Revue de
Génie Industriel
ISSN 1313-8871
http://www.revue-genie-industriel.info

Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle

Sami Guiza*, Mohamed Bagane

Département génie chimique des procédés, Unité de recherche thermodynamique appliquée, Ecole Nationale d´Ingénieurs de Gabès, Tunisie

* Auteur correspondant : e-mail : Sami_guiza@yahoo.fr

Révisé et accepté : le 6 janvier 2012 / Disponible sur Internet : le 31 janvier 2012

Résumé

Nous avons étudié, en batch avec agitation du milieu, l´adsorption d'un soluté, le bleu de méthylène –BM- sur argile naturelle. L´influence de la vitesse d´agitation du milieu, la concentration initiale en colorant et la granulométrie sur la cinétique de la diffusion interne ont été envisagées. Les résultats sont : (i) une augmentation avec la taille des particules, (ii) une décroissance avec la concentration initiale en colorant et (iii) la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur la cinétique de la diffusion interne. Le coefficient de diffusion interne, D_s, est déterminé au moyen du modèle de diffusion en surface qui considère une isotherme non-linéaire avec une résistance simultanée au transfert dans le film entourant le grain. Malgré la diversité des couples colorant/adsorbant étudiés, l'ordre de grandeur de D_s se trouve dans la gamme de 10^{-13} à 10^{-9} m^2 s^{-1}.

Abstract

This experimental study deals with the adsorption of methylen blue –MB- on natural clay material in agitated bath adsorber. In the internal kinetics diffusion study, the effect of agitation, initial dye concentration and men particle diameter were investigated. The results show: (i) increased with the mean particle diameter, (ii) decreased with the initial concentration and (iii) the agitation has no effect. The internal coefficient of diffusion, Ds, was determined by the isothermal surface model and correlated with the system variables, and the results show that this coefficient is in the range of 10^{-13} - 10^{-9} m^2 s^{-1}.

Mots-clés : Argile naturelle, Colorant organique, bleu de méthylène, adsorption, transport interne

Key-words: Natural clay, dyes, méthylen blue, adsorption, internal transport

Introduction

Plusieurs industries chimiques utilisent des colorants et des pigments pour colorer leurs produits finis. Dans un domaine particulier de concentration, certains colorants et pigments sont inertes et non toxiques, mais la plupart d´entre eux sont indésirables à cause de leurs effets nocifs sur l´environnement en général et la nappe phréatique en particulier.

La décoloration des rejets de l´industrie textile est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels. En effet, ces produits sont stables aux agents oxydants, aux rayonnements et résistent fortement à la digestion aérobie. En conséquence, les industries relarguant des eaux colorées doivent les épurer avant de les rejeter. Pour cela plusieurs types de traitement ont été proposés notamment l´osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes, l'adsorption,....

Plusieurs auteurs ont étudié l´adsorption de colorants sur divers matériaux. Cependant pour ces derniers se posent des problèmes de régénération et en particulier celui du coût des matériaux utilisés [1-5]. Dans des travaux ultérieurs [6], nous avons en premier lieu étudié expérimentalement la cinétique d'adsorption du colorant, le bleu de méthylène –BM-, sur argile naturelle et nous avons envisagé les influences de : (i) la température, (ii) la concentration initiale en colorant, (iii) la masse d'adsorbant, (iv) la vitesse d'agitation du milieu et (v) le pH de la solution. Puis nous avons tracé les isothermes d'adsorption afin de connaître l'aptitude du matériau argileux à épurer les eaux concentrées en bleu de méthylène. A la fin de ce travail nous avons démontré l'utilité de ce matériau dans le domaine de traitement des eaux polluées. En second lieu nous avons démontré que le début du processus d'adsorption du -BM- est contrôlé par la diffusion externe. Le coefficient de transfert de matière externe k_f dans la couche limite est de l'ordre de 10^{-5}m/s.

Le but du présent travail est l´étude de processus de la cinétique de diffusion du colorant le bleu de méthylène à l´intérieur des particules argileuses, en examinant l´effet de la vitesse d´agitation du milieu, de la concentration initiale en colorant et de la granulométrie de la particule sur le coefficient de diffusion interne D_s.

Théorie

Le coefficient de diffusion interne ne peut pas être déterminé directement à partir des données expérimentales mais plutôt en effectuant une modélisation du processus de séparation. Les trois modèles communément utilisés pour accéder au coefficient de diffusion dans le grain sont : (i) le modèle de diffusion dans les pores, et, (ii) le modèle de diffusion en surface et (iii) la combinaison des deux. Au début, nous devons signaler que plusieurs méthodes sont publiées pour déterminer le coefficient de diffusion intra particule dans le cas d'adsorption en phase liquide en batch et pour différents types d'isothermes de partage (linéaires, rectangulaires et non linéaires). Le coefficient de diffusion est parfois considéré constant et parfois variant avec la quantité adsorbée. Certains auteurs justifient l'hypothèse de variation du coefficient de diffusion avec la concentration en phase adsorbée par la variation de l'énergie d'adsorption au cours du processus de séparation [7]. Mais la complexité des phénomènes mis en jeu, la diversité et le manque de cohérence des résultats rendent impossible l'établissement d'une théorie générale du transfert de matière et rend l'utilisation directe des résultats publiés pas sure à l'échelle industrielle.

Dans ce travail, le modèle de diffusion en surface est choisi et le calcul théorique est basé sur un modèle qui considère une isotherme non-linéaire avec une résistance simultanée au transfert dans le film entourant le grain [7].

Les hypothèses suivantes sont faites pour simplifier l'analyse du mécanisme de diffusion et qui sont :

- Particules de forme sphérique ;
- Texture poreuse interne quasiment uniforme ;
- Vitesse d'adsorption proprement dite relativement grande par rapport aux autres étapes de transfert, et
- Coefficient de diffusion constant au cours de l'adsorption.

L'équation de base de diffusion dans une sphère est :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} * \frac{\partial}{\partial r}\left(D_s r^2 * \frac{\partial q}{\partial r} \right) \tag{1}$$

Le bilan de matière est :

$$v(C_0 - C) = \frac{3m_s}{d_p^3} \int_0^{dp} r^2 q dr \tag{2}$$

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$k_f (C - C_i) = \rho_p D_s \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad pour\ t > 0,\ r = d_p \tag{3}$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad pour\ t > 0, r = 0 \tag{4}$$

$$C = C_0 \quad pour\ t = 0 \tag{5}$$

$$q = 0 \quad pour\ t = 0, 0 \le r < d_p \tag{6}$$

$$q = q_0 \quad pour\ t = 0, r = d_p \tag{7}$$

En forme adimensionnelle le système a la forme :

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right) + \frac{2}{x} \frac{\partial Y}{\partial x} + \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} \right) \tag{8}$$

$$X_0 - X = A_1 \int_0^1 x^2 Y dx, \tag{9}$$

$$Bi' A_1 (X - X_i) = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad pour\ \tau > 0, x = 1 \tag{10}$$

$$Y_i = \frac{X}{R_L + (1 - R_L) X_i} \quad pour\ \tau > 0, x = 1 \tag{11}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = 0 \quad pour\ \tau > 0, x = 0 \tag{12}$$

$$X = 1 \quad pour\ \tau = 0 \tag{13}$$

$$Y = 0\ pour\ \tau = 0,\ 0 \le x < 1 \tag{14}$$

$$Y = 1\ pour\ \tau = 0, x = 1 \tag{15}$$

où :

$$\tau = \left(\frac{D_s}{d_p^2} \right) t,\ Y = \frac{q}{q^*},\ X = \frac{C}{C^*}, X_0 = \frac{C_0}{C^*}, x = \frac{r}{d_p},\ B_i' = \frac{k_f 2 d_p}{D_s^*}\ et\ A_1 = \frac{3 m_s q^*}{V C^*}$$

R_L est le facteur de séparation défini comme suit dans le cas de l'isotherme de Langmuir par :

$$R_L = \frac{1}{1+a_L C_0} \tag{16}$$

Le coefficient de diffusion interne D_S peut être évalué à partir de la relation suivante :

$$k_f = \frac{\left(B_i^{'} D_s\right)}{2d_p} \tag{17}$$

Le critère de Biot, Bi', est utilisé pour évaluer la résistance au transfert dans la couche externe moyennant une petite modification car il est plutôt calculé par rapport au coefficient de diffusion en surface et non à celui de la diffusion moléculaire.

Dans le cas de l'équilibre linéaire, le système d'équations (8-15) présenté en haut peut être résolu analytiquement : ce qui n'est pas notre cas (isotherme non-linéaire), et par suite le recours à la résolution numérique semble incontournable.

Matériels et méthodes

Adsorbant utilisé

L'adsorbant utilisé est un matériau argileux naturel de couleur grisâtre (sans prétraitement physique ou chimique préalable) provenant d'une région d'El Hicha du sud tunisien (gouvernorat de Gabès).

Les résultats des analyses physico-chimiques de ce matériau argileux ont montré que la présente argile naturelle est de type smectite – illite, avec présence du fer, du calcium et très peu de kaolinite. La surface BET mesurée par adsorption d'azote à 77 K est de 71 m^2/g.

Des analyses physico-chimiques résultent la formulation suivante [8] et [9] :

$$Al_{0.97}\ Fe_{0.35}\ Mg_{0.25}\ Si_{3.75}\ Al_{0.25}\ O_{10}\ (OH)_2\ Ca_{0.78}\ Na_{0.16}\ K_{0.077}$$

Le pH d'une suspension de l'argile dans l'eau, mesuré à l'aide d'un pH-mètre, le pourcentage d'humidité dans le solide déterminé par gravimétrie après séchage à 100°C sont respectivement égaux à 9,2 et 6 g eau/g solide sec.

Colorant utilisé

Le colorant d´étude est le bleu de méthylène dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Principales caractéristiques du Bleu de méthylène [9].

Colorant	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)	Longueur d'onde (nm)
Bleu de méthylène (BM)	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	355,5	660

Procédure expérimentale

L'étude est menée à l'échelle de laboratoire en phase liquide dans une cuve agitée "adsorbeur" fonctionnant en batch. Dans un réacteur à double enveloppe, de deux litres de volume, maintenu à température constante T=20°C muni d'un agitateur à pales, nous introduisons 0,1 g d'argile et un litre d'une solution de bleu de méthylène à des concentrations allant de 15 à 30 mg/l, pour différentes vitesses d'agitation variant de 207 à 684 tr/min et pour des granulométries allant de 0,45 à 1,75 mm.

Les prélèvements effectués au cours du temps permette de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. Des échantillons de 5 ml sont prélevés puis centrifugés pendant une minute à une vitesse de 2000 tr/min. La concentration résiduelle de la solution en bleu de méthylène est ensuite déterminée à partir d'une

courbe d'étalonnage, analysée par spectrophotométrie. La méthode adoptée est décrite dans la référence [6]. Nous suivons l'évolution du rapport de concentration C_t/C_0, où C_t et C_0 sont respectivement la concentration instantanée et la concentration initiale du soluté.

Résultats et discussion

Nous avons résolu le système d'équations par un programme Matlab (Matlab 7) de résolution des équations aux dérivées partielles basé sur la méthode des différences finies.

L'application du modèle de diffusion en surface à titre d'exemple sur les données expérimentales d'adsorption du BM avec effet de variation : de la vitesse d'agitation, la concentration initiale en colorant et la granulométrie des particules a donné respectivement les Figures 1, 2 et 3.

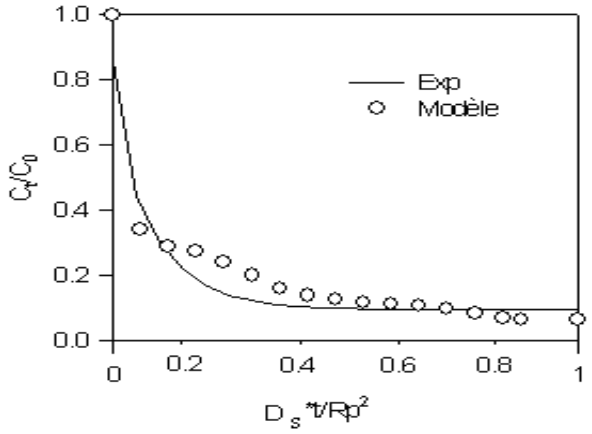

Figure 1. Comparaison entre expérience et modèle, N=207 tr/min.

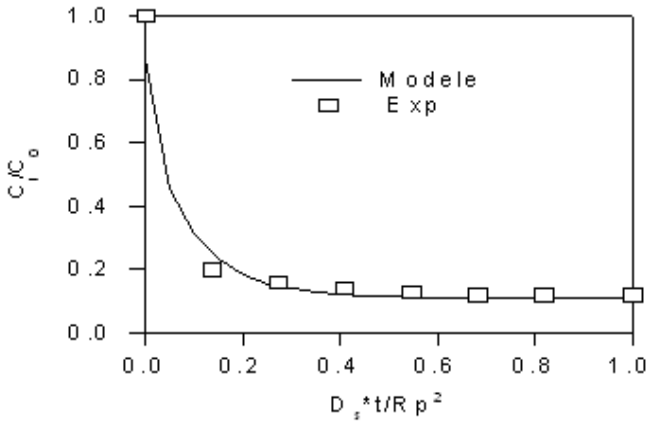

Figure 2. Comparaison entre expérience et modèle, C_0=15 mg/l.

On constate que le lissage des points expérimentaux par le modèle combinant la diffusion externe avec diffusion interne est très satisfaisant surtout à la fin des courbes cinétiques d'adsorption. L'erreur de lissage ne dépasse pas 1 % surtout pour des temps réduits supérieurs à 0,6.

Le modèle prédit bien que le mécanisme d'adsorption en fin de cinétique est limité par l'étape de diffusion interne précédée par une diffusion externe pour des temps réduits

inférieurs à 0,1 (30 min pour des temps réels) ce qui est en parfait accord avec le modèle de diffusion externe.

L'effet de la diffusion externe est absent pour des critères de Biot supérieurs à certaines limites.

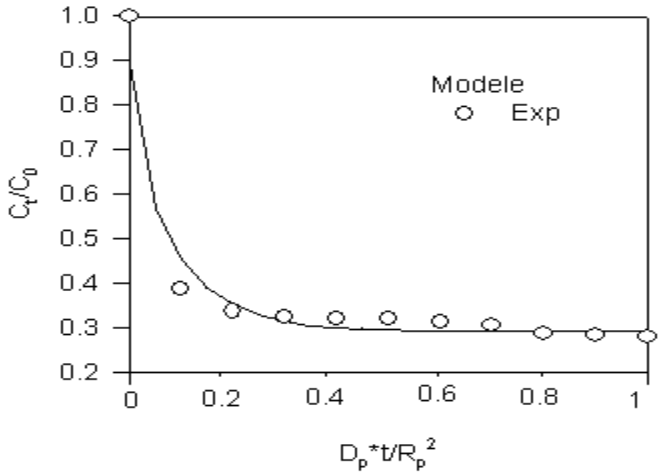

Figure 3. Comparaison entre expérience et modèle d_p=0,45 mm.

Dans le Tableau 2 on a récapitulé les résultats trouvés pour le coefficient de diffusion interne en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Tableau 2. Calcul du coefficient de diffusion interne de Bleu de méthylène (BM) : Résultats du lissage.

Variable		Nombre de Biot	D_s, (10^{-12} m^2/s)
N (tr/min)	207	400	4
	461	6500	4
	684	10000	4
C_0 (mg/l)	15	17300	5,50
	20	15900	4,60
	25	9400	3,30
	30	7128	2,90
d_p (mm)	0,45	3684	1,5
	0,80	4700	3,6
	1,75	5320	5,7

Nous remarquons que le coefficient de diffusion interne (i) diminue avec la concentration initiale en colorant (ii) augmente avec la granulométrie des particules, et (iii) ne varie pas avec la vitesse d'agitation, tandis que celui de la diffusion externe en dépend et ce à cause du gradient de concentration établi dans la couche limite.

A partir des résultats trouvés, nous avons pu calculer des corrélations entre D_s et la concentration initiale du colorant, C_0 du type : $D_s = K\, C_0^Z$. Les valeurs des coefficients K, z et du coefficient de corrélation, R^2, sont portées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Constantes de corrélation de D_s.

Soluté	K	Z	R^2 (%)
Bleu de méthylène (BM)	78,3 10^{-12}	- 0,97	98

Ces corrélations ont des grands coefficients de corrélations et par suite peuvent être utilisées avec confiance dans l'optimisation des adsorbeurs à l'échelle industrielle (adsorption multi-étagée ou adsorption en continue à co-courants ou à contre courants).

Dans le Tableau 4, nous avons porté une comparaison entre nos résultats et ceux portés dans la littérature. Il en ressort que malgré la diversité des couples étudiés, l'ordre de grandeur de D_s se trouve dans la gamme de 10^{-13} à 10^{-9} m^2/s.

Tableau 4. Comparaison avec la bibliographie.

Adsorbant	Soluté	Paramètres Expérimentaux et Résultat	Référence
Charbon actif	Benzène	$D_s = 0,8\ 10^{-12}\ m^2/s$ $161 < d_p < 912\ 10^{-6}m$ T = 25 °C $C_0 = 1,407\ 10^{-6}mol/cc$	[10]
Charbon actif	Vert basic 4 CIN : 42000	$D_s = 10^{-13}\ m^2/s$ $100 < d_p < 250\ 10^{-6}m$ 30 < T < 50 °C $10 < C_0 < 100\ 10^{-6}mol/cc$	[1]
Argile Naturelle	BB 69 BR 22	$D_s = 10^{-10}\ m^2/s$ $100 < C_0 < 200$ mg/l	[11]
Amberlite	Benzaldéhyde	$D_s = 10^{-9}\ m^2/s$ $228 < d_p < 912\ 10^{-6}m$ T = 25 °C $3 < C_0 < 102$ ppm	[12]
Bagasse	AB 25 AR 114 BR 22	$D_s = 10^{-12}\ m^2/s$ $50 < d_p < 200\ 10^{-6}m$ T = 20°C $3 < C_0 < 102$ ppm	[13]
Argile naturelle	BM	$D_s = 10^{-12}\ m^2/s$ $5 \leq C_0 \leq 30$ mg/l $207 \leq N \leq 684$ rpm $0,45 < d_p < 1,75$ m	Le présent travail

Conclusion

L´étude de la cinétique d´adsorption d'un colorant le bleu de méthylène en milieu aqueux sur l'argile préconisée a montré que le lissage des points expérimentaux par le modèle combinant la diffusion externe avec diffusion interne est très satisfaisant surtout à la fin des courbes cinétiques d'adsorption. L'erreur de lissage ne dépasse pas 1 % surtout pour des temps réduits supérieurs à 0,6. Le modèle prédit bien que le mécanisme d'adsorption en fin de cinétique est limité par l'étape de diffusion interne précédée par une diffusion externe pour des temps réduits inférieurs à 0,1 (30 min pour des temps réels). Compte tenu de la diversité des couples étudiés, l'ordre de grandeur de D_s se trouve dans la gamme de 10^{-13} à 10^{-9} m^2/s.

Nomenclature

B'_i : Nombre adimensionnel de Biot

c: Concentration dans les pores (mg/l)

C : Concentration moyenne du soluté en phase liquide (mg/l)

C_o : Concentration initiale du soluté (mg/l)

C^* : Concentration à l'équilibre (mg/l)

C_t : Concentration instantanée (mg/l)

D_p : Diamètre moyen des particules (m)

D_s : Diffusion effective à la surface (m^2/s)

k_f : Coefficient de transfert de matière externe (m/s)

m_s : Masse de l'adsorbant en solution (g/l)

q_o : Quantité initiale adsorbée (mg/g)

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

r : Rayon à l'intérieur des particules (m)

R_L : Paramètre d'équilibre lié à l'isotherme de Langmuir

R_p : Rayon des particules (m)

T : Température (K)

t : Temps (s)

V : Volume de la solution (l)

X, Y : Variable réduites

ρ_p : Masse volumique de la particule (kg/m^3)

τ : Temps adimensionnel

Références bibliographiques

1. Gupta V.K., Srivastava K., Dinesh M. Equilibrium uptake, sorption dynamics process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 2207-2218.

2. El Geundi M.S. Adsorbents for industrial pollution control. *Adsorption Sci & Tech.*, **1977**, *15(10)*, 777- 787.

3. Gordon Mc,, Alduri B, Multicomponents dye adsorption on to carbon using a solid diffusion mass transfer model, *Ind, Eng, Chm, Res,*, **1991**, *30(2)*, 385-395.

4. Convey F., Gordon Mc. Mass transfer model for the adsorption of basic dyes on wood meal in agitated batch absorbers. *Chem. Eng. Process*, **1985**, *19*, 267-275.

5. Gordon Mc. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated Carbon, Equilibrium and batch Contact-time Studies. *J. Chem. Tech., Biotechnol.*, **1982**, *32*, 759-772.

6. Bagane M., Guiza S. Etude du transport externe au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle. *Entropie*, **2002**, *242*,36-42.

7. Muraki M., Iwashima Y. Rate of liquid phase adsorption on activated carbon in he stirred tank. *J. of Chem. Eng of Japan*, **1982**, *15*, 34-39.

8. Bagane M., Guiza S. Elimination d'un colorant des Effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann. Chim, Fr.*, **2000**, *25*, 615-625.

9. Guiza S., Bagane M., AL- Soudani, Ben Amore H. Adsorption of basic dyes onto Natural Clay, *Adsorption Sci & Tech.*, **2004**, *22(3*), 245-255.

10. Furushawa T., Smith J.M. Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AIChE J.*, **1974**, *20(1),* 88-93.

11. El Geundi M.S. Branched - pore kinetic model for basic dyestuff adsorption onto Natural Clay, *Adsorp. Sci. & Technol.*, **1992**, *9(3),* 199-211.

12. Furushawa T., Smith J.M. Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AIChE J.*, **1974**, *20(1),* 88-93.

13. Gordon Mc., El Geundi M.S., Nassar, M. Pore-diffusion during the Adsorption of Dyes onto bagasse pith. *Trans. I. Chem, E.*, **1996**, *74*, 277-288.