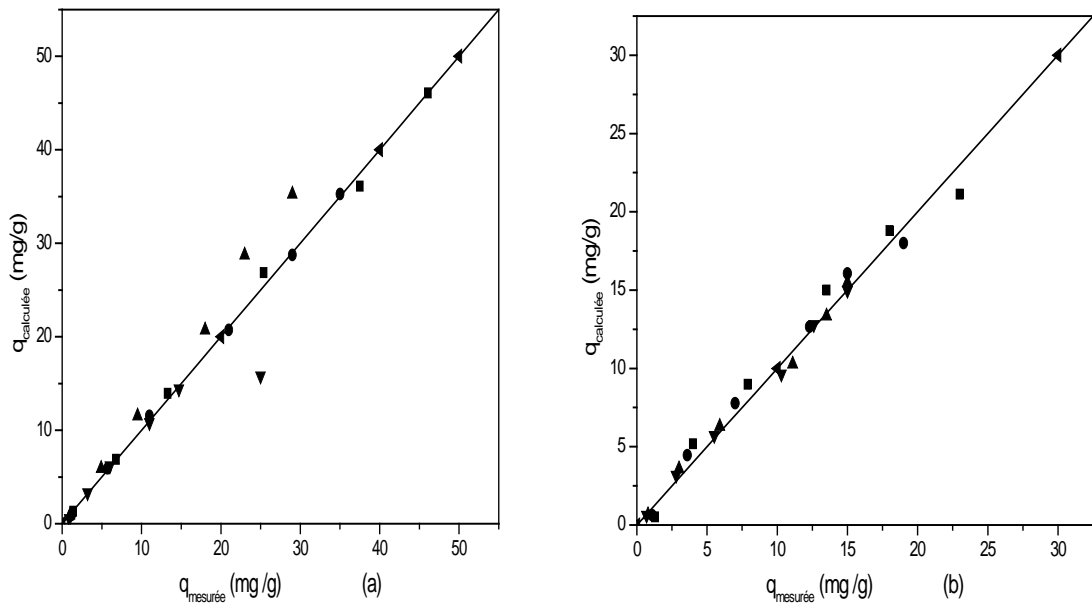


Figure II.24 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir en fonction des valeurs mesurées. (a) Crystal violet-peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes

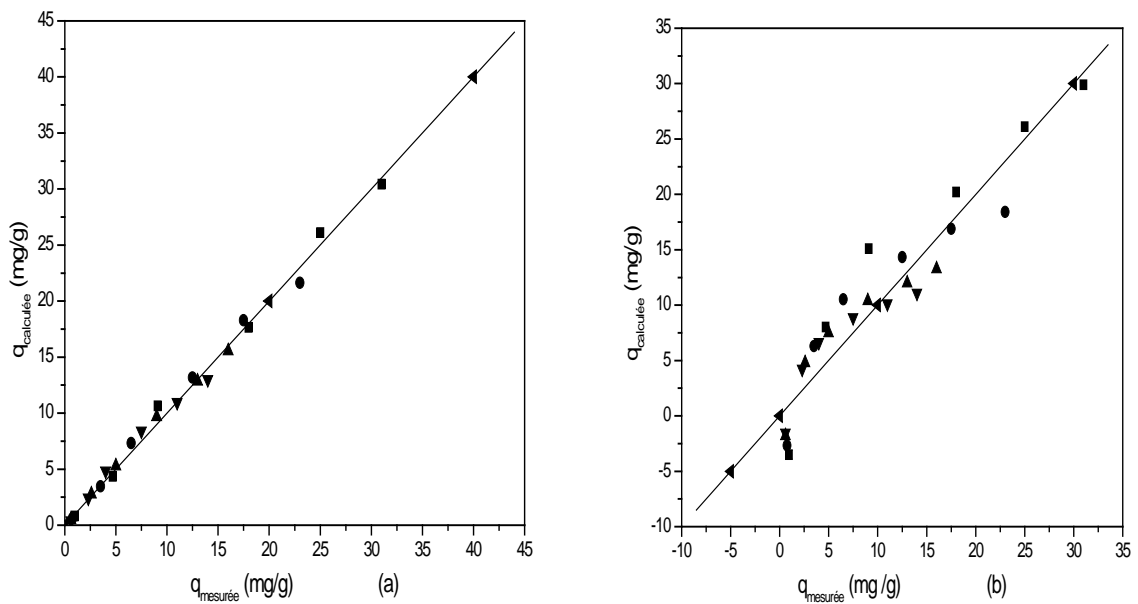


Figure II.25 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir en fonction des valeurs mesurées. (a) Crystal violet sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois.

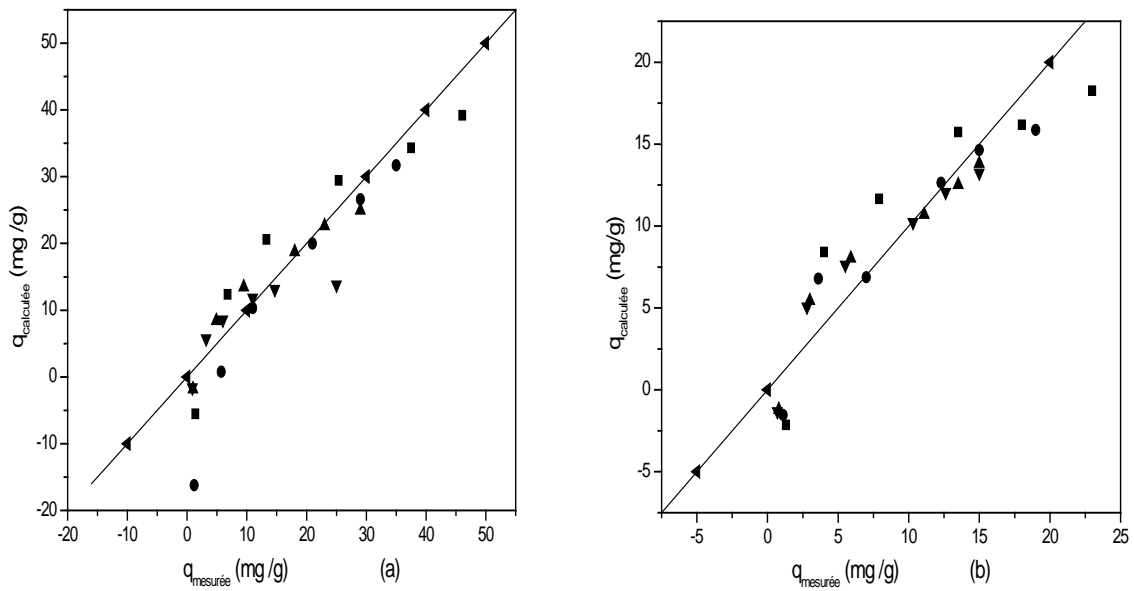


Figure II.26 : Représentation de valeurs prédites selon Temkin en fonction des valeurs mesurées. (a) Crystal violet-*peau des amandes*, (b) méthyle orange-*peau des amandes*

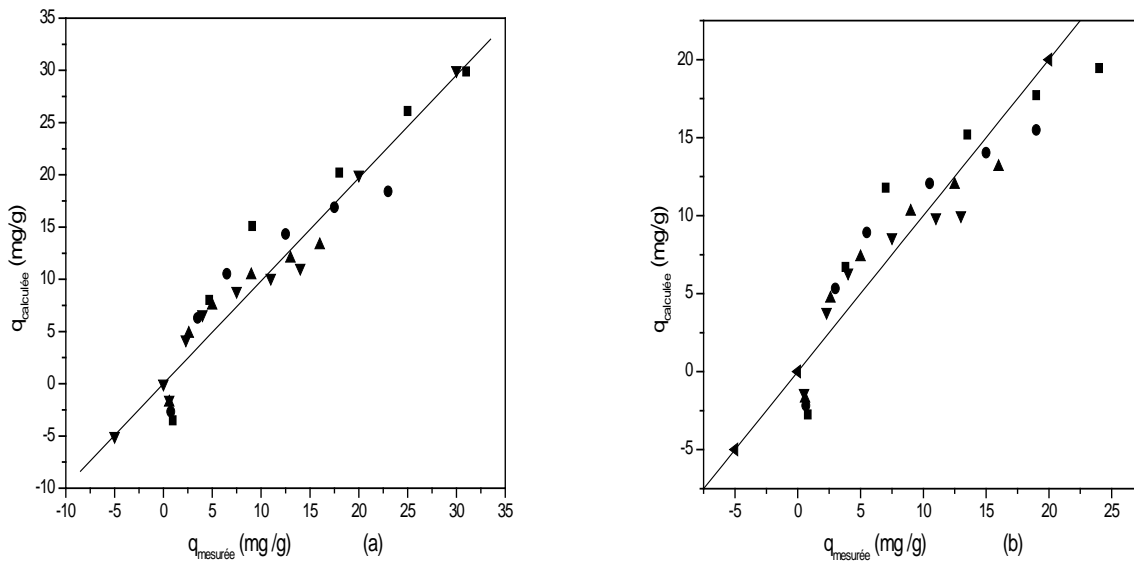
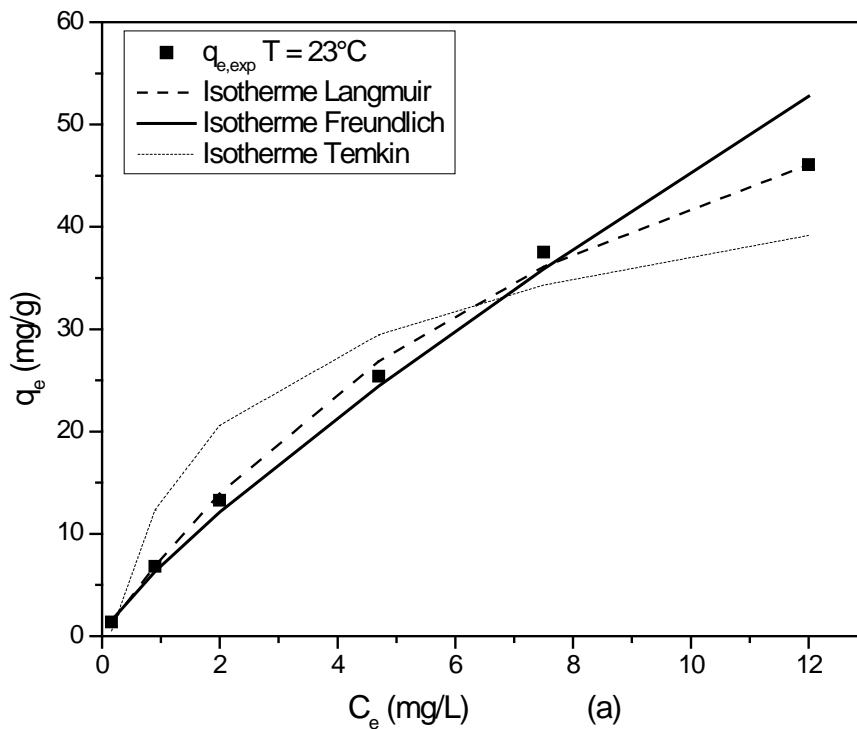


Figure II.27 : Représentation de valeurs prédites selon Temkin en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet-*sciure de bois*, (b) méthyle orange-*sciure de bois*.

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 à 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 numérique.

Le tracé sur un même diagramme des résultats numériques et expérimentaux est représentée sur les figures II.28 et II.29 à la température 23°C. (Pour le reste des températures, les figures 7-18 sont données en Annexe 1). Au vu de ces résultats, il apparaît que le modèle de Freundlich décrit parfaitement l'adsorption des différents systèmes étudiés. En effet la présence des groupements fonctionnels existant sur la surface des deux adsorbants produit une irrégularité de l'énergie de distribution sur la surface de l'adsorbant et confirme l'applicabilité de l'isotherme de Freundlich.



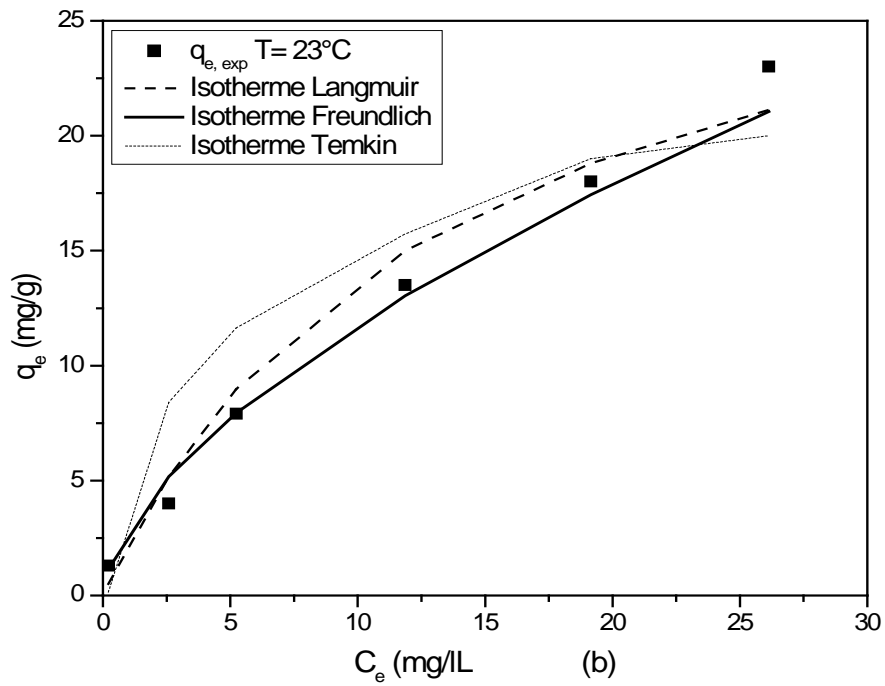
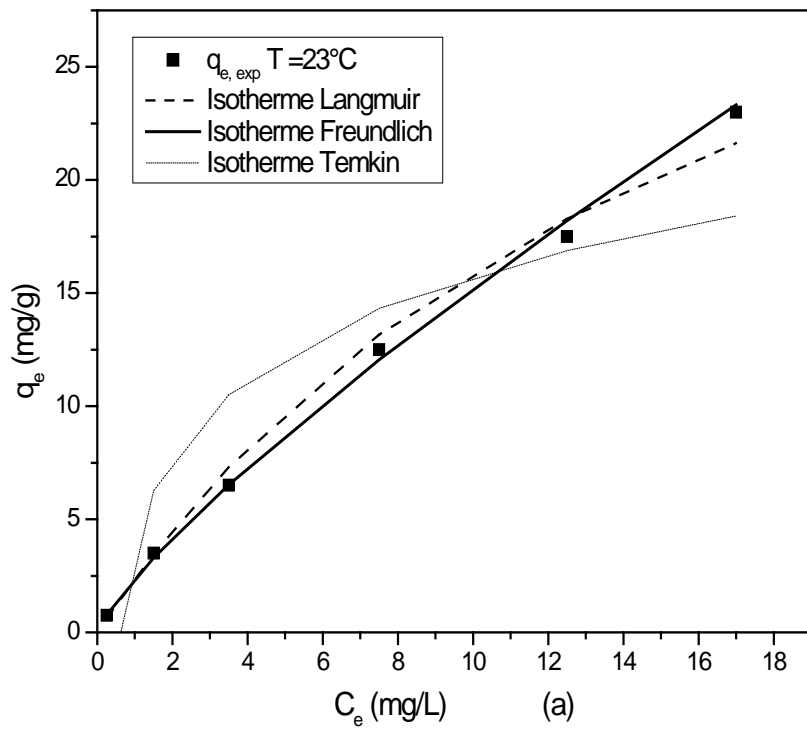


Figure. II.28 : Isothermes expérimentales et simulées des systèmes Crystal violet -peau des amandes (a) et méthyle orange-peau des amandes (b) à $T=23^{\circ}\text{C}$.



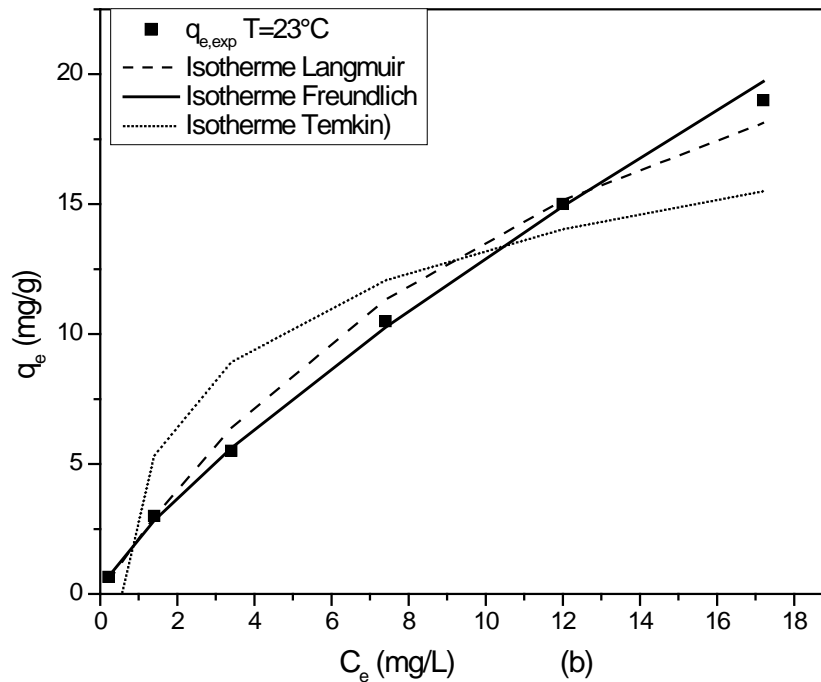


Figure. II.29 : Isothermes expérimentales et simulées des systèmes Crystal violet -sciure de bois (a) et méthyle orange- sciure de bois (b) à $T=23^{\circ}\text{C}$.

II.4.3.4- Etude cinétique

Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants.

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps, en faisant varier la température et la concentration initiale du colorant. La constante de vitesse d'adsorption, les paramètres d'Elovich et le coefficient de transfert de matière sont déduits à partir de modèles simples qui sont souvent applicables à l'adsorption des colorants. Les systèmes considérés sont :

- Peau des amandes- Crystal violet
- Peau des amandes-méthyle orange
- Sciure de bois- Crystal violet
- Sciure de bois-méthyle orange

a- Modèle de pseudo second- ordre

Afin de déterminer la vitesse de la réaction, nous avons testé l'ordre 1 et l'ordre 2. Pour l'ordre 1, les résultats ne sont pas présentés dans cette étude car le tracé a donné des profils non linéaires. Par contre, la loi cinétique du pseudo second ordre peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de colorant dans l'adsorbant.

En effet, nous constatons que la variation de t/q_t en fonction du temps est linéaire pour les différentes concentrations initiales en colorant (Figures II.30.a-II.33.a) et différentes températures étudiées (Figure II.30.b-II.33.b) ce qui signifie que la cinétique des quatre systèmes est du second ordre. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que la fixation du Crystal violet et du méthyle orange sur les deux matériaux est en majeure partie imputable à la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. En effet, Ho et McKay. (2003), indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des colorants sur des supports hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle du second ordre.

Les pentes des droites obtenues correspondent aux capacités de fixation à l'équilibre (q_e) et les ordonnées aux origines aux vitesses initiales d'adsorption (h). Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux II.9 et II.10.

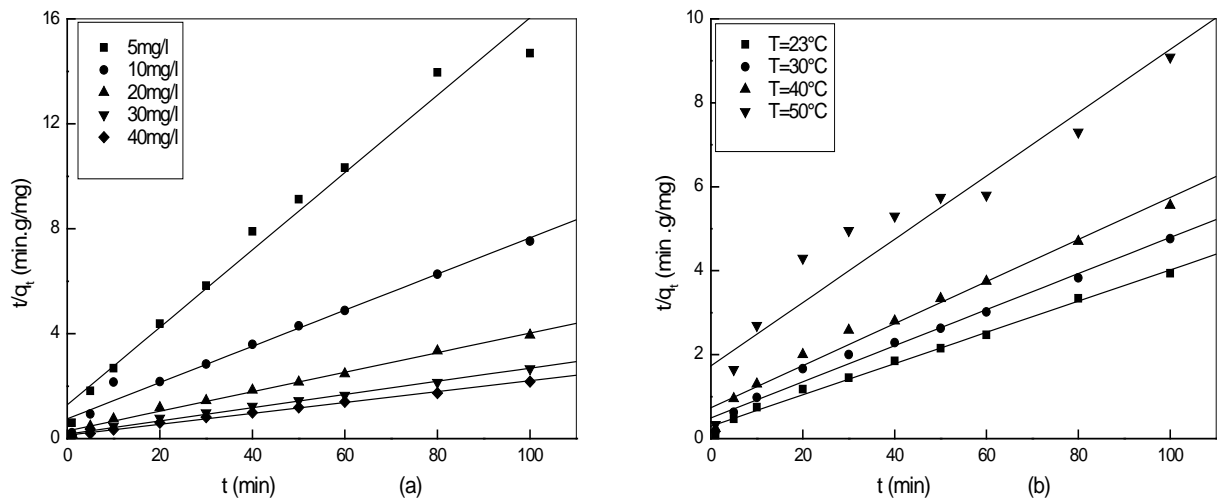


Figure II.30 : Cinétique du pseudo-second ordre du système Crystal violet –peau des amandes : (a) différentes concentrations (b) différentes températures.

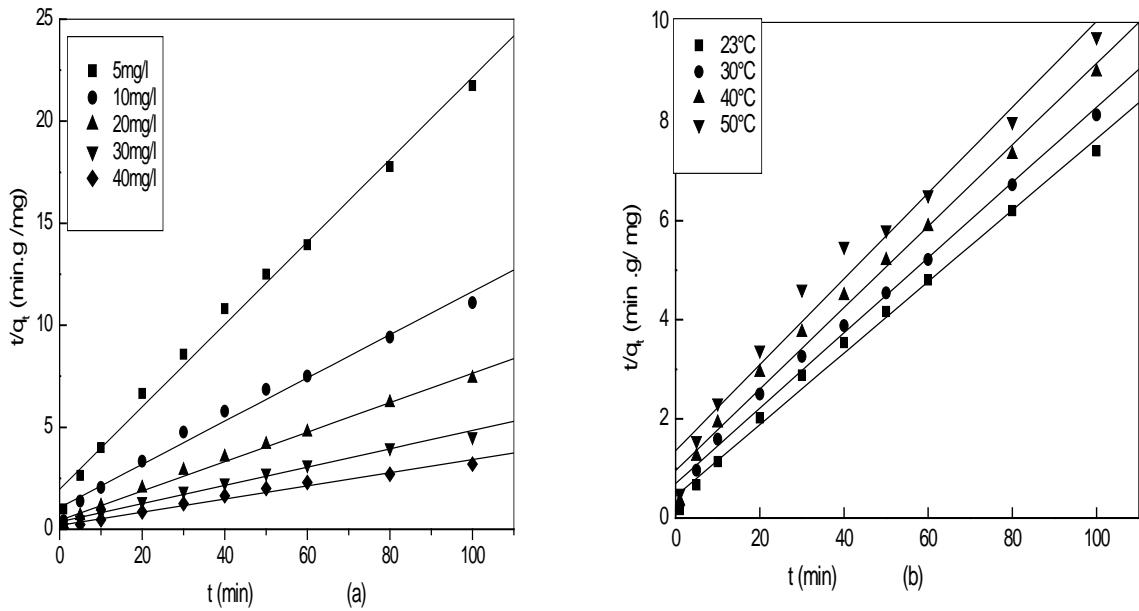


Figure II.31 : Cinétique du pseudo-second ordre du système méthyle orange –peau des amandes traitée : (a) différentes concentrations (b) différentes températures

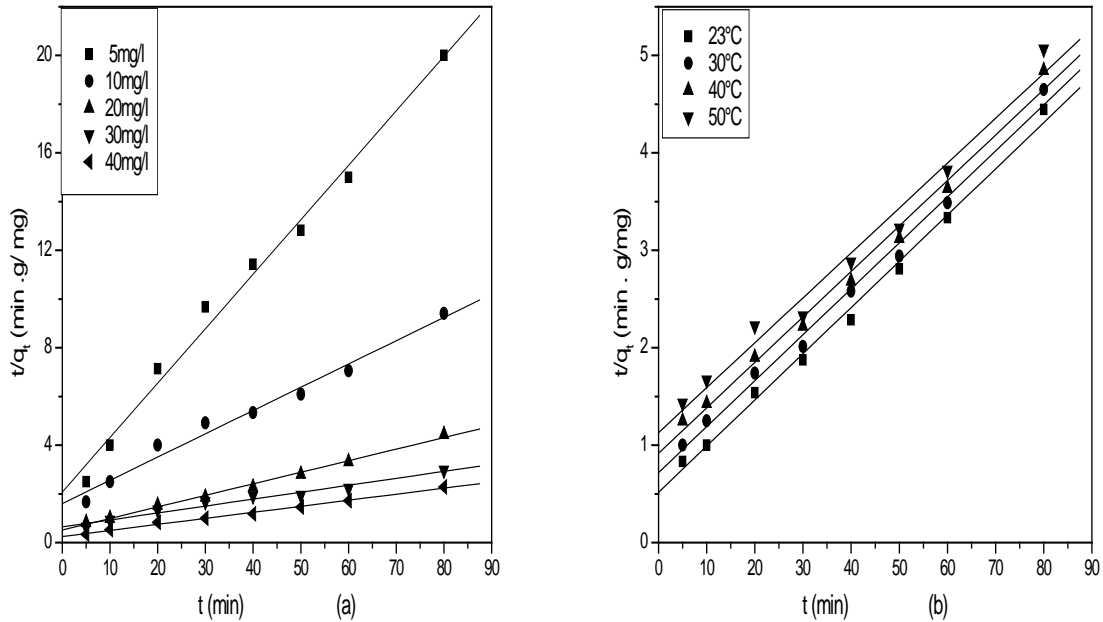


Figure II.32 : Cinétique du pseudo-second ordre du système Crystal violet – sciure de bois : (a) différentes concentrations (b) différentes températures.

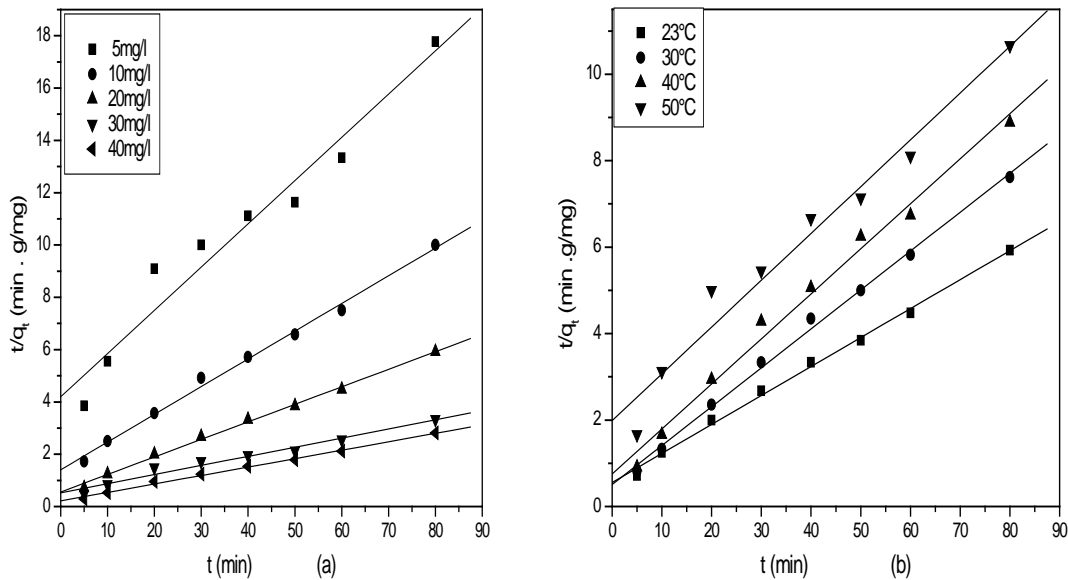


Figure II.33 : Cinétique du pseudo-second ordre du système méthyle orange –sciure de bois : (a) différentes concentrations (b) différentes températures

Les valeurs des vitesses initiales d'adsorption (tableau II.9) varient de 0,774 à 7,859 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et de 0,509 à 5,013 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement pour le Crystal violet et le méthyle orange sur la peau des amandes à des concentrations allant de 5 à 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Elles sont comprises entre 0,481 et 3,905 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et entre 0,238 et 4,604 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les systèmes Crystal violet-sciure de bois et méthyle orange –sciure de bois. Les coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les quatre systèmes sont compris entre 0,976 et 0,999.

Les résultats présentés au tableau II.9 indiquent que les constantes de vitesse d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. A titre indicatif, l'étude de la cinétique d'adsorption du Crystal violet sur le gingembre (Rajeev et Rais. 2011) a montré que celle-ci est parfaitement décrite par le modèle du pseudo-second ordre. Les capacités de fixation à l'équilibre et les constantes de vitesse ont été calculées pour des concentrations initiales en colorant variant de 5 à 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats obtenus ont montré que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

Tableau II.9 : Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre en fonction de la concentration initiale en colorant

C_i (mg.L ⁻¹)	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	q_{ecal} (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
Crystal violet-peau des amandes					
5	06,81	06,77	0,0169	0,774	0,981
10	13,28	14,49	0,0063	1,322	0,981
20	25,39	26,88	0,0046	3,323	0,993
30	37,51	39,68	0,0038	5,983	0,992
40	46,08	48,08	0,0034	7,859	0,994
Méthyle orange-peau des amandes					
5	04,6	04,95	0,0208	0,509	0,991
10	09,2	09,44	0,0105	0,935	0,985
20	13,5	13,88	0,0117	2,254	0,993
30	22,0	22,32	0,0055	2,740	0,985
40	31,2	31,05	0,0052	5,013	0,981
Crystal violet-sciure de bois					
5	04,1	04,47	0,0241	0,481	0,995
10	08,5	10,46	0,0057	0,624	0,990
20	18,2	21,07	0,0044	1,953	0,997
30	27,1	35,14	0,0012	1,482	0,985
40	35,2	40,10	0,0024	3,905	0,996
Méthyle orange-sciure de bois					
5	4,5	6,05	0,0065	0,238	0,976
10	8,2	9,43	0,0080	0,711	0,997
20	13,5	14,92	0,0080	1,781	0,999
30	24,3	28,64	0,0023	1,886	0,985
40	28,5	30,97	0,0048	4,604	0,998

Les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle concordent avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

Le tableau II.10 fait apparaître aussi une réduction de la capacité de fixation pour les quatre systèmes quand la température augmente de 23°C à 50°C comme il a été trouvé dans l'étude paramétrique. Le même phénomène a été observé par Chen et al. 2011 pour l'adsorption du Crystal violet.

Tableau II.10: Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre en fonction de la température

T(°C)	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	q _{ecal} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
Crystal violet-peau des amandes					
23	25,39	26,88	0,0046	3,323	0,993
30	21,31	23,25	0,0037	2,122	0,983
40	18,01	19,96	0,0034	1,354	0,978
50	11,21	13,25	0,0032	0,562	0,913
Méthyle orange-peau des amandes					
23	13,5	13,88	0,0117	2,254	0,993
30	12,3	13,17	0,0082	1,422	0,990
40	11,1	12,16	0,0070	1,214	0,987
50	10,3	11,54	0,0055	0,732	0,972
Crystal violet-sciure de bois					
23	18,2	21,07	0,0044	1,780	0,999
30	17,2	21,19	0,0031	1,962	0,998
40	16,5	21,42	0,0023	1,324	0,995
50	15,8	21,68	0,0018	0,846	0,990
Méthyle orange-sciure de bois					
23	13,5	14,92	0,0080	1,780	0,999
30	12,3	11,11	0,0159	1,962	0,998
40	11,7	9,59	0,0144	1,324	0,995
50	11,2	9,24	0,0059	0,504	0,983

La validation du modèle est réalisée aussi par une analyse graphique en se basant sur les diagrammes de parité (figure 19 à 22 en Annexe 1). La comparaison des résultats corrélés pour les quatre systèmes étudiés à partir de la représentation des capacités d'adsorption

expérimentales et celles calculées, montre que les résultats expérimentaux s'écartent de la première bissectrice avec des marges d'erreurs comprises entre 6,3% et 8,5%.

b- Modèle d'Elovich

L'existence des groupements chimiques variés sur les deux adsorbants considérés, nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. La vitesse initiale d'adsorption de chaque colorant est déterminée en traçant q_t en fonction de $\ln t$. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures II.34 - II.37 et rassemblés dans le tableau II.11.

Pour les quatre systèmes étudiés, les vitesses initiales (α_{EI}) et les constantes relatives à la surface de recouvrement (β_{EI}) varient en fonction de la concentration et de la température. Il a été observé que les valeurs des vitesses initiales calculées selon le modèle d'Elovich sont supérieures à celles trouvées par le modèle du pseudo second ordre obtenues précédemment.

Nous remarquons également que les valeurs de la constante relative à la surface de recouvrement (β_{EI}) augmentent quand la concentration en colorant diminue mais cette variation est négligeable pour la variation de la température.

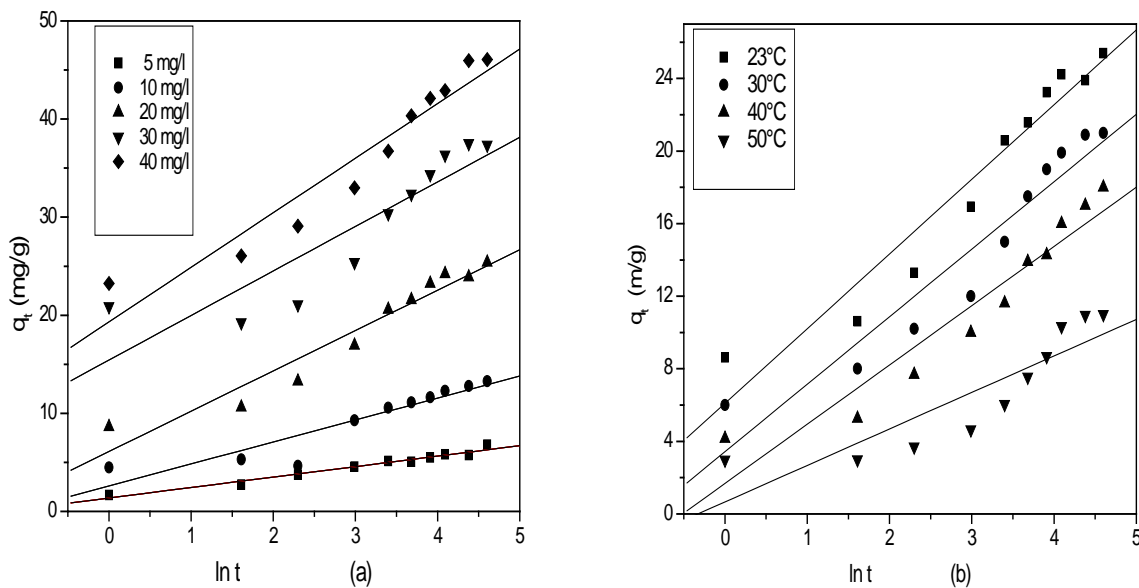


Figure II.34: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes : (a) différentes concentrations (b) différentes températures.

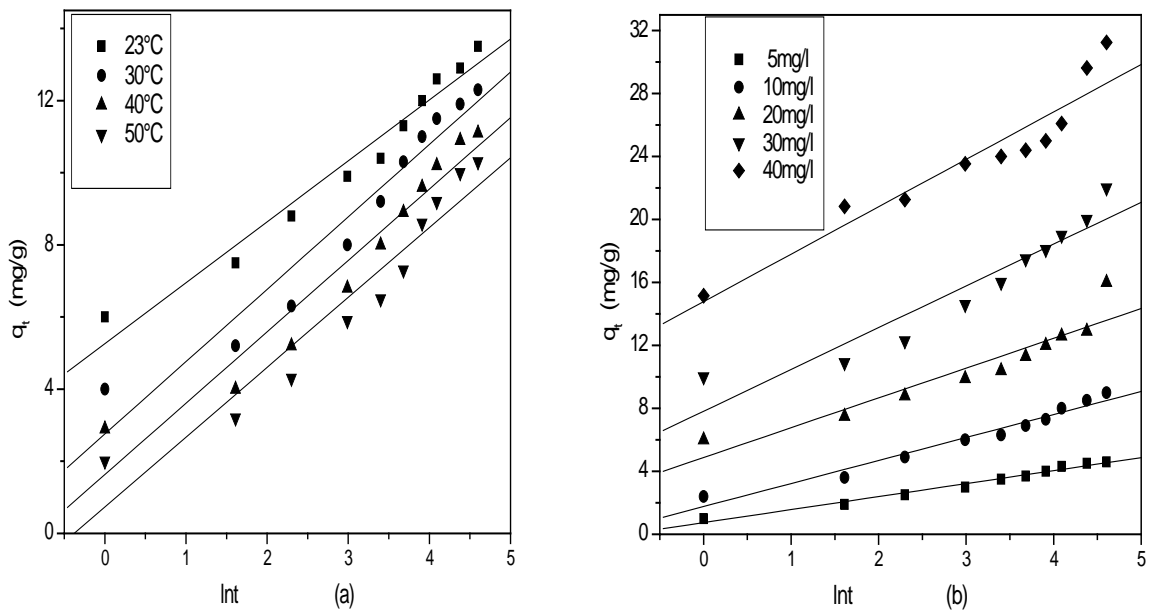


Figure II.35: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du méthyle orange sur la peau des amandes
(a) différentes températures (b) différentes concentrations

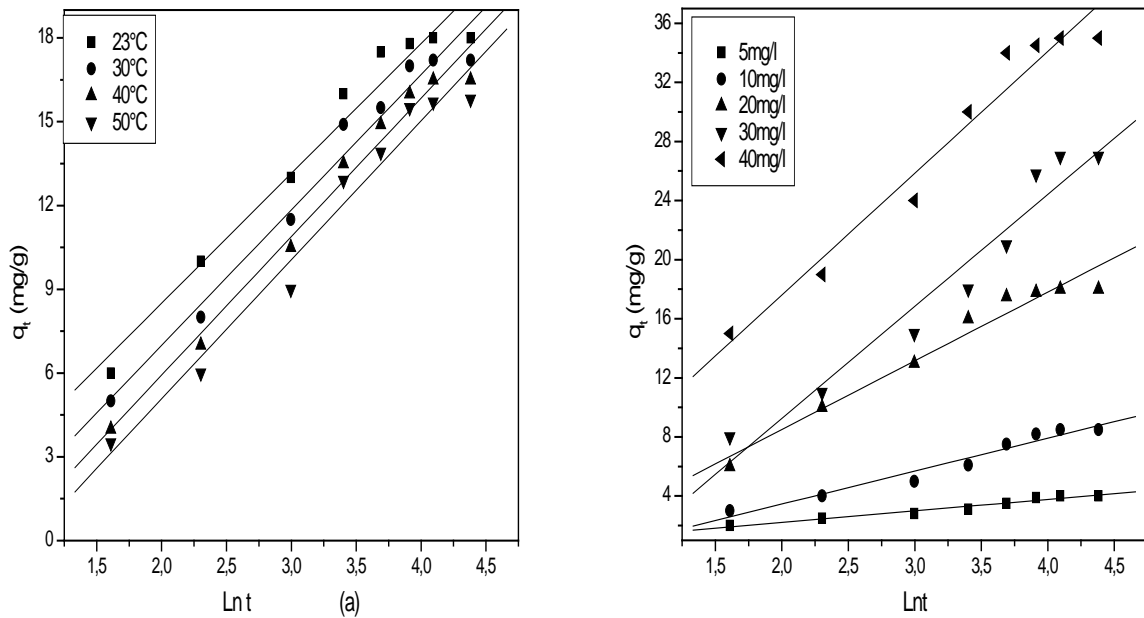


Figure II.36: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du Crystal violet sur la sciure de bois : (a) différentes températures (b) différentes concentrations

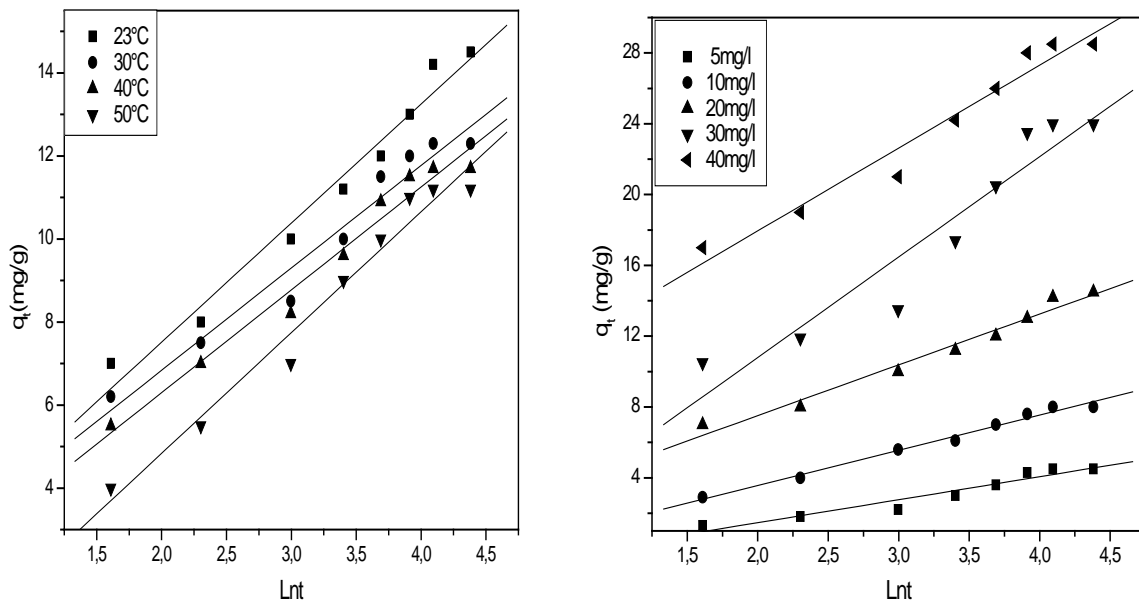


Figure II.37: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du méthyle orange sur la sciure de bois :
(a) différentes températures (b) différentes concentrations.

Les valeurs différentes des vitesses initiales calculées selon les deux modèles laissent supposer la présence d'un autre phénomène autre que la réaction chimique. Il s'en suit que cette dernière n'est pas l'unique étape déterminante de l'adsorption des colorants étudiés. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier un autre phénomène tel que la diffusion.

Tableau II.11: Les paramètres cinétiques du modèle d' Elovich.

C_i (mg.L ⁻¹)	T (°C)	β_{EL} (g.mg ⁻¹)	α_{EL} (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Crystal violet-peau des amandes				
5	23	0,938	3,85	0,985
10	23	0,446	7,15	0,928
20	23	0,243	18,10	0,967
30	23	0,220	134,85	0,899
40	23	0,052	616,36	0,959
20	23	0,243	18,10	0,967
20	30	0,269	09,35	0,956
20	40	0,306	05,46	0,956
20	50	0,885	02,79	0,885
Méthyle orange-peau des amandes				
5	23	1,211	2,03	0,991
10	23	0,683	4,87	0,982
20	23	0,528	24,87	0,982
30	23	0,376	50,34	0,946
40	23	0,331	405,55	0,950
20	23	0,528	24,87	0,982
20	30	0,498	7,92	0,969
20	40	0,505	4,51	0,969
20	50	0,516	2,82	0,972
Crystal violet-sciure de bois				
5	23	1,291	1,82	0,979
10	23	0,448	1,42	0,978
20	23	0,215	3,91	0,980
30	23	0,131	3,48	0,974
40	23	0,121	9,43	0,979
20	23	0,215	3,91	0,980
20	30	0,206	2,77	0,986
20	40	0,201	2,22	0,990
20	50	0,203	1,86	0,985
Méthyle orange-sciure de bois				
5	23	0,770	0,54	0,966
10	23	0,503	1,62	0,993
20	23	0,385	6,68	0,991
30	23	0,178	5,21	0,955
40	23	0,214	2,85	0,980
20	23	0,385	6,68	0,991
20	30	0,646	11,21	0,994
20	40	0,763	13,58	0,968
20	50	0,534	1,25	0,960

c- Etude de la diffusion intra granulaire

La diffusion intra particulaire est décrite par le modèle de Weber et Morris (1963). Ce modèle consiste à tracer la capacité de fixation q_t en fonction de la racine carrée du temps et permet de calculer la constante de vitesse de diffusion. Les travaux antérieurs ont montré que le tracé de q_t en fonction de racine carrée du temps présente une multi linéarité (Namasivayam et Yamuna. 1995 ; Nollet et al. 2003 ; Srihari et Das. 2008). Il est connu que deux mécanismes de diffusion intra particulaire sont impliqués dans la vitesse d'adsorption :

- Diffusion sur la surface des pores, connue comme étant la diffusion surfacique,
- Diffusion à travers les pores, connue comme étant la diffusion poreuse

Dans cette étude, l'évolution de la capacité de fixation du Crystal violet sur la peau des amandes et sur la sciure de bois a été présentée comme un exemple (Figure II.38). Le reste des figures est donné en annexe 1 (figures 23-25).

Pour tous les systèmes étudiés, nous observons deux phases distinctes traduisant des changements dans la nature des pores. La première est attribuée à la diffusion dans les macropores, la deuxième partie, en absence de micropores, le système tend vers l'équilibre. Le profil linéaire de la première partie permet d'évaluer la constante de diffusion intra particulaire (K_i). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.12 (et représentés par les figures 26-29 données en Annexe 1).

Les tracés de ces profils linéaires ne passent pas par l'origine. Ceci montre la double nature du phénomène d'adsorption. L'ordonnée à l'origine est due à la présence d'une résistance de transfert de matière externe (Walker et al. 2003). Pour chaque système les constantes de vitesse de diffusion et les coefficients de diffusion intraparticulaire ont été évalués afin de déterminer l'étape prédominante du procédé.

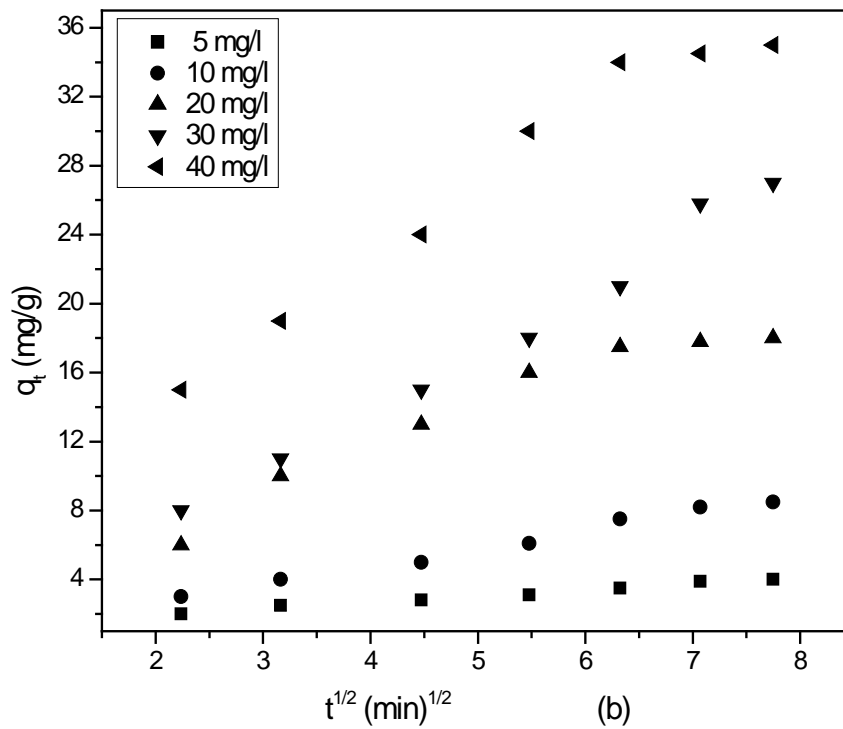
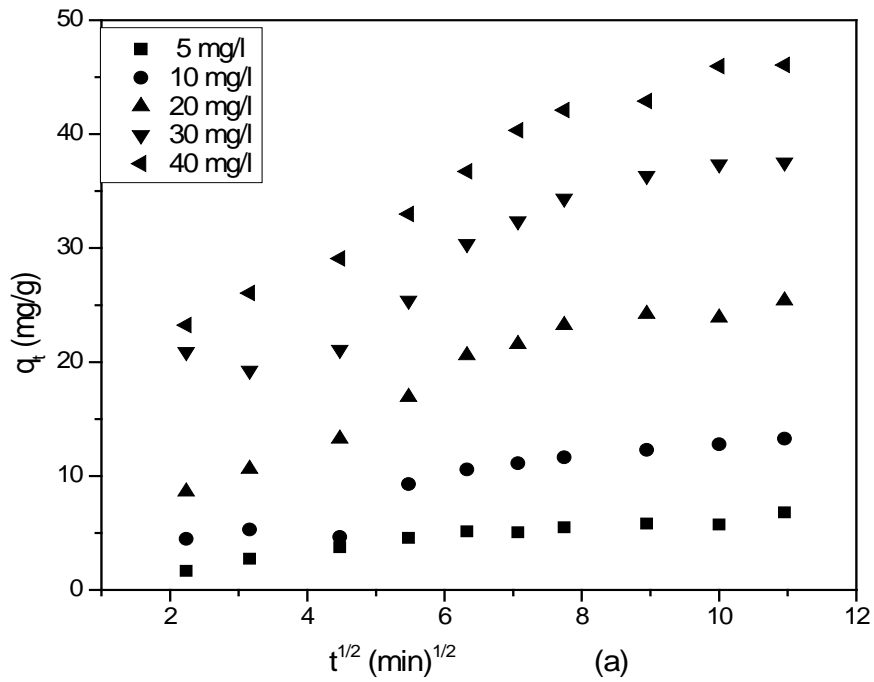


Figure II.38 : Evolution de la capacité d'adsorption pour les systèmes (a) Crystal violet- peau des amandes et (b) Crystal violet – sciure de bois (T=23°C, pH=10).

Tableau II.12 : Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire.

C_i (mg.L ⁻¹) 10 ¹¹	T (°C)	k_i (mg.g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ²	D_i (m ² .s ⁻¹)
Crystal violet-peau des amandes				
5	23	2,01	0,931	0,191
10	23	1,12	0,910	0,207
20	23	2,01	0,938	0,253
30	23	2,38	0,928	0,273
40	23	2,79	0,975	0,342
20	23	2,01	0,938	0,253
20	30	1,86	0,963	0,243
20	40	1,70	0,975	0,160
20	50	1,01	0,951	0,136
Méthyle orange- peau des amandes				
5	23	0,39	0,953	0,192
10	23	0,72	0,973	0,193
20	23	0,83	0,973	0,254
30	23	1,36	0,992	0,303
40	23	1,49	0,926	0,315
20	23	0,83	0,973	0,254
20	30	0,99	0,966	0,219
20	40	0,88	0,975	0,167
20	50	0,77	0,986	0,102
Crystal violet-sciure de bois				
5	23	0,36	0,993	0,116
10	23	1,04	0,994	0,209
20	23	2,19	0,966	0,135
30	23	3,51	0,994	0,296
40	23	3,92	0,982	0,504
20	23	2,19	0,966	0,135
20	30	2,31	0,979	0,115
20	40	2,28	0,986	0,114
20	50	2,24	0,986	0,120
Méthyle orange-sciure de bois				
5	23	0,54	0,978	0,105
10	23	0,80	0,974	0,166
20	23	1,06	0,979	0,189
30	23	2,35	0,971	0,318
40	23	1,92	0,976	0,840
20	23	1,06	0,978	0,189
20	30	0,62	0,974	0,167
20	40	0,55	0,986	0,1 05
20	50	0,48	0,978	0,115



Les coefficients de diffusion D_i sont déduits de la pente représentant $\ln (1-(q_t/q_e)^2)$ en fonction du temps (figures 30-33 données en Annexe 1).

Il a été observé d'après le tableau II.12 que les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en colorant. En effet pour des concentrations initiales comprises entre 5 et 40mg.L⁻¹ en colorant, les valeurs de K_i varient de 2,01 à 2,79 mg.g⁻¹.min^{-0.5} et de 0,39 à 1,49mg.g⁻¹.min^{-0.5} respectivement pour le Crystal violet et le méthyle orange sur la peau des amandes. Pour le système Crystal violet - sciure de bois, les valeurs sont comprises entre 0,36 et 3,92mg.g⁻¹.min^{-0.5} et entre 0,54 et 1,92mg.g⁻¹.min^{-0.5} pour le système méthyle orange-sciure de bois. Ce phénomène est probablement dû à l'augmentation des interactions avec l'augmentation de la concentration ce qui facilite la diffusion des molécules. Des résultats similaires sont reportés pour l'adsorption du Crystal violet (Erne et Afsin. 2008 ; Ping et al. 2010) et sur le méthyle orange (Hosseini et al.2011 ; Suhong et al. 2010) sur d'autres types d'adsorbants.

Nous remarquons que pour tous les systèmes étudiés (tableau II.12), les constantes de vitesse de diffusion diminuent dans le même sens que les coefficients de diffusion quand la température varie de 23°C à 50°C. Ce qui n'est pas étonnant car nous avons vu précédemment dans l'étude paramétrique et l'étude de l'équilibre d'adsorption que la température a un effet négatif sur l'adsorption, ce qui a pour conséquence donc, une diminution de la diffusion du colorant dans l'adsorbant. Les mêmes constatations ont été reportées par Shaobin et Huiting (2007) lors de l'adsorption du Crystal violet sur des cendres.

II.5- Evaluation des grandeurs thermodynamiques

Dans le but de déterminer le mécanisme d'adsorption, des grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie libre (ΔG^0), chaleur d'adsorption (ΔH^0) et entropie (ΔS^0) ont été évaluées.

Ces paramètres peuvent être estimés en utilisant la constante d'équilibre K_d à différentes températures.

La variation de l'enthalpie libre standard est

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{II.6}$$

Elle se rattache à la constante d'équilibre K_d par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{II.7}$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T : la température de la solution (K)

En tenant compte de la relation II.6 :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{II.8}$$

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure II.39). Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau II.13.

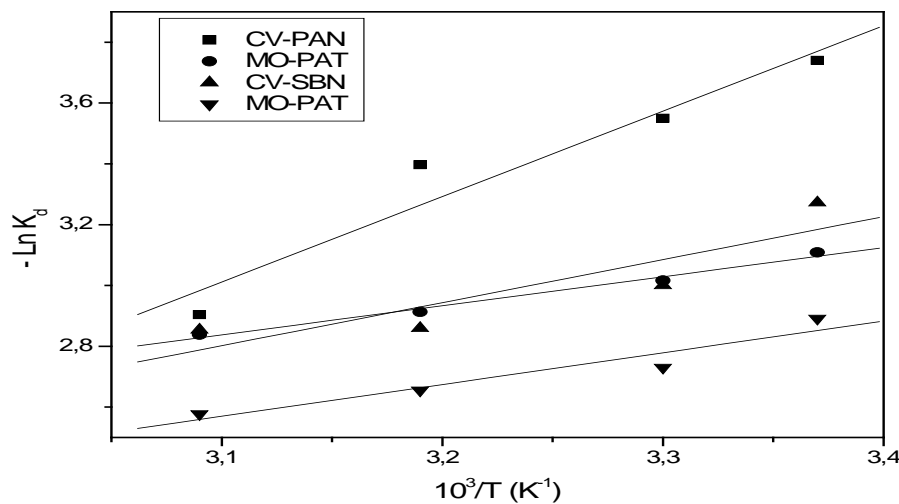


Figure II.39: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange.

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption pour les quatre systèmes se fait avec des réactions spontanées ($\Delta G^0 < 0$). Les valeurs négatives de ΔH^0 montrent que les réactions sont exothermiques alors que les valeurs négatives de l'entropie sont le résultat des interactions entre le colorant et l'adsorbant et révèle la diminution du désordre à l'interface solide/solution durant l'adsorption.

On remarque aussi qu'il n'ya pas une grande variation de ΔG° avec l'augmentation de la température, ceci peut être expliqué par le fait qu'un minimum d'énergie est nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption. Des valeurs négatives de ΔH° et ΔS° ont été également trouvées par Erne et al. (2008) pour l'adsorption du Crystal violet sur une bentonite traitée, par Seema et al. (2010) sur la peau des pommes et par Mittal et al. (2007) pour l'adsorption du méthyle orange sur des résidus d'extraction d'huile.

Tableau II.13: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CV et du MO sur les deux supports à différentes températures.

Systèmes	T (°C)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta H^{\circ}$ (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{\circ}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
CV-PAN	23	13,92	23,25	47,11	0,966
	30	14,25			
	40	14,72			
	50	15,19			
MO-PAT	23	3,10	7,95	10,5	0,967
	30	3,18			
	40	3,28			
	50	3,40			
CV -SBN	23	3,88	11,76	13,17	0,888
	30	3,98			
	40	4,11			
	50	4,24			
MO-SBT	23	1,64	8,68	5,56	0,959
	30	1,68			
	40	1,73			
	50	1,79			

II.6- Conclusion

Cette étude nous a permis d'explorer la valorisation de la sciure de bois et de la peau des amandes dans l'élimination du Crystal violet et du méthyle orange.

Nous avons déterminé au préalable par différentes techniques, dont notamment la composition physique, la composition chimique, la surface spécifique et la morphologie des

deux adsorbants. Les résultats de cette première partie d'étude nous conduisent à établir les remarques suivantes :

- Les deux matériaux présentent une surface spécifique faible.
- L'analyse au microscope électronique a montré que les deux matériaux présentent une structure hétérogène.
- L'analyse spectroscopique infrarouge a permis l'identification des groupements fonctionnels.
- Le traitement de la sciure de bois et de la peau des amandes à l'acide sulfurique a pour conséquence l'amélioration du pourcentage d'élimination du méthyle orange. Ce traitement a une influence négligeable sur l'adsorption du Crystal violet.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude des phénomènes d'adsorption dans un réacteur agité des deux colorants sur les deux résidus agricoles à l'état naturel et après activation.

- L'étude paramétrique de l'adsorption du méthyle orange et du Crystal violet sur la peau des amandes et sur la sciure de bois a permis de mettre en évidence la dépendance de leur efficacité des paramètres opératoires (pH, concentration initiale du colorant, vitesse d'agitation, masse d'adsorbant, diamètre des particules et température). La capacité d'adsorption du colorant cationique (Crystal violet) s'est avérée plus importante que pour le colorant anionique (méthyle orange).
- Les isothermes d'adsorption obtenues sont adéquatement décrites par le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélation élevés indiquant l'hétérogénéité des deux adsorbants.
- La cinétique d'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange est d'ordre 2. Cette conclusion est basée sur les coefficients de corrélation élevés et la concordance des valeurs des capacités d'adsorption calculées à partir du modèle du pseudo second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.
- L'analyse thermodynamique montre que la fixation des deux colorants sur les deux adsorbants est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$).

En conclusion, l'utilisation de la peau des amandes et de la sciure de bois montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants, puisqu' aucun équipement coûteux n'est exigé et

vu l'abondance naturelle de ces deux matériaux qui peuvent contribuer à la dépollution des eaux usées.

II.7- Références bibliographiques

Aguilar. A, Smith. N, Badwil. R, Nutritional value of almonds huils for dairy cows, J. Dairy. Sci., 67(1984) 97-103.

Akar. T, Ozcan. A. S., Tunali. S, Ozkan. A, Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of Thuja orientalis : Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. Bioresource Technology 99 (2008) 3057-3065.

Babaki. H, Salem. A , Jafarizad. A, Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid, Materials Chemistry and Physics 108 (2008) 263–268.

Barka. N, Assabane. A, Nounah. A, Laanab. L, Ait Ichou. Y, Removal textile dyes from aqueous solution by natural phosphate as new adsorbent. Desalination (2008).

Bayramoglu, G. Celik, M. Y. Arica, Biosorption of reactive blue 4 dye by native and treated fungus Phanerocheate chrysosporium : Batch and continuous flow system studies. Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1689-1697.

Carvalho. A.P, Gomes. M, Mestre. A.S, Pires. J, Brotas de Carvalho. M, Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃. Application to adsorption of natural gas components. Carbon 42 (2004) 667–691.

Chakraborty. S, Chowdhury. S, Das Saha, P, adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH modified rice husk. Carbohydrate Polymers 86(2011) 1533-1541.

Chen. H, Zhao. J, Wu. J, Dai. G, Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 246-254.

Dogan. M, Ozdemir. Y, Alkan. M, Adsorption kinetic and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and pigments* 75, (2007) 701-713.

Elbaridj. S, Elamine. M, Elyazourli. H, Kabli. H, Lacherai. A, Alboune. A, Traitement et valorisation des sous produits du bois : Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie*, 9, (2006)1314-1321.

Elizalde-Gonzalez. M.P, Mattush. J, Wennrich. R, Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Bioresource Technology* 99(2008)5134-5139.

Eren. E, Afsin. B, investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces (raw). *Dyes and Pigments* 76 (2008) 220-225.

Fenglian. Fi, Xiong. Y, Baopinf. X, Runming. C, Adsorption of Acid Red 73 on copper dithiocarbamate precipitate-type solid wastes, *Chemosphere* 66 (2007) 1-7.

Ganesh. R, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university: (1992) 193 p.

Hameed. B.H, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 204–212

Ho. Y. S, Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods, *Polish. J. Environ* 15 (2006) 81-86.

Ho. Y. S, McKay. G, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection* 76. B(1998) 183-191.

Ho. Y, Mckay. G, sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process biochem.*38 (2003) 1047-1061.

Holland. F. A, Chapman. F. S, Liquid mixing and processing in stirred tanks, Reinhold Publishing Corporation, (1966) New York.

Hosseini. S, Ali Khan. M, Rasool. M, Cheah. W, Choong. T. S.Y, carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies, *Chemical Engineering Journal* 117 (2011) 1124–1131.

Kan. T, Jiang. X, Zhou. L, Yang. M, Duan. M, Liu. P, Jiang. X, Removal of methyl orange from aqueous solutions using a bentonite modified with a new Gemini surfactant, *Applies Clay Science* 54(2011) 184-187.

Krishna. G, Bhattachary. y, Susmita Sen. G, Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 1–13.

Ma. W, Xiaoyan. S, Yanqiu. P, Zihong. C, Xin. G, Adsorption behavior of crystal violet onto opal and reuse feasibility of opal-dye sludge for binding heavy metals from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 193-194 (2012) 381-390.

Mall. I. D, Srivastava. V. C, Agarwal. N.K, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210–223.

Mehmet. D. A, mahir. A, Onganer. Y, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water, Air, and Soil Pollution* 120: 229–248, 2000.

Mehmet. D, Harun. A, Mahir. A, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 172-181.

Memon. S.S, Memon. N, Shan. S, Khuhawar. M. Y, Bhangar. I.M, Sawdust- agreen and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*. B139 (2007) 116-121.

Mishra. S. K, Kanungo. S. B, Rajeev. R, Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal. *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) 42-48.

Mittal. A, Mittal. J, Malviya. A, Kaur. D, Gupta. V. K, Adsorption of hazardous dye, crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 463-473.

Mittal. A, Malviya. A, Kaur. D, Mittal. J, Kurup. L, Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of methyl orange from wastewaters using waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 229-240.

Mohammadi. N, Khani. H, Kumar Gupta. V, Amereh. E, Agarwal. S, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material- kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (2011) 457-462.

Namasivayam. C, Kanchana. N, Yamuna. R. T, Waste banana pith as adsorbent for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Waste Manage.* 14 (1993) 643-648.

Nandi. B.K, Goswami A., Purkait M.K, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin : Kinetic and equilibrium studies. *Applies Clay Science* 42 (2009) 583-590.

Nollet. H, Roels. M, Lutgen. P, Van Der Meeren. P, Verstraete. W, *Chemosphere*, 53(2003) 655-665.

Noyan. H , Onal. M, Sarıkaya. Y, The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite, *Food Chemistry* 105 (2007) 156–163.

Ofamaja. A. E, Ho. Y. S, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dye and Pigments*, 74 (2007) 60-66.

Owes El-Sayed. G, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination* 272 (2011) 225-232.

Pavel. J, Coskun. S, Pilar. V, Rejnek. J, Removal of basic (Methylene Blue) and acid (acid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1450–1453.

Pavias. D. L, Lampman. G. M, Kaiz. G. S, *Introduction to spectroscopy : a guide for students of organics chemistry*. W. B. Saunders Compagny (1987).

Ping. Li, Ya-Juan. Su, Yan Wang, Bo Liu, Li-Ming Sun Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder. *Journal of Hazardous Materials*, 15(2010) 43-48.

Rais. A, Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder. *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 767-773.

Rajeev. K, Rais. A, biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination* 265(2011) 112-118.

Ru-Ling, Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, *Tseng Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 1020–1027.

Saura Calixto. F, Canellas. J, Garcia Raso. J, Contents of detergent-extract dietary fibers and composition of hulls, shells and tegments of almonds. *J. Agric. Food. Chem.*,31 (1983)1255-1259

Schwarzenbach. R. P, Geschwend, M.P., *Environmental organic chemistry*. John Wiley Sons, Inc (2003) 278.

Selatnia. A, Madani. A, Bakhti. M. Z, Kertous. L, Mansouri. Y, Yous. R, Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a bacterial streptomyces rimosus biomass. *Biochem. Eng.* 19 (2004) 127-135.

Shaobin. W, Huiting. I, Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned Carbon, *Dye and Pigments* 72 (2007)308-314.

Shengfang. Li, Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of polyacrylic acid-acrylamide (methacrylate) and amylase, *Bioresource Technology*101 (2010) 2197-2202.

Srihari. V, Das. A, The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons, *Desalination* 225 (2008) 220-234.

Suhong. C, Zhang. J, Qinyan. Yue, Yan. Li, Chao. Li, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination* 252, (2010) 149–156.

Vasanth. K, Ramamuthi. V, Sivanesan. S, Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Colloid Interf. Sci.*, 284 (2005) 14-21.

Walker. G. M, Hansen. J. A, Allen. S. J, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomite sorbents. *Water Research*, 37 (2003) 2081-2089.

Weber. W. J, Morris. W. E, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, J. Sanit. Eng. Div. Proc. Annual Soc. Civil Eng. 89 (1963) 31.

Yao. Y, Xu. F, Chen. X, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes, Chemical Engineering Journal 170(2011) 82-89.

Yeddou-Mezenner. N, Kinetic and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste. Desalination 262 (2010)251-259.

Yonghui. L, Xingbing. H, Guomin. H, Qijian. T, Wenyong. H, Removal of crystal violet from aqueous solution using powdered mycelia biomass of *Ceriporia lacerate* P2, Journal of Environmental Sciences, 23(12) (2011) 2055-2062.

Zhe-Ming. N, Sheng-Jie. X, Li-Geng. W, Fang-Fang. X, Guo-Xiang. P, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. Journal of Colloid and Interface Science 316(2007) 284–291.

Zhou. M. L, Martin. G, Taha. S, Sant'Anna. F, Adsorption isotherm comparison and modeling in liquid phase onto activated carbon. Water Research. 32 (1998) 1109-1118.

Zhuannian. L , Anning. Z, Guirong. W and Xiaoguang.Z, Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder. Separation Science and Engineering. Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(6) (2009) 942–948.

TROISIEME CHAPITRE

ETUDE DE L'ECOULEMENT DANS LE REACTEUR TORIQUE DIPHASIQUE (LIQUIDE-SOLIDE)

III.1- Introduction

Le développement du génie des procédés ainsi que les demandes industrielles de plus en plus fréquentes auprès des laboratoires pour la résolution des problèmes pratiques rencontrés ou pour la mise au point et l'optimisation d'un procédé, montrent la nécessité de développer cette discipline et l'intérêt croissant qu'elle suscite.

Le réacteur torique a été entrepris en alternative au réacteur classique, vu qu'il présente des potentialités prometteuses en termes de mélange, d'écoulement, de contrôle réactionnel et d'extrapolation (Belleville et al.1992 ; Benkhelifa et al. 2000 et Nasrallah et al. 2008). Il apparaît comme un système adapté à d'éventuelles applications notamment dans les réactions biochimiques et les procédés mettant en œuvre des solutions de viscosité élevée. Pour contribuer à une meilleure connaissance des caractéristiques de l'écoulement et du mélange dans ce nouveau type de réacteur, nos travaux à l'échelle du laboratoire et comportant un système diphasique liquide-solide (eau-adsorbant), ont été menés pour étudier le comportement hydrodynamique du réacteur torique. L'objectif de ce chapitre consiste dans un premier temps à présenter d'abord une synthèse bibliographique des principaux travaux de la littérature concernant les caractéristiques de l'écoulement et du mélange dans les réacteurs toriques. Dans un second temps, l'étude expérimentale a porté sur la caractérisation de l'écoulement à l'intérieur du réacteur torique. Elle est basée sur des mesures expérimentales déduites de la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS) à l'intérieur du réacteur.

III.2- Travaux antérieurs

Le réacteur torique a été proposé par Norwood en 1962 pour la polymérisation des oléfines et prend ces derniers temps une ampleur grandissante. Des études récentes ont montré l'intérêt des réacteurs de forme toroïdale pour des procédés mettant en jeu des fluides très visqueux et pour des applications biochimiques. Le réacteur torique est caractérisé par la circulation du fluide dans une géométrie à boucle bien définie. Suivant la géométrie recherchée, le réacteur torique est constitué à partir de coudes à 90° reliés ou non par des longueurs droites de même diamètre. Le mélange et la recirculation des réactifs sont assurés par un mobile d'agitation. Il est caractérisé par une hydrodynamique d'écoulement bien définie (Sato et al. 1979). Il peut se présenter sous forme torique (RPT) (figure III.1), rectangulaire (RTL) (figure III.2) ou de forme L (figure III.3).

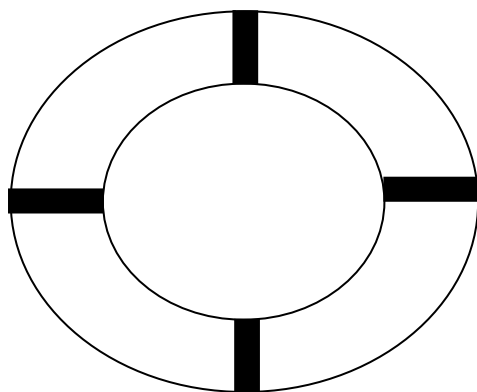


Figure III.1 : Réacteur à boucle de forme parfaitement torique

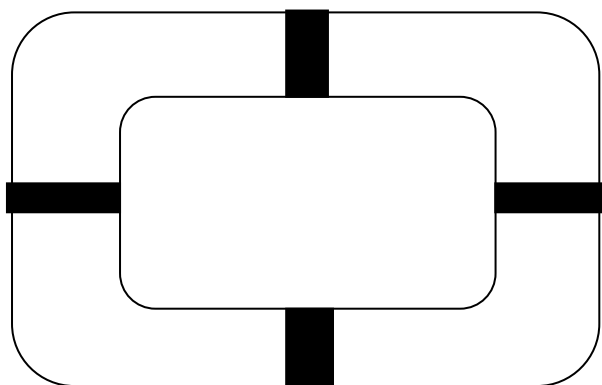


Figure III.2 : Réacteur à boucle de forme rectangulaire.

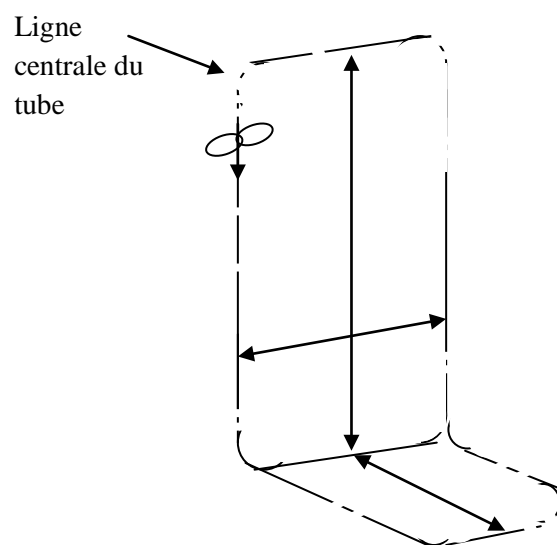


Figure III.3 : Schéma d'un réacteur à boucle de forme en L.

Les principaux travaux sont rassemblés comme suit :

Laederach et Widmer. (1984), en testant le réacteur torique en fonctionnement discontinu sur la croissance de culture par fermentation, ont montré que la production de biomasse était d'environ 40% plus élevée dans ce réacteur que celle obtenue avec un réacteur agité. De plus à la différence du réacteur agité, aucune croissance ne s'est produite à la paroi du réacteur, permettant ainsi à toute la biomasse présente dans le volume réactionnel de prendre une part active au transfert de matière.

Tanaka et O'shima. (1988) se sont intéressés à l'étude de la polymérisation en suspension du styrène dans un réacteur torique de forme rectangulaire en fonctionnement discontinu. Ils ont établi une expression corrélant la taille moyenne finale des particules avec les conditions opératoires, telles que les propriétés physicochimiques initiales des suspensions et les conditions de mélange dans la zone d'agitation. D'autre part, ils ont montré l'effet des grandes vitesses de circulation sur la suspension des dépôts de polymères sur la paroi du réacteur.

En fonctionnement fermé, Belleville et al. (1992) ont montré que les réacteurs toriques présentaient un mélange radial efficace induisant peu de volumes morts, permettant plus facilement leur extrapolation.

L'acétylation des petits pois a été entreprise dans un microréacteur torique par Legrand et al. (1997) en fonctionnement ouvert et fermé. Les performances du microréacteur ont été évaluées à partir du temps de mélange et du degré d'acétylation.

Benzemel. (1999) a utilisé la méthode anémométrique Laser à effet Doppler (LDA) pour caractériser l'agitation et la granulométrie des systèmes diphasiques liquide/liquide (huile/eau et eau /huile) dans un réacteur à boucle de forme carré de volume 9,2 litres. Les observations globales et locales des mélanges précités ont conduit à distinguer trois types de configurations à savoir : la configuration stratifiée, la configuration dispersée et la configuration mixte. D'après cet auteur, l'obtention d'une émulsion homogène est observée pour des vitesses d'agitation supérieure à 900 tr/min. les résultats correspondants ont été corrélés par une relation entre le diamètre moyen de Sauter, le nombre de Weber et la concentration de la phase dispersée. Enfin ils ont conclu, que la présence d'une phase dispersée a limité l'utilisation de la technique d'anémométrie laser.

Khalid et al. (2001) ont utilisé deux méthodes ; l'une électrochimique et l'autre conductimétrique pour caractériser l'écoulement tourbillonnaire dans un réacteur à boucle de forme rectangulaire. Ils ont proposé une corrélation qui fait intervenir les caractéristiques géométriques du mobile d'agitation et la vitesse de circulation. Ils ont évalué le nombre de circulation dans le réacteur et ont montré l'efficacité du mélange radial.

$$U_c = 0.06F_g N \quad \text{III.1}$$

F_g est un facteur géométrique caractérisant la géométrie du réacteur et du mobile d'agitation utilisé.

Une étude expérimentale du mélange réactif au sein d'un réacteur torique ondulé (RTO) a été entreprise par Boesinger et al. (2003). Ses performances sont comparées à celles de deux autres réacteurs : un réacteur torique plat (RTP) et un réacteur de type cuve agitée (RCA). L'hydrodynamique du mélange est étudiée à l'aide d'un modèle piston avec dispersion axiale pour les RTO et RTP. L'effet de la dispersion axiale sur la cinétique d'une réaction chimique (saponification) est ensuite analysé dans les RTO, RTP et RCA. Les temps de mélange sont légèrement plus longs dans le réacteur torique ondulé en raison d'une plus faible dispersion axiale et ils ont constaté une amélioration du taux de conversion à faible puissance dissipée.

Benhkelifa et al. (2005) ont utilisé un réacteur torique transparent en plexiglas de 0,1litre placé horizontalement pour l'étude cinétique de l'hydrolyse des gliadines et des caséines. Cette étude a été effectuée pour des vitesses d'agitation distinctes, les degrés d'hydrolyse les plus élevés ont été obtenus pour une vitesse d'agitation égale à 800 tr/min correspondant à une meilleure homogénéisation du mélange au sein du réacteur.

Nasrallah et al. (2008) ont montré qu'en écoulement monophasique le changement d'échelle permettait de reproduire les résultats obtenus à petite échelle. En effet, l'écoulement est stable au sein du réacteur torique et ce pour les trois volumes testés à savoir : 2 ; 4,2 et 13 litres. Aussi, le nombre de Péclet qui caractérise la dispersion axiale au sein du réacteur est constant pour les volumes étudiés et vaut 12,5. Ils ont montré que le passage d'une configuration fermée à une configuration ouverte améliore considérablement les performances des différents réacteurs utilisés. Ils ont constaté que, quelque soit le mode de fonctionnement, ouvert ou fermé, le réacteur torique reste plus performant que le réacteur agité.

Nouri et al. (2008) ont caractérisé le mélange à l'échelle micromoléculaire dans un réacteur torique fermé. L'étude du micro mélange a été établie à l'aide d'une méthode chimique test

basée sur un système de réactions de type parallèles concurrentes, il s'agit du système iodite-iodate dans le but de déterminer les paramètres caractéristiques du micro mélange, à savoir l'efficacité du micro mélange (α) et le temps de micro mélange (t_m).

Ji et al. (2010) ont décrit l'intérêt des microalgues (*platymonas subcordiformis*) ainsi que les conditions opératoires pour la production de l'hydrogène dans un réacteur torique. La culture de ces microorganismes photosynthétiques nécessite deux substrats important qui sont le carbone inorganique et la lumière. Cette dernière est assurée par un flux lumineux artificiel. Ils ont constaté que le rendement de production d'hydrogène dépend fortement de l'intensité lumineuse et du milieu de culture.

Une étude numérique a été entreprise par Rihani et al. (2011) pour décrire le processus dynamique de la dispersion du traceur dans un milli réacteur torique en présence et en absence du gaz. La simulation numérique a été utilisée pour visualiser l'écoulement et déterminer les paramètres tels que : la turbulence, le champ de vitesse et la rétention gazeuse. Ils ont constaté qu'en absence d'agitation, il se forme dans la partie supérieure du milli réacteur une poche de gaz et ce qu'elle que soit la vitesse du gaz injectée. La distribution du champ de vitesse au sein du milli réacteur a montré une dispersion du liquide uniforme tout le long du réacteur.

III.3- Définition des paramètres hydrodynamiques

III.3.1- Temps de circulation

Le temps de circulation t_c est défini comme étant le temps nécessaire à un fluide pour parcourir une circulation complète dans le réacteur. Il est fonction de la vitesse d'agitation, des caractéristiques du fluide, de la géométrie du réacteur et du mobile d'agitation. La valeur du temps de circulation est obtenue par la mesure du temps moyen entre deux pics ou deux vallées successives de la courbe réponse à une injection de type impulsion (figure III.4).

III.3.2- Temps de mélange

Il est souvent nécessaire d'avoir recours au temps de mélange pour caractériser le processus de mélange dans les réacteurs. C'est une grandeur caractéristique de l'agitation. Le temps de mélange t_m dans un réacteur est défini comme étant le temps nécessaire à l'obtention d'un mélange de degré d'homogénéisation donné dans des conditions d'agitation bien déterminées. C'est donc l'intervalle de temps entre l'injection du traceur et sa répartition dans tout l'espace réactionnel.

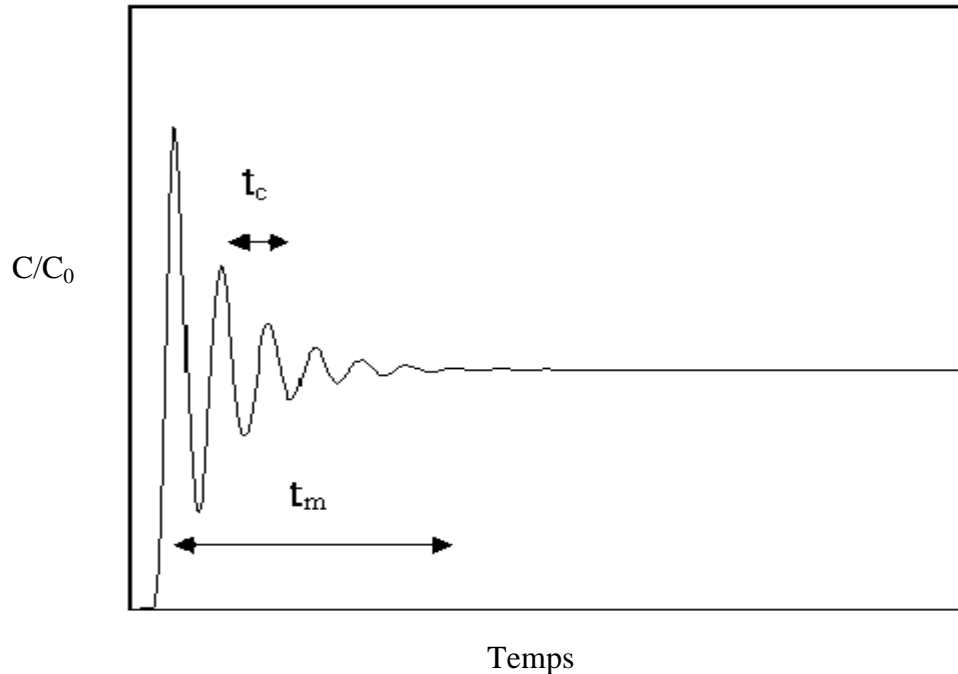


Figure III.4 : Représentation graphique du temps de circulation et du temps de mélange

Le temps de mélange est, d'une manière générale, fonction

- du volume et de la concentration du traceur d'injection,
- du type et de la valeur du degré d'homogénéisation choisi,
- de la géométrie, des dimensions et des conditions opératoires du système d'agitation.

Le régime d'écoulement dans le réacteur peut être défini en fonction des conditions d'agitation grâce au nombre de Reynolds d'écoulement R_{ec} et au nombre de Reynolds de mélange R_{em} introduits par Hosagai et al. (1992) et Tanaka et al. (1989) pour caractériser un réacteur torique.

$$R_{ec} = \frac{\rho U_c d_t}{\mu} \quad \text{III.2}$$

$$R_{em} = \frac{N \rho d_1^2}{\mu} \quad \text{III.3}$$

Tel que : d_1 : diamètre extérieur du mobile d'agitation (m)

d_t : diamètre intérieur de la section du réacteur torique (m)

N : vitesse de rotation du mobile d'agitation (tr.s^{-1})

ρ : masse volumique (Kg.m^{-3})

μ : viscosité dynamique (Pa.s)

U_c : vitesse moyenne de circulation ($m.s^{-1}$).

III.3.3- Système d'agitation

Le calcul prévisionnel des appareils, leur contrôle et la commande de leur fonctionnement nécessitent une bonne connaissance des divers phénomènes mis en cause par l'opération réalisée. Les techniques d'agitation mécanique sont donc un moyen de créer et/ou d'accélérer le transfert de matière et d'énergie soit à l'intérieur d'une même phase soit entre différentes phases mises en présence. Les techniques d'évaluation sont en train de se modifier car le problème est toujours de choisir, compte tenu des conditions du fonctionnement du réacteur, le meilleur agitateur et les critères font appel le plus souvent à la qualité du mélange et à la puissance consommée (Gelus. 1979).

Le mélange du fluide au sein du réacteur torique est assuré par un mobile à écoulement axial de type hélice marine à trois pales inclinées à 45° (Figure III.5).

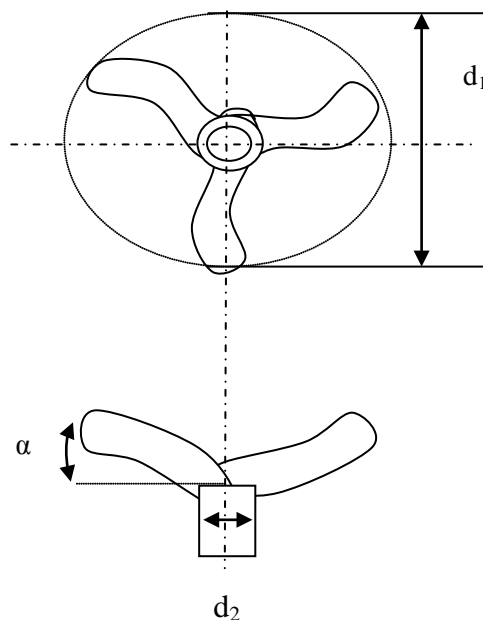


Figure III.5 : hélice marine à trois pales

Où :

d_1 : diamètre externe de l'agitateur.

d_2 : diamètre de la tige de l'agitateur.

α : angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation.

Le choix du mobile d'agitation est basé essentiellement sur les travaux réalisés précédemment (Tanaka et O'Shima. 1988 ; Boesinger et al. 2003 ; Pramparo et al. 2008), et qui préconisent l'emploi des agitateurs axiaux qui favorisent le mélange dans une géométrie toroïdale.

III.3.4- Détermination de la distribution des temps de séjour

Le concept de la distribution des temps de séjour (DTS) a été introduit par Danckwerts en 1953 afin d'étudier et de caractériser les réacteurs réels. Elle peut être atteinte expérimentalement par diverses techniques et qui sont toutes basées sur l'utilisation des traceurs. La méthode des traceurs consiste à marquer des molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur déplacement au sein du réacteur. Pour cela on utilise une substance colorée ou chimique, ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par une propriété caractéristique telle que la conductivité électrique, thermique, etc...Souvent deux types de stimulations sont utilisées à savoir la stimulation impulsion et la stimulation échelon. Leur avantage réside dans le fait qu'elles sont faciles à mettre en œuvre dans tout type de réacteur quelque soit son volume.

La méthode conductimétrique est une des méthodes permettant la détermination expérimentale de la DTS. Cette technique est basée sur la mesure de la variation de la conductivité électrique du fluide après y avoir introduit une petite quantité d'électrolyte (acide, base, sel). La conductivité électrique étant directement proportionnelle à la concentration, cette mesure permet l'obtention de l'évolution temporelle de la concentration du traceur, représentative de la DTS au sein du réacteur.

III.4- Modélisation de l'écoulement dans le réacteur torique

Le but de cette partie de l'étude consiste à caractériser l'écoulement et le mélange dans le réacteur torique par un modèle représentatif. Caractériser l'écoulement au sein du réacteur à l'aide d'un modèle mathématique a l'avantage de permettre la connaissance d'autres paramètres non accessibles expérimentalement tels que le coefficient de dispersion axiale et prévoir les performances du réacteur.

Pour pouvoir prévoir le comportement d'un réacteur, il est important de connaître ce qui se passe à l'intérieur de celui-ci, ce qui fait l'utilisation d'un modèle hydrodynamique assez simple permet de rendre compte de l'allure de la courbe de distribution des temps de séjour (DTS) obtenue par la méthode des traceurs. Parmi les nombreux modèles, il existe deux

modèles principaux qui sont le modèle des mélangeurs agités en série et celui de l'écoulement piston avec dispersion axiale, ce dernier sera étudié dans cette partie.

III.4.1- Présentation du modèle piston avec dispersion axiale

La distribution des temps de séjour (DTS) est un paramètre important pour la caractérisation du type d'écoulement au sein des réacteurs. C'est un moyen de comparaison entre les performances de différentes configurations, et elle reste un outil de base permettant la réussite de l'extrapolation des réacteurs (Zhang et al. 2005). Le réacteur torique fermé, compte tenu de sa géométrie tubulaire formant une boucle fermée, est modélisé par un réacteur piston avec dispersion axiale et recirculation totale (figure III.6).

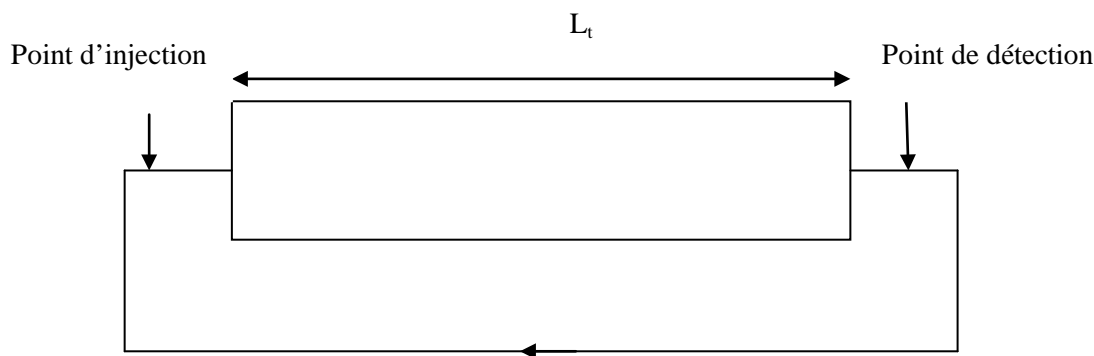


Figure III.6 : Schéma représentatif du modèle piston avec dispersion axiale et recirculation totale

Il a été utilisé par de nombreux auteurs notamment par Voncken et al. (1964) pour caractériser le mélange et l'écoulement dans un réacteur agité, Belleville et al. (1992) et Benkhelifa et al. (2000) pour prédire l'écoulement des systèmes monophasiques dans un réacteur torique, ainsi que les systèmes multiphasiques, cas des airlift, Lutman et al. (1983), les réacteurs à lits fluidisés et les lits fixes (Levenspiel. 1999) et (Rihani et al. 2009) dans un milli réacteur torique gaz/liquide.

Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif de vitesse de circulation axiale U_c et d'une dispersion aléatoire obéissant à la loi de Fick. Le flux axial, F_z , est donné par :

$$F_z = U_z C - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{III.4}$$

Avec, C : concentration du traceur

D_{ax} : coefficient de dispersion axiale

Z : coordonnée dans le sens de l'écoulement

L'expression de l'évolution de la concentration du traceur en fonction de la dispersion axiale D_{ax} dépend des conditions aux limites qui règnent au point d'injection du traceur ($z=0$) et au point de mesure de la réponse ($z=L_t$).

Pour un élément de volume du réacteur, l'équation du bilan en traceur s'écrit :

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + U_c \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{III.5}$$

$$\text{Avec } x = z - U_c t$$

Si l'on suppose qu'initialement N_0 moles de traceur par unité de section droite sont injectées en $x = 0$, l'équation III.5 admet pour solution :

$$C(t) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi D_{ax} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{ax} t}\right) \quad \text{III.6}$$

En posant $L_t = U_c t_c$ on a $x = U_c(t_c - t)$. si tout le traceur est réparti entre 0 et L_t , on a $C_0 = N_0/L_t$ d'où :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{L_t}{\sqrt{4\pi t D_{ax}}} \exp\left(-\frac{U_c^2(t_c - t)^2}{4D_{ax} t}\right) \quad \text{III.7}$$

En introduisant le temps réduit $\theta = \frac{t}{t_c}$ et le paramètre B_0 (nombre de Bodenstein) définit de la manière suivante,

$$B_0 = \frac{U_c L_t}{D_{ax}} \quad \text{III.8}$$

L'équation III.7 s'écrit :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B_0}{\pi \theta}} \exp\left(\frac{-B_0(1-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad \text{III.9}$$

Or la concentration mesurée est égale à la somme de toutes les concentrations en ces différents points : $z=L_t, z=2L_t, z=3L_t, \dots, z=jL_t$.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B_0}{\pi\theta}} \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-B_0(j-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad \text{III.9}$$

j : nombre entier sans dimension

Le coefficient de dispersion axiale résulte de la combinaison des effets dispersifs dus au transport par turbulence et au mélange par diffusion moléculaire. En pratique, on considère que l'écoulement est piston pour $B_0 > 100$ (Sanchez et al. 2004). Il est estimé par ajustement de cette équation avec la courbe expérimentale de la distribution de temps de séjour.

III.5- Etude expérimentale

III.5.1- Description du dispositif expérimental

III.5.1.1- Le réacteur

En écoulement diphasique, la détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour a été réalisée en utilisant un réacteur torique en PVC. C'est un réacteur à boucle de forme parfaitement torique (section circulaire) de 2 litres (figure III.7), il est composé de quatre coudes reliés par des brides formant ainsi un espace réactionnel torique fermé. Les principales caractéristiques géométriques du réacteur torique sont données sur le tableau III.1.

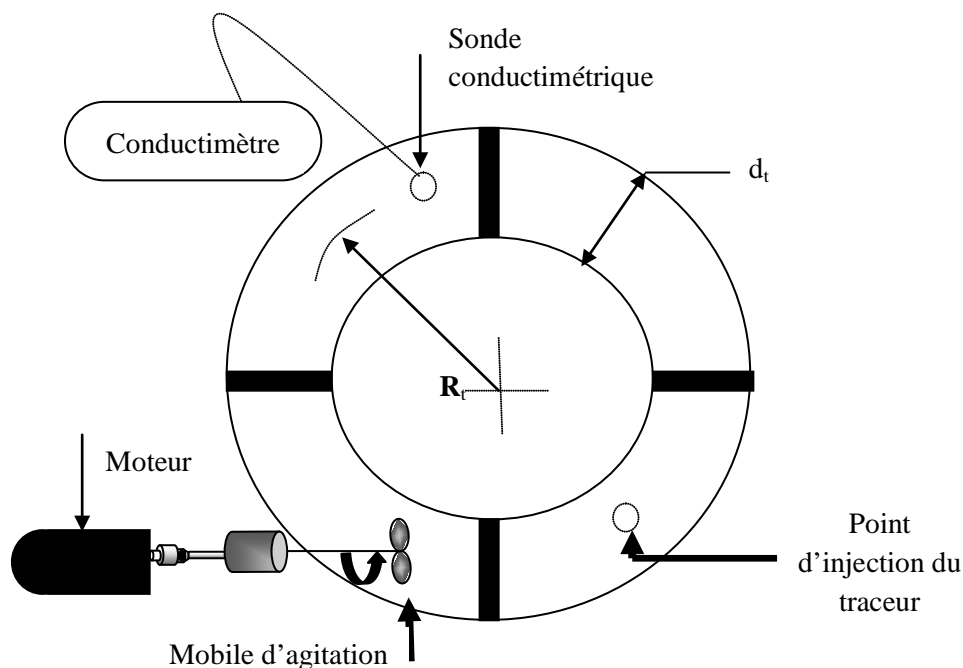


Figure III.7 : Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées avec le système L/S (eau-peau des amandes). Le réacteur est muni aussi de deux orifices pour l'injection et l'introduction de la sonde conductimétrique. Les informations recueillies par la sonde à l'intérieur du réacteur sont transmises à un conductimètre.

Tableau III.1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique.

Volume total du réacteur $V_R(l)$	Rayon de courbure du réacteur R_t (mm)	Diamètre intérieur du tube d_t (mm)	Longueur du réacteur L_t (mm)
2	135	55	848

La rotation du mobile d'agitation est assurée par un moteur de marque Heidolph alimenté à vitesse variable de 100 à 1000 tr/min.

Les caractéristiques géométriques du mobile d'agitation utilisé sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2. Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation

Agitateur	d_1 (mm)	d_2 (mm)	α (degré)
Hélice marine	45	15	45

III.5.1.2- Technique expérimentale utilisée pour l'étude de la DTS

L'étude expérimentale a porté sur la caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le réacteur en présence de particules solides en adoptant la méthode conductimétrique pour la détermination des temps de séjour. Le traceur employé est l'hydroxyde de sodium NaOH (1N), injecté sous forme d'impulsion. Les courbes expérimentales obtenues permettent de déterminer les temps de circulation et les temps de mélange (La courbe d'étalonnage de la sonde conductimétrique est donnée en Annexe 2).

III.5.1.3- Fonctionnement en diphasique

Afin d'évaluer la qualité de la dispersion au sein du réacteur torique, nous l'avons caractérisé essentiellement par les paramètres suivants :

- le temps de circulation, t_c
- le temps de mélange, t_m

- le nombre de Bodenstein, Bo

L'influence de trois facteurs à savoir : la masse des particules solides, le diamètre de ces particules ainsi que la vitesse d'agitation du mobile d'agitation ont été étudiés.

III.5.2- Résultats et discussion

Des essais ont été réalisés et les courbes représentant la variation de la réponse en concentration du traceur suite à une injection impulsion sont données sur les figures III.8 (a-b) et III.9.

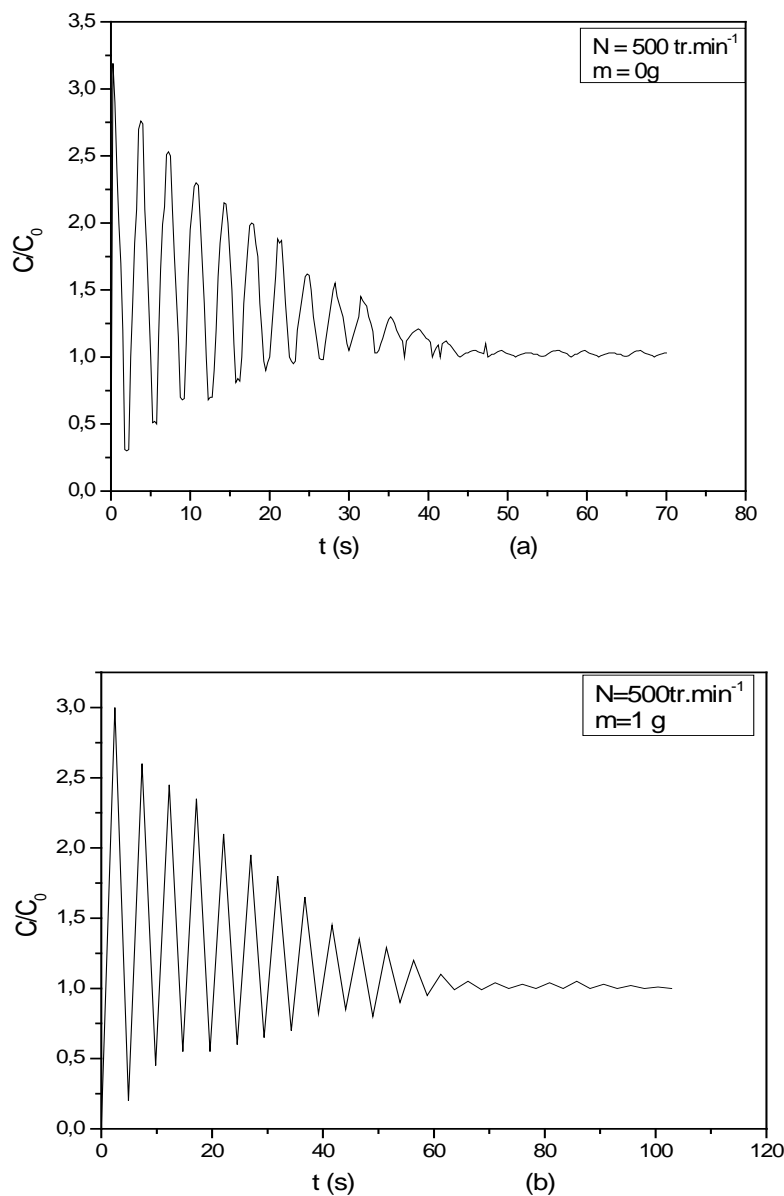


Figure III.8 : Courbe expérimentale pour 500 tr.min^{-1} : (a) eau (b) eau-solide ($m=1\text{g}$)

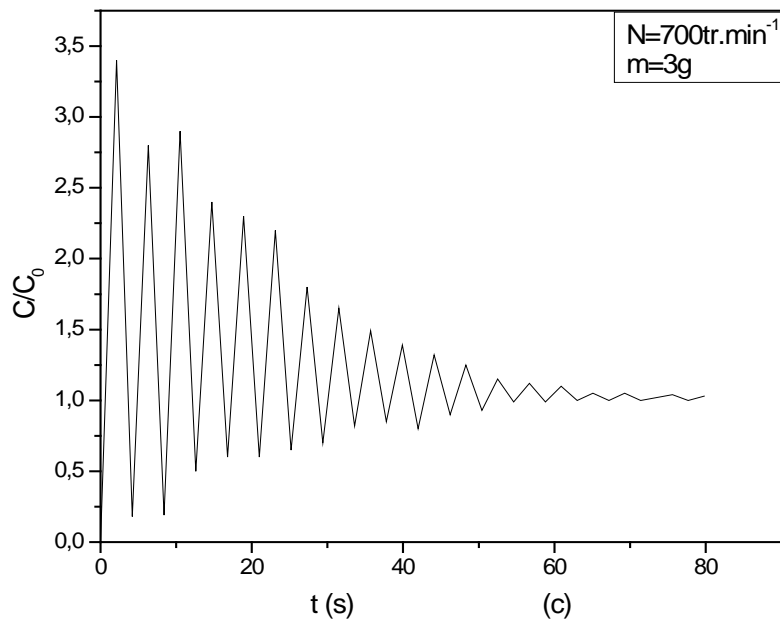


Figure III.9 : Courbe expérimentale pour $700 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ (c) eau-solide ($m=3 \text{ g}$).

Ces figures montrent la dispersion du traceur au sein du réacteur torique en présence et en l'absence des particules solides.

III.5.2.1- Essais Préliminaire

Il est important de déterminer les conditions opératoires pour un fonctionnement optimal des expériences. Pour cela, trois paramètres ont été testés à savoir : la position d'injection (Figure III.10), la concentration du traceur (0,1 ; 1 ; 2 et 5 N) (Figure III.12-a) ainsi que le volume (1, 5, 10 et 20 ml) (Figure III.12-b). Cette optimisation repose aussi sur l'obtention de courts temps de mélange et de circulation.

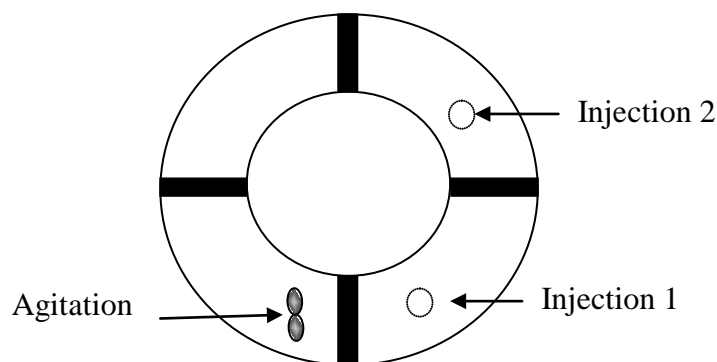


Figure III.10 : Influence de la position d'injection

On constate d'après la figure III.11 que l'injection du traceur près du mobile d'agitation donne des temps de mélange et de circulation faibles.

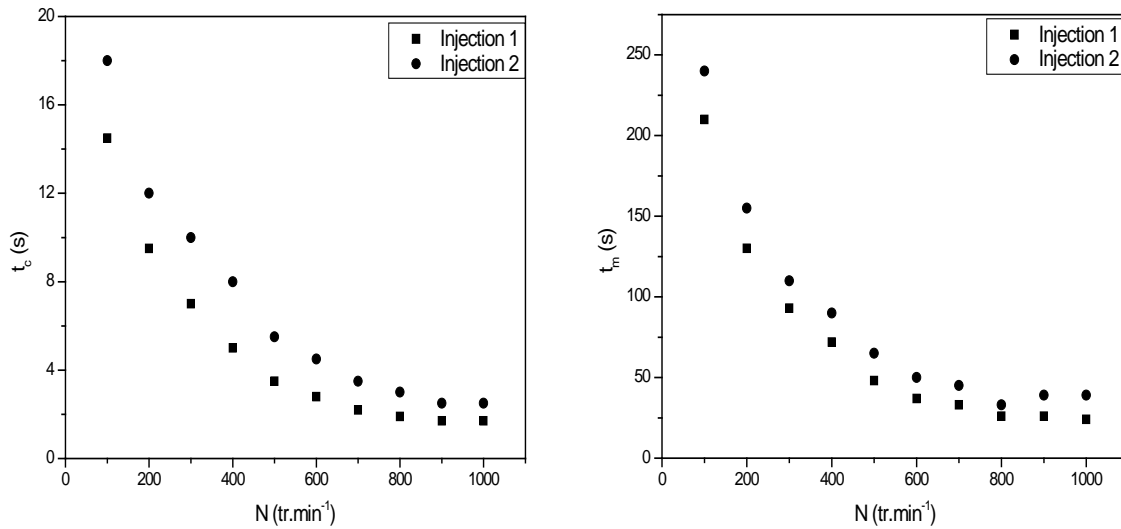


Figure III.11 : Influence de la position d'injection sur le temps de circulation et le temps de mélange.

Nous constatons d'après les figures III.12-a et III.12-b, que le volume injecté et la concentration du traceur n'influent pratiquement pas sur l'hydrodynamique et le mélange dans le réacteur torique. Pour notre étude nous avons choisi une solution de soude 1N et un volume de 10 ml est injecté au sein du réacteur entraînant un minimum de perturbation de l'écoulement.

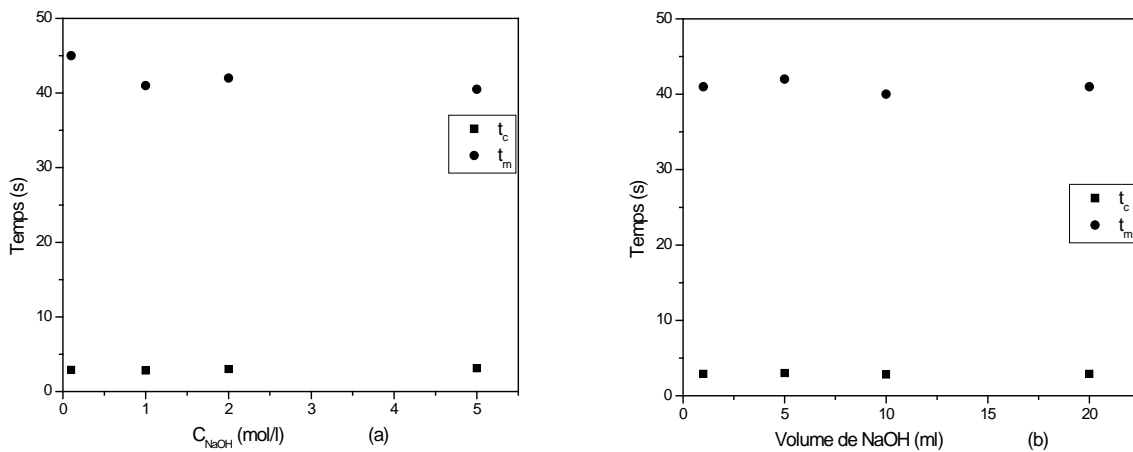


Figure III.12 : Influence de la concentration (a) et du volume du traceur injecté (b) sur t_c et t_m

III.5.2.2- Influence de la masse des particules

a -Temps de mélange

La figure III.13 représente la variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes masses du solide.

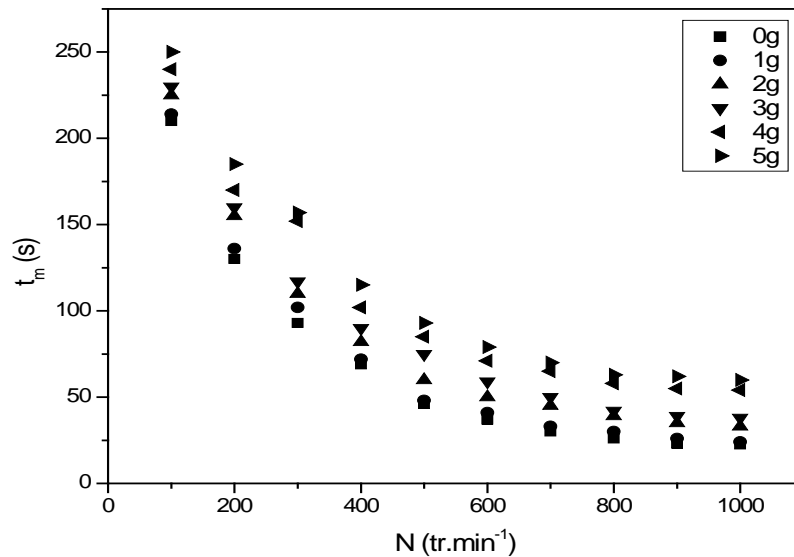


Figure III.13 : Variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation

Nous remarquons globalement, que l'augmentation de la masse du solide entraîne l'augmentation du temps de mélange et que l'effet inverse est constaté pour la variation de la vitesse d'agitation.

En système monophasique, pour une vitesse d'agitation de 100 tr.min^{-1} , le temps de mélange est de l'ordre de 210 s, alors que pour une vitesse d'agitation supérieure, de l'ordre de 900 tr.min^{-1} le temps de mélange atteint une valeur qui est relativement de l'ordre de 22,5 s. Cette diminution est attribuée à l'effet de turbulence engendrée par le mobile d'agitation et par conséquent une homogénéisation plus rapide du milieu. Le temps de mélange est sensible aux variations de la vitesse d'agitation. Les mêmes observations ont été reportées par Chisti et Jauregui. (2002) dans des bioréacteurs airlift agités.

b - Temps de circulation

Le temps de circulation est calculé à partir de la courbe de sortie de l'évolution temporelle du traceur. La valeur de la concentration du pic décroît avec le temps. Cette décroissance est due

au mélange à l'intérieur du réacteur. La figure III.14 représente l'évolution du temps de circulation t_c en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes masses de l'adsorbant.

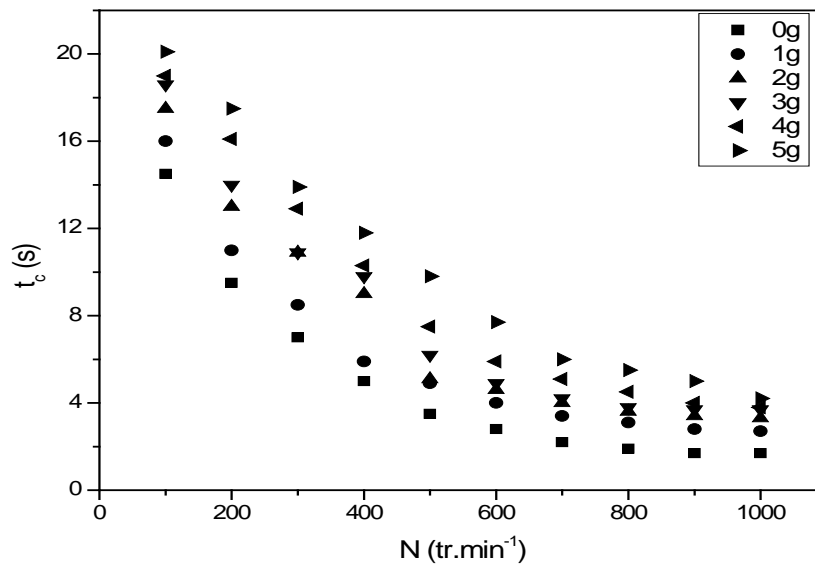


Figure III.14 : Evolution du temps de circulation t_c en fonction de la vitesse d'agitation

On y observe qu'en l'absence du solide, t_c décroît de 14,5 à 1,7 s lorsque N varie de 100 à 1000 tr.min⁻¹. Par contre, lorsque nous fixons N par exemple à 500 tr.min⁻¹, et nous faisons varier la masse du solide de 0 à 5g, t_c croît de 3,5 à 10,1s. Nous remarquons pour une vitesse de rotation élevée, le temps de circulation est pratiquement indépendant de la masse du solide. Nous remarquons aussi, pour une vitesse de rotation faible, le temps de circulation dépend de la masse du solide c'est-à-dire que l'effet de la masse du solide sur le temps de circulation est significativement prononcé aux variations de faibles vitesse de rotation.

III.5.2.3- Influence du diamètre des particules

Dans notre cas, des essais ont été effectués pour trois granulométries différentes ($0,25\text{mm} < d < 0,315\text{mm}$; $0,37\text{mm} < d < 0,63\text{mm}$ et $0,63\text{mm} < d < 0,87\text{mm}$). Les figures III.15 et III.16 représentent l'évolution du temps de circulation et du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation pour différents diamètres des particules.

Nous constatons globalement, que l'augmentation de la taille des particules entraîne une faible augmentation du temps de circulation et du temps de mélange. Ces observations sont en accord avec les travaux de Couvert et al. (2004) qui ont axé leur travail à l'étude des caractéristiques hydrodynamiques et de transfert de matière dans un réacteur airlift

rectangulaire et polyphasique L/S. Ils ont trouvé que le diamètre des particules solides n'a pas d'influence sur l'écoulement à l'intérieur du réacteur.

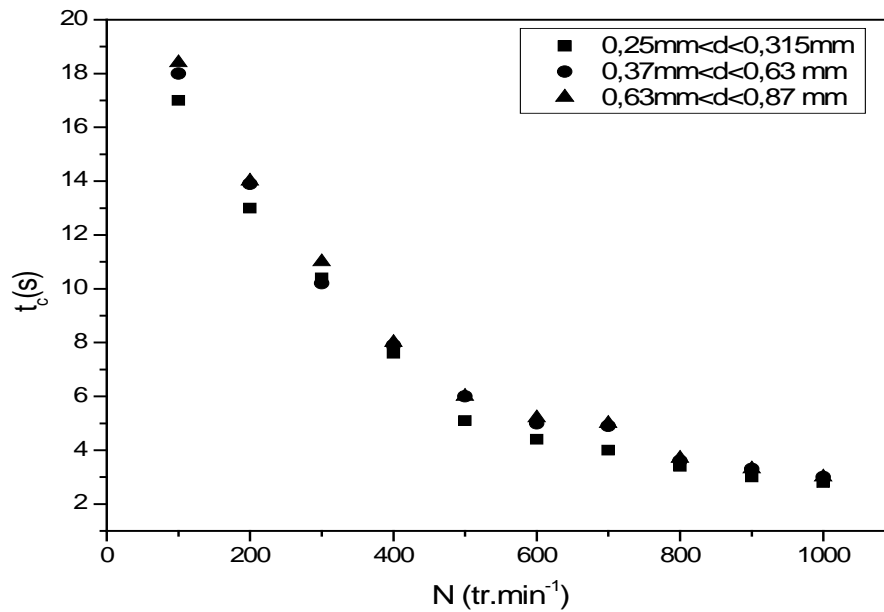


Figure III.15 : Effet de la taille des particules sur le temps de circulation

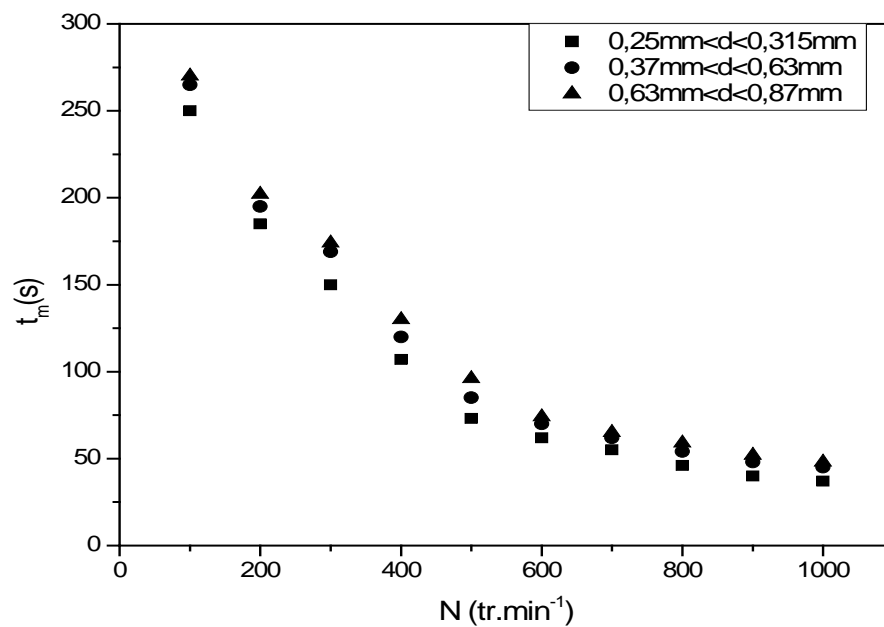


Figure III.16 : Effet de la taille des particules sur le temps de mélange

III. 5.2.4- Caractérisation globale du mélange

Dans le paragraphe précédent, nous avons caractérisé le mélange par la représentation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation, dans celui-ci, nous allons définir le mélange global à l'aide de deux paramètres adimensionnels qui sont le rapport du temps de mélange sur le temps de circulation (t_m/t_c) et le produit $N.t_m$.

a- Rapport du temps de mélange sur le temps de circulation

Le rapport du temps de mélange sur le temps de circulation est introduit pour caractériser d'une autre façon le mélange dans le réacteur en fonction du temps de circulation. Il caractérise le nombre de circulation nécessaire pour atteindre un degré d'homogénéisation donné. La figure III.17 illustre l'évolution du rapport du temps de mélange t_m et du temps de circulation t_c , en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes masses du solide.

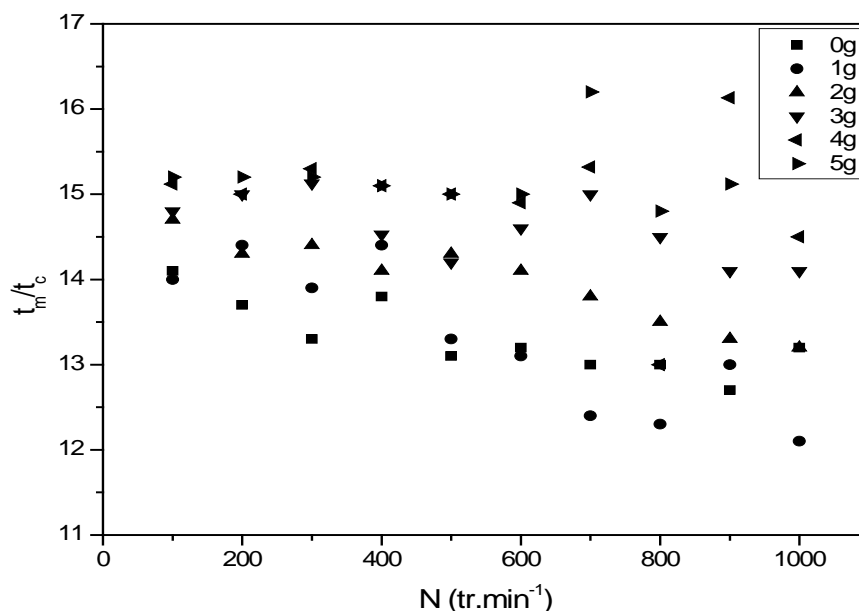


Figure III.17: Evolution du nombre de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.

Pour une masse du solide nulle, le rapport t_m/t_c est plus faible par comparaison à celui obtenu en présence du solide. Il est égal à environ 13-14, ce qui coïncide avec les observations de Nouri et al. (1994) dans un réacteur torique. En comparant cette valeur à celles des travaux antérieurs (Khalid et al. 2001), nous constatons que le nombre de circulation dans les réacteurs parfaitement torique est plus faible que dans le réacteur à boucle carré qui est de l'ordre de 40. Cette nette différence permet de montrer que les réacteurs toriques nécessitent,

pour un degré de mélange donné, un nombre de circulation plus faible que le réacteur à boucle de forme carrée et que cet écart peut être attribué à l'influence des longueurs droites. Par contre, ce nombre est plus élevé que celui trouvé par Brujes et al. (2003) dans un milli réacteur torique.

Les nombres t_m/t_c donnés dans la littérature diffèrent d'un auteur à un autre. En effet, l'étude effectuée par Roustan et al. (1983) dans les cuves agitées a fait ressortir que ce nombre varie entre 2 et 3.

Dans le cas du système diphasique, il apparaît que le rapport t_m/t_c n'est pratiquement pas constant sur l'ensemble des essais, les valeurs sont comprises entre 12 et 16 en fonction de la masse des particules et de la vitesse d'agitation. L'augmentation de la masse des particules solides conduit à une augmentation du rapport t_m/t_c . Rihani et al. 2009 ont étudié le comportement hydrodynamique du milli réacteur torique fonctionnant à l'échelle laboratoire et comportant un système diphasique (air-eau). Ils ont trouvé que ce rapport était compris entre 3 et 11 en fonction du nombre d'aération et de la vitesse de rotation. Ce réacteur présente des caractéristiques de mélange intéressantes par comparaison aux autres types de réacteurs car il fournit une bonne dispersion de gaz au sein du milli réacteur torique, par conséquent, le mélange est plus efficace.

b- Le produit $N.t_m$

La plupart des travaux de la littérature ont caractérisé les réacteurs toriques par le produit $N.t_m$. Ce produit adimensionnel dépend fortement du degré d'homogénéité, des propriétés géométriques du réacteur et du mobile d'agitation ainsi que des propriétés rhéologiques du fluide.

La caractérisation du mélange est donc basée sur la représentation graphique de ce produit en fonction du nombre de Reynolds de mélange pour différentes masses du solide. Nous constatons d'après la figure III.18 que ce produit est relativement constant pour un nombre de Reynolds supérieur à 10^4 pour toutes les conditions expérimentales étudiées. Ce résultat est similaire aux résultats trouvés par Pramparo et al. (2008).

En monophasique, il a été constaté d'après la littérature que les valeurs de $N.t_m$ sont plus élevées dans le réacteur agité que dans le réacteur torique. Kawase et al. (1989) ont trouvé que ce produit tend vers 42,7 pour un réacteur agité en régime turbulent. Nasrallah et al. (2008) ont constaté que les valeurs de $N.t_m$ sont plus élevées dans le réacteur agité que dans le

réacteur torique, et ces valeurs sont légèrement plus élevées en système ouvert que celles en système fermé quelque soit la géométrie des réacteurs (agité ou torique) et quelque soit le volume du réacteur utilisé (2,1 ; 5 ; et 14,5L).

Il faut cependant insister sur le fait qu'il existe des écarts importants entre les différents travaux, ce qui rend délicat l'utilisation des résultats expérimentaux issus de la littérature.

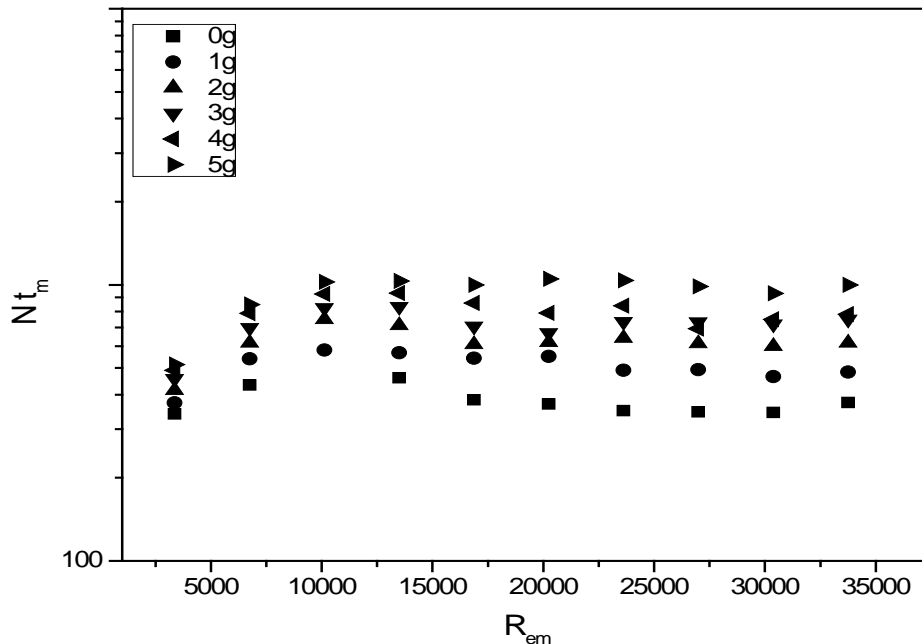


Figure III.18 : Variation du produit $N.t_m$ en fonction du nombre de Reynolds de mélange

III.5.2.5- Régime d'écoulement

Afin d'étudier la dépendance entre la vitesse moyenne de circulation et la vitesse d'agitation, nous allons essayer de donner nos résultats sous forme adimensionnelle en tenant compte des caractéristiques géométriques du fluide en circulation ainsi que des conditions qui génèrent le mouvement. Nous avons présenté nos résultats sous forme adimensionnelle en faisant intervenir le nombre de Reynolds du mélange R_{em} et le nombre de Reynolds d'écoulement. La figure III.19 donne l'évolution du rapport R_{ec}/R_{em} en fonction de R_{em} .

Nous remarquons que R_{ec}/R_{em} diminue légèrement avec l'augmentation du nombre de Reynolds de mélange ; cette décroissance se limite à $R_{em} = 10^4$ pour passer par un palier où on obtient un rapport relativement constant pour des plus grandes valeurs du nombre de Reynolds de mélange. Dans cette gamme, une légère croissance du rapport R_{ec}/R_{em} est

observée avec la diminution de la masse des particules solides engendrant une vitesse de circulation importante.

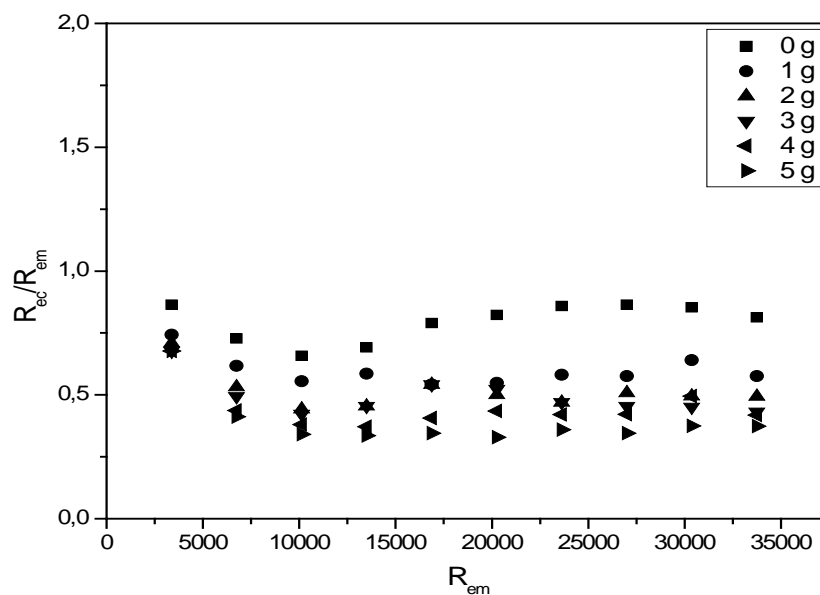


Figure III.19 : Variation de R_e/R_{em} en fonction de R_{em}

III.6- Application du modèle piston avec dispersion axiale

L'application du modèle piston avec dispersion axiale à nos résultats expérimentaux permet de déterminer le nombre de Bodenstein d'où le coefficient de dispersion axiale. Ce coefficient de dispersion axiale pour le système liquide-solide est fonction de la géométrie du réacteur, des propriétés physicochimiques du fluide ainsi que de la masse du solide. Il a été déduit par superposition entre la courbe expérimentale et le modèle. La figure III.20, représente des exemples de modélisation de la réponse du traceur dans le réacteur torique.

A chaque passage du traceur devant la sonde conductimétrique correspond un pic dont l'intensité décroît avec le temps jusqu'à atteindre la concentration finale dans le réacteur et ainsi l'homogénéisation totale du traceur au sein de la solution. La hauteur relative des pics et leur nombre dépendent du coefficient de dispersion axiale (D_{ax}). Plus le mélange est intense durant une circulation (D_{ax} élevé), plus la décroissance des pics est forte et leur nombre diminue.

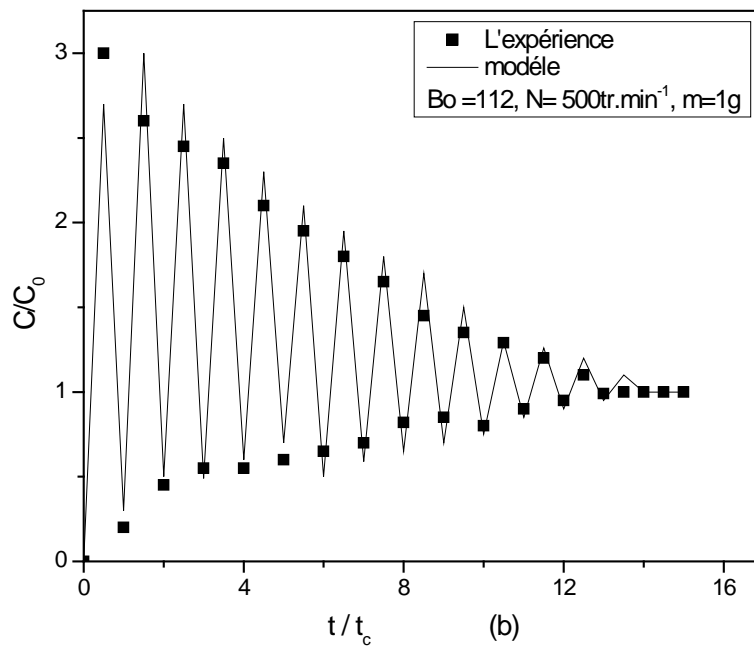
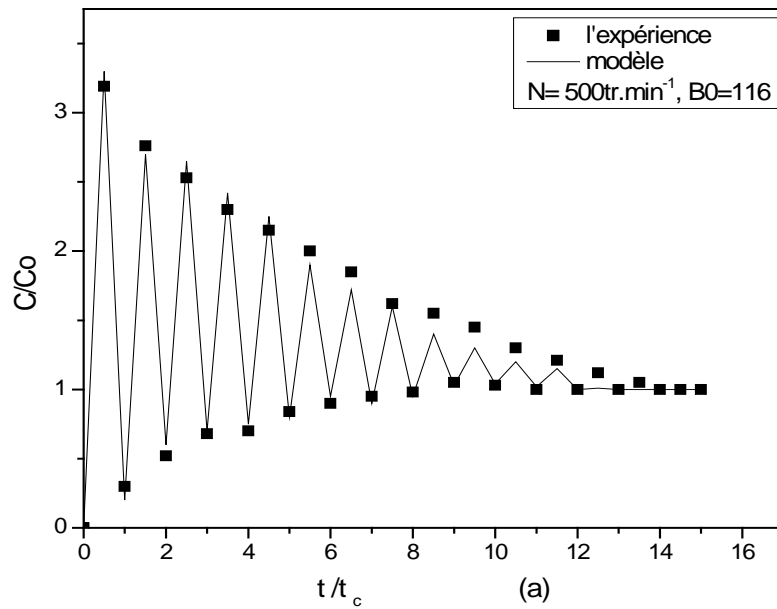


Figure III.20 : Modélisation de la réponse du traceur pour $N=500 \text{ tr/mi}$: (a) eau (b) eau-peau des amandes ($m=1 \text{ g}$).

La figure III.20 montre une assez bonne adéquation entre la courbe calculée et la courbe expérimentale et le tableau III.3 résume l'ensemble des valeurs de Bodentein et du coefficient de dispersion axiale en fonction de la vitesse d'agitation pour le système monophasique.

Tableau III.3: Valeurs du nombre de Bodenstein (B_o) et du coefficient de dispersion axiale en système monophasique

N (tr.min ⁻¹)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
B_o	96	102	111	120	116	115	114	113	112	110
$D_{ax} 10^4$ (m ² .s ⁻¹)	5,2	7,4	9,2	11,9	17,7	22,3	27,4	31,8	35,4	38

A travers les valeurs données dans le tableau III.3, nous constatons que les nombres de Bodenstein (B_o) sont relativement indépendants de la vitesse d'agitation en système monophasique. Généralement l'écoulement piston est obtenu pour des nombres de B_o supérieurs à 100 (Miron et al. 2004 ; Sanchez et al. 2004). Dans la présente étude nous avons obtenu des nombres de Bodenstein supérieurs à 96 ce qui permet de conclure que l'écoulement dans notre réacteur torique est de type piston. Par analogie au modèle des réacteurs agités en série, $B_o = 2 N_r$ (N_r est le nombre de réacteurs en série Chisti. 1989), les réacteurs toriques peuvent être caractérisés par une série d'au moins 50 réacteurs agités.

La figure III.21 montre l'évolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds de mélange. Nous constatons d'après cette figure que le coefficient de dispersion axiale évolue proportionnellement en fonction du nombre de Reynolds de mélange. Cette augmentation de D_{ax} est causée par l'augmentation de l'intensité tourbillonnaire le long de la circonférence du réacteur torique.

A travers cette étude, le coefficient de dispersion axiale en fonction de R_{em} a été corrélé par l'équation suivante :

$$D_{ax} = 1,173 \cdot 10^{-4} + 1,173 \cdot 10^{-7} R_{em} \quad \text{III.11}$$

La représentation graphique de cette corrélation est donnée dans la figure III.21. Nous constatons, d'après cette figure, que la corrélation donnée par l'équation III.11 présente une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Cette figure comporte aussi, la corrélation obtenue précédemment par Nouri et al. (1997) dans un réacteur torique de volume égal à 2L. La corrélation de Nouri est comme suit :

$$D_{ax} = 0,13510^{-6} R_{em} \quad \text{III.12}$$

Par ailleurs, dans un réacteur agité de configuration standard, Joshi et al 1980 ont corrélié les coefficients de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds de mélange par l'équation suivante :

$$D_{ax} = 0,465 R_{em} \quad \text{III.13}$$

En comparant les coefficients de dispersion axiale obtenus dans le réacteur agité de configuration standard (équation III.13), on remarque que les valeurs expérimentales de D_{ax} obtenus dans le réacteur torique sont plus faibles. Cette différence montre que les réacteurs toriques sont caractérisés par un écoulement proche de l'écoulement piston

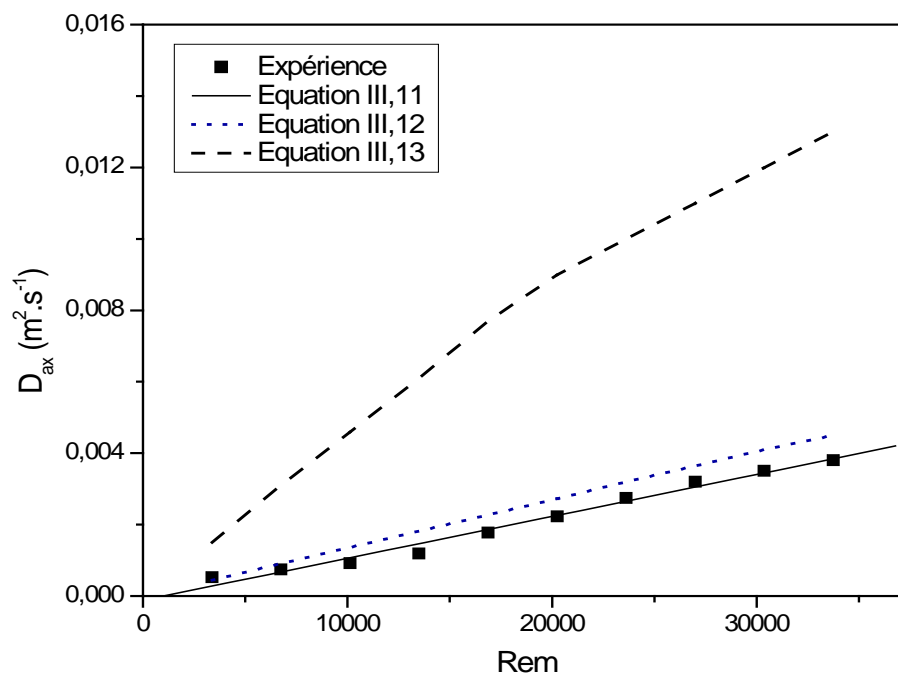


Figure III.21 : Variation du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds de mélange

D'autre part, dans le cas du système diphasique, on constate que le nombre de Bodenstein est indépendant de la vitesse d'agitation. Le tableau III.4 résume l'ensemble des valeurs de Bodenstein en fonction de la vitesse d'agitation et la masse du solide. Les valeurs de B_0 sont largement supérieures à 100. Nous pouvons dans ce cas caractériser l'écoulement dans le réacteur torique en monophasique ou en présence du solide par un écoulement piston.

Tableau III.4 : Valeurs du nombre de Bodenstein en système diphasique

N (tr.min ⁻¹)	m=0g	m=1g	m=2g	m=3g	m=4g	m=5g
	B₀					
100	96	100	99	105	130	156
200	102	98	105	107	125	150
300	111	105	102	110	148	161
400	120	115	110	104	150	165
500	116	112	130	130	170	155
600	115	120	125	122	102	143
700	114	126	109	140	149	136
800	113	96	140	145	121	125
900	112	87	106	102	126	129
1000	110	100	110	105	120	109

III.7- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé l'écoulement dans un réacteur torique diphasique (liquide- solide). Nous avons étudié l'évolution des paramètres globaux à savoir : le temps de mélange, le temps de circulation et la dispersion axiale en termes de nombre de Bodenstein.

Sur la base du temps de mélange, les résultats obtenus dans le réacteur de forme torique sont meilleurs que ceux du réacteur à boucle de forme rectangulaire ou carrée par référence à certaines études. Cette différence est due certainement au maintien de l'écoulement toroïdal et à l'existence des tourbillons secondaires dans le réacteur torique.

Globalement, l'augmentation de la masse des particules solides entraîne l'augmentation du temps de mélange et du temps de circulation et que l'effet inverse est constaté pour la variation de la vitesse d'agitation.

L'augmentation de la taille des particules entraîne une très faible augmentation du temps de circulation et du temps de mélange.

Dans le cas du système diphasique, il apparaît que le rapport t_m/t_c n'est pratiquement pas constant sur l'ensemble des essais, les valeurs sont comprises entre 12 et 16 en fonction de la masse des particules et de la vitesse d'agitation. L'augmentation de la masse des particules solides conduit à une augmentation du rapport t_m/t_c .

La représentation graphique de R_{ec}/R_{em} en fonction du nombre de Reynolds de mélange diminue légèrement avec l'augmentation du nombre de Reynolds de mélange; cette

décroissance se limite à $Re_m = 10^4$. Pour des valeurs du nombre de Reynolds de mélange supérieures à 10^4 , R_{ec}/R_{em} est relativement constant.

La comparaison des courbes expérimentales au modèle piston avec dispersion axiale a montré que le modèle représente de façon assez acceptable les courbes expérimentales. Nous avons obtenu des nombres de Bodenstein supérieurs à 96. Il existe au sein du réacteur torique un écoulement proche de l'écoulement piston dans le cas d'un système diphasique.

III.8- Références bibliographiques

Belleville. P, Nouri. L, Legrand. J, Mixing characteristics in the torus reactor, Chem. Eng. Technol. 15(1992)282-289.

Benkhelifa. H, Etude du réacteur torique : modélisation et application à la transformation de protéines, Thèse de Doctorat IUT, Saint-Nazaire, France, 2000.

Benkhelifa. H, Legrand. J, Legentihomme. A, Montillet. A, Study of the hydrodynamic behavior of the batch and continuous reactor in laminar and turbulent flow regimes by means of tracer methods , Chem. Eng. Sci.55(2000)1871-1882.

Benkhelifa. H, Bengoa. C, Larrre. C, Guibal. E, Popineau. Y, Legrand. J, Casein hydrolysis by immobilized enzymes in a torus reactor, Proc. Biochem. 40 (2005) 461-467.

Benzemel. H, Ecoulement disperse dans un réacteur à boucle granularité et turbulence, Thèse de Doctorat, Nantes, 1999.

Boesinger. C, Le Guerl. Y, Legentilhomme. P, Etude expérimentale du mélange réactif au sein d'un réacteur torique ondulé (RTO), Can. J. Chem. Eng. 81(2003) 1-11.

Brujes. L, Legrand. J, Garnelle. G, Characterization of liquid-liquid dispersion in batch and continuous toroidal minimixer, J. Chem. Eng. JPN 36(2003)1-6.

Chisti. Y, Jauregui-Haza. U. J, Oxygen transfer and mixing in mechanically agitated airlift bioreactors, Biochem. Eng. J. 10(2002) 143-153.

Chisti. Y. Airlift Bioreactors, Elsevier, London, 1989.

Joshi. J. B, Axial mixing in multiphase contactors – A unified correlation., Trans. Instn. Chem. Engrs.58,1980,115-165.

Couvert. A, Bastoul. D, Roustan. M, Chatellier. P, Hydrodynamic and mass transfer study in a rectangular three-phase air-lift loop reactor, Chem. Eng. Process. 43 (2004) 1381-1387.

Dankwerts. P.V, Continuous flow systems. Distribution of residence times, Chem. Eng. Sci. 2(1953)1-13.

Gelus. M, Cardinal. L.E, "choix d'un agitateur lorsque la viscosité varie de 1 centipoise à 2000 poises". Entropie N°88. (1979).

Hosogai. K, Tanaka. M, Study of suspension polymerization of styrene with a circular loop reactor, Polymer. Eng. Sci. 32(1992) 431-437.

Ji. C.F, Legrand. J, Pruvost. J, Chen. Z. A., Zhang. W, Characterization of hydrogen production by *platyomonas subcordiformis* in torus photobioreactor. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010)7200-7205.

Kawase. Y, Young. M, Mixing time in bioreactor, J. Chem. Tech. Biotech. 44 (1989)63.

Khalid. A and Legrand. J, Energy dissipation distribution and mixing in a torus reactor, Chem. Eng. Comm. 185 (2001)141-164.

Laederach. H, Widmer. F, le bioreacteur torique, informations chimie n° 249 (1984) 157-160.

Levenspiel. O, Chemical reaction engineering, Ed. John Wiley& Sons. New York, 1999.

Luttman. R, Thoma. M, Buchholz. H, Schugerl. K, Model development, parameter identification and simulation of SCP production processes in air lift tower reactor with external loop, Comput. Chem. Eng. 7 (1983) 43-50.

Legrand. J, Gueguen. J, Berot. S, Popineau. Y, Nouri. L, Acetylation of pea isolate in a torus microreactor, Biotech. Bioeng. 53(1997)409-414.

Miron. A. S, Garcia. M. C. C, Caùmacho. F. G., Grima. E. M., Chisti. Y, Mixing in bubble column and airlift reactors, Chem. Eng. Research and Design. 82 (2004) 1367-1374.

Nasrallah. N, Legrand. J, Bensmaili. A, Nouri. L, Effect of impeller type on the mixing in torus reactor, Chem. Eng and Process. 47(2008)2175-2183.

Nouri. L, Legrand. J, Popineau. Y, Belleville. P, Enzymatic hydrolysis of wheat proteins. Part 2: comparison of performance of batch-stirred and torus reactor, Chem. Eng. J. 65(1997)195-199.

Nouri. L, Legrand. J, Benmalek. N, Imerzoukene. F, Yeddou. R, Halet. F, characterization and comparison of the micromixing efficiency in torus reactor and batch stirred reactors, Chem. Eng. J.142 (2008)78-86.

Norwood. D, Japan Patent, Showa. 37b (1962) (cite dans Iabbadéne A et Bataille P, Emulsion polymerization of vinyl acetate in tubular loop reactor, J. Appli. Polym. Sci. 51(1994), 503-511).

Pramparo. L, Pruvost. J, Stuber. F, Font. J, Fortuny. A, Fabregat. A, Legentilhomme. P, Legrand. J, Bengoa. C, mixing and hydrodynamic investigation using CFD in a square-sectioned torus reactor in batch and continuous regimes, Chem. Eng. J 137(2008) 386-395.

Rihani. R, Legrand. J, Bensmaili. A, Mixing in milli torus reactor under aerated conditions, Chem. Eng. Process, 48 (2009) 1012-1019.

Rihani. R, Guerri. O, Legrand. J, Three dimensional CFD simulations of gas-liquid flow in milli torus reactor without agitation, Chemical Engineering and Processing 50(2011)369-376.

Sanchez. A, Miron. A.S, Garcia. M. C. C, Camacho. F.G, Grima. E. M, Chisti. Y, Mixing in bubble column and airlift reactors, Chem. Eng. Res. Dev. 82(2004) 1367-1374.

Sato. Y, Murakami. Y, Hirose. T, Hashiguchi. Y, flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor, J. Chem. Japan, 12 (1979)448.

Tanaka. M, O'Shima. E, Dispersing behavior of droplets in suspension polymerization of styrene in a loop reactor, Can. J. Chem. Eng. 66(1988)29-35.

Tanaka. M, Sendai. T, Hosogai. K, Flowing characteristics in a circular loop reactor, Chem. Eng. Res. 67 (1989) 423.

Voncken. R. M, Holmes. G.D, Den Hartog. H.W, Fluid flow turbine stirred, baffled tanks, dispersing during circulation, Chem. Eng. Sci. 19 (1964) 209-213.

Zhang. T, Wang. T, Mathematical modeling of the residence time distribution in loop reactors, Chem. Eng. Process. 44(2005) 1221-1227.

QUATRIEME CHAPITRE

MISE EN ŒUVRE DE L'ADSORPTION DU CRYSTAL VIOLET DANS LE REACTEUR TORIQUE

IV.1- Introduction

Ce chapitre a pour objectif l'étude expérimentale de l'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique. Ce réacteur est apparu aussi performant que le réacteur fermé agité en termes de conversion, de critère énergétique en particulier de par l'absence de volume mort et la production d'un brassage radial efficace (Benkhelifa et al. 2005). Nous avons évalué l'effet de plusieurs paramètres tels que l'agitation, le temps de contact, la concentration du polluant etc.. sur les performances du réacteur étudié.

IV.2- Procédure expérimentale pour l'étude cinétique

L'adsorbant (peau des amandes) est ajouté au temps initial à la solution dopée de Crystal violet dans le réacteur. Il s'agit du réacteur torique utilisé pour l'étude hydrodynamique. C'est un réacteur de 2 litres de volume, il est agité par une hélice marine dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre III. Il est muni d'un orifice pour le prélèvement des échantillons.

Des prélèvements de 10 ml sont effectués régulièrement, la solution est ensuite centrifugée pendant 20 mn et analysée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 594 nm. Le pH de la solution est mesuré au début et à la fin de chaque expérience.

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

- Le temps de contact
- La vitesse d'agitation
- La position de prélèvement
- La concentration initiale du polluant et la masse de l'adsorbant
- la géométrie du mobile d'agitation

IV.3- Résultats et discussion

IV.3.1-Etude paramétrique

IV.3.1.1-Détermination du temps d'équilibre dans le réacteur torique

A chaque essai, une cinétique est réalisée dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de la rétention du Crystal violet sur le matériau choisi.

Les expériences sont réalisées et les résultats obtenus, en partant des conditions opératoires ci-dessous, donnent l'évolution de la quantité de Crystal violet adsorbée en fonction du temps dans le réacteur torique.

- Concentration initiale de la solution 5, 10 et 20mg.L⁻¹
- Diamètre moyen des particules 250 μm < d < 315 μm
- Température de la solution 23°C
- pH 10

Nous remarquons sur la figure IV.1 que toutes les courbes présentent une forte augmentation de la capacité d'adsorption pendant les 10 premières minutes du déroulement de l'adsorption, suivie d'un ralentissement avant d'atteindre un palier correspondant à la 40^{ème} minute pour une concentration initiale en colorant égale à 20mg.L⁻¹. La capacité d'adsorption n'évolue plus.

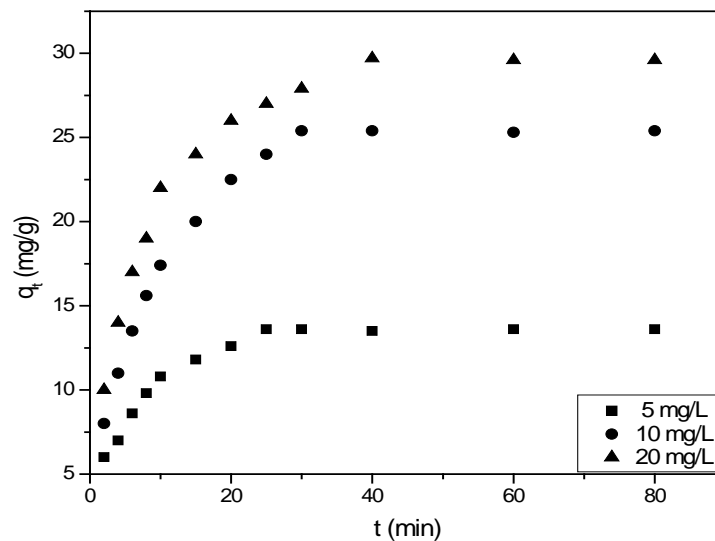


Figure IV.1: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique.

Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption peut être interprété par deux raisons, d'une part par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites

restant après un certain temps et d'autre part par la géométrie du réacteur qui favorise le contact entre adsorbat- adsorbant.

Par référence aux travaux de Sato et al. 1979 ; Boesinger et al. 2003, nous pouvons supposer que le profil de l'écoulement hélicoïdal engendré par le mobile d'agitation dans le réacteur torique subsiste dans tout le réacteur du fait de sa géométrie circulaire qui peut avoir aussi un effet de promoteur de tourbillons secondaires au niveau des coudes.

Comme on l'a vu la fixation du colorant est décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernant la cinétique de fixation vont de temps courts jusqu'à des durées dépassant 24 heures. Le tableau IV.1 présente les valeurs du temps d'équilibre obtenus par divers auteurs.

Tableau IV.1 : Comparaison du temps d'équilibre pour l'adsorption du Crystal violet sur des matériaux adsorbants naturels

Adsorbant	Temps d'équilibre (min)	Référence
Ecorce de conifères	120	Rais, 2009
Charbon fin	60	Asok et al, 2006
Résidus de l'huile de soja	120	Mittal et al, 2008
Mâchefers	120	Mittal et al, 2008
Argile	180	Vinod et al, 2003
Charbon activé à l' H_3PO_4	80	Senthilkumar et al, 2006
Charbon activé à l' H_2SO_4	150	Senthilkumar et al, 2006
Noyaux d'abricots	60	Onal, 2006
Champignon	300	Yonghui et al, 2011
Peau des amandes	60	RA (présente étude)
Peau des amandes	40	RT (présente étude)

L'examen du tableau ci-dessus est intéressant car il montre combien pour une géométrie donnée, les valeurs du temps d'équilibre varient. Pour notre part, nous avons obtenu un temps d'équilibre dans le réacteur agité supérieur (60 min) à celui obtenu dans le réacteur torique (40 min), ce qui implique que le réacteur torique est plus efficace que le réacteur agité. Aussi nous remarquons

que l'utilisation d'un réacteur pour l'adsorption du Crystal violet donne des valeurs de temps d'équilibre inférieures. Globalement, ces variations dans le temps d'équilibre résultent essentiellement des différences dans la géométrie du réacteur mais aussi dans le type d'adsorbant utilisé

IV.3.1.2- Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur important dans le mécanisme d'adsorption car elle permet l'obtention d'une suspension homogène des particules solides d'adsorbant dans le liquide et elle réduit la résistance diffusionnelle autour de ces particules solides. Dans cette optique il est nécessaire donc de déterminer la vitesse optimale d'agitation. A cet effet, nous avons déterminé les capacités d'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes pour des vitesses d'agitation variant de 100 à 800 tr.min⁻¹.

En portant C/C_i en fonction du temps (Figure IV.2), nous remarquons que la concentration résiduelle décroît pour devenir par la suite pratiquement constante. Le palier horizontal correspond à l'épuisement de la peau des amandes ou à la saturation.

D'après la figure IV.3, il ressort que l'adsorption du Crystal violet dépend de la vitesse d'agitation. Pour une vitesse d'agitation de 100 tr.min⁻¹, l'équilibre est atteint à 100 min, à 500 tr.min⁻¹, il est atteint à 40 min, plus l'agitation est faible plus le temps d'équilibre est long.

Nous remarquons également, que l'augmentation de la vitesse d'agitation ($N > 500 \text{tr.min}^{-1}$), n'influe pratiquement pas sur le contact adsorbat- adsorbant, ceci est peut être dû à l'axe de l'agitateur qui est confondu avec l'axe du tore, dans ce cas il peut y avoir formation d'un vortex aux grandes vitesses de rotation et par conséquent le transfert de matière sera insuffisant ce qui conduit à des limitations d'ordre diffusionnelles. Les valeurs de la capacité d'adsorption ainsi que du temps d'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation sont récapitulées dans le tableau IV.2.

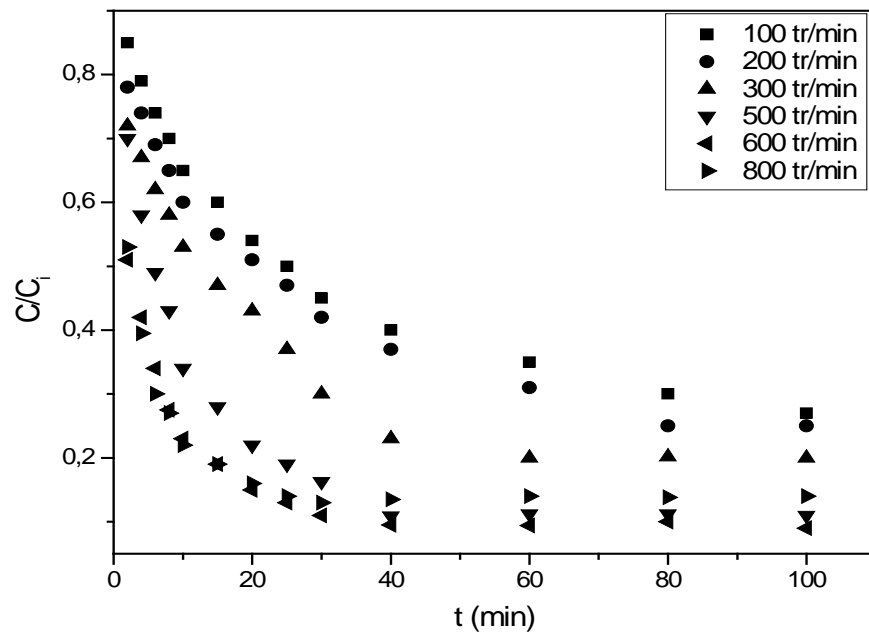


Figure IV.2 Effet de l'agitation sur la cinétique d'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique.

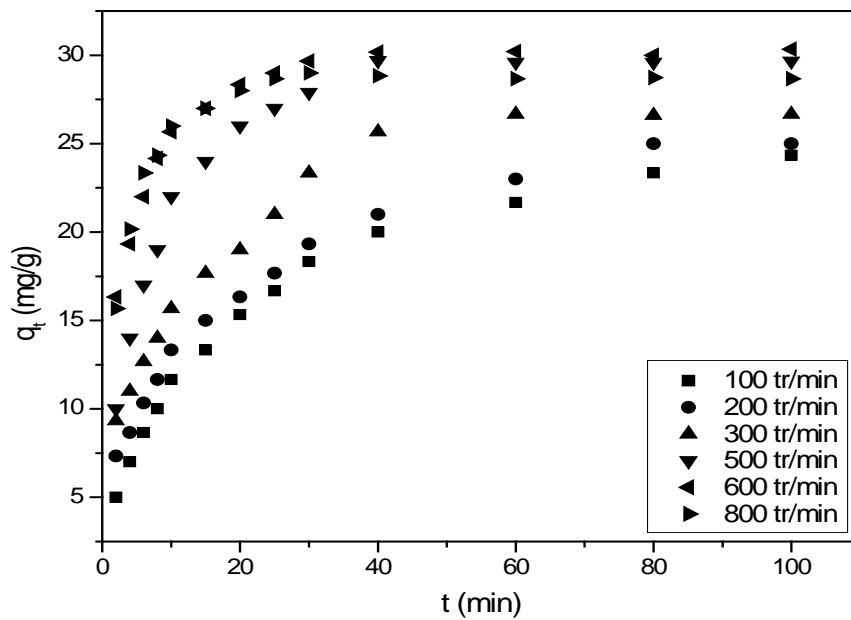


Figure IV.3 Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Crystal violet par la peau des amandes.

Tableau IV.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption et le temps d'équilibre du Crystal violet

Vitesse d'agitation ($\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$)	100	200	300	500	600	800
Capacité d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	24,33	25	26,66	29,66	30,33	28,66
Temps d'équilibre (min)	100	80	60	40	40	30

IV.3.1.3 Influence de la position de prélèvement

Dans cette partie, nous avons fixé de la même façon que précédemment les conditions optimales et nous avons étudié l'influence de la position de prélèvement de la solution de Crystal violet dans le réacteur torique. Les différentes positions de prélèvement par rapport à la paroi du tore pour la position radiale sont données dans la figure IV.4 et le tableau IV.3.

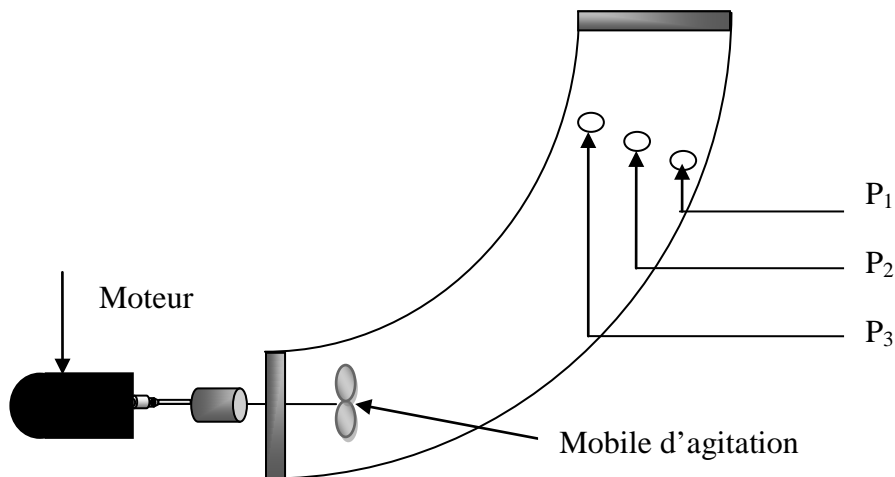


Figure IV.4: Schéma représentatif du réacteur torique avec changement de la position de prélèvement.

Les résultats de l'évolution du pourcentage d'élimination du Crystal violet pour différentes positions dans le réacteur sont illustrés par la figure IV.5.

Tableau IV.3 : Coordonnées des positions radiales de prélèvement de la solution de Crystal violet.

Position radiale	P ₁	P ₂	P ₃
Y (mm)	10	20	30

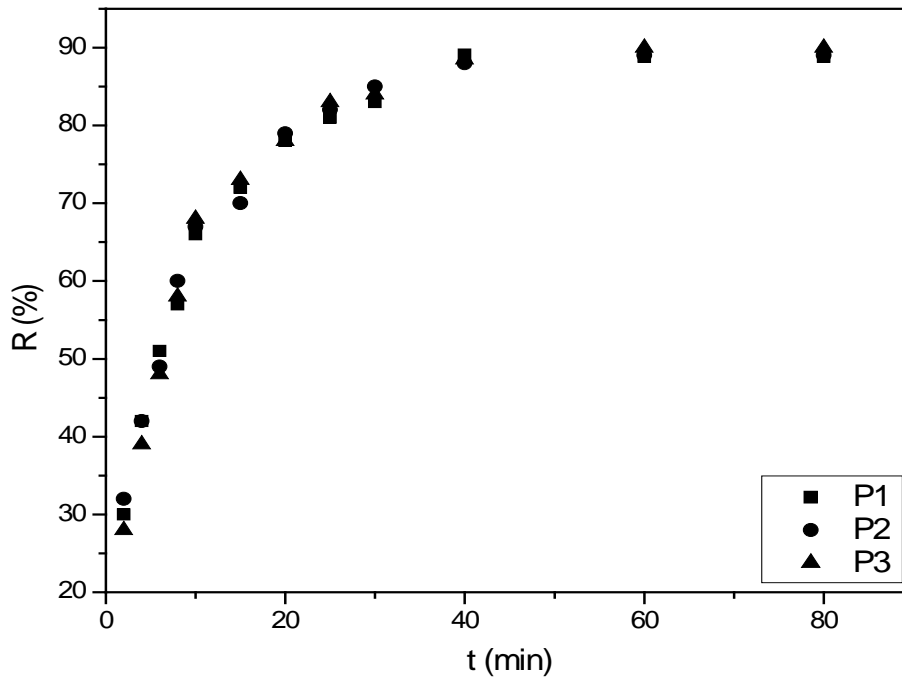


Figure IV.5 : Effet de la position de prélèvement de la solution dans le réacteur torique sur le rendement d'élimination du Crystal violet.

D'après la figure IV.5, nous remarquons que la position radiale de prélèvement a une faible influence sur le pourcentage d'élimination du Crystal violet. Quelque soit la position de prélèvement dans le réacteur, le pourcentage d'élimination du Crystal violet par la peau des amandes dans le réacteur torique est pratiquement le même, il est de l'ordre de 89-91%. Ceci démontre l'efficacité de la dispersion radiale au sein du réacteur. Cette constatation permet de prévoir un volume mort négligeable dans le réacteur torique et confirme les résultats obtenus dans la caractérisation hydrodynamique du réacteur torique de différents volumes et de géométries différentes (Brujes et al. 2003 ; Khalid. 1993).

IV.3.1.4- Influence de la masse de l'adsorbant

Il apparaît à travers les résultats, que pour la concentration de colorant de 20 mg L^{-1} , et pour un temps de contact de 40 minutes, une augmentation de la masse de la peau des amandes de 0,4 à 4 g entraîne une augmentation du rendement d'élimination du colorant (de 56% pour une masse en adsorbant de 0,4 g à 90% pour une masse de 4g).

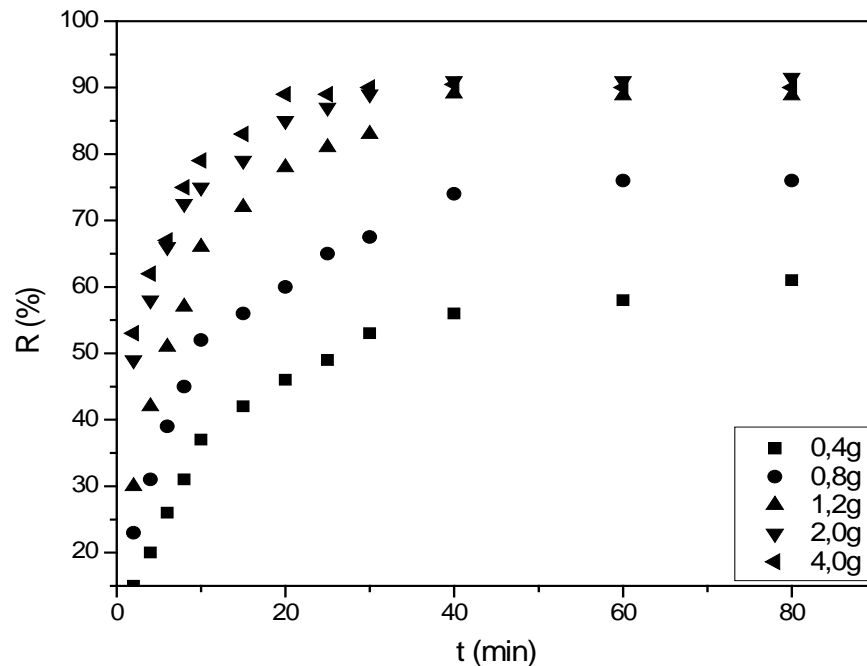


Figure IV.6: Effet de la masse sur l'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes

La cinétique d'adsorption devient de plus en plus rapide en augmentant la masse de l'adsorbant (tableau IV.4). La vitesse initiale d'élimination augmente et l'équilibre est atteint en un temps plus court pour les grandes masses.

Tableau IV.4 : Effet de la masse sur la cinétique d'adsorption du Crystal violet.

Masses de l'adsorbant (g)	0,4	0,8	1,2	2	4
Vitesse initiale d'élimination ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	1,79	2,30	2,45	2,9	3,2
Temps d'équilibre (min)	> 80	60	40	30	20

IV.3.1.5- Influence de la géométrie du mobile d'agitation

Afin de déterminer le type de mobile d'agitation fournissant un meilleur rendement, notre choix s'est porté sur deux hélices marines à différents angles d'inclinaison, dénommées respectivement (MI et MII) et une turbine à pales inclinées à 45° (MIII).

Les caractéristiques géométriques de ces mobiles d'agitation sont regroupées dans le tableau IV.5. Sur la figure IV.7 nous avons représenté l'évolution du rendement d'élimination du Crystal violet dans le réacteur torique pour les trois mobiles d'agitation.

Tableau IV.5. Caractéristiques géométriques des mobiles d'agitation

Agitateur	Géométrie	d_1 (mm)	d_2 (mm)	α (degré)
Mobile I	Hélice marine	45	15	45
Mobile II	Hélice marine	45	15	30
Mobile III	Turbine à pales inclinées	45	15	45

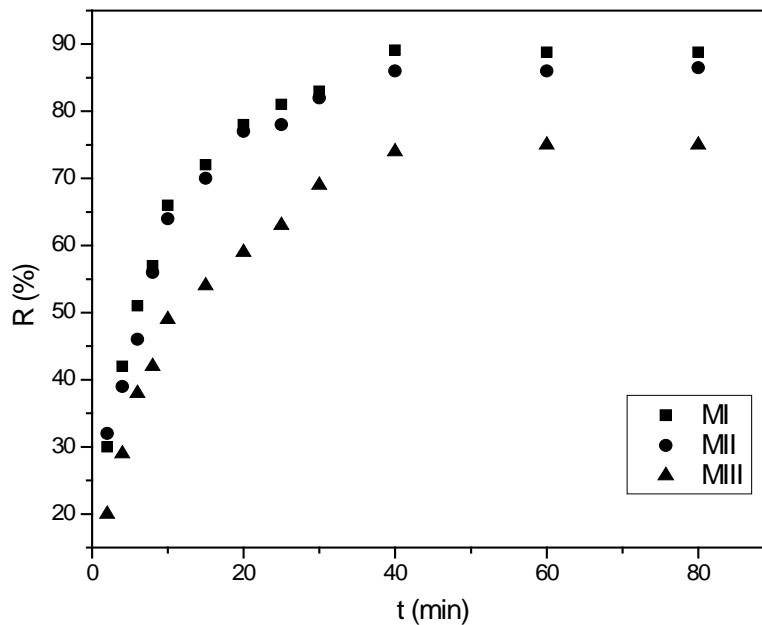


Figure IV.7 Variation du pourcentage d'élimination à différents mobiles d'agitation.

De cette figure, il ressort que l'utilisation de l'hélice marine semble avoir une amélioration du rendement d'élimination par rapport à la turbine. La turbine présente un rendement de 74% pour une vitesse d'agitation de 500 tr.min^{-1} qui est nettement inférieur à celui de l'hélice marine qui est de l'ordre de 89% et ceci pour la même vitesse d'agitation. Ceci peut être expliqué par le fait que l'hélice marine engendre une vitesse de circulation plus importante que la turbine. Notons également que pour ce dernier mobile l'accroissement de l'angle d'inclinaison des pales n'influe pas sur le taux de rétention du Crystal violet. Pour un temps d'équilibre de 40 min, le taux de rétention est de l'ordre de 89 et 86 % respectivement pour l'hélice marine MI et l'hélice marine MII, ceci est en bon accord avec les travaux de Belleville et al. 1992 et Benkhelifa et al. 2000 et nous amène à confirmer que les hélices marines restent préférables dans notre cas du fait qu'elles engendrent un débit de pompage important pour une moindre dépense énergétique et conservent une forte capacité de mélangeage de la phase réactionnelle.

IV.3.1.6- Association de mobiles

Les associations de mobiles sont intéressantes dans les réacteurs à boucle afin d'améliorer le mélange dans ces derniers. Ainsi Tanaka et al. 1989 ont montré l'intérêt d'utiliser une double agitation pour améliorer la vitesse de circulation ainsi que la dispersion durant la polymérisation du styrène dans le réacteur à boucle de forme rectangulaire équipé de deux turbines à pales inclinées à 45° .

En configuration a, nous avons associé deux hélices marines. En configuration b, on a l'association de l'hélice marine 45° et la turbine à pales inclinées. La configuration c correspond à l'association de l'hélice marine à pales inclinées 30° et la turbine à pales inclinées. Le tableau IV.6 représente le pourcentage d'élimination du Crystal violet dans le réacteur torique fermé de chaque mobile, seul ou en association.

On constate que dans l'association a, on trouve une augmentation du rendement d'élimination du Crystal violet de 6 % à 8% excepté pour la vitesse d'agitation $N= 700 \text{ tr.min}^{-1}$ par comparaison à la superposition des deux mobiles supposés seuls. Dans l'association mixte b et c, les courants de refoulement se contrarient accroissant ainsi le rendement d'élimination du crystal violet mais ce dernier n'augmente pas d'une manière régulière. Nous pouvons conclure que la configuration a est la plus intéressante car elle a permis d'améliorer l'agitation globale et d'accroître

l'homogénéisation au sein du réacteur torique dans lequel on atteint un rendement de 95 % à 500 tr.mn⁻¹.

Tableau IV.6. Valeurs des pourcentages d'élimination pour différents mobiles d'agitation

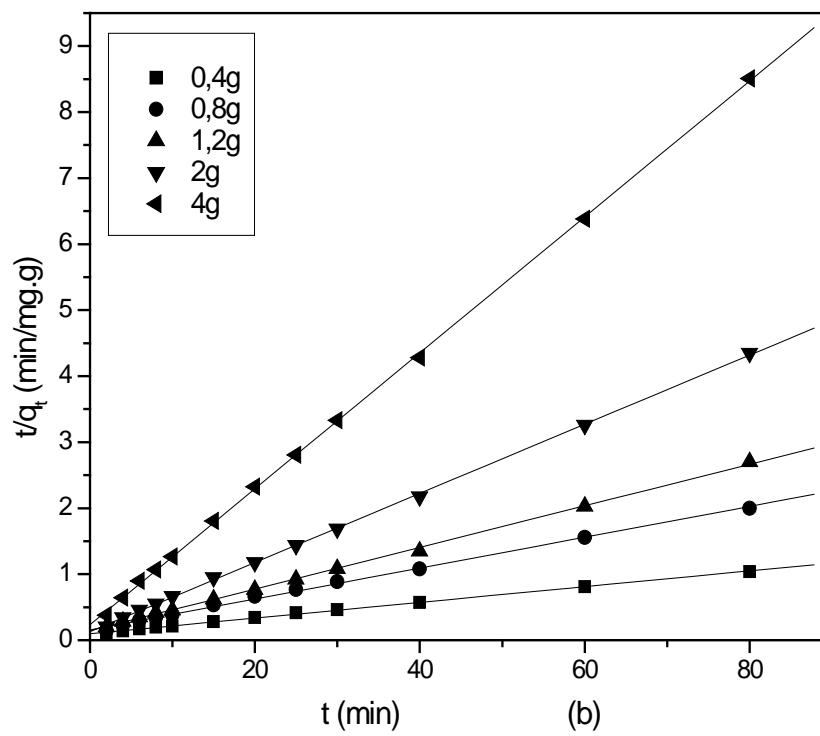
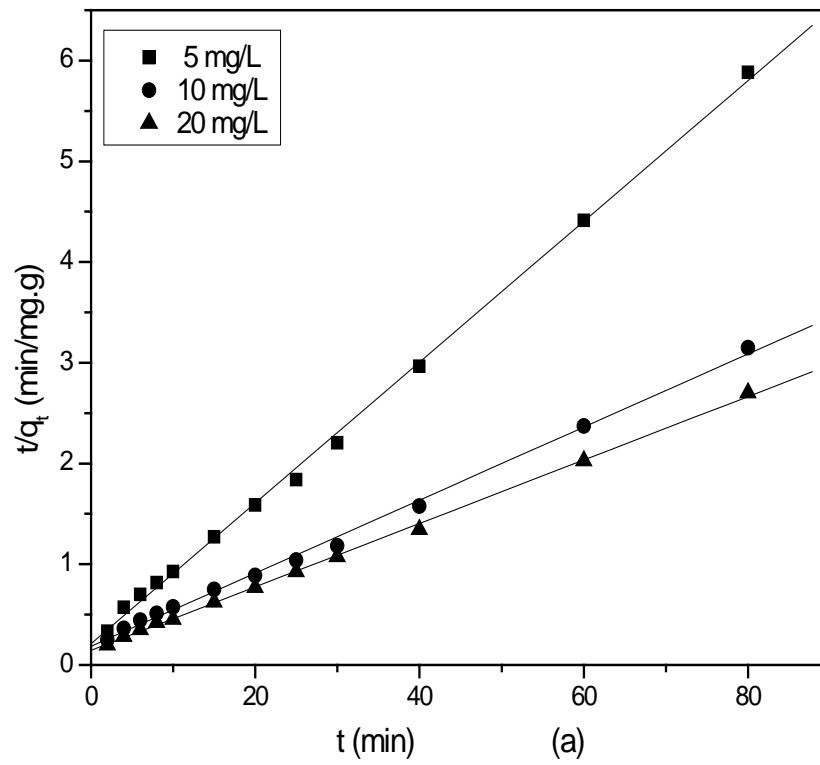
N (tr.min ⁻¹)	Mobile unique	% d'élimination	Mobles en association	% d'élimination
100	Mobile I	56	a	64
	Mobile II	54	b	61
	Mobile III	45	c	50
300	Mobile I	72	a	78
	Mobile II	70	b	75
	Mobile III	65	c	70
500	Mobile I	89	a	95
	Mobile II	86	b	91
	Mobile III	74	c	78
700	Mobile I	86	a	88
	Mobile II	85	b	90
	Mobile III	72	c	77

IV.3.2- Cinétique d'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant. Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique et le contrôle de diffusion ont été examinés.

IV.3.2.1-Pseudo second ordre

Les graphiques des relations linéaires de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes sont représentés sur les figures IV.8. K_2 , h et les coefficients de corrélation ont été calculés à partir de ces graphes (Tableau IV.7).



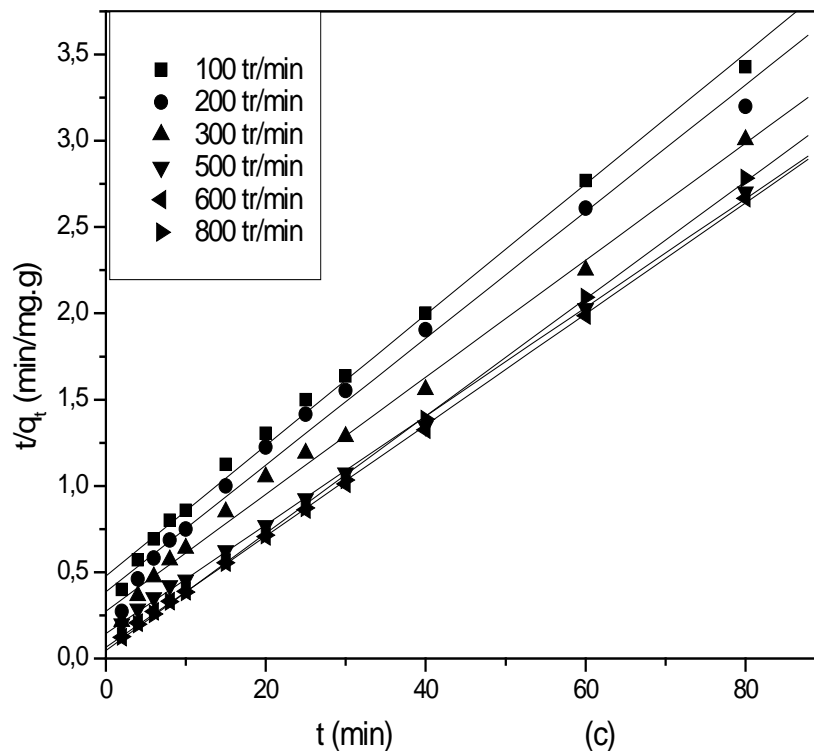


Figure IV.8 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Crystal violet : a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation.

Le Tableau IV.7 indique que la cinétique d'adsorption du Crystal violet reproduit avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,994$) le modèle cinétique de pseudo second-ordre. Les résultats du tableau montrent que la constante de vitesse K_2 varie régulièrement avec la masse, la concentration initiale et l'agitation. La constante K_2 augmente avec l'agitation et la masse, diminue avec la concentration initiale. La diminution de K_2 avec la concentration initiale indique que la solution diluée n'offre aucun obstacle au déplacement des molécules. Nous remarquons que les constantes de vitesse augmentent dans le même sens que la dose d'adsorbant qui implique un accroissement du nombre de sites actifs.

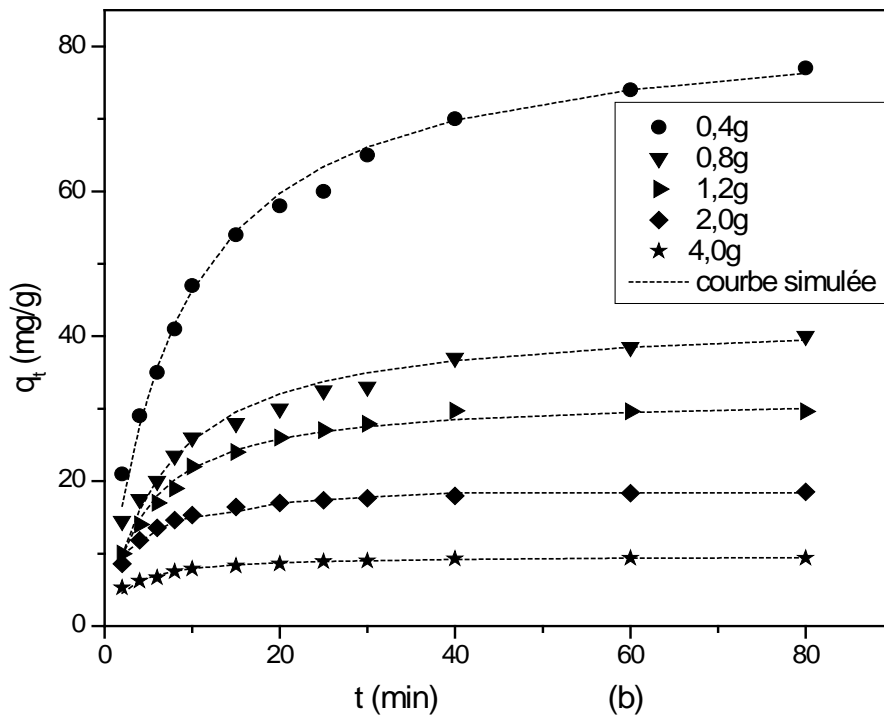
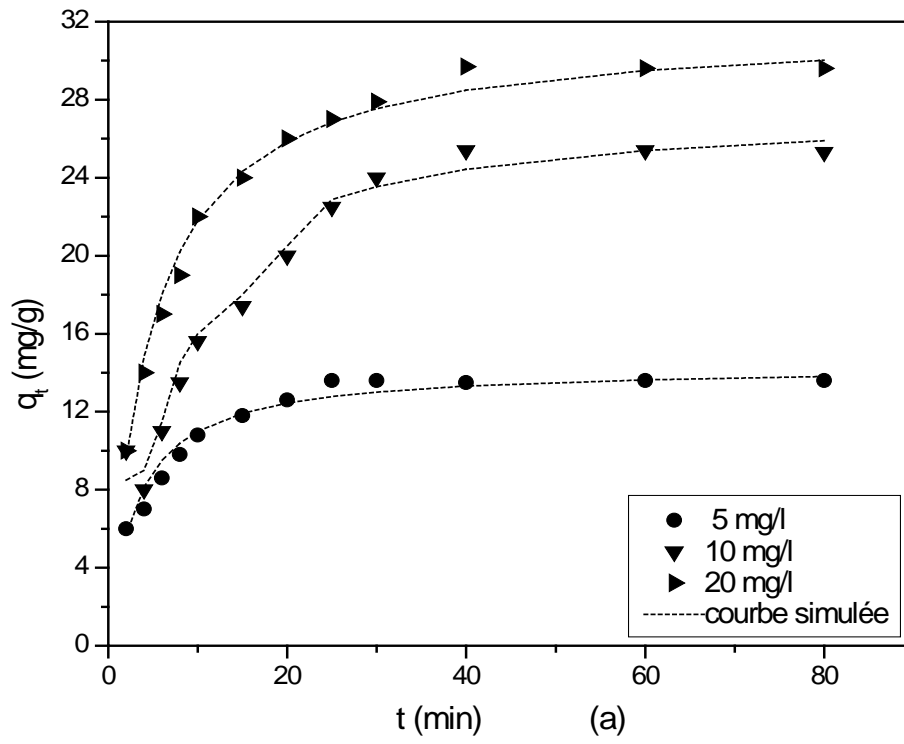
Nous constatons donc que l'ajustement des données expérimentales au modèle du pseudo second ordre pour l'ensemble des paramètres étudiés, donne des coefficients de corrélation élevés, mais ceci n'est pas suffisant pour confirmer un contrôle de la cinétique globale par la cinétique chimique seulement.

Tableau IV.7 : les paramètres cinétiques du modèle du pseudo second ordre

Masse (g)	Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K ₂ 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
0,4	20	500	10,33	1,46	0,999
0,8	20	500	6,39	3,49	0,998
1,2	20	500	6,91	6,85	0,999
2	20	500	7,82	21,4	0,999
4	20	500	4,28	45,3	0,999
1,2	5	500	4,72	23,0	0,999
1,2	10	500	5,39	7,10	0,998
1,2	20	500	6,91	6,85	0,999
1,2	20	100	2,09	2,99	0,997
1,2	20	200	2,59	3,48	0,995
1,2	20	300	3,65	4,20	0,997
1,2	20	500	6,91	6,85	0,999
1,2	20	600	15,37	15,0	0,999
1,2	20	800	22,17	25,4	0,999

La comparaison des courbes cinétiques expérimentales avec les courbes obtenues par modélisation selon le modèle du pseudo second ordre (Figure IV.9) montrent un écart très faible avec un coefficient de variation ne dépassant pas 5%, entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Ceci justifie encore que la cinétique d'adsorption du colorant par la peau des amandes peut être modélisée par le modèle du pseudo second ordre.

Ces résultats corroborent plusieurs études Hameed et al. (2008); Seema et al. (2010); Mohammadi et al. (2011); Xiaoyan et al. (2012) qui ont trouvé que les cinétiques d'adsorption du Crystal violet sur plusieurs supports obéissent au modèle du pseudo second ordre.



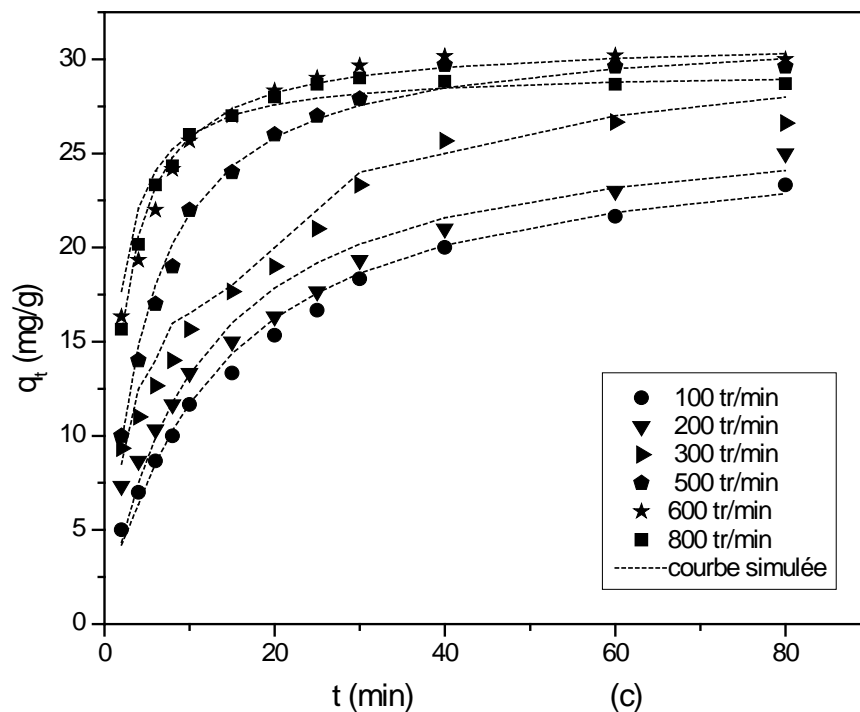
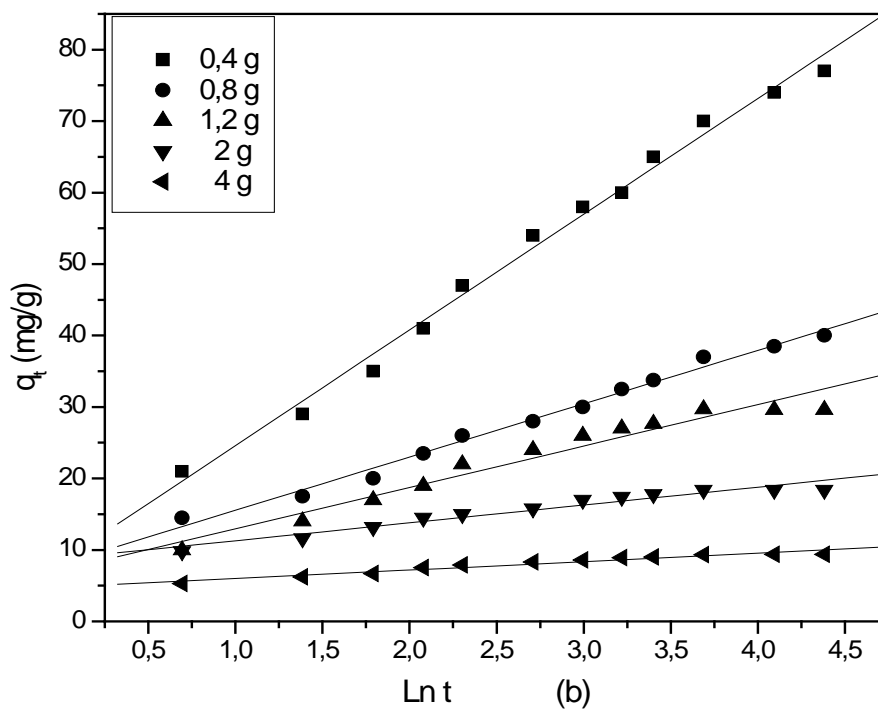
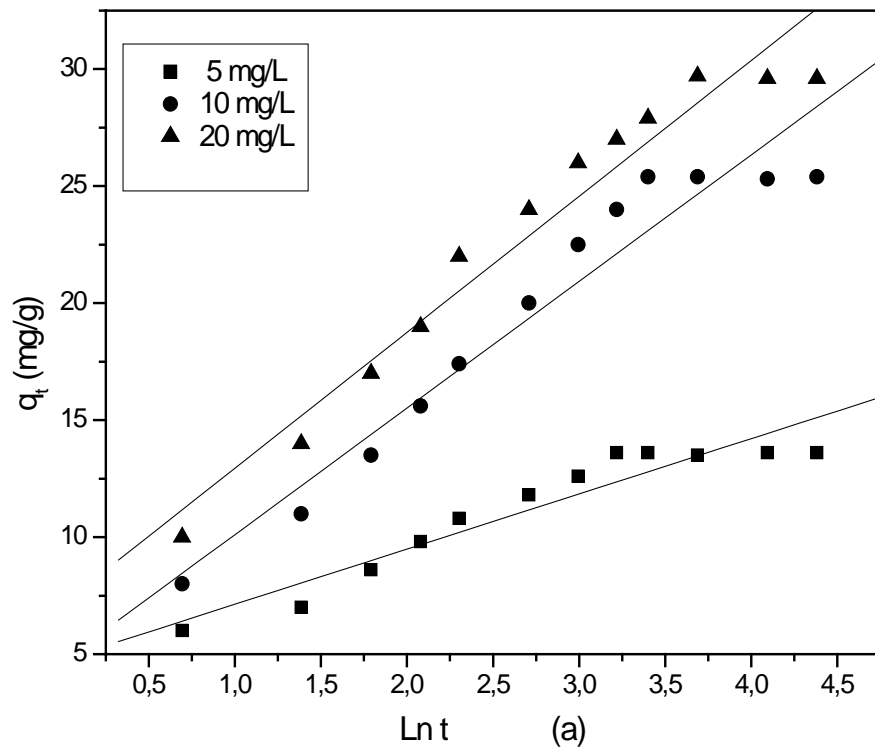


Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption du CV ; données expérimentales et points théoriques obtenus par modélisation selon le modèle du pseudo second ordre : a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation.

IV.3.2.2- Equation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que la surface solide est énergétiquement hétérogène. La forme linéaire de cette équation a été décrite précédemment (chapitre I). Elle dépend de α_{EI} et β_{EI} , qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et la constante de désorption (g.mg^{-1}). Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de q_t en fonction de $\ln t$ (Tableau IV.8). La Figure IV.10 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la Cinétique d'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes dans le réacteur torique pour l'ensemble des paramètres étudiés.



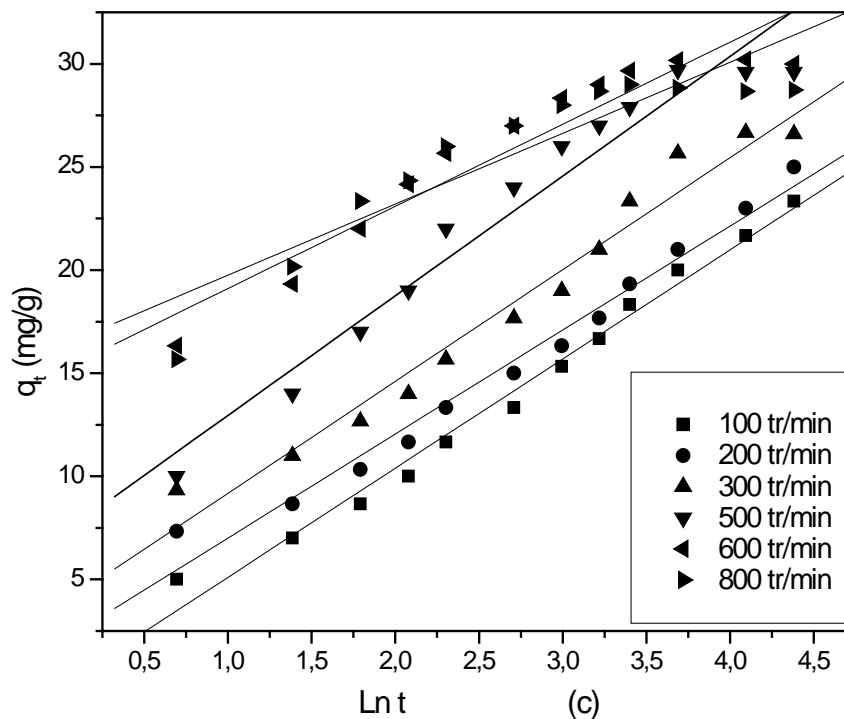


Figure IV.10 : Représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du Crystal violet :a) à différentes concentrations initiales, b) à différentes masses, c) à différentes vitesses d'agitation

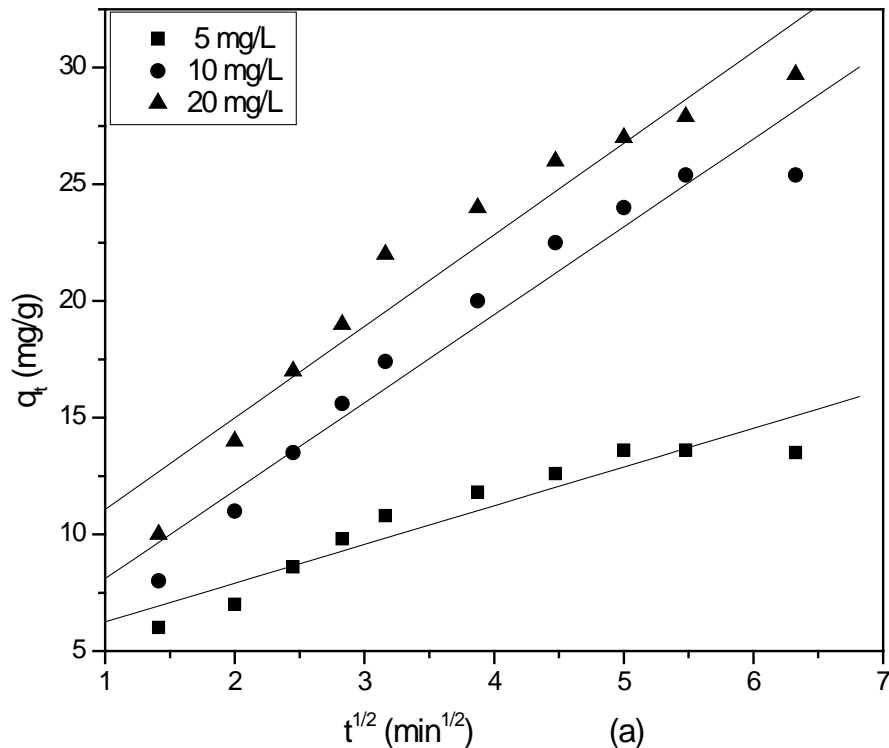
Tableau IV.8 : les paramètres cinétiques du modèle d' Elovich

Masse (g)	Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	β_{El} (g.mg ⁻¹)	α_{El} (mg.g ⁻¹ . Min ⁻¹)	R ²
0,4	20	500	0,061	26,54	0,958
0,8	20	500	0,134	22,05	0,994
1,2	20	500	0,172	19,88	0,976
2	20	500	0,400	84,17	0,972
4	20	500	0,841	67,76	0,972
1,2	5	500	0,424	17,83	0,952
1,2	10	500	0,185	12,89	0,968
1,2	20	500	0,172	19,88	0,976
1,2	20	100	0,188	5,11	0,993
1,2	20	200	0,198	7,44	0,989
1,2	20	300	0,184	10,83	0,984
1,2	20	500	0,172	19,88	0,976
1,2	20	600	0,251	150,8	0,957
1,2	20	800	0,290	394,6	0,916

IV.3.2.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

L'importance de la diffusion interne par rapport au transfert de masse global, est évaluée selon le modèle de diffusion déjà décrit précédemment (chapitre I). Chacune des séries d'expériences exploite le modèle de Weber et Morris pour la diffusion intraparticulaire.

La Figure IV.11 montre les courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour le système étudié. Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire sont mentionnées dans le Tableau IV.9. Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption (Ozcan et al. 2005 ; Mall et al. 2005). Lorsque les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.



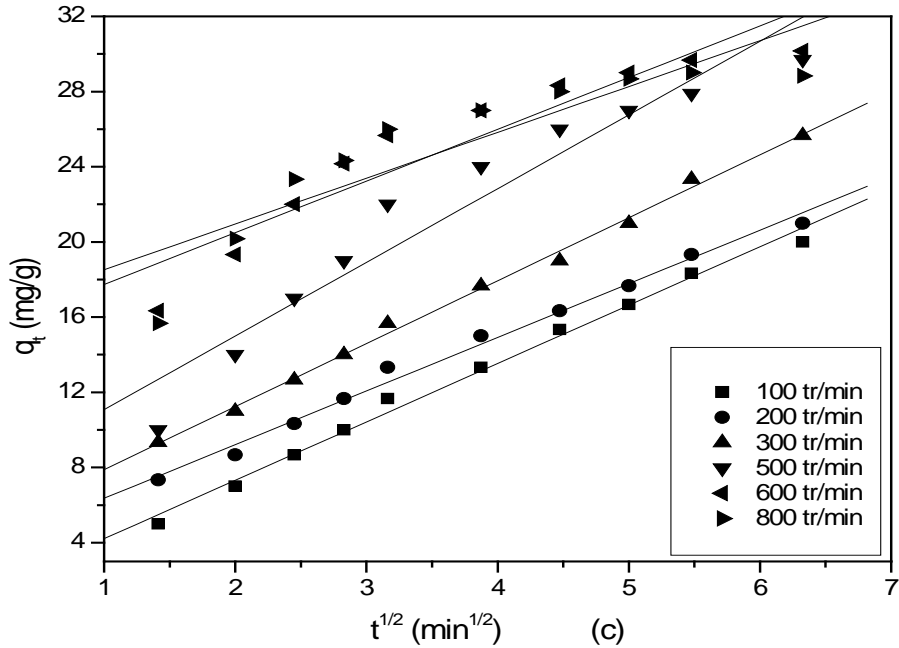
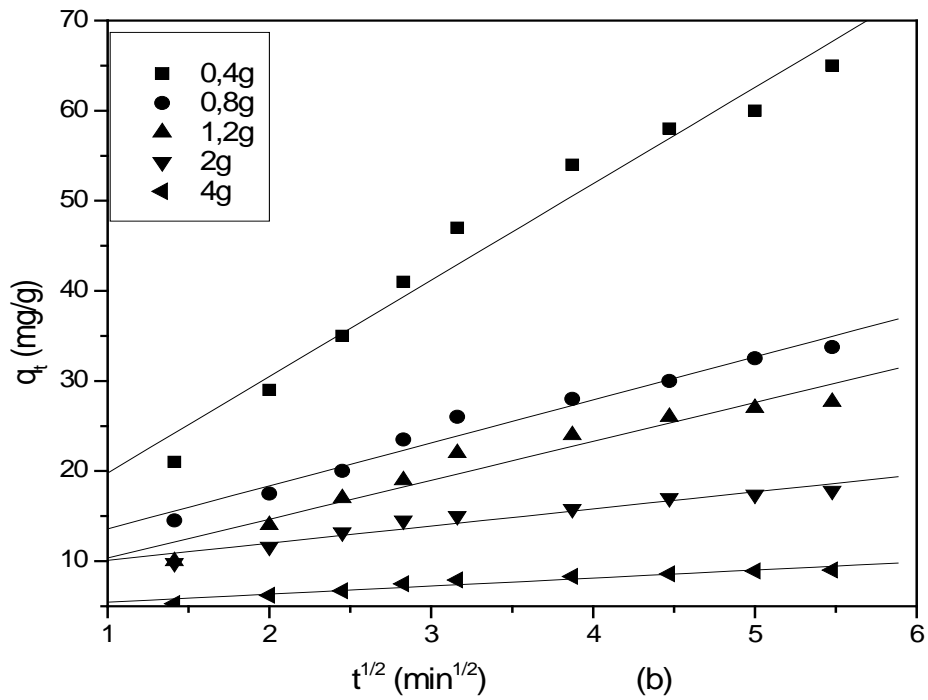


Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du CV selon le modèle de diffusion intraparticulaire à a) différentes concentrations initiales, b) différentes masses, c) différentes vitesses d'agitation.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire et des coefficients de diffusion pour le Crystal violet en fonction des différentes concentrations initiales, différentes masse de l'adsorbant et différentes vitesses d'agitation étudiées.

Tableau IV. 9: Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire

Masse (g)	Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	D _i (m ² .s ⁻¹) 10 ¹¹	K _i (mg.g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ²
0,4	20	500	4,17	2,90	0,981
0,8	20	500	5,76	4,54	0,987
1,2	20	500	6,50	3,90	0,966
2	20	500	10,18	1,69	0,958
4	20	500	10,30	0,79	0,953
1,2	5	500	4,84	1,93	0,981
1,2	10	500	5,85	3,05	0,987
1,2	20	500	6,50	3,90	0,966
1,2	20	100	3,46	3,11	0,996
1,2	20	200	3,75	2,85	0,995
1,2	20	300	8,34	4,54	0,998
1,2	20	500	6,50	3,90	0,966
1,2	20	600	7,73	2,75	0,943
1,2	20	800	6,62	2,43	0,894

D'après le tableau IV.9, nous constatons que les deux paramètres sont influencés par la variation des paramètres opératoires. En effet, pour une concentration initiale en Crystal violet variant de 5 à 20mg.L⁻¹, la constante de vitesse de diffusion et le coefficient de diffusion passe de 1,93 à 3,90 mg.g⁻¹.min^{-1/2} et 4,84 10⁻¹¹ à 6,50 10⁻¹¹ m².s⁻¹ respectivement.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur du coefficient de régression linéaire (R²). Pour le modèle de diffusion intraparticulaire et l'équation d'Elovich, le coefficient de corrélation est respectivement toujours supérieur ou égal à 0,894 et 0,916. En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien

meilleurs supérieurs ou égaux à 0,995, ce qui suppose d'après Ho et Mckay. (2003) que le mécanisme est régi par la réaction d'adsorption.

IV.3.3- Comparaison des performances des réacteurs torique et agité

La comparaison des performances des réacteurs agité et torique a été effectuée en les comparant sur la base du pourcentage d'élimination et du temps d'équilibre.

La cinétique d'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes (figure IV.12) étudiée est très rapide dans le réacteur torique par rapport au réacteur agité surtout dans la première étape de l'adsorption. Nous constatons qu'au bout de 10 min on atteint un rendement d'élimination de l'ordre de 66% dans le réacteur torique alors qu'il est de l'ordre de 40 % dans le réacteur agité.

Les valeurs du rapport du temps d'équilibre obtenu dans le réacteur torique t_{RT} sur celui obtenu dans le réacteur agité t_{RA} ainsi que le rendement d'élimination en fonction de la vitesse d'agitation sont reportées sur le tableau IV.10.

Nous remarquons que le rapport t_{RT}/t_{RA} est inférieur à 1 quelque soit la vitesse d'agitation utilisée. La valeur de ce rapport semble dépendre de la vitesse d'agitation. En effet, nous avons constaté que le temps d'équilibre obtenu dans le réacteur fermé agité est supérieur à celui obtenu dans le réacteur torique, ce qui implique que le réacteur torique est plus efficace que le réacteur agité en termes de temps d'équilibre.

Nous avons remarqué aussi que le rendement d'élimination le plus élevé correspond au réacteur torique ce qui implique que ce dernier présente des performances relativement meilleures par rapport à la cuve car il a l'avantage de présenter un bon mélange radial, ce qui a pour effet une meilleure répartition du système adsorbat-adsorbant en mouvement. Par conséquent, ce réacteur ne présente pas de volume mort. Ce résultat va dans le même sens de celui obtenu par Nasrallah et al. (2008) ; Benhkelifa et al. (2000) et Khalid et al. (1993), par contre s'éloigne de celui trouvé par Iabbadene et al. 1994 qui ont étudié la réaction de polymérisation de l'acétate de vinyle. A l'issue de leur travail, ils ont trouvé que le réacteur fermé agité était plus performant que le réacteur à boucle avec un taux de conversion de 92 % par contre dans le réacteur fermé à boucle, il ne dépassait pas les 83%.

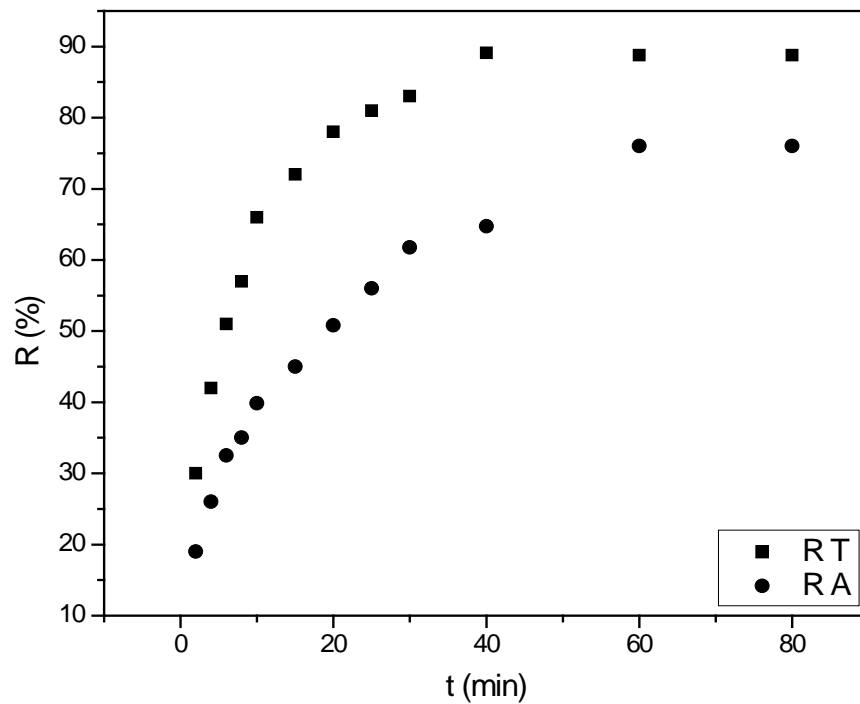


Figure IV.12: comparaison des performances des deux réacteurs

Tableau IV.10 : Valeurs du rapport (t_{RT}/t_{RA}) dans les réacteurs fermés agité et torique pour différents mobiles d'agitation et différentes vitesses

N (tr.min ⁻¹)	t_{RT}/t_{RA}	% RT	% RA
100	0,75	68	55,8
200	0,75	66	56
300	0,75	78	73
500	0,66	89	74
600	0,60	91	72
800	0,60	87	65

IV.4- Conclusion

L'objectif de cette étude est d'une part, la caractérisation de l'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes dans un réacteur torique monté horizontalement, et d'autre part, de comparer ses performances avec celles d'un réacteur agité de même volume. Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence les points ci après :

- L'adsorption du Crystal violet dans le réacteur torique fermé est mise en œuvre en mettant en évidence l'effet de certains paramètres tels que : la vitesse d'agitation, le type de mobile d'agitation, le temps de contact ...etc. A l'issue de ce travail, l'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'élimination du Crystal violet dans le réacteur torique. Un temps d'équilibre de 40 minutes a été noté.
- Le rendement d'élimination du Crystal violet est dépendant de la vitesse d'agitation et que la vitesse d'agitation optimale pour une adsorption maximale du colorant est de 500 tr.min^{-1} .
- L'amélioration du rendement d'élimination du Crystal violet au sein du réacteur torique a été réalisée en associant les différents mobiles d'agitation utilisés, lors de cette étude, nous avons trouvé que l'association qui comprenait deux hélices marines est la plus intéressante car le rendement atteint était de 95%.
- L'application de modèles cinétiques a permis de montrer que la cinétique d'adsorption du Crystal violet est d'ordre 2.
- L'étude comparative des performances du réacteur torique avec celles du réacteur fermé agité de même volume a été effectuée sur la base du rendement d'élimination et du temps d'équilibre. Les résultats obtenus montrent que le temps d'équilibre obtenu dans le réacteur torique est égal à 40 min avec un rendement d'élimination de l'ordre de 89 % alors qu'il est égal à 60 min dans le réacteur agité avec un pourcentage d'élimination de l'ordre de 74 %. A la lumière de ces travaux, nous avons montré que le réacteur torique présente des performances relativement meilleures par rapport à la cuve agité car il a l'avantage de présenter un bon mélange radial, ce qui a pour effet une meilleure répartition du système adsorbant-adsorbat.

IV.5- Références bibliographiques

Al-Ghouti. A. M, Khraisheh. A. M. M, Ahmad. N.M, Allen. S, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 589–598.

Asok. A, Bandyopadhyay. M, Pal. A, Fixed bed column study for the removal of crystal violet (C. I. Basic Violet 3) dye from aquatic environment by surfactant-modified alumina. *Dyes and Pigments* 69 (2006) 245-251.

Belleville. P, Nouri. L, Legrand. J, Mixing characteristics in the torus reactor, *Chem.Eng.Technol.* 15 (1992)282-289.

Benkhelifa. H, Legrand. J, Legentihomme.P, Montillet. A, Study of the hydrodynamic behavior of the batch and continuous reactor in laminar and turbulent flow Regimes by means of tracer methods *Chem.Eng.Sci.*55 (2000)1871-1882.

Benkhelifa. H, Bengoa. C, Larrre. C, Guibal. E, Popineau. Y, Legrand. J, Casein hydrolysis by immobilized enzymes in a torus reactor, *Proc. Biochem.* 40 (2005) 461-467.

Boesinger. C, Le Guerl. Y, Legentilhomme. P, Etude expérimentale du mélange réactif au sein d'un réacteur torique ondulé (RTO), *Can. J. Chem. Eng.* 81(2003) 1-11.

Brujes. L, Legrand. J, Garnelle. G, Characterization of liquid-liquid dispersion in batch and continuous toroidal minimixer, *J. Chem. Eng. JPN* 36(2003)1-6.

Hameed. B.H, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 204–212.

Ho. Y, Mckay. G, sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process biochem.*38 (2003) 1047-1061.

Holland. F. A, Chapman. F. S, *Liquid mixing and processing in stirred tanks*, Reinhold Publishing Corporation, (1966) New York.

Iabbadene. A, Bataille. P, Emulsion polymerization of vinyl acetate in tubular loop reactor, *Journal of Applied Polymer Science*, 51(1994) 503-511.

Khalid. A, Etude de l'écoulement généré par une hélice dans un réacteur de forme torroïdale. Thèse de doctorat. Université de Nantes, 1993.

Kim. M. S, Chung. J. G, A study on the adsorption characteristics of orthophosphates on rutile-type titanium dioxide in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 233 (2001) 31-37.

LeLan. A, Moritz. S. A, Caractéristiques hydrodynamiques et géométrie des systemes d'agitation, *Informations chimie* n° 210 (1981).

Mall. I.D, Srivastava. V.C, Agarwal. N.K, Mishra. I.M, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61, (2005)492-501.

Mittal. A, Gajbe. V, Mittal. J, Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl violet through adsorption over granulated waste materials. *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 364-375.

Mohammadi. N, Khani. H, . Kumar Gupta. V, Amereh. E, Agarwal. S, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material- kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (2011) 457-462.

Nasrallah. N, Legrand. J, Bensmaili. A, Nouri. L, Effect of impeller type on the mixing in torus reactor, *Chem. Eng and Process.* 47(2008)2175-2183.

Nouri. L, Legrand. J, Benmalek. N, Imerzoukene. F, Yeddou. A, Halet. F, characterization and comparison of the micromixing efficiency in torus reactor and batch stirred reactors, *Chem. Eng. J.* 142(2008)78-86.

Onal. Y, Kinetic of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1719-1728.

Ozcan, A., Ozcan, A.S, 2005, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J, Hazard, Mater.* B125, 252-259.

Rais. A, Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder. *J. Hazard. Mater.* 171(2009) 767-773.

Sato. Y, Murakami. Y, Hirose. T, Hashiguchi. Y, flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor, *J. Chem. Japan*, 12 (1979)448.

Senthilkumar. S, Kalaamani. P, Subburaaam. C.V, liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. Hazard. Mater.* B136 (2006)800-808.

Tanaka. M, Sendai. T, Hosogai. K, Flowing characteristics in a circular loop reactor, *Chem. Eng. Res.* 67 (1989) 423.

Vinod. V. P, Anirudhan. T. S, Adsorption behavior of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay, *Water. Air and Soil Pollution* 150 (2003) 193-217.

Xiaoyan. S, Yanqiu. P, Wei. M, Zihong. C, Adsorption behavior of crystal violet onto opal and reuse feasibility of opal-dye sludge for binding heavy metals from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2012(in press).

Yonghui. L, Xingbing. H, Guomin. H, Qijian. T, Wenyong. H, Removal of crystal violet from aqueous solution using powdered mycelia biomass of *Ceriporia lacerate* P2, *Journal of Environmental Sciences*, 23(12) (2011) 2055-2062.

Zipp R.P et Patterson K, Experimental measurements and simulation of mixing and chemical reaction in a stirred tank, *The Canadian Journal Chemical Engineering*, 78 (1998).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination des colorants présents dans les effluents d'industrie du textile par le procédé d'adsorption. Les performances du réacteur torique ont été étudiées en mettant en œuvre cette technique. Ainsi, notre recherche comporte trois volets.

Le premier volet s'est axé sur l'adsorption des colorants sur la peau des amandes et sur la sciure de bois dans le réacteur agité. Dans le deuxième volet nous nous sommes intéressés à la caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le réacteur en présence de l'adsorbant en adoptant la méthode conductimétrique pour la détermination des temps de séjour. Les courbes expérimentales obtenues permettent de déterminer les temps de circulation et les temps de mélange. Ces courbes expérimentales ont été modélisées par le modèle piston avec dispersion axiale et recirculation totale. Dans le troisième volet, les performances du réacteur torique ont été étudiées en mettant en œuvre le traitement des effluents textiles par adsorption sur la peau des amandes.

Les principaux résultats sont :

- Adsorption des colorants sur les deux supports dans le réacteur agité

Une étude des phénomènes d'adsorption de deux colorants de l'industrie textile l'un anionique le méthyle orange et l'autre cationique le Crystal violet sur deux adsorbants agricoles abondants à l'état naturel et après activation.

Des résultats obtenus, on retient que le traitement chimique de la peau des amandes et de la sciure de bois à l'acide sulfurique améliore la capacité d'adsorption du méthyle orange. Cette performance augmente avec la concentration de H_2SO_4 et la température. Les tests d'adsorption du Crystal violet sur les deux adsorbants traités montrent que l'effet du traitement chimique n'est pas significatif sur le rendement d'élimination.

L'étude de l'adsorption du méthyle orange et du Crystal violet sur les deux adsorbants a permis de mettre en évidence la dépendance de leur efficacité des paramètres opératoires (pH, concentration initiale du colorant, vitesse d'agitation, masse d'adsorbant, diamètre des particules et température).

La cinétique d'adsorption du Crystal violet et du méthyle orange est d'ordre 2, cette conclusion est basée sur les coefficients de corrélation élevés et la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont adéquatement décrites par le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélation élevés indiquant l'hétérogénéité de la peau des amandes et de la sciure de bois.

L'examen de l'analyse thermodynamique révèle un phénomène similaire pour les deux colorants, c'est à dire que la réaction est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$).

- L'étude hydrodynamique du réacteur torique en présence du solide, ainsi que sa modélisation ont été étudiés.

L'augmentation simultanée de la vitesse d'agitation et la diminution de la masse du solide engendre une accélération de la vitesse du fluide et par conséquent, une diminution des temps de circulation et de mélange. L'augmentation de la taille des particules entraîne une faible augmentation du temps de circulation et du temps de mélange.

Nous avons trouvé que le rapport du temps de mélange sur le temps de circulation est compris entre 12 et 16 et ce en fonction de la vitesse d'agitation et de la masse du solide utilisé. Par ailleurs, les nombres de Bodenstein obtenus sont supérieurs à 100 pour toute la gamme de la masse du solide utilisée, ceci peut être expliqué par l'existence au sein du réacteur torique d'un écoulement proche de l'écoulement piston.

- Mise en œuvre de l'élimination du Crystal violet dans le réacteur torique-comparaison avec le réacteur agité

Enfin, le réacteur torique a été utilisé pour l'adsorption du Crystal violet sur la peau des amandes. La faisabilité de cette application dans le réacteur torique fermé a été démontrée.

L'étude comparative des performances du réacteur torique avec celles du réacteur fermé agité de même volume a été effectuée sur la base du rendement d'élimination et du temps d'équilibre. Les résultats obtenus montrent que le temps d'équilibre obtenu dans le réacteur torique est égal à 40 min avec un rendement d'élimination de l'ordre de 89 % alors qu'il est égal à 60 min dans le réacteur agité avec un pourcentage d'élimination de l'ordre de 76 %. A la lumière de ces travaux, nous avons montré que le réacteur torique présente des performances relativement meilleures par rapport à la cuve agitée car il a l'avantage de présenter un bon mélange radial du à l'écoulement hélicoïdal généré par le mobile d'agitation et accentué au niveau des coudes, ce qui a pour effet une meilleure répartition du système adsorbant-adsorbat. Par conséquent ce réacteur ne présente pas de volume mort.

Cette étude représente un point de départ dans l'application du réacteur torique pour le traitement des effluents textiles par adsorption. Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail :

Ce travail a été rapporté sur une molécule modèle, de manière à avoir des expériences reproductibles et bien définies. Il serait intéressant de travailler avec un système plus complexe qui renfermera, dans l'eau à traiter, différents types de molécules et qui se rapprochera ainsi de la réalité.

La modification des supports par un traitement biologique afin d'améliorer leurs propriétés adsorptives.

La caractérisation des matériaux par d'autres méthodes notamment l'analyse thermique

La mesure de coefficients de transfert de matière liquide-solide dans la géométrie toroïdale.

ANNEXES

ANNEXE 1

1 Caractérisation physicochimiques des adsorbants

1.1 Le taux d'humidité

C'est un rapport exprimé en pourcentage ; il est déterminé par séchage dans une étuve à 70°C pour la peau des amandes et à 105°C pour la sciure de bois jusqu'à poids constant, il est calculé par l'équation A.2.1 :

$$H_u \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} 100$$

H_u : l'humidité en pourcentage massique

m_0 : masse de l'adsorbant avant séchage

m_1 : masse de l'adsorbant après séchage.

1.2 Calcul de la densité réelle et de la densité apparente des deux adsorbants

Les densités réelle et apparente sont déterminées expérimentalement en utilisant un pycnomètre, ces valeurs sont estimées en appliquant les relations suivantes :

a) La densité réelle

$$d_{re} = \frac{m_2 - m_1}{[m_4 - (m_3 - m_2) * m_1] * 1/\rho_{eau}}$$

m_1 : la masse du pycnomètre vide

m_2 : la masse du pycnomètre+ une certaine quantité d'adsorbant

m_3 : la masse du pycnomètre+l'adsorbant + le liquide

m_4 : la masse du pycnomètre rempli de liquide

b) La densité apparente

$$d_{app} = \frac{p}{v}$$

P : poids de l'échantillon en g

V : volume occupé par l'échantillon en cm³

2. Application des modèles d'adsorption

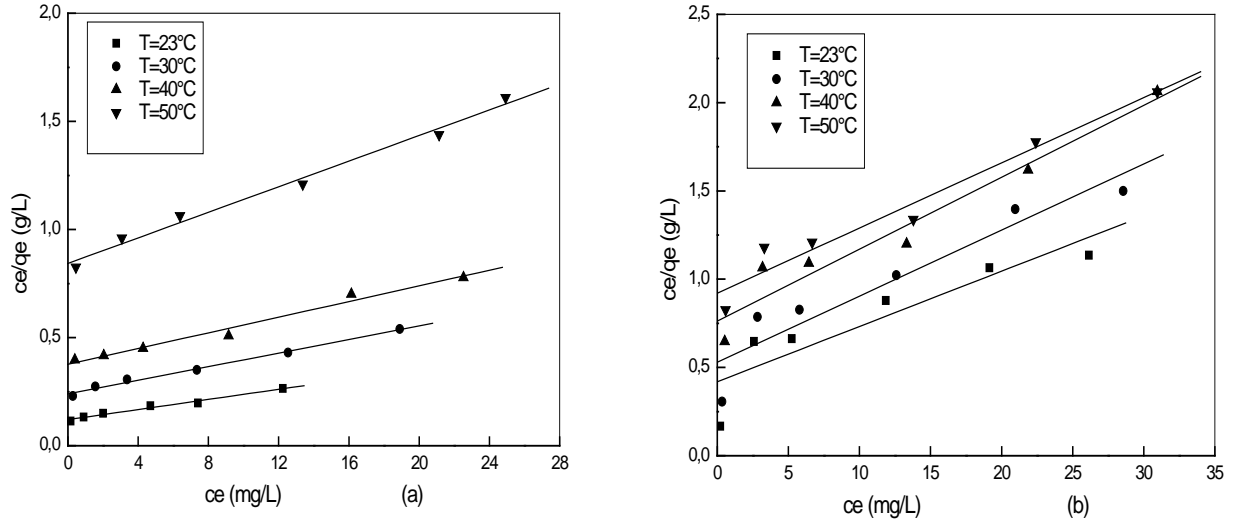


Figure 1 : Isotherme de Langmuir à différentes températures pour les systèmes Crystal violet (a) et méthyle orange (b) sur la peau des amandes.

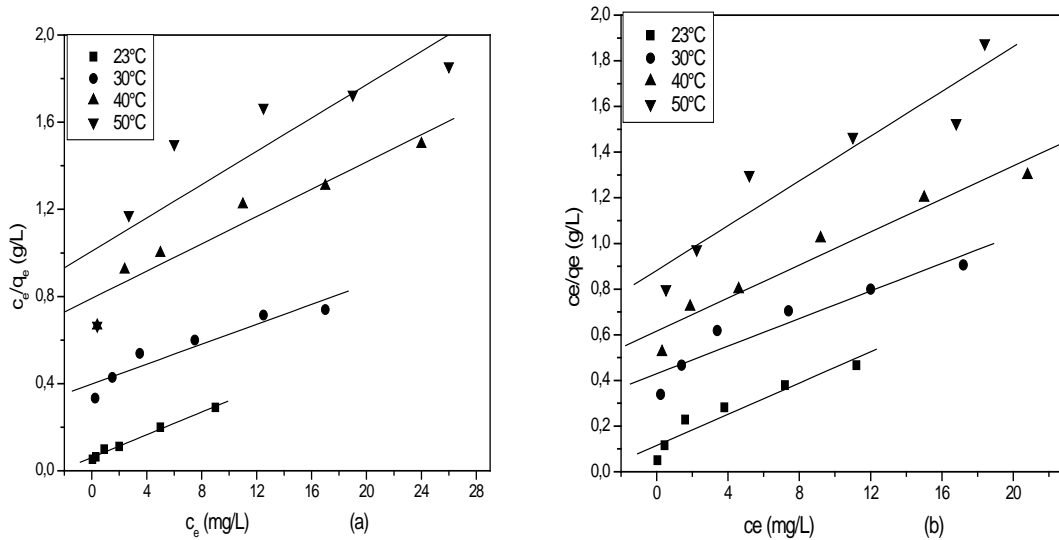


Figure 1 : Isotherme de Langmuir à différentes températures pour les systèmes Crystal violet (a) et méthyle orange (b) sur la sciure de bois.

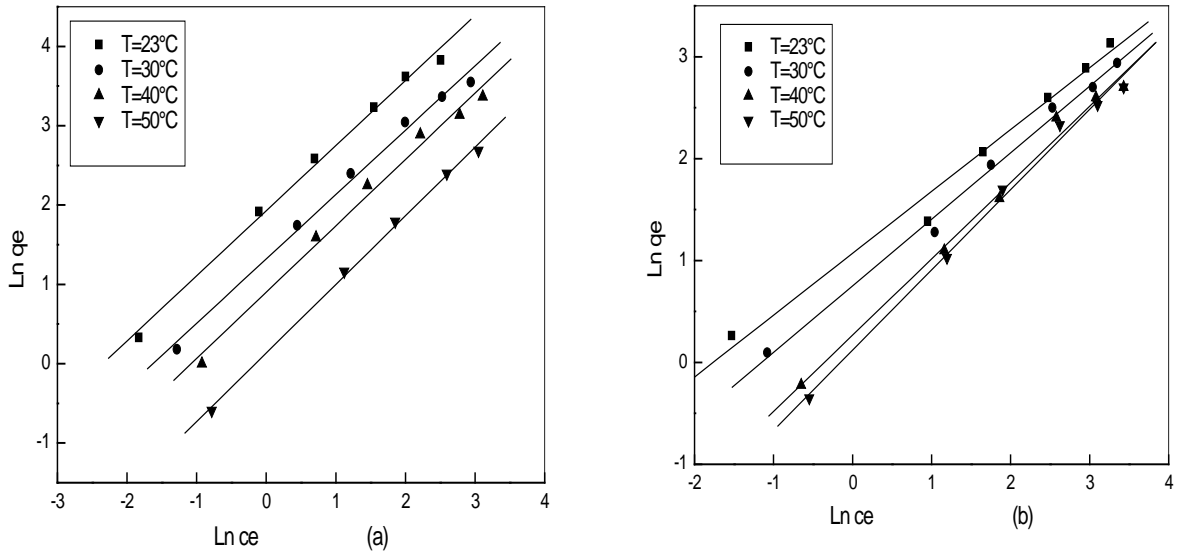


Figure 3 : Isotherme de Freundlich à différentes températures pour les systèmes Crystal violet (a) et méthyle orange (b) sur la peau des amandes.

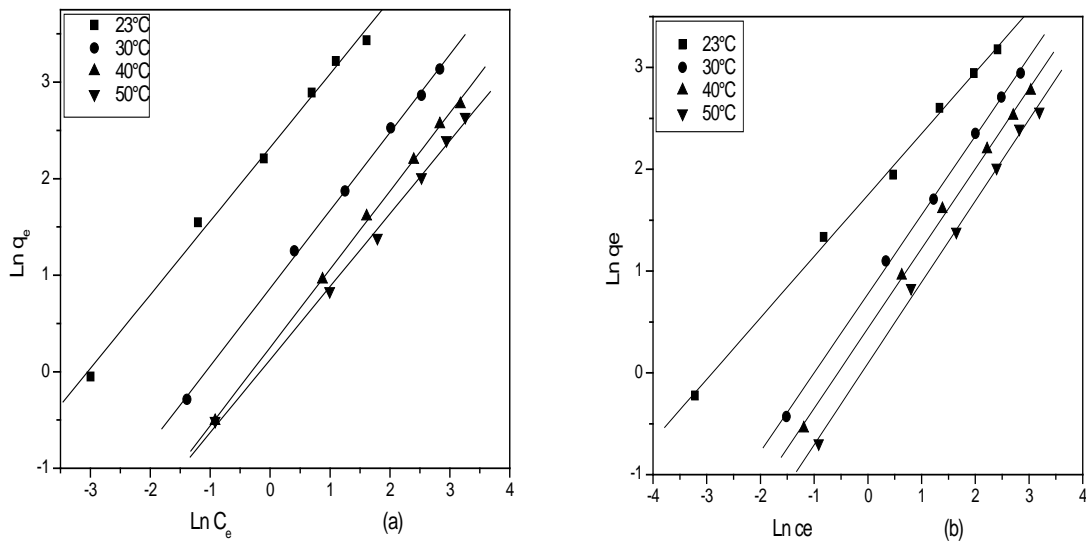


Figure 4 : Isotherme de Freundlich à différentes températures pour les systèmes Crystal violet (a) et méthyle orange (b) sur la sciure de bois

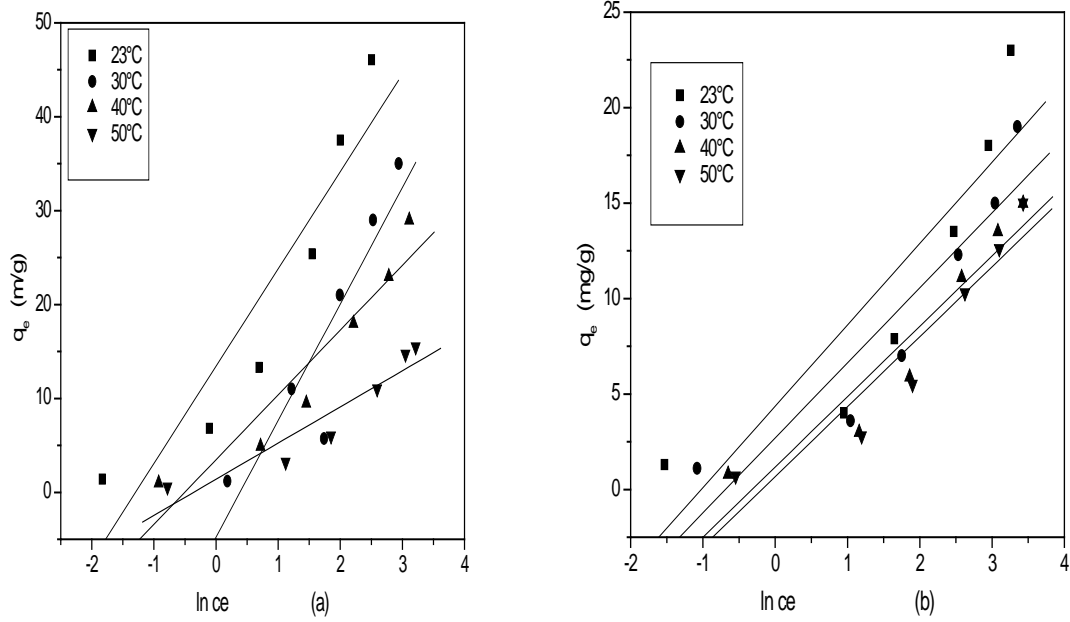


Figure 5: Isotherme de Temkin à différentes températures pour les systèmes Crystal violet (a) et méthyle orange (b) sur la peau des amandes

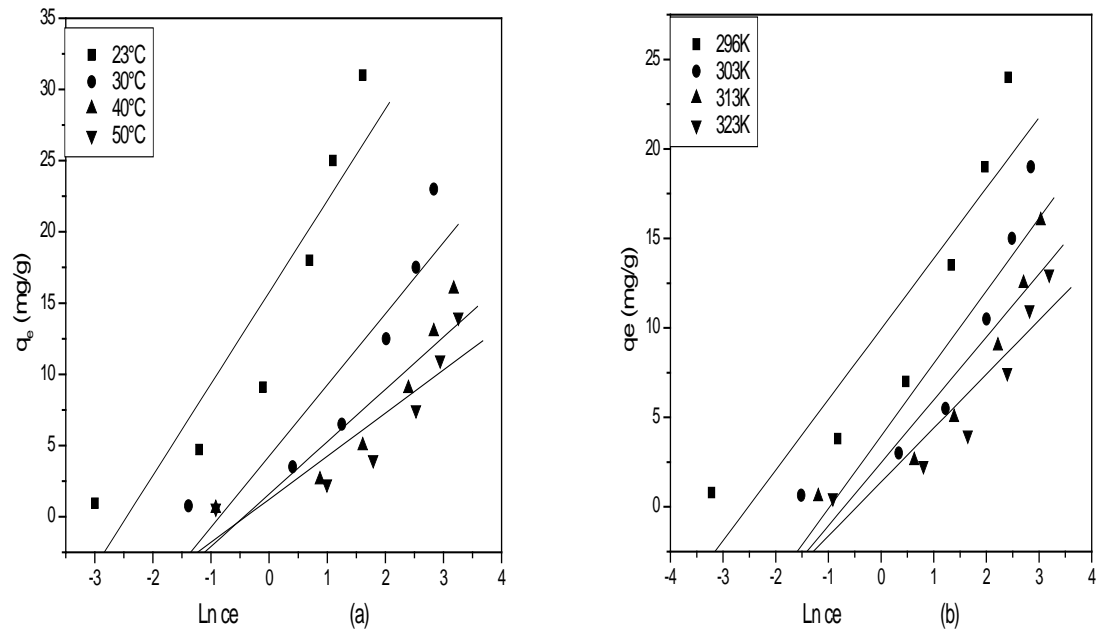


Figure 6: Isotherme de Temkin à différentes températures pour les systèmes Crystal violet (a) et méthyle orange (b) sur la sciure de bois.

3 Comparaison des points mesurés et des courbes des modèles

3.1 Sciure de bois

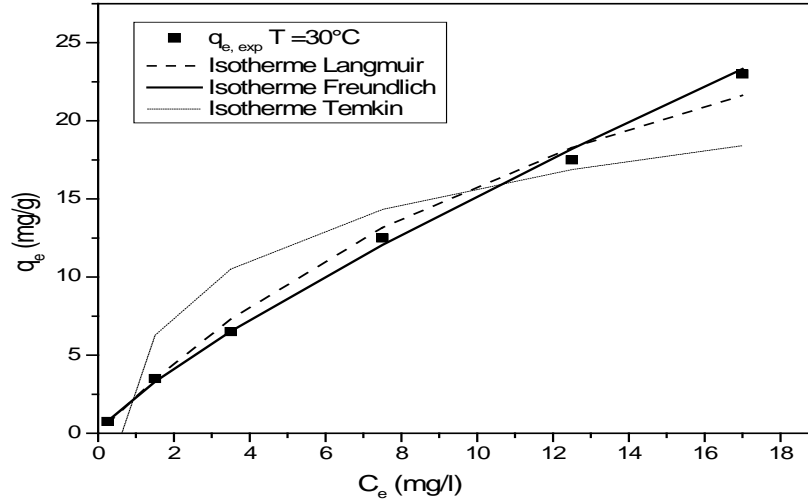


Figure 7 : Isothermes expérimentales et simulées à T=30°C du système Crystal violet - sciure de bois.

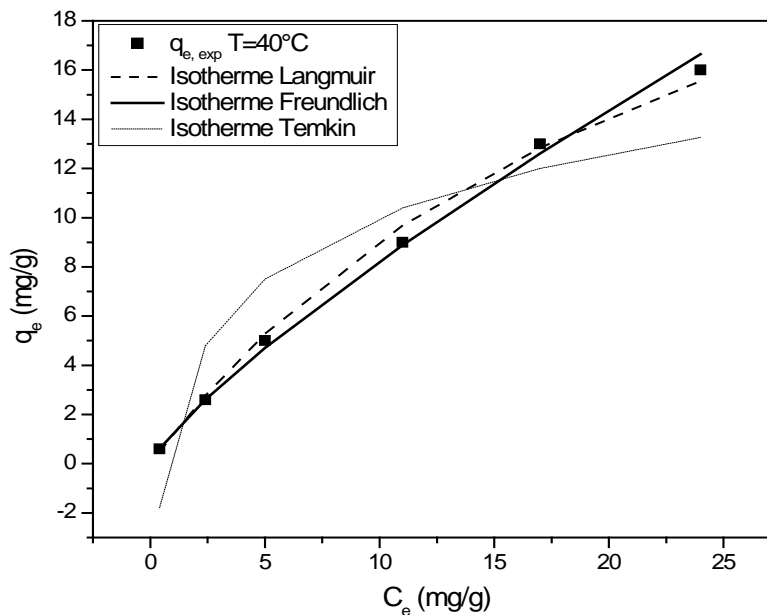


Figure 8 : Isothermes expérimentales et simulées à T=40°C du système Crystal violet - sciure de bois.

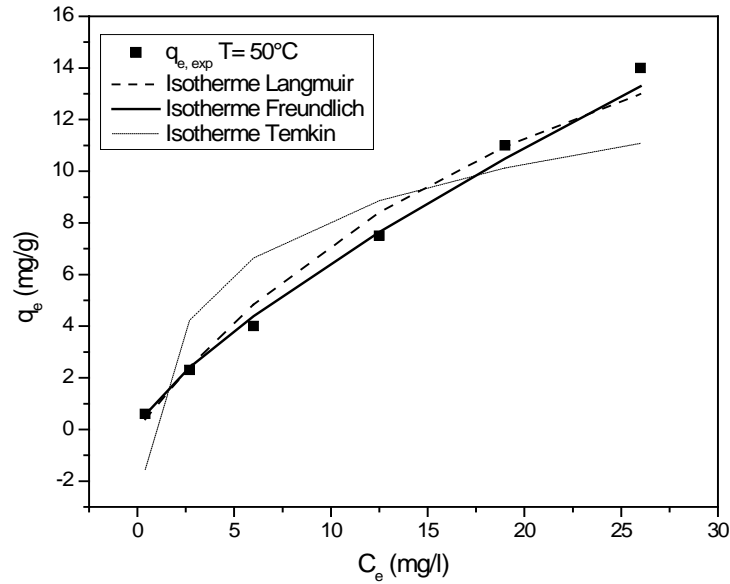


Figure 9 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=50^{\circ}\text{C}$ du système Crystal violet - sciure de bois.

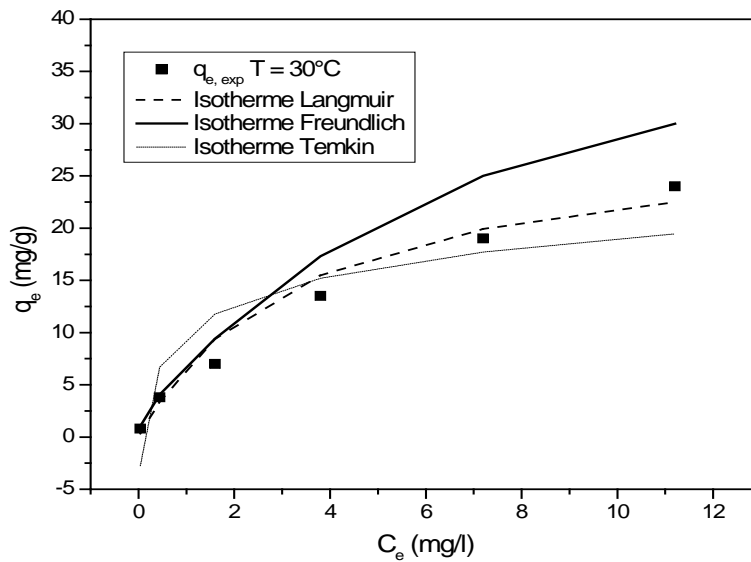


Figure 10 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=30^{\circ}\text{C}$ du système méthyle orange - sciure de bois.

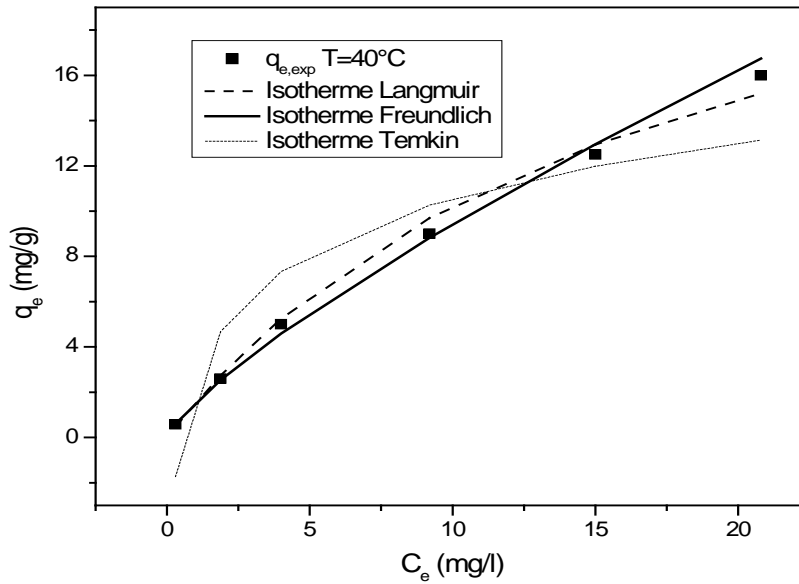


Figure 11 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=40^\circ\text{C}$ du système méthyle orange-sciure de bois.

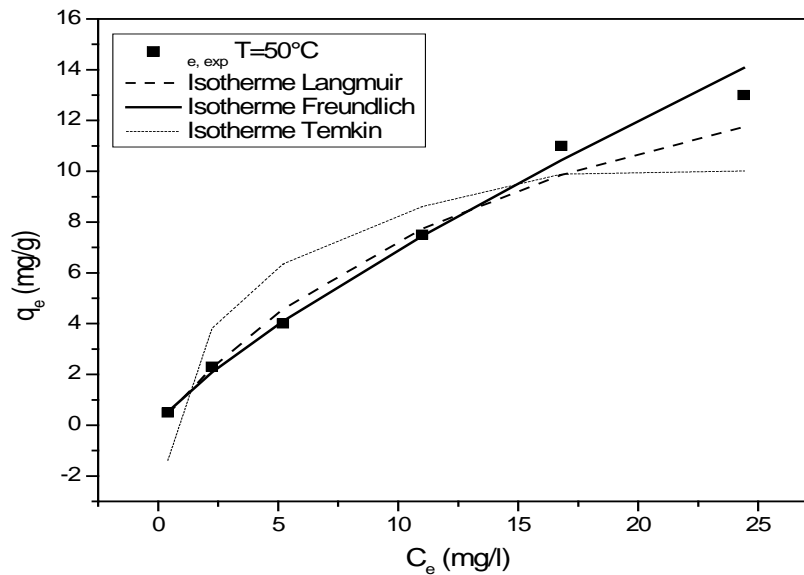


Figure 12 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=50^\circ\text{C}$ du système méthyle orange-sciure de bois.

3.2 Peau des amandes

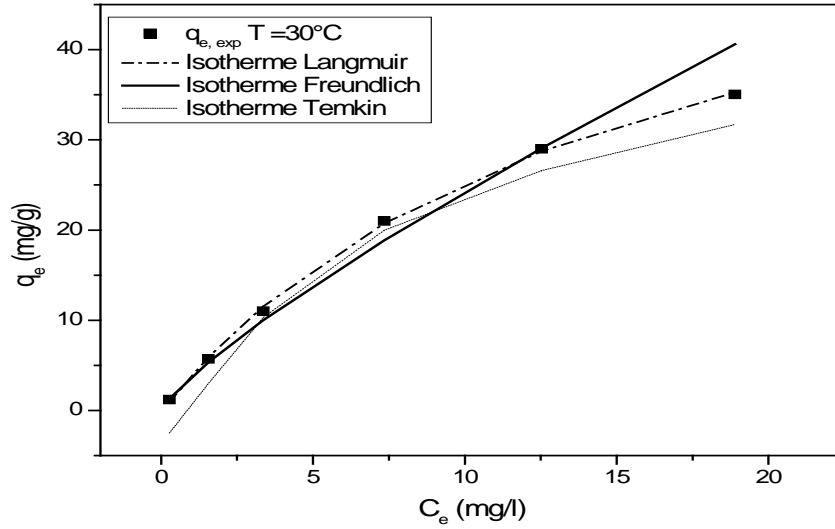


Figure 13 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=30^{\circ}\text{C}$ du système Crystal violet-peau des amandes.

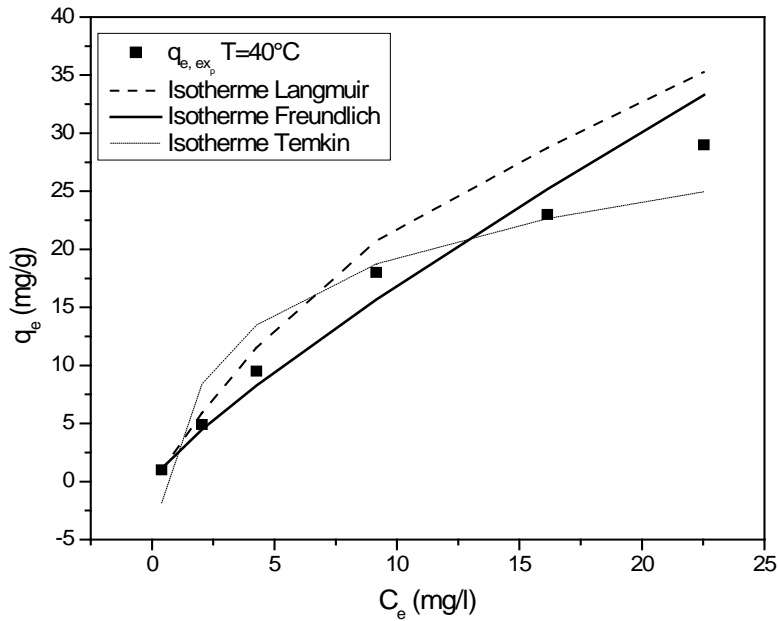


Figure 14: Isothermes expérimentales et simulées à $T=40^{\circ}\text{C}$ du système Crystal violet-peau des amandes.

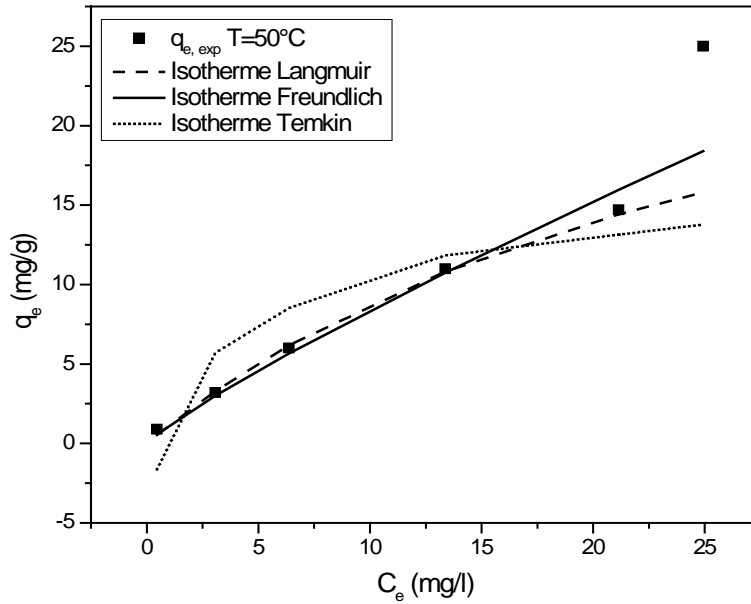


Figure 15 : Isothermes expérimentales et simulées à T=50°C du système Crystal violet-peau des amandes.

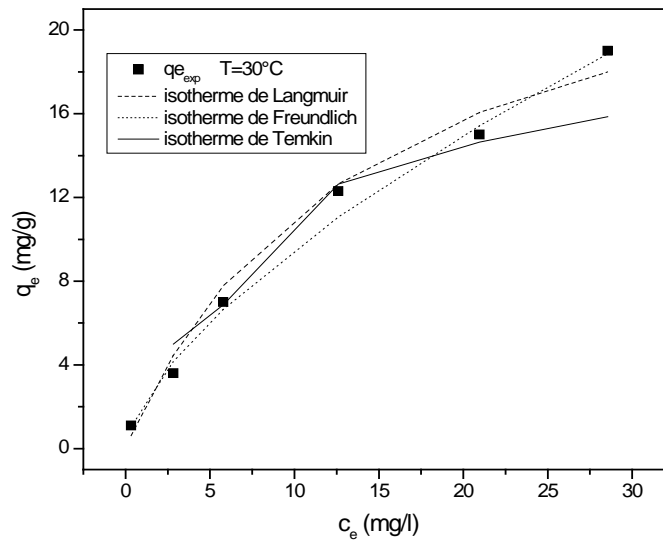


Figure 16 : Isothermes expérimentales et simulées à T=30°C du système méthyle orange-peau des amandes.

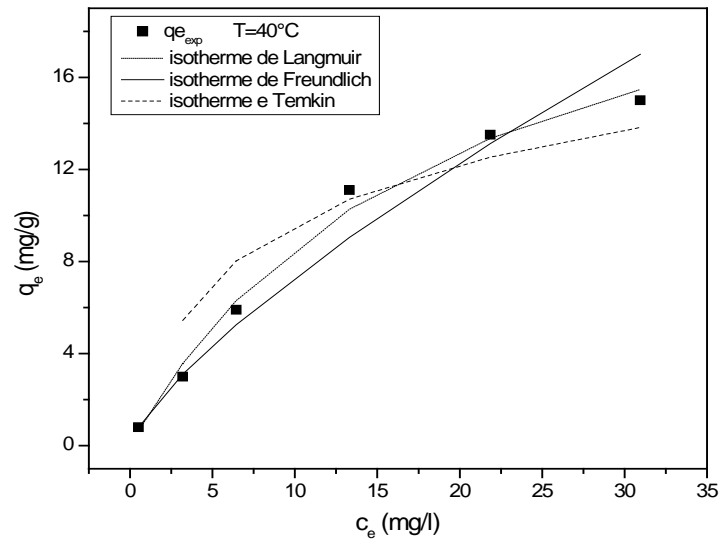


Figure 17 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=40^{\circ}\text{C}$ du système méthyle orange-peau des amandes.

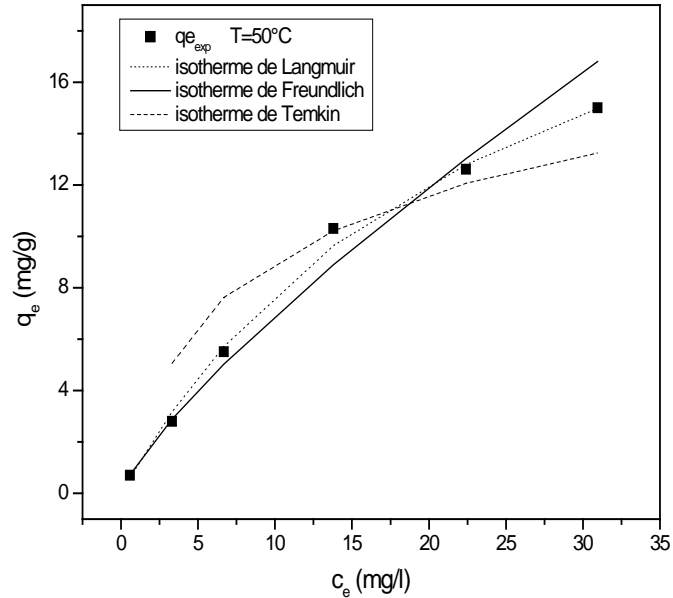


Figure 18 : Isothermes expérimentales et simulées à $T=50^{\circ}\text{C}$ du système méthyle orange-peau des amandes.

4. Analyse graphique pour le model du second ordre

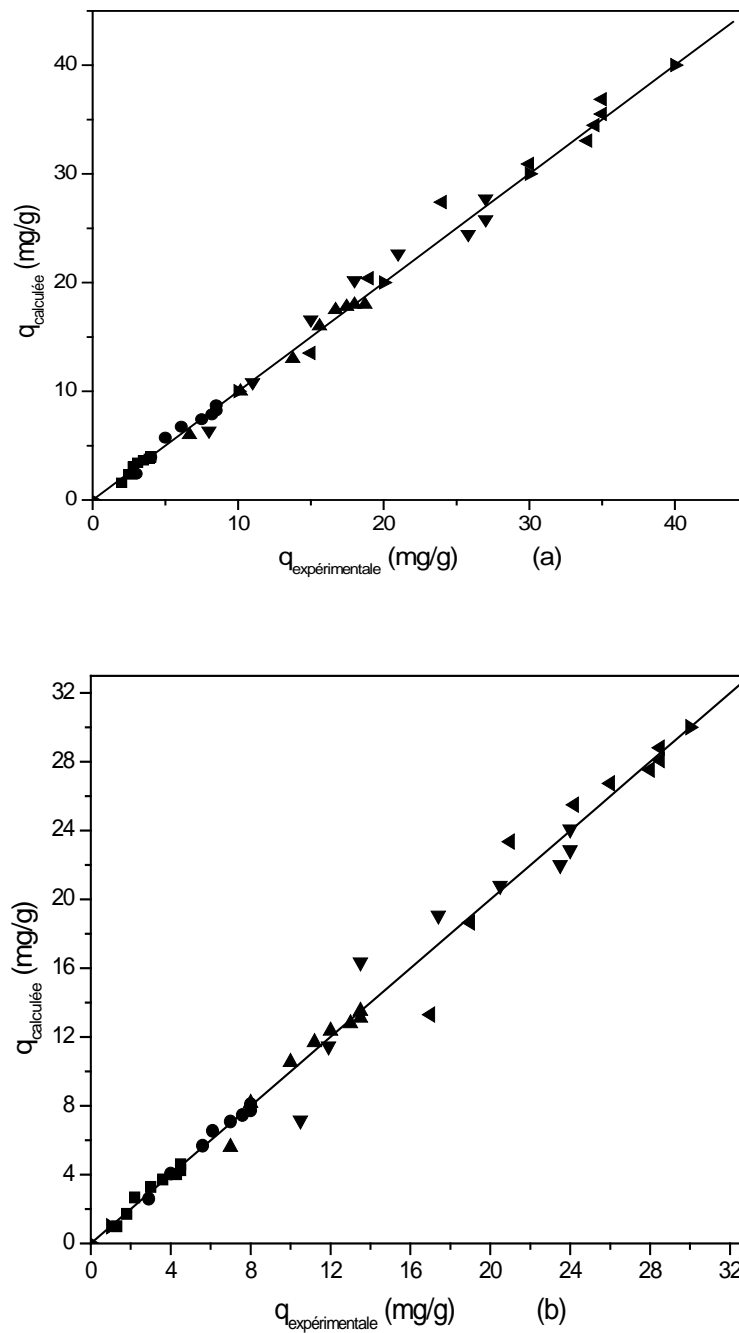


Figure 19 : Représentation de valeurs prédites selon le modèle du second ordre en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet- sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois pour différentes concentrations

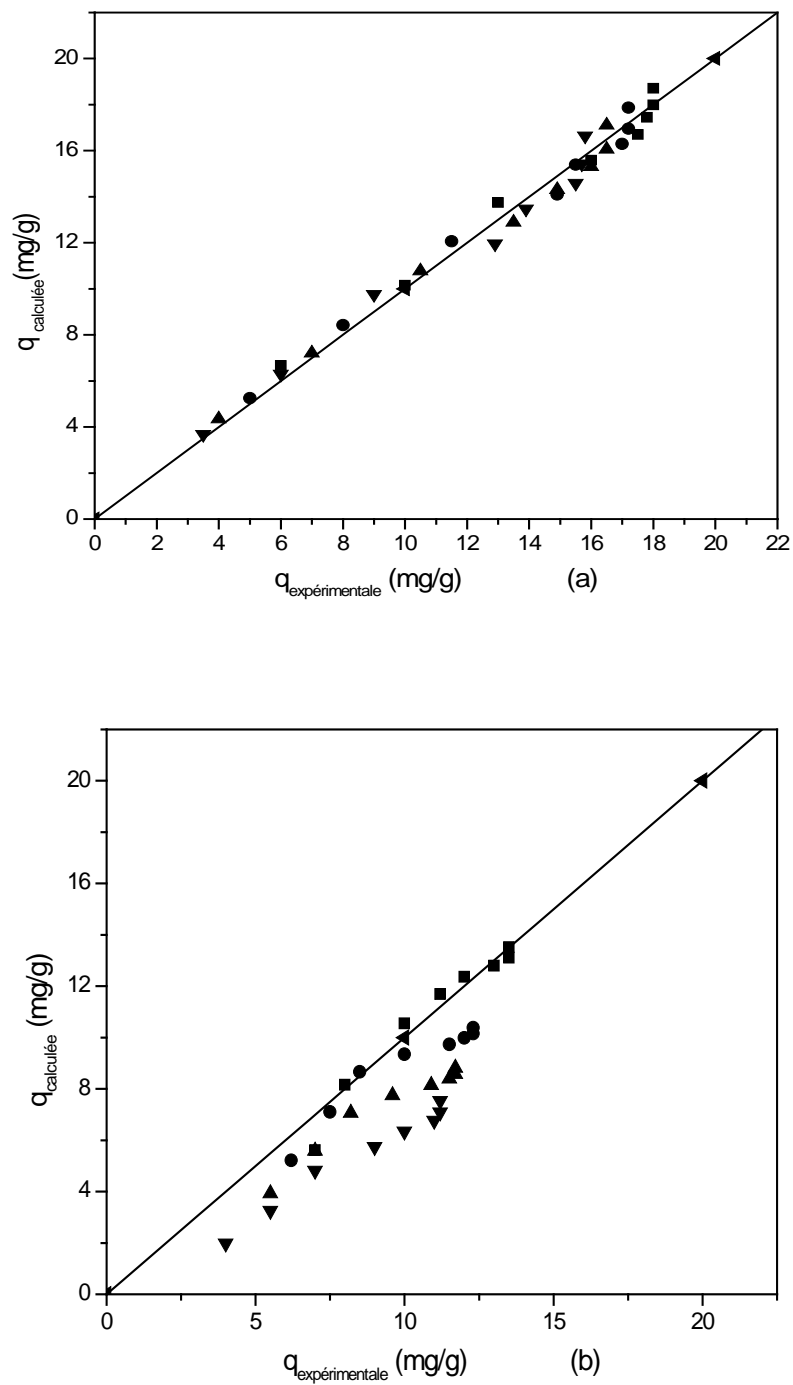


Figure 20 : Représentation de valeurs prédites selon le modèle du second ordre en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet- sciure de bois, (b) méthyle orange- sciure de bois pour différentes températures

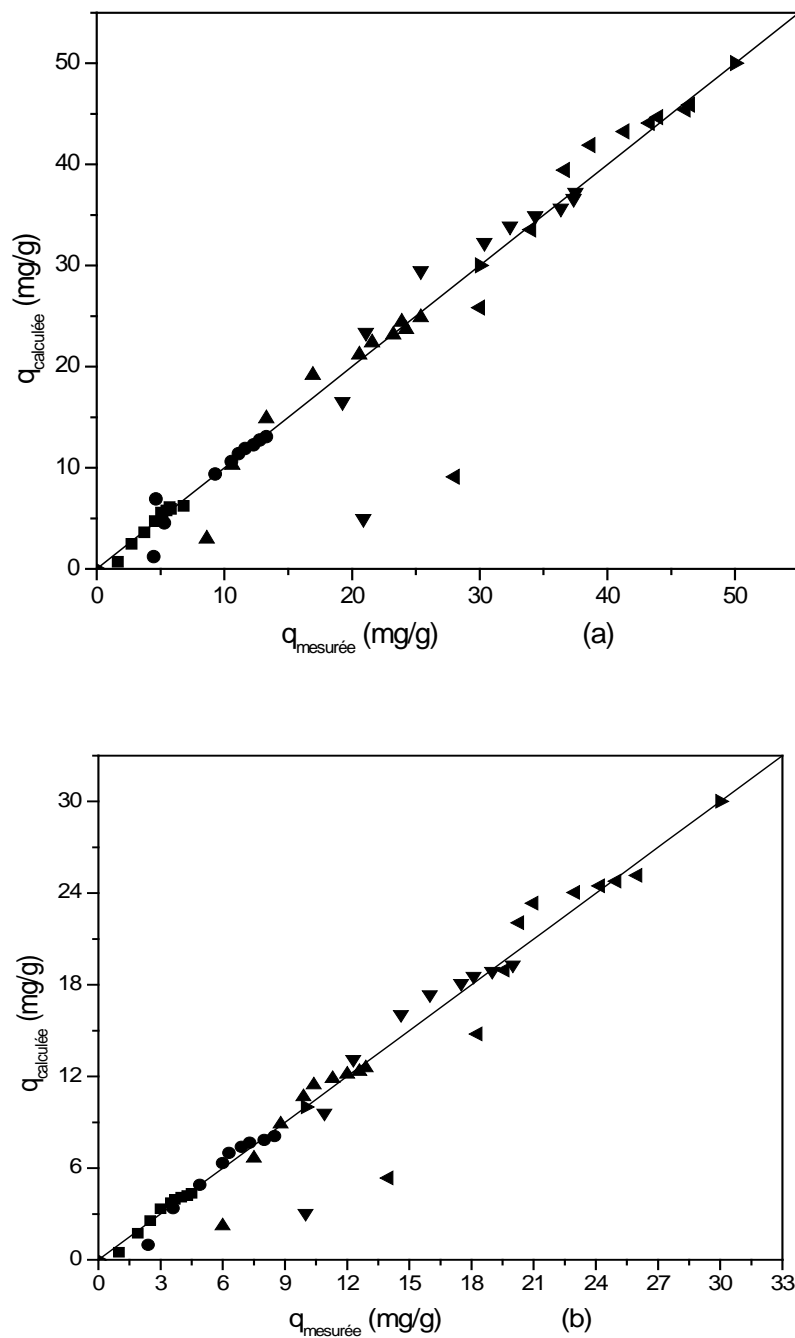


Figure 21 : Représentation de valeurs prédites selon le modèle du second ordre en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet- peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes pour différentes concentrations

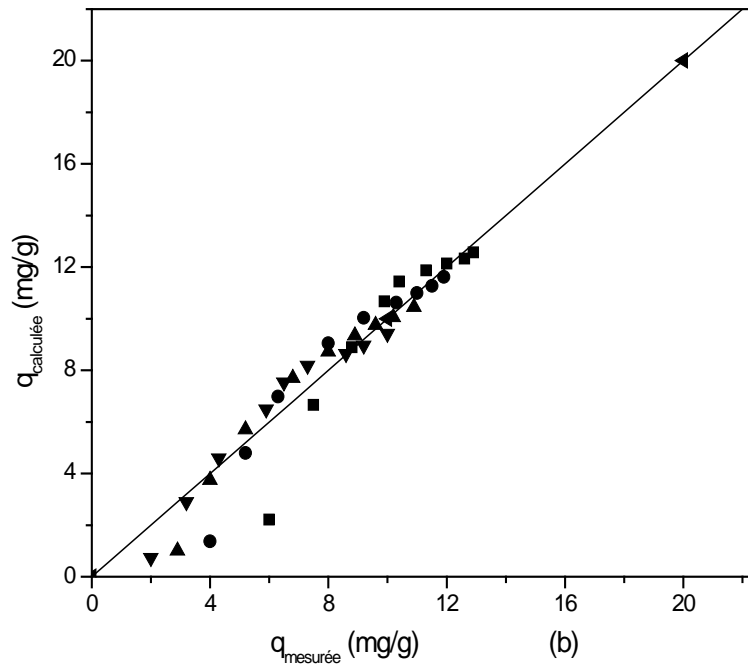
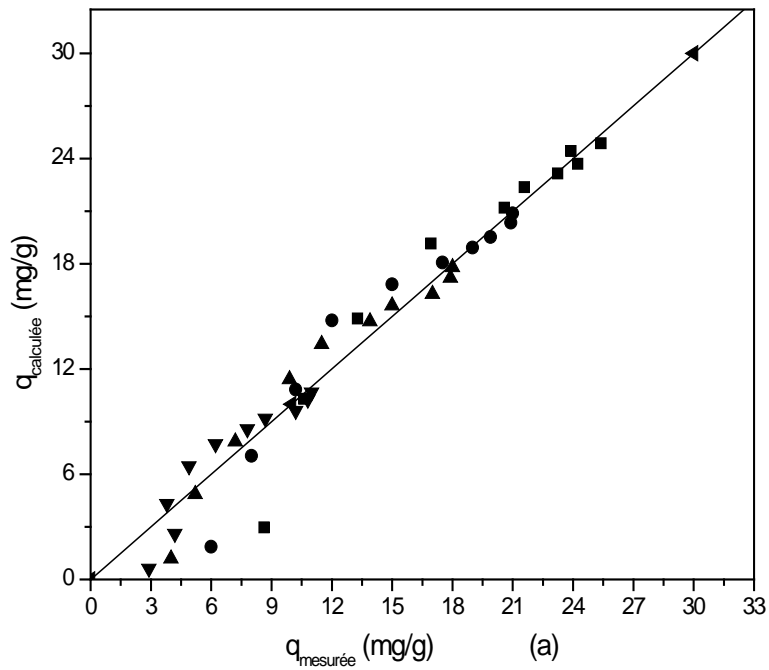


Figure 22 : Représentation de valeurs prédites selon le modèle du second ordre en fonction de valeurs mesurées. (a) Crystal violet- peau des amandes, (b) méthyle orange- peau des amandes pour différentes températures

5 .Modèle de la diffusion intra particulaire

5.1 Variation de la concentration initiale

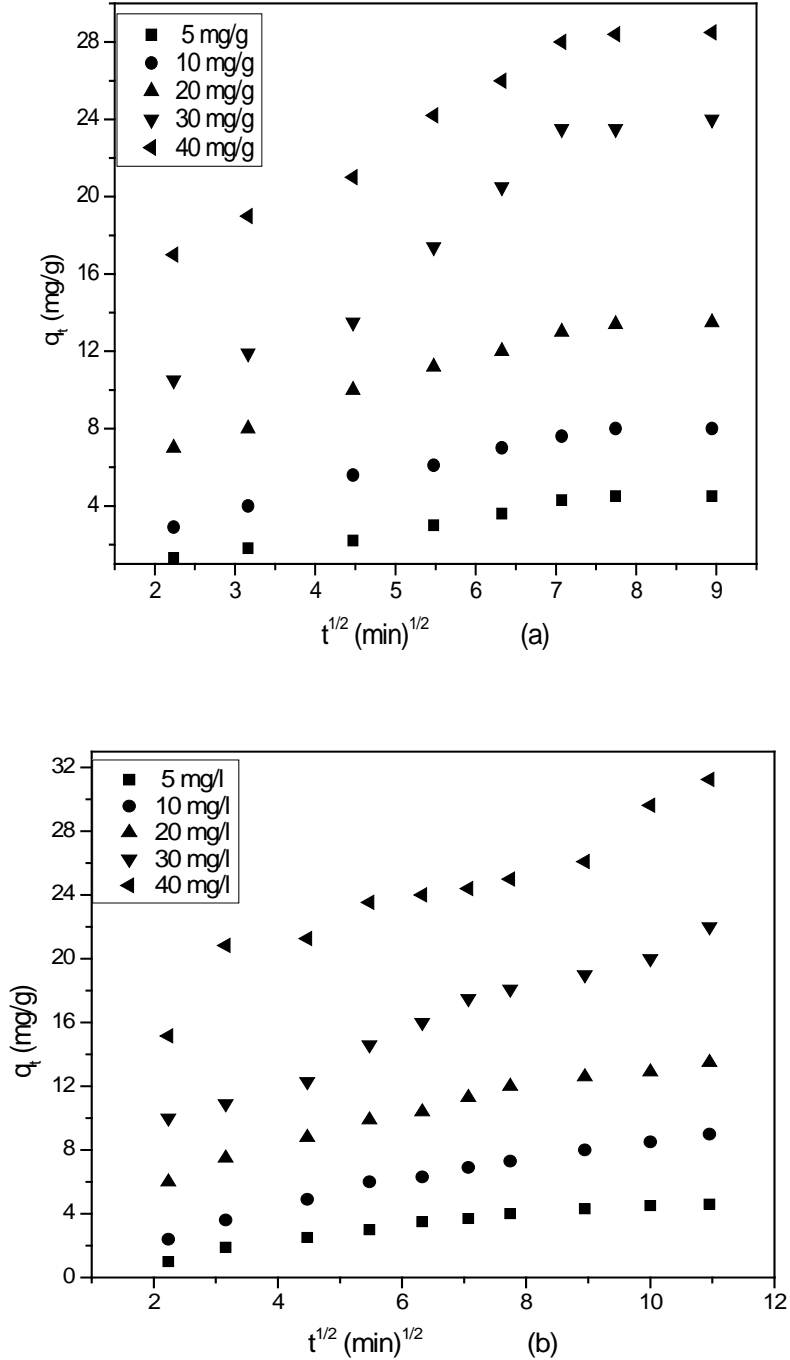


Figure 23: Application du modèle de weber-Morris : (a) méthyle orange– sciure de bois ;
(b) méthyle orange – peau des amandes

5.2. Variation de la température

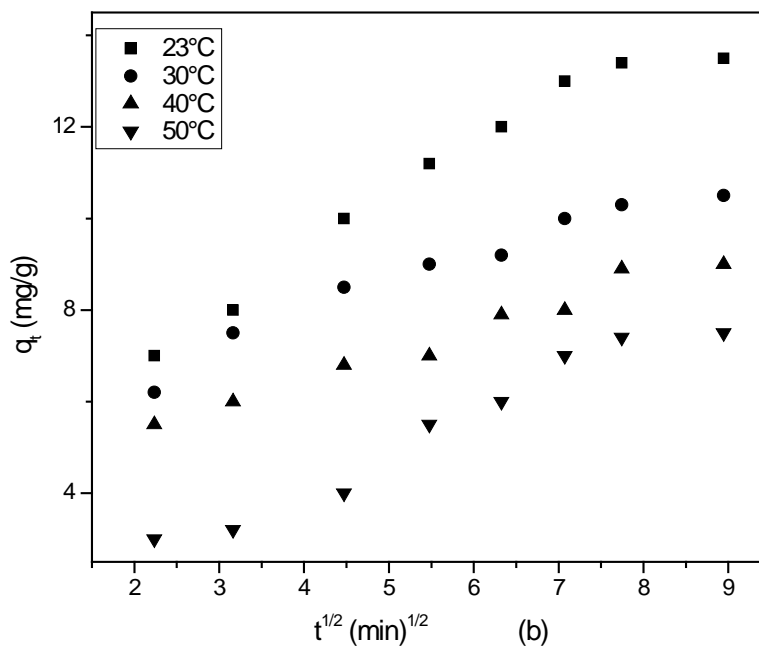
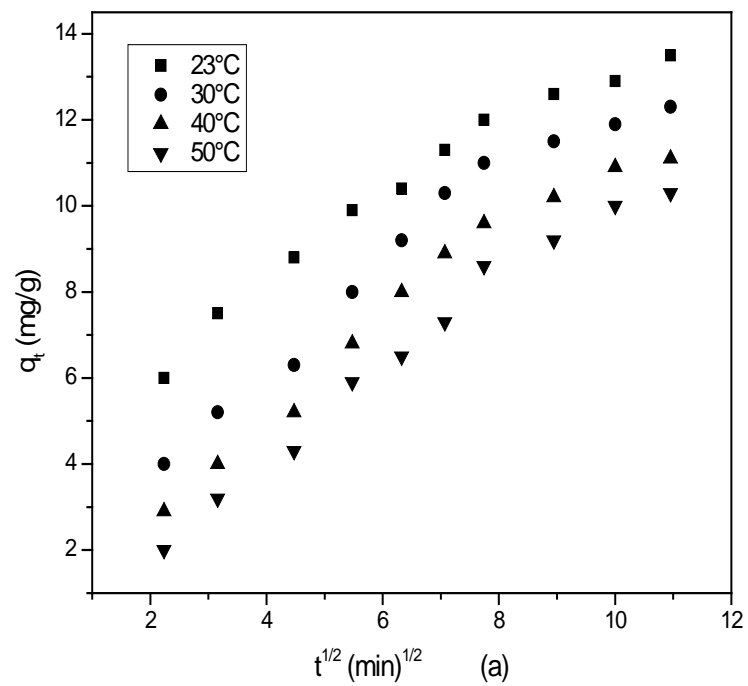


Figure 24 : Application du modèle de weber-Morris : (a) Crystal violet – peau des amandes ; (b) Crystal violet - sciure de bois

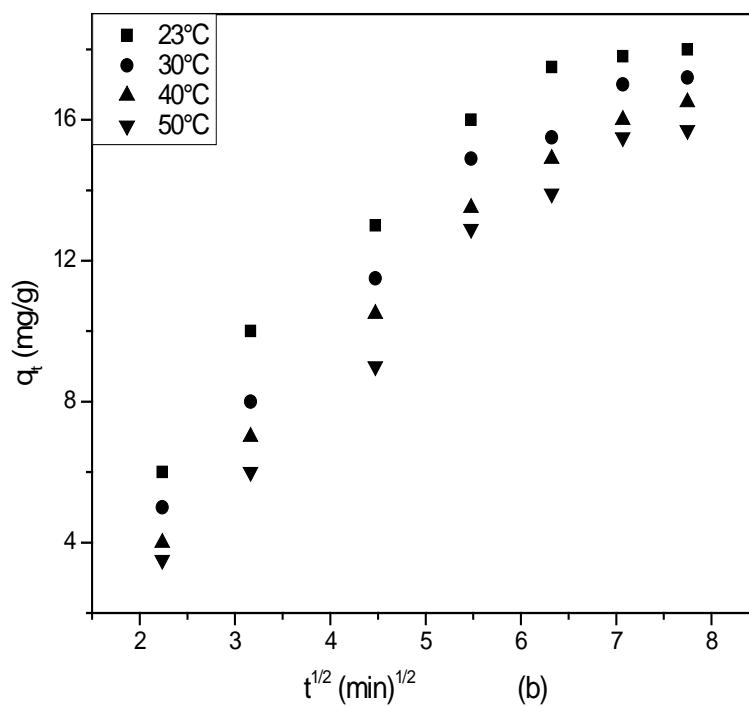
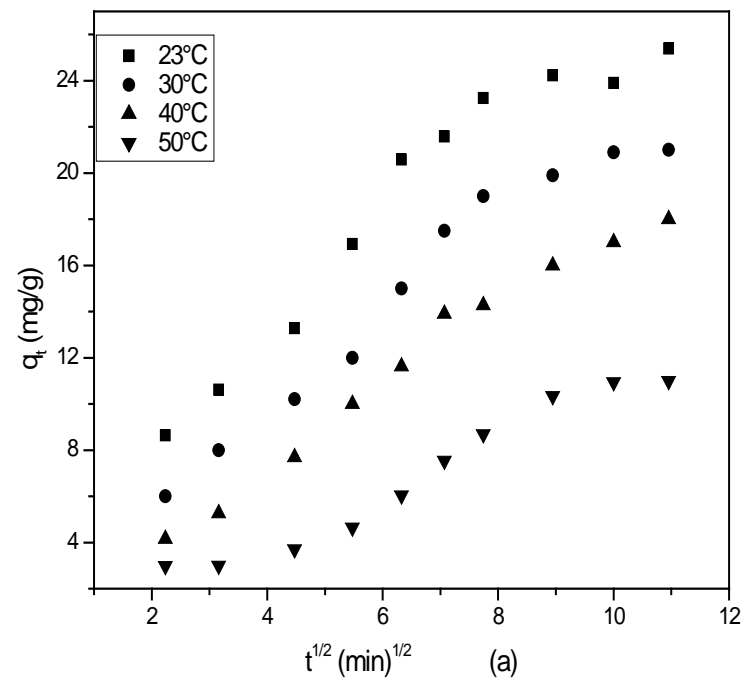


Figure 25 : Application du modèle de weber-Morris : (a) méthyle orange – peau des amandes ; (b) méthyle orange- sciure de bois

6. Application du modèle simplifié de la diffusion intra particulaire

6.1 Variation de la concentration initiale

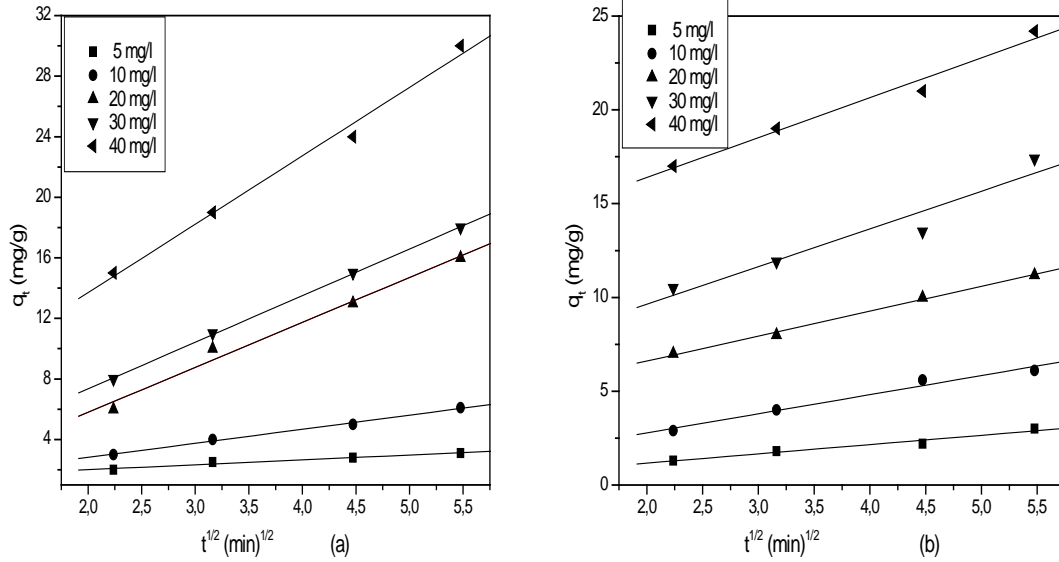


Figure 26 : Application du modèle simplifié diffusion intraparticulaire du système (a) Crystal violet- sciure de bois ; (b) méthyle orange-sciure de bois

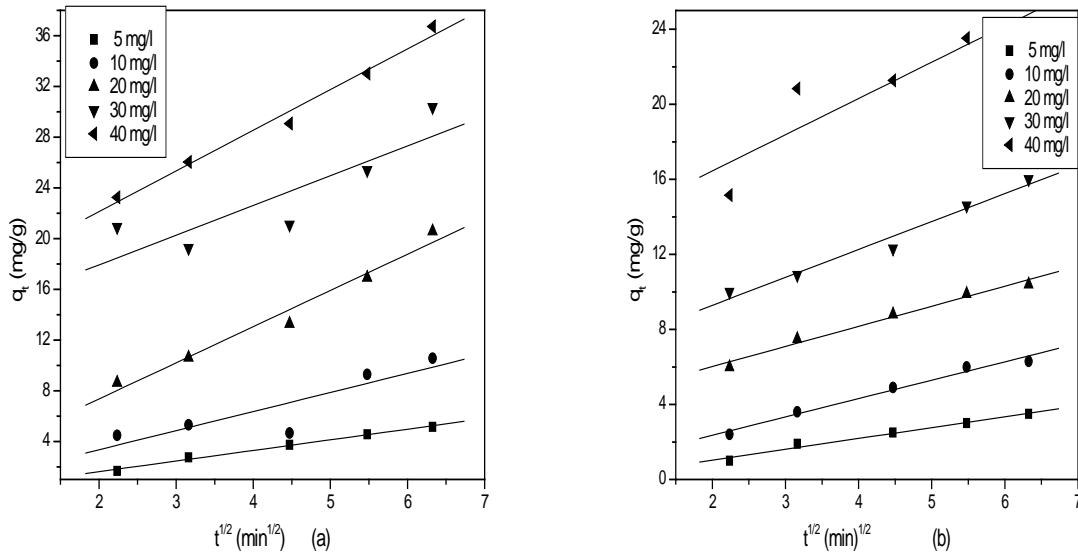


Figure 27 : Application du modèle simplifié diffusion Intra particulaire du système (a) Crystal violet - peau des amandes ; (b) méthyle orange-peau des amandes

6.2. Variation de la température

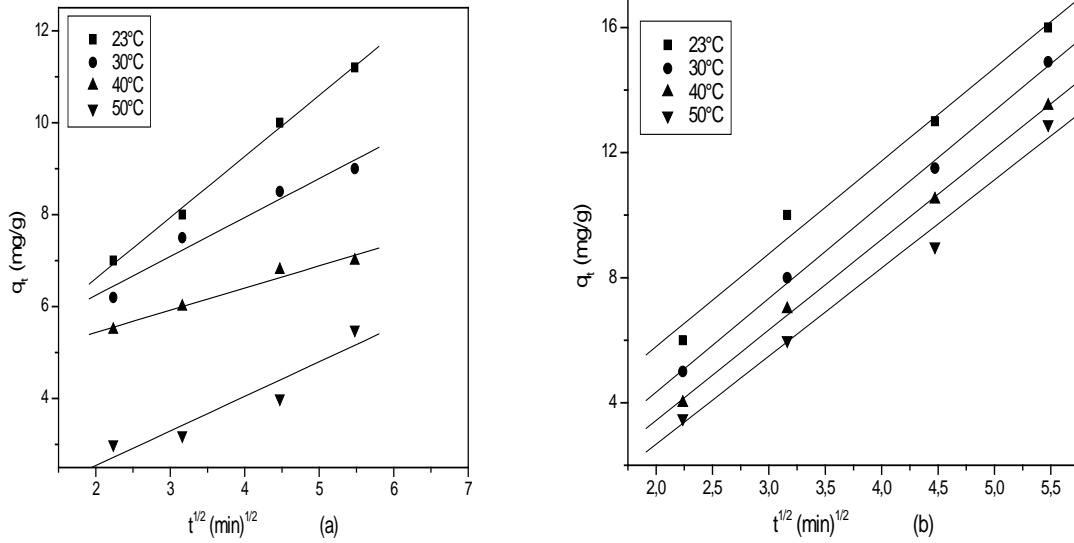


Figure 28 : Application du modèle simplifié diffusion Intra particulaire du système
(a) méthyle orange- sciure de bois ; (b) Crystal violet- sciure de bois.

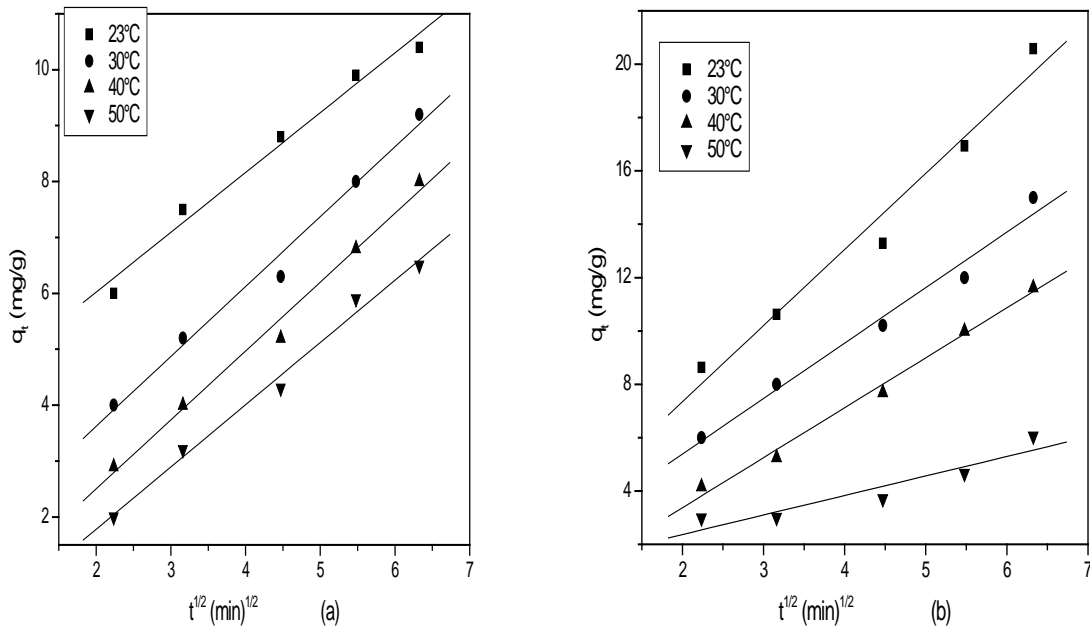


Figure 29 : Application du modèle simplifié diffusion Intra particulaire du système
(a) méthyle orange- peau des amandes ; (b) Crystal violet- peau des amandes

7. Détermination des coefficients de diffusion

7.1 Variation de la concentration

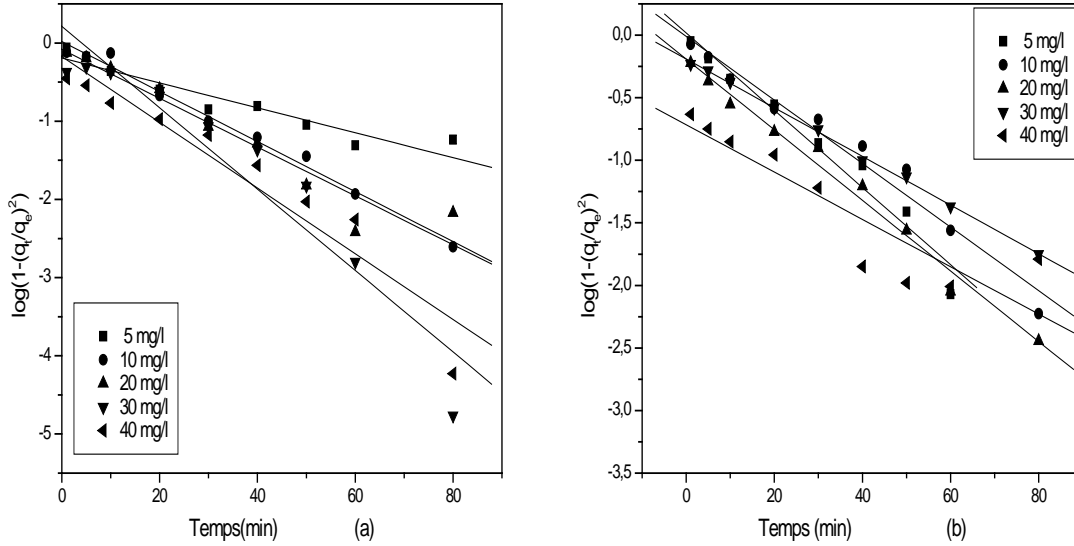


Figure 30 : Détermination des coefficients de diffusion pour

(a) Crystal violet- peau des amandes ; (b) méthyle orange - peau des amandes.

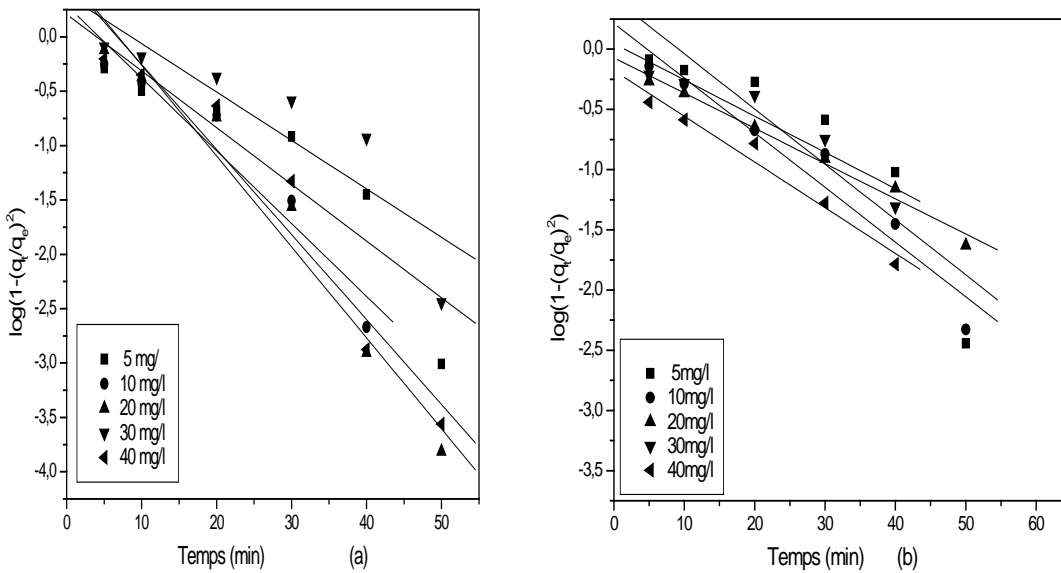


Figure 31 : Détermination des coefficients de diffusion pour

(a) Crystal violet- sciure de bois ; (b) méthyle orange - sciure de bois

7.2 Variation de la température

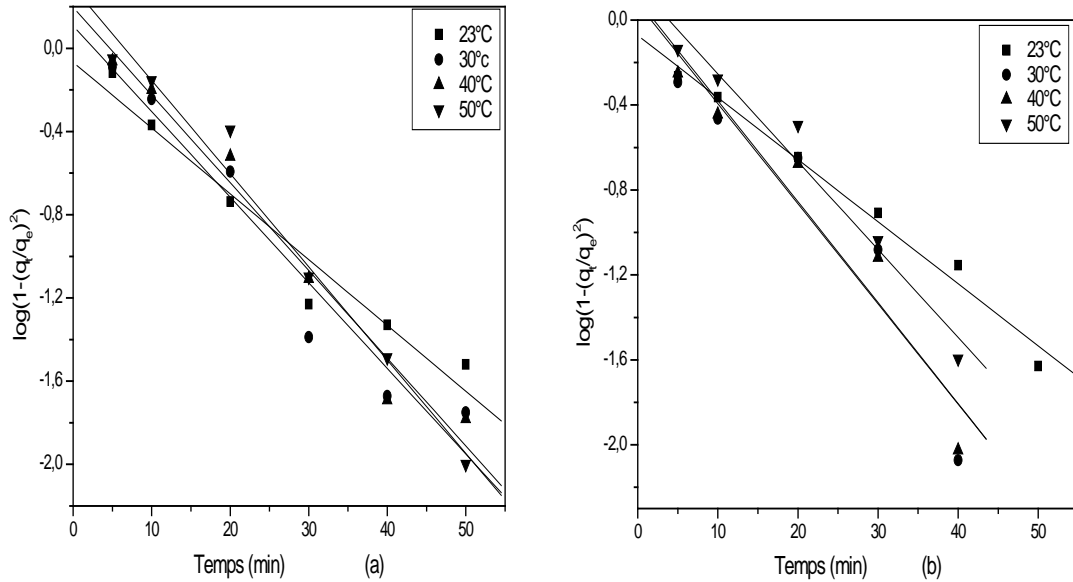


Figure 32 : Détermination des coefficients de diffusion pour
(a) Crystal violet- sciure de bois ; (b) méthyle orange - sciure de bois

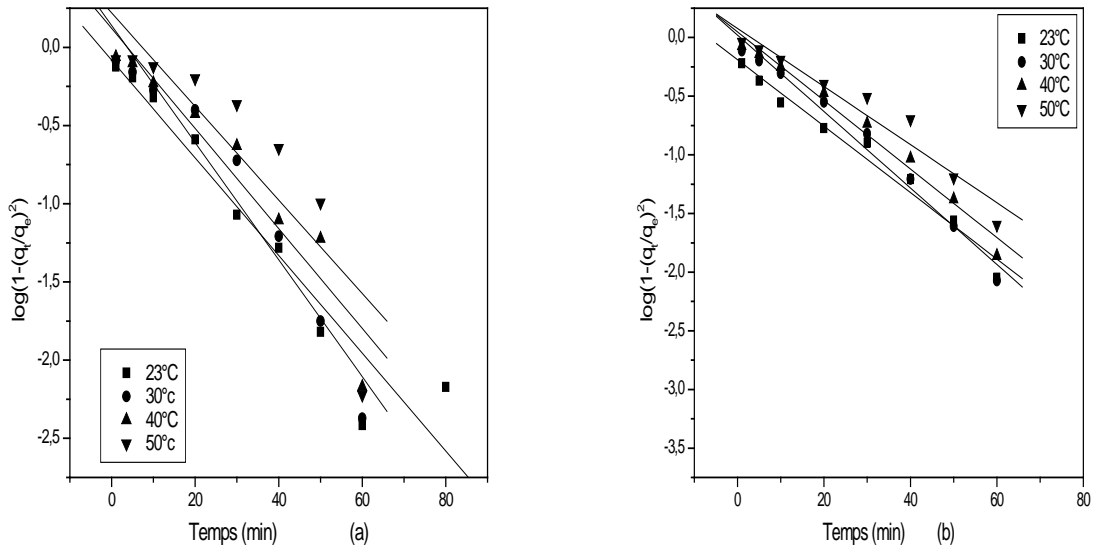


Figure 33 : Détermination des coefficients de diffusion pour
(a) Crystal violet- peau des amandes ; (b) méthyle orange - peau des amandes.

ANNEXE 2

1. Courbe d'étalonnage

L'étalonnage est effectué au moyen de dix solutions d'hydroxyde de sodium de concentrations connues et préalablement préparées afin de relier la conductance mesurée à la concentration de la solution. D'après la figure 5, on constate que la concentration de l'hydroxyde de sodium est proportionnelle à la conductance et elle augmente dans le même sens que la conductance de la solution en hydroxyde de sodium. Ainsi, la construction d'une droite étalon à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium de concentrations connues, permet de vérifier simultanément par simple lecture sur le graphe la linéarité des résultats, et d'estimer la valeur de la concentration de solutions inconnues.

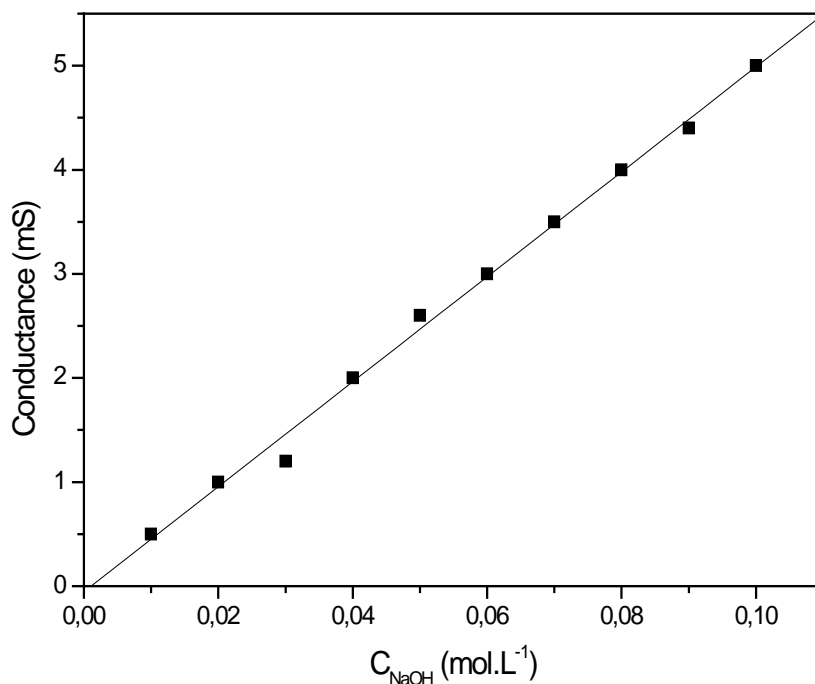


Figure 1: Courbe d'étalonnage

ANNEXE 3

1. Détermination des coefficients de diffusion

1.1 Variation de la concentration

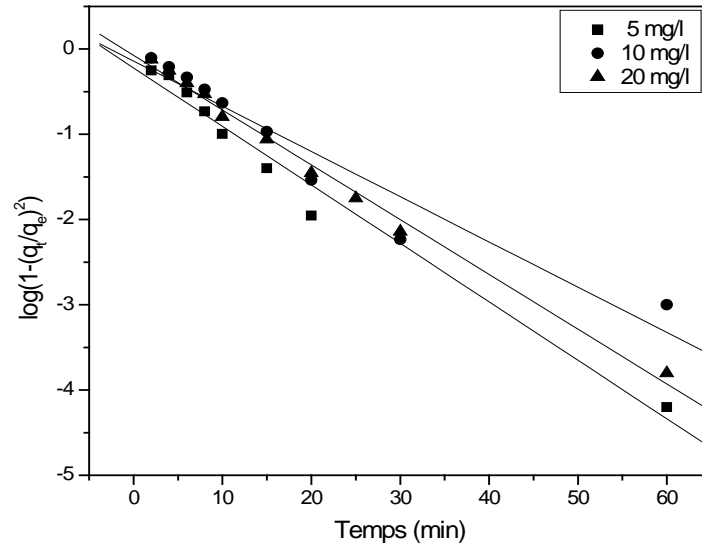


Figure 1 : Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes dans le réacteur torique

1.2 Variation de la masse

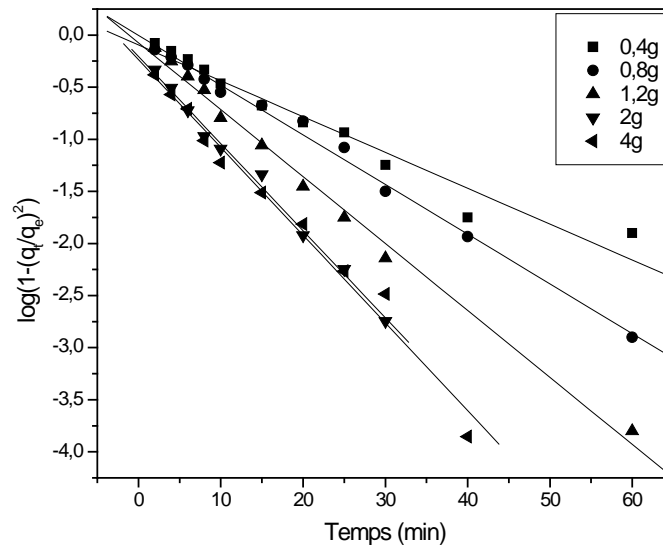


Figure 2 : Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes dans le réacteur torique

1.3 Variation de la vitesse d'agitation

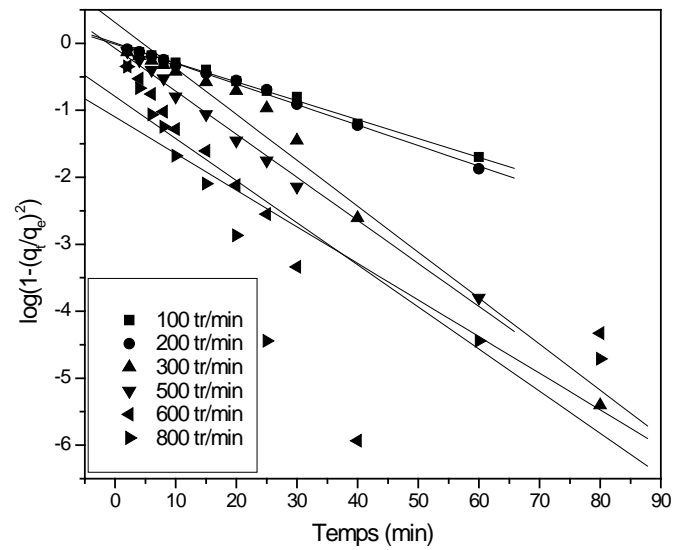


Figure 3 : Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du Crystal violet par la peau des amandes dans le réacteur torique