



**HAL**  
open science

# Characterization of silica precipitation from Bouillante geothermal water (Guadeloupe), FWI) and synthetic solutions

Christelle Dixit

► **To cite this version:**

Christelle Dixit. Characterization of silica precipitation from Bouillante geothermal water (Guadeloupe), FWI) and synthetic solutions. Caribbean Science and Innovation Meeting 2019, Oct 2019, Pointe-à-Pitre, Guadeloupe. 2019. hal-02424903

**HAL Id: hal-02424903**

**<https://brgm.hal.science/hal-02424903v1>**

Submitted on 15 Jun 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée à l'Université des Antilles et de la Guyane  
pour l'obtention du **doctorat en chimie**

# ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES FLUIDES PRODUITS PAR LA CENTRALE GÉOTHERMIQUE DE BOUILLANTE (GUADELOUPE) ET DES DÉPÔTS SUSCEPTIBLES DE SE FORMER AU COURS DE LEUR REFROIDISSEMENT



Christelle DIXIT

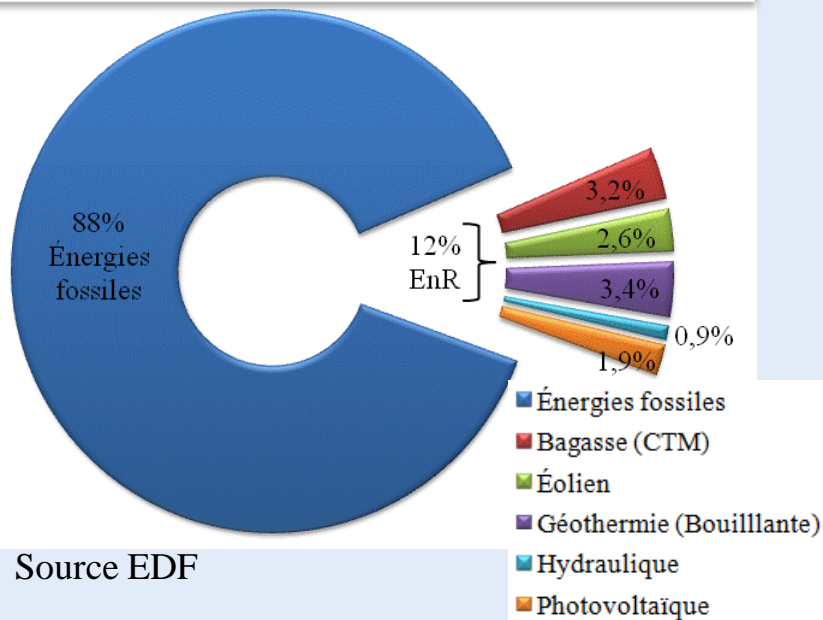
Laboratoire de Recherche en Géosciences et Énergies  
(EA 4098, UAG)

**Encadrants** : Sarra Gaspard (directrice de thèse),  
Marie -Lise Bernard (UAG), Bernard Sanjuan (BRGM)

Thèse préparée au LaRGE et à Géothermie Bouillante

## LES ENJEUX ÉNERGÉTIQUES DU XXI<sup>ÈME</sup> SIÈCLE

### Production d'électricité en Guadeloupe en 2011



### Objectifs du Grenelle de l'environnement dans les DOM

Autonomie énergétique



Développement des énergies renouvelables

Hydraulique

Biomasse



Éolien

Solaire

**GÉOTHERMIE**

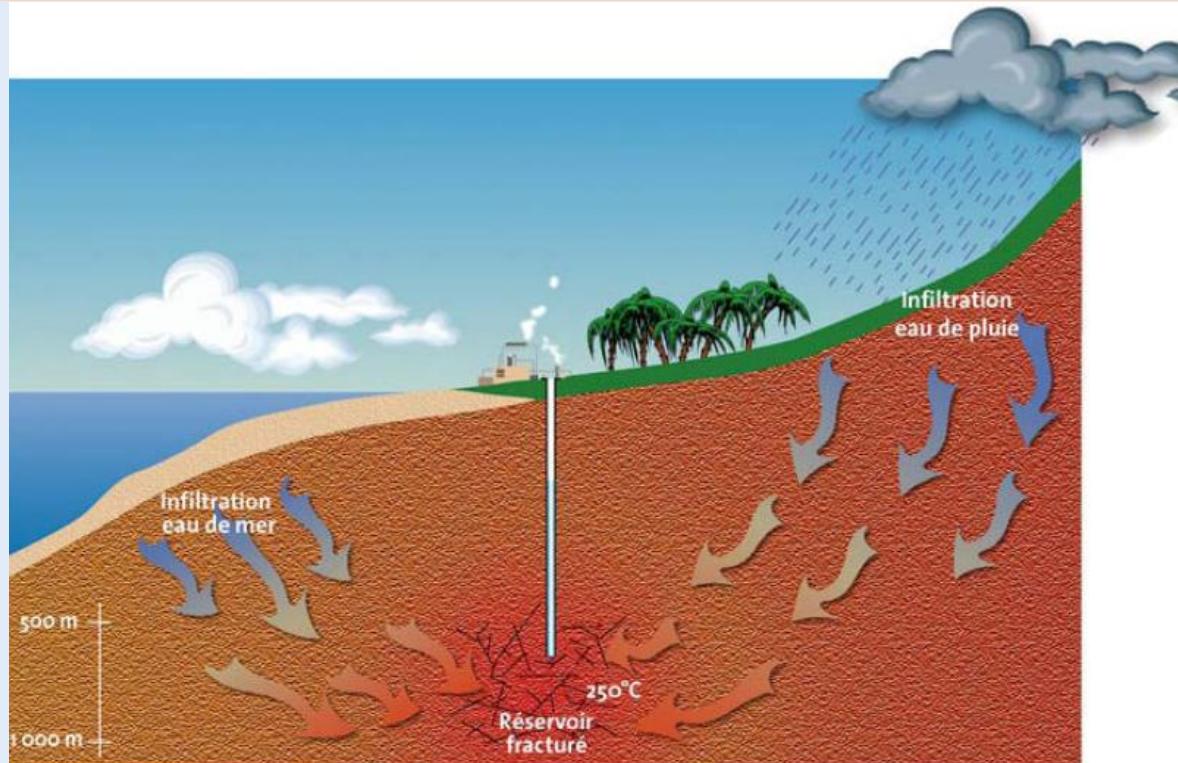
Dépendance aux énergies fossiles  
Augmentation des besoins en énergie

- ❖ Polluantes → Réchauffement climatique
- ❖ Limitées → Augmentation des prix

- ❖ Indépendante des conditions météorologiques
- ❖ Peu polluante → 55g/kWh de CO<sub>2</sub>
- ❖ Économique → Coût d'exploitation faible

**En 2050 → 20% des besoins de l'île**

## ORIGINE D'UNE RESSOURCE GÉOTHERMIQUE

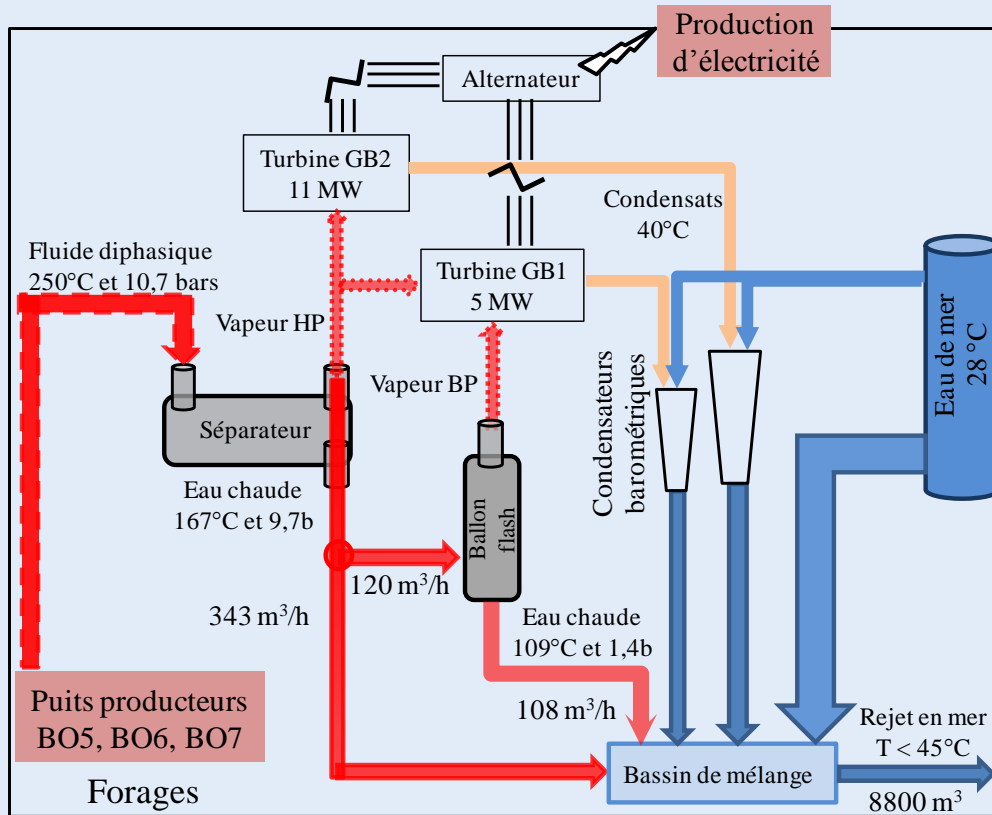


**Ressource** : Eaux infiltrées réchauffées et enrichies en minéraux dissous au contact de la roche → fluide géothermique → réservoir géothermique

Production d'électricité → si  $T_{\text{réservoir}} > 200^{\circ}\text{C}$

**\*Bouillante :  $T_{\text{réservoir}} \approx 250 - 260^{\circ}\text{C}$**

# EXPLOITATION D'UNE RESSOURCE GÉOTHERMIQUE



## Site de Bouillante

### Fluides de production (500 - 600 t/h) :

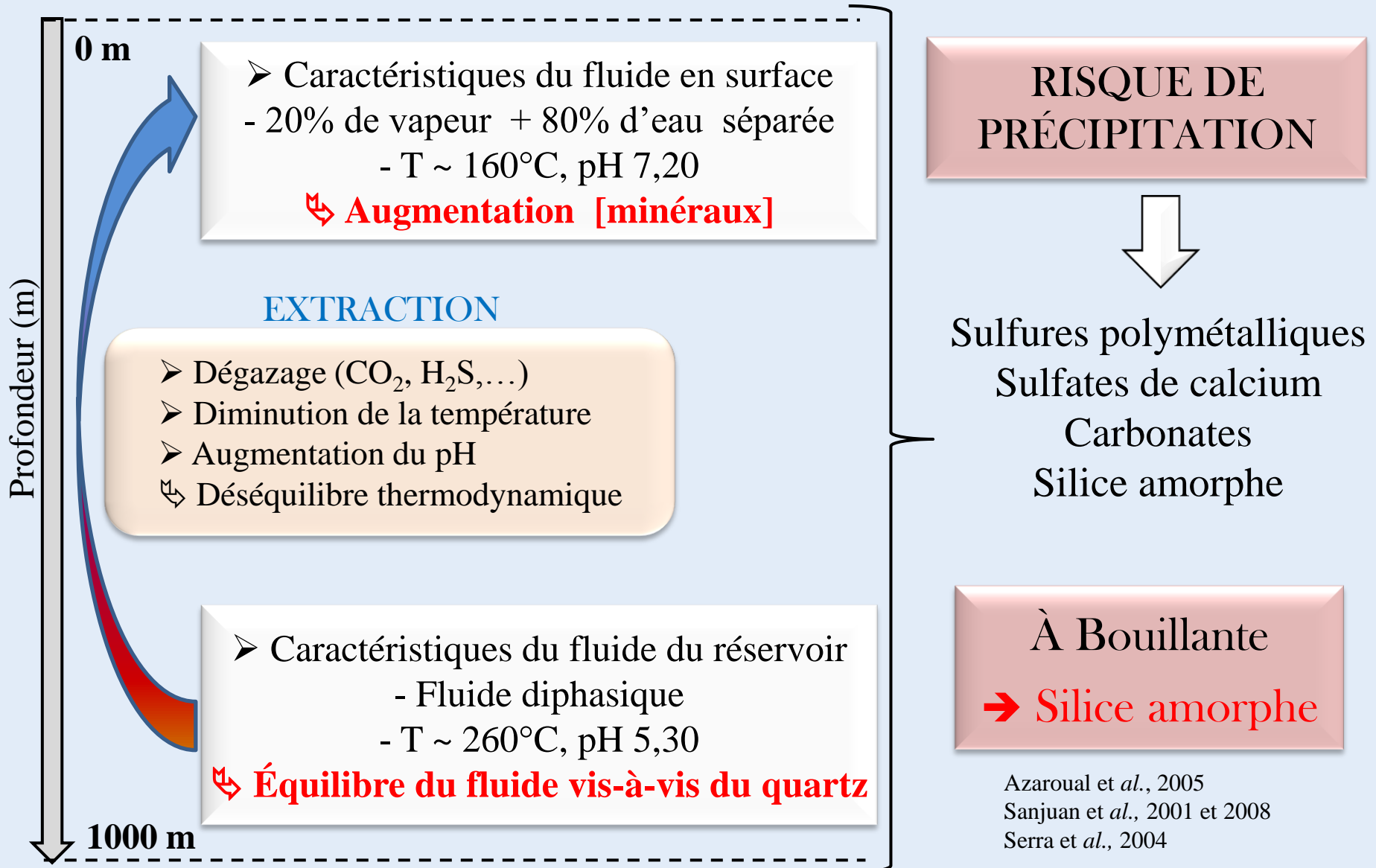
- **20%** de vapeur alimente 2 turbines  
→ Production d'électricité
- **80%** d'eau séparée refroidie ( $< 45^{\circ}\text{C}$ )  
→ Rejetée en mer

### 2011 Tests de réinjection de l'eau séparée (150 t/h) :

- ➔ Limiter les impacts environnementaux liés au rejet
- ➔ Maintenir la pression au sein du réservoir

**Capacité de production : 15 MWe** (6 à 8% des besoins de l'île)

# PROBLÉMATIQUE : PRÉCIPITATIONS MINÉRALES



# PROBLÈME MAJEUR DE LA GÉOTHERMIE HP



Ballon flash

## Conséquences :

- Perturbations sur la production
- Coûts de maintenance élevés
- Impacts sur l'environnement



Pompe de réinjection



Conduit

## Dépôts de silice amorphe :

- Déposition sur les installations
- Abondants
- Élimination difficile voire impossible



Bassin de contournement



## LES OBJECTIFS DE LA THÈSE

- ❖ **OPTIMISER** les conditions d'exploitation ou de réinjection en minimisant la déposition de la silice
- ❖ **AMÉLIORER** les connaissances sur les mécanismes et les conditions de déposition de la silice
- ❖ **ESTIMER** les quantités de silice susceptibles de précipiter selon les conditions d'exploitation
- ❖ **ÉVALUER** le potentiel de valorisation de la silice géothermale en coproduit de la production d'électricité

- ❖ **CARACTÉRISATION** physico-chimique des fluides produits à Bouillante et des dépôts associés
- ❖ **ÉTUDE CINÉTIQUE** de précipitation  $4 \leq \text{pH} \leq 12$  et  $25^\circ\text{C} \leq T \leq 90^\circ\text{C}$
- ❖ **MODÉLISATION** des données expérimentales et détermination des paramètres cinétiques
- ❖ **SIMULATIONS** couplées cinétique – transport 1D
- ❖ **TESTS D'ADSORPTION** du bleu de méthylène et du plomb sur la silice

# PLAN DE LA PRÉSENTATION

## 1. INTRODUCTION

## 2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DE LA SILICE DANS LE CONTEXTE DE BOUILLANTE

2.1. État des Connaissances

2.2 Échantillons

2.3. Étude expérimentale et modélisation cinétique

2.3. Caractérisation de la phase solide

2.4. Implications

## 3. VALORISATION DE LA SILICE DE BOUILLANTE

3.1. La pollution des eaux

3.2. La fonctionnalisation et l'élaboration d'un matériau hybride

3.3. Élimination du plomb par adsorption

## 4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

2

ÉTUDE CINÉTIQUE  
SUR SITE

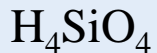
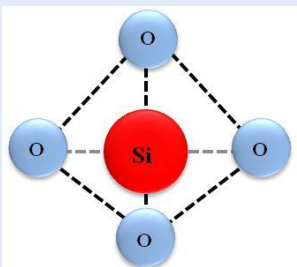


# L'ÉVOLUTION DE LA SILICE AU COURS DE LA POLYMÉRISATION

2 PRINCIPAUX  
MÉCANISMES

Déposition  
directe

Nucléation hétérogène  
(présence de germes)  
Croissance



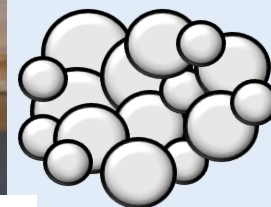
Forme dissoute  
en solution

Polymérisation

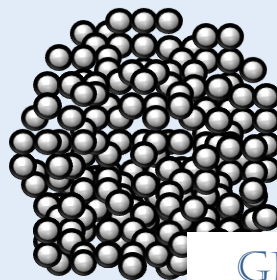
Nucléation homogène  
(absence de germes)  
Croissance



Particules en  
suspension



?



Agglomération

DÉPENDENT DE L'ÉTAT DE  
SURSATURATION EN SILICE  
DU FLUIDE EN SURFACE.

## CONDITIONS THERMODYNAMIQUES

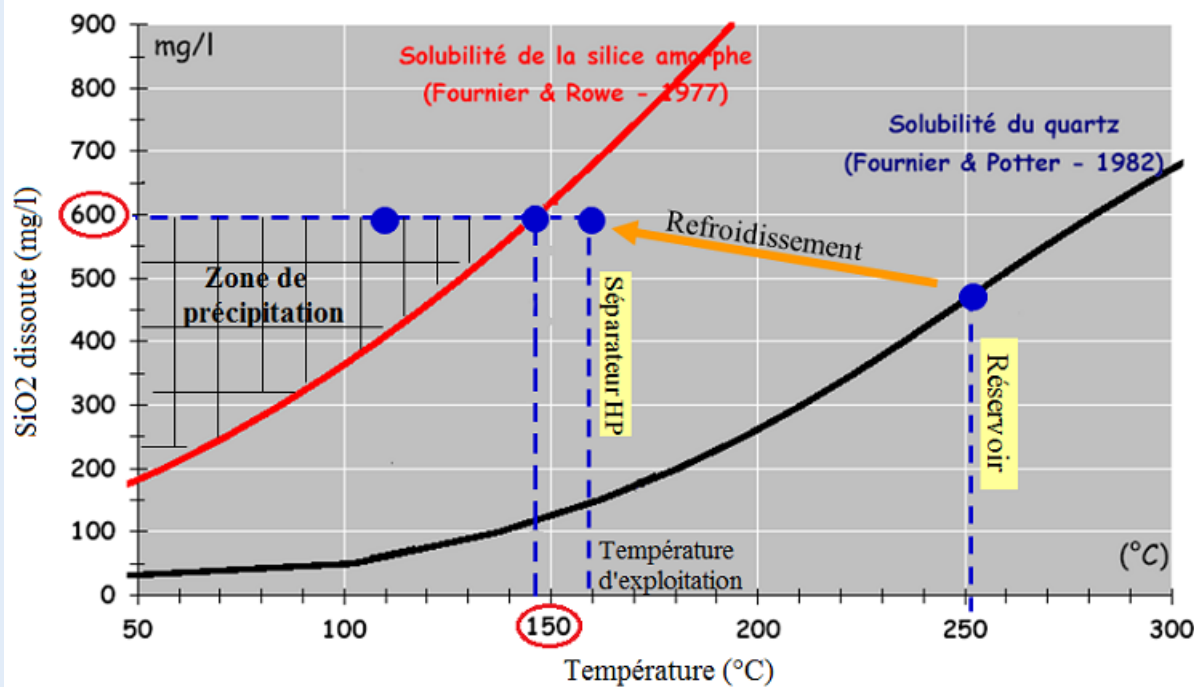
### Définition de la solubilité $C_e$ :

Quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un volume de solvant, à T et P données

Si  $C > C_e \rightarrow$  Solution sursaturée

Sursaturation  $S = (C - C_e)/C_e$

$\rightarrow$  Précipitation possible



### Exemple de Bouillante

Déposition de  $\text{SiO}_{2(\text{am})}$  possible pour  $T < 150^\circ\text{C}$

$\rightarrow$  Cinétique de la réaction

$\rightarrow$  Retarde la précipitation

$\rightarrow$  Diminue les quantités susceptibles de précipiter

## FACTEURS FAVORISANT LA PRÉCIPITATION DE LA SILICE

- Sursaturation en silice dissoute : doit être suffisante ( $S > 1,3$ )
- pH : précipitation max si  $6 < \text{pH} < 9$  car catalysée par les ions  $\text{OH}^-$
- Salinité et présence de certaines espèces chimiques (ex. fluorures)
- Température, force ionique : effet moindre

\* Makrides et *al.* (1978) ; Weres et *al.* (1980) ; Marsh et *al.* (1975) ; Bohlmann et *al.* (1980)

## LES LIMITES DES CONNAISSANCES ACQUISES

- Études expérimentales en laboratoire sur solution aqueuse sursaturée ou fluides simulés
- Observations et interprétations contradictoires notamment sur l'effet du pH
- Grande diversité dans les lois cinétiques empiriques et théoriques proposées
  - ☞ Beaucoup de données existantes mais la précipitation de la silice géothermale reste un processus complexe encore mal connu

## Les apports de l'ÉTUDE CINÉTIQUE RÉALISÉE

Approfondissement des connaissances existantes sur la déposition de la silice amorphe

Sur fluide réel  
Dans les conditions d'exploitation

### À différentes T (25 - 90°C)

- Détermination de l'énergie d'activation
- Prédiction des paramètres cinétiques à des températures plus élevées (> 90°C)

### À différents pH (5 - 8)

autour du pH naturel du fluide en surface  
6,4 (puits) à 7,10 (eau séparée)

### Loi cinétique générale (en fonction du pH et T)

- Estimation de la masse de silice susceptible de précipiter
- Détermination des conditions optimales d'exploitation

### Caractérisation de la silice précipitée

- Compréhension des conditions de formation et des mécanismes
- Méthode d'extraction optimale de la silice amorphe

**CONTEXTE  
SPÉCIFIQUE  
DE BOUILLANTE**

pH (25°C)	6.78 ± 0.31
E <sub>h</sub>	-242 ± 37 mV
TDS	24.6 ± 0.6 g.l <sup>-1</sup> (mg/l)
Cl	14561 ± 355
Na	6331 ± 186
Ca	2217 ± 108
K	944 ± 33
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>595 ± 34</b>
Br	51.0 ± 3.9
HCO <sub>3</sub>	25.3 ± 6.1
SO <sub>4</sub>	21.3 ± 2.2
Sr	18.13 ± 1.46
B	14.57 ± 1.12
Ba	7.65 ± 0.58
Mn	5.23 ± 0.32
Li	4.87 ± 0.42
Mg	1.9 ± 0.7
F	1.3 ± 0.5
H <sub>2</sub> S	0.68 ± 0.45

**Suivi géochimique (BRGM)** : fluides de production (puits), eau séparée (après séparateur HP), condensats de vapeur et gaz incondensables

**Analyse statique de ces données (2005-2011)** :

- Composition chimique moyenne du fluide géothermale en surface et dans le réservoir
- Homogénéité et stabilité dans le temps

☞ **Eau séparée** : représentative des eaux de production et du fluide profond

☞ [SiO<sub>2</sub>] en mg/l sur d'autres champs :  
Wairakei, Nouvelle-Zélande = 234;  
Nesjavellir, Islande = 820.5 ;  
Cerro Prieto, Mexique = 1138.

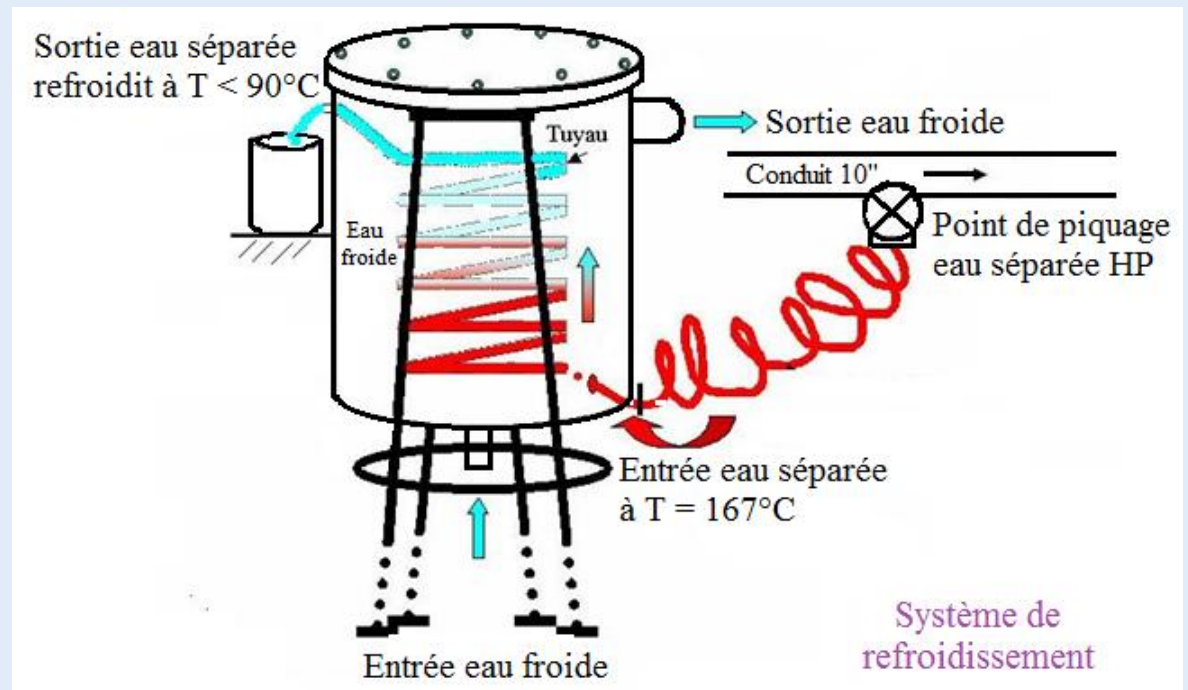
**Moyennement riche en SiO<sub>2</sub>, ≈ 600 mg/l**  
⇒ **Risque de précipitation modéré**



## PROTOCOLE EXPÉRIMENTALE



Point de piquage HP



### Conditions expérimentales

- Ajustement du pH avec des solutions de HCl et NaOH
  - ☞ **pH de l'étude** : 4, 5, 6, 7, 8 et 9
- Prélèvement à une température T donnée et maintien de T ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) à l'aide d'un bain thermostaté
  - ☞ **Températures de l'étude** : 25, 50, 75 et  $90^\circ\text{C}$

## ANALYSE DE LA SILICE DISSOUE

Mesure de la concentration de silice dissoute par spectrométrie  
Précision : 5%



Spectrophotomètre  
MERCK  
Kit de test Si

### Méthode d'analyse

- Dosage colorimétrique
- Méthode au bleu de molybdène
- Mesure de la silice monomérique notée  $\text{H}_4\text{SiO}_4$

- Intervalles des mesures : 10 min sur 1h ; 20 min sur 1h; chaque 1h
- Durée d'une expérience et nombre de série :  $\sim 9\text{h} * 3$
- Traitement des données : Tracé de  $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = f(t)$
- Remarque : Extraction de la phase précipitée à la fin de l'expérience

# MODÉLISATION CINÉTIQUE

Code géochimique utilisé : PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999)  
 Base de données thermodynamiques LLNL

➤ **Modèle cinétique** (Bohlmann et al., 1980)

$$\frac{dC_{SiO_2(am)}}{dt} = -k \cdot A_S \cdot \left(1 - \frac{C_t}{C_{eq}}\right)^n$$

k: constante cinétique  
 n: ordre réaction

➤ **Paramètres du modèle**

➔ La solubilité vs T (Gunnarson et al., 2005)

$$\log C_e = -8,48 - 48524 \cdot T^{-1} - 2,27 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,07 \cdot \log T$$

Prise en compte du pH  
 et salinité

➔ La surface réactive

$$A_S = S_{BET} \cdot (C_i - C_{eq})_T \cdot M_{SiO_2}$$

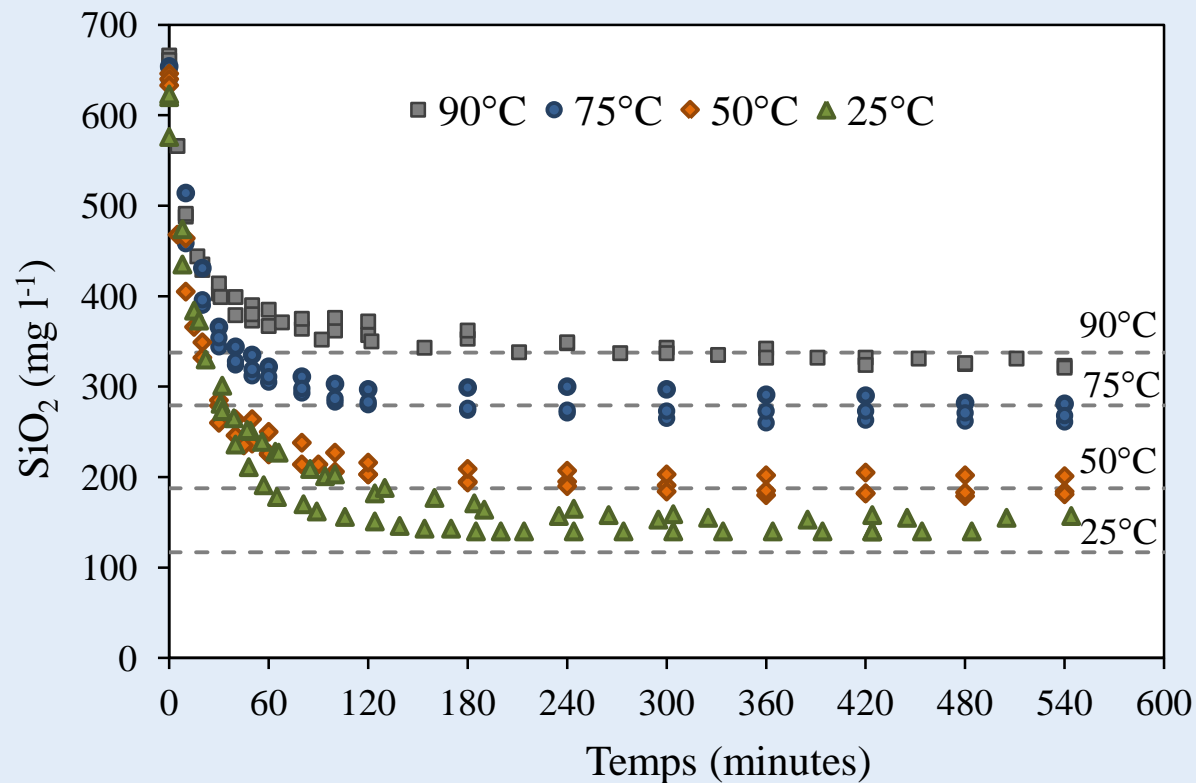
Surface spécifique  $S_{BET}$  : Mesurer  
 par adsorption N<sub>2</sub> sur silice extraite

➤ **Écart modèle-données  $\varepsilon$**

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_{exp} - C_{cal})^2}{\sum_{i=1}^N (C_{exp})^2}}$$

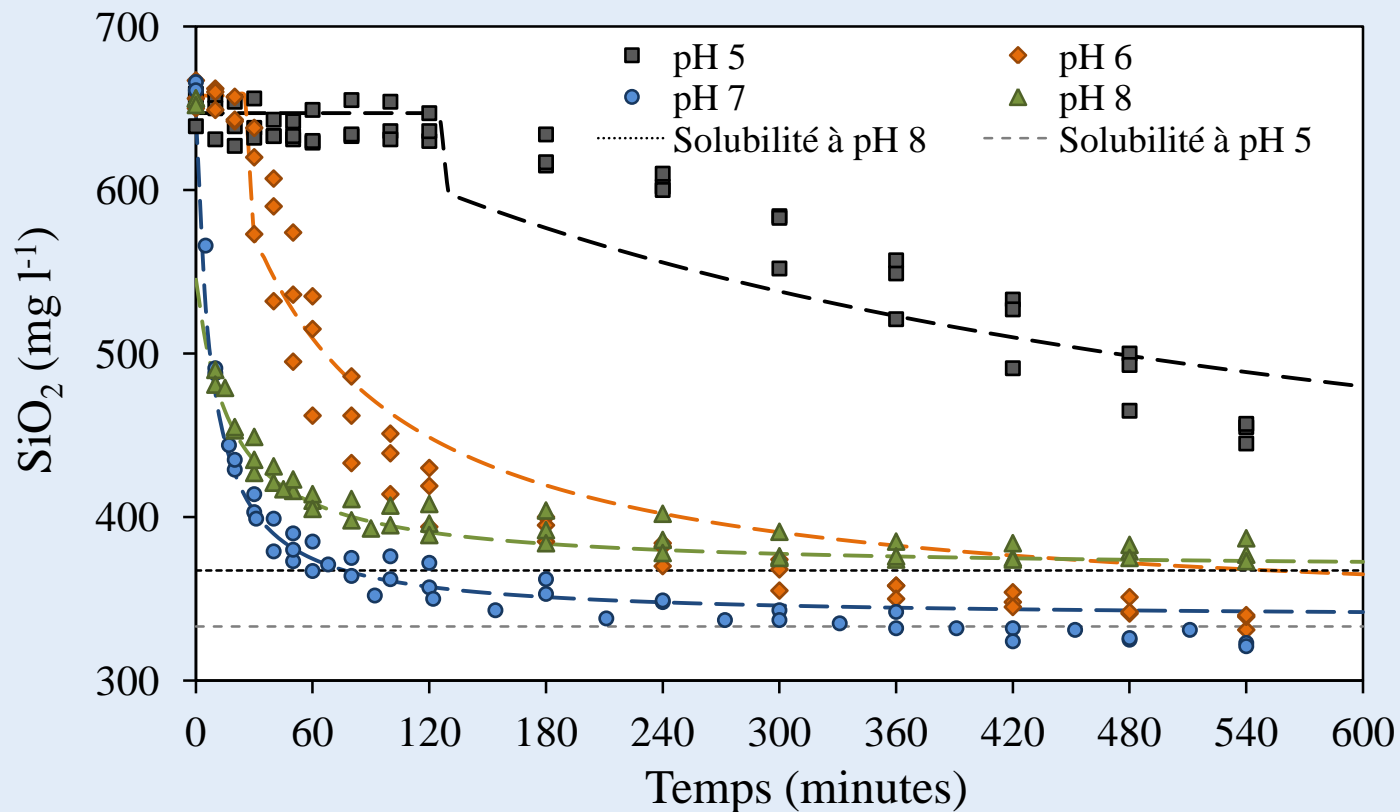
**Critère validation**  
 $\varepsilon < 10\%$

## RÉSULTATS : EFFET DE LA TEMPÉRATURE

**Diminution de [H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>] en fonction du temps dans le fluide pH ~ 7**

- Concentration d'équilibre proche ou égale à la solubilité à T donnée
- Temps d'équilibre estimé à 6h à 50, 75 et 90°C et à 3 jours à 25°C
- Mécanisme de polymérisation uniquement

# RÉSULTATS : EFFET DU pH À 90°C



## Milieu acide (pH 5 – 6)

➤ Période de transition (max ~ 3h)

➤ Diminution lente de  $\text{SiO}_2$

➔ pH limitant la précipitation

## Milieu basique (pH 7 – 8)

➤ Pas de période de transition

➤ Diminution rapide de  $\text{SiO}_2$

➔ pH favorisant la précipitation

## Paramètres cinétiques

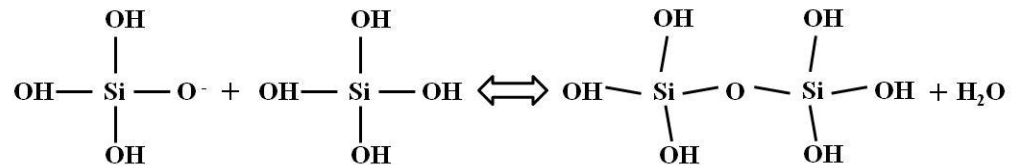
Temp (°C)	pH	A <sub>s</sub>	k <sub>2</sub> *10 <sup>-9</sup> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Erreur ε (%)
25	5	136	0,06	5
	6	136	0,5	5
	7	104	4,59	5
	8	34	37,14	5
50	5	125	0,15	4
	6	123	2,36	7
	7	93	28,57	6
	8	30	70,42	8
75	5	110	1,67	4
	6	104	11,19	7
	7	77	112,6	7
	8	26	51,86	6
90	5	90	2,25	4
	6	90	17,46	6
	7	66	194,6	4
	8	21	674,5	3

## Modèle cinétique général

- Loi cinétique de second ordre (n = 2) vis-à-vis de la silice monomérique

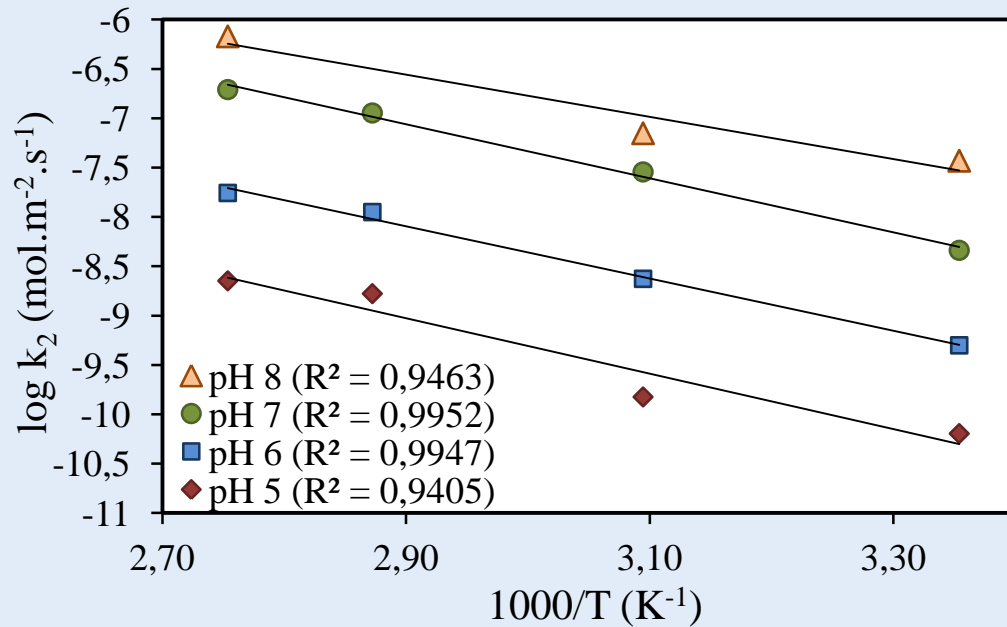
$$\frac{d[H_4SiO_4]}{dt} = -k_2 \cdot A_s \cdot \left( 1 - \frac{[H_4SiO_4]_t}{[H_4SiO_4]_{eq}} \right)^2$$

Ordre 2 ➔ Réaction contrôlée par la dimérisation



- k<sub>2</sub> varie de 6\*10<sup>-11</sup> à 6,7\*10<sup>-7</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>
- ☞ Valeurs un peu plus élevées par rapport aux valeurs reportées dans la littérature.
- k<sub>2</sub> augmente quand T et pH augmentent.

# RELATION ENTRE $k_2$ - T ET $k_2$ - pH



## Calcul de l'énergie d'activation

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Loi d'Arrhenius}$$

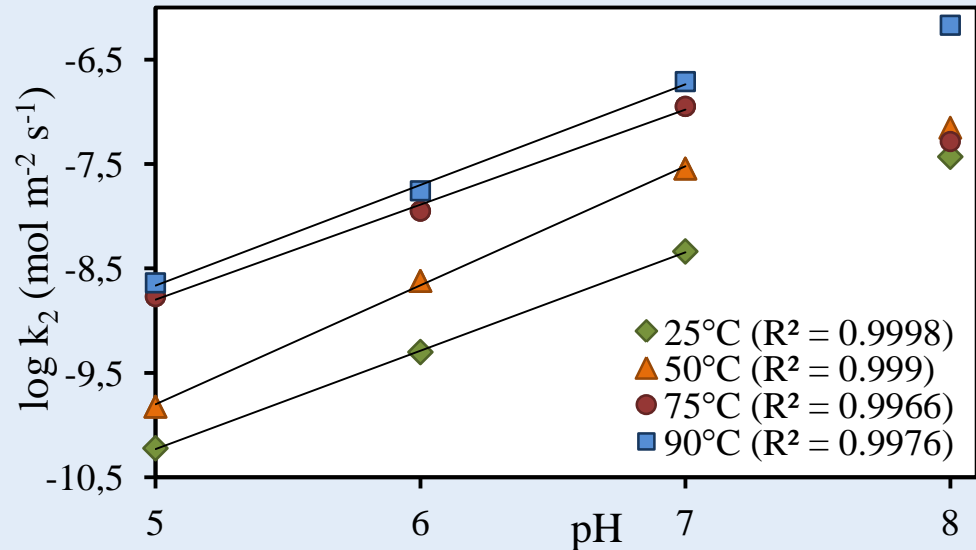
pH	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (mol m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
8	41 ± 9,8	0,699
7	52 ± 2,6	2,416
6	51 ± 2,6	0,658
5	54 ± 9,6	0,413

*E<sub>a</sub> calculée ~ E<sub>a</sub> littérature*

## Relation $k_2$ - pH

- pH5 - 7 : Dépendance linéaire
- pH 8 : Changement de pente (sauf pour T = 25°C).

*Inflexion confirmée par les expériences menées à pH > 8*

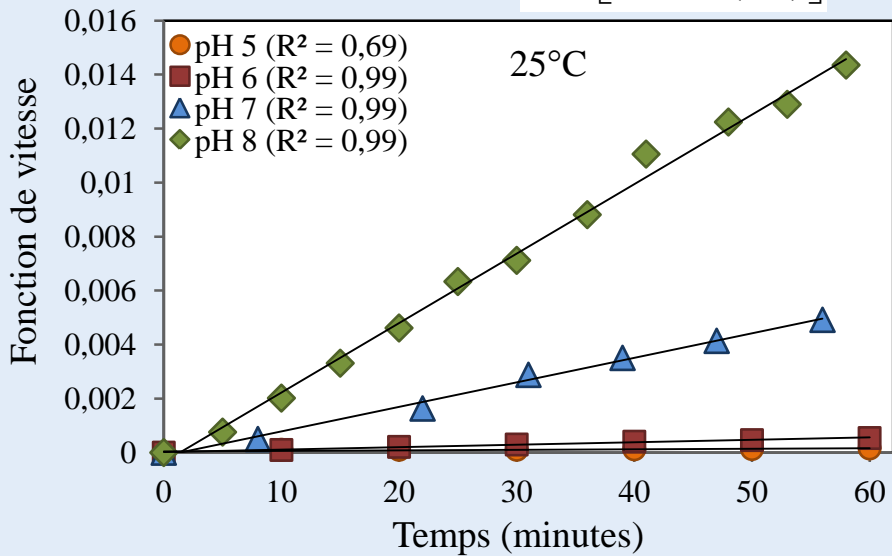


DE LA PHASE INITIALE DE PRÉCIPITATION

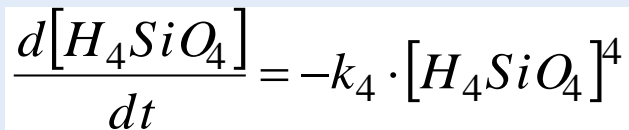
Phase initiale = 1<sup>ère</sup> heure de la réaction → Approche proposée par Icopini et *al.*(2005)

Fonction de vitesse

$$\left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left[ \left(\frac{1}{c^3}\right) - \left(\frac{1}{c_0^3}\right) \right]$$



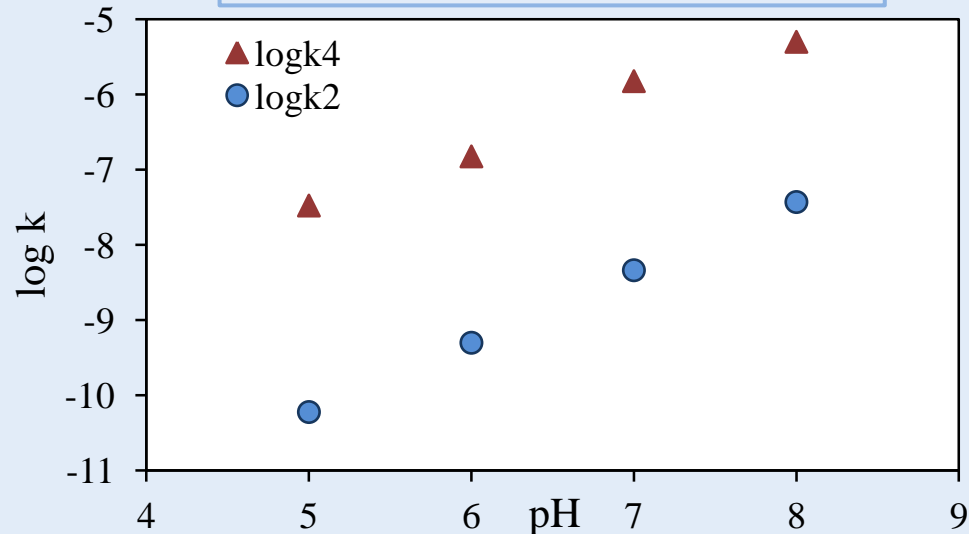
Modèle cinétique



Ordre 4 → précipitation contrôlée par la formation de tétramères (4 noyaux de Si)

Relation  $k_4$  - pH (25°C)

Relation  $k$  - pH peu dépendant de  $n$  et donc de la loi cinétique utilisée



Différents ordres → Différents mécanismes  
→ Coexistence de ≠ espèces polymériques



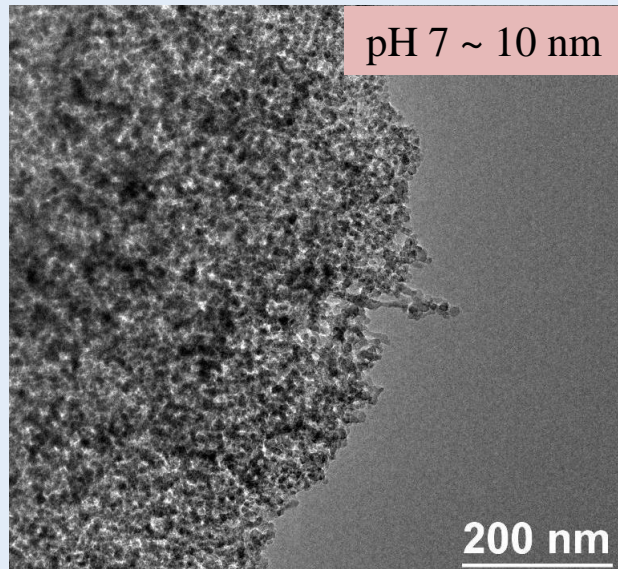
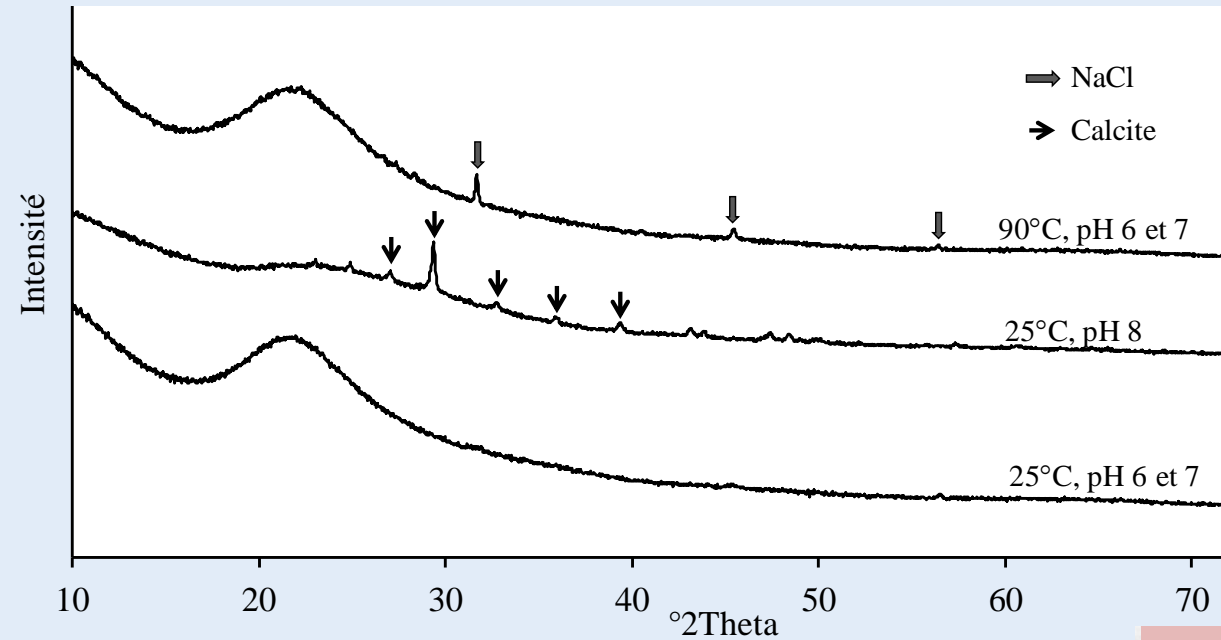
# CARACTÉRISATION DES PRÉCIPITÉS

## Composition minérale

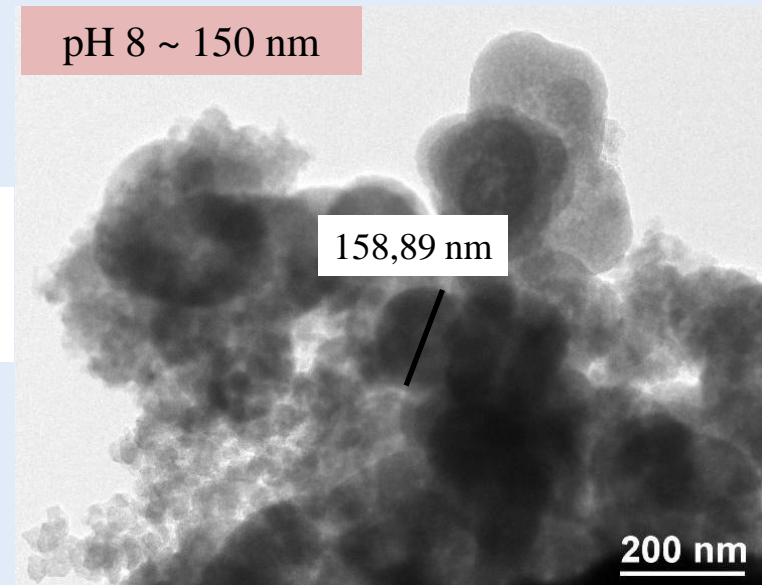
À pH 6 - 7 : SiO<sub>2</sub> amorphe

À pH 8 : Phase amorphe  
+ calcite

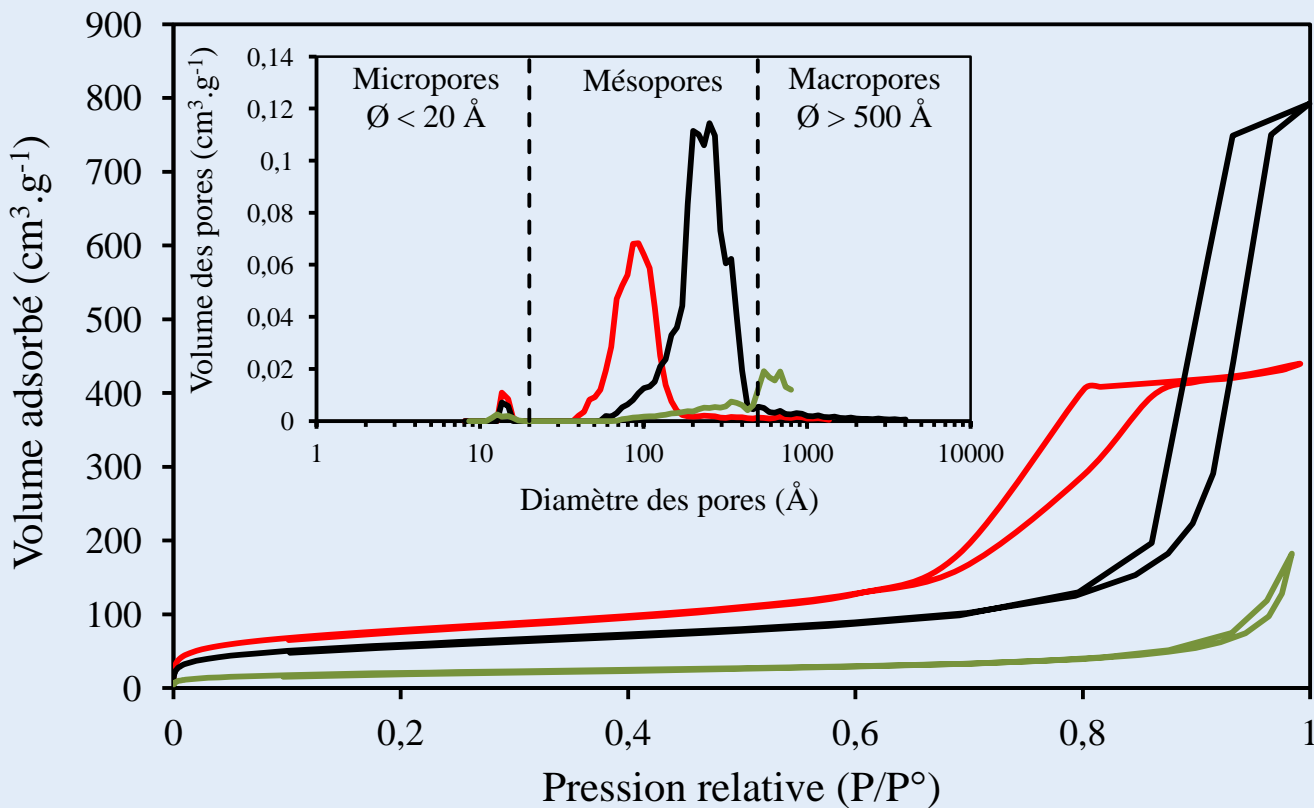
☞ Co-précipitation pH ≥ 8



Taille particule  
colloïdale (TEM)



# CARACTÉRISATION DES PRÉCIPITÉS



	pH 6	pH 7	pH 8
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	278	207	114
$V_{\text{pore}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,68	1,23	0,95
$\text{Ø}_{\text{pore}}$ (Å)	94	189	227

**Microstructure (BET)**

- À pH 7 :  $S_{\text{BET}}$  ↗ si T ↗
- À 25°C :  $S_{\text{BET}}$  ↘ si pH ↗

## SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE CINÉTIQUE

### 1. Période d'induction

Jusqu'à 3h à pH 5 à 90°C → Retarde la précipitation de la silice lors de l'exploitation ou la réinjection du fluide

### 2. Polymérisation de la silice dissoute uniquement

### 3. Modélisation des données expérimentales

Ordre 2 → Formation de dimères

Ordre 4 (phase initiale) → Formation de tétramères

Énergie d'activation → De 41 à 54 kJ/mol

### 4. Caractérisation de la silice précipitée

Silice amorphe pure à ~ 98% à pH 6 – 7

Co-précipitation à pH  $\geq$  8 : Phase amorphe + calcite

Microstructure des colloïdes : Variation importante en fonction du pH

3

## VALORISATION DE LA SILICE GÉOTHERMALE



## Prévention des dépôts

→ Extraction de la silice dissoute par précipitation provoquée.

## Estimation de la silice

400 tonnes d'eau résiduelle contenant  
~ 600 mg/l de  $\text{SiO}_2 \Rightarrow 5 \text{ t/jrs de } \text{SiO}_2$   
Pureté > 98% (formation rapide à 25 °C)

## Voie de valorisation de la silice

→ Utilisation de ses **propriétés d'adsorption** pour le traitements des eaux polluées

👉 **Dépollution des eaux : défi environnemental crucial en Guadeloupe (contamination chlordécone, ...)**

Objectif de cette étude de valorisation et travail réalisé

❖ **ÉVALUER** le potentiel de valorisation de la silice géothermale en coproduit de la production d'électricité

❖ **TESTS D'ADSORPTION** du bleu de méthylène et du plomb sur la silice  
❖ Élaboration d'un nouveau matériau adsorbant à base de silice

# FONCTIONNALISATION DE LA SILICE

## Propriétés de surface de la silice

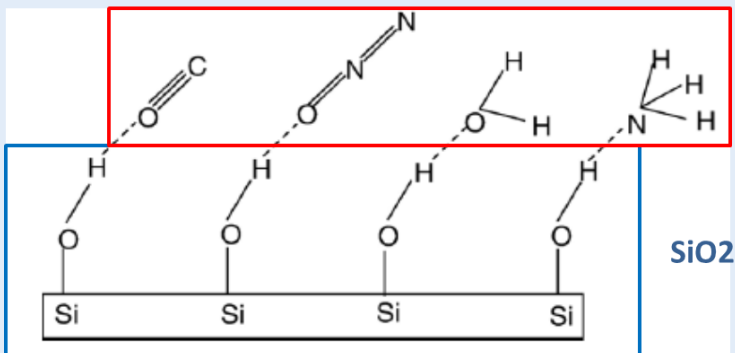
- Présence des groupes SiOH, surface spécifique et porosité élevées
  - ☞ Peut fixer et stocker les polluants présents dans l'eau
  - ☞ Mise au point d'adsorbants à base de silice pour la dépollution

## La fonctionnalisation : quel - intérêt ?

**Définition :** Modification contrôlée des propriétés physiques et chimiques d'un matériau par incorporation d'un groupement organique

- ☞ **Surfactant :** Améliore l'affinité entre la surface de la silice ( $\equiv$  support) et le polluant

Polluants



**Fonctionnalisation de SiO<sub>2</sub>**  
à l'aide espèces se fixant  
facilement sur SiO<sub>2</sub> + affinité  
avec le polluant

Nouveau matériau adsorbant  
COMBINANT les propriétés de  
la silice et du surfactant.

# ADSORPTION : ASPECTS THÉORIQUES

## Processus physique

Capacité de certains solides (adsorbant) à fixer des molécules (adsorbat) sur leur surface.

**Physisorption** : Interactions adsorbant/adsorbat faibles, processus réversible

**Chimisorption** : Interactions adsorbant/adsorbat fortes, processus irréversible

	Modèle	Expression
Cinétique	Pseudo premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$
	Pseudo-second ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
Isotherme	Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
	Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$
	Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(1 + K_{RP} \cdot C_e^\beta)}$
	Brouers-Sotolongo	$q_e = q_{BS} \left(1 - \exp(-K_{BS} C_e^\alpha)\right)$

## Modèles cinétiques et isothermes

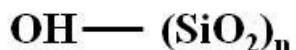
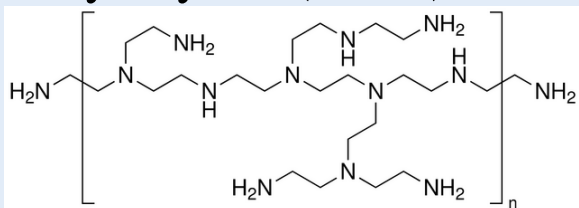
- ➔ Étudier des mécanismes d'adsorption
- Déterminer la capacité d'adsorption du matériau en fonction du temps
- Décrire le comportement à l'équilibre entre adsorbant et adsorbat

$q_{e,t}$  : capacité d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$   
 $C_e$  : concentration à l'équilibre

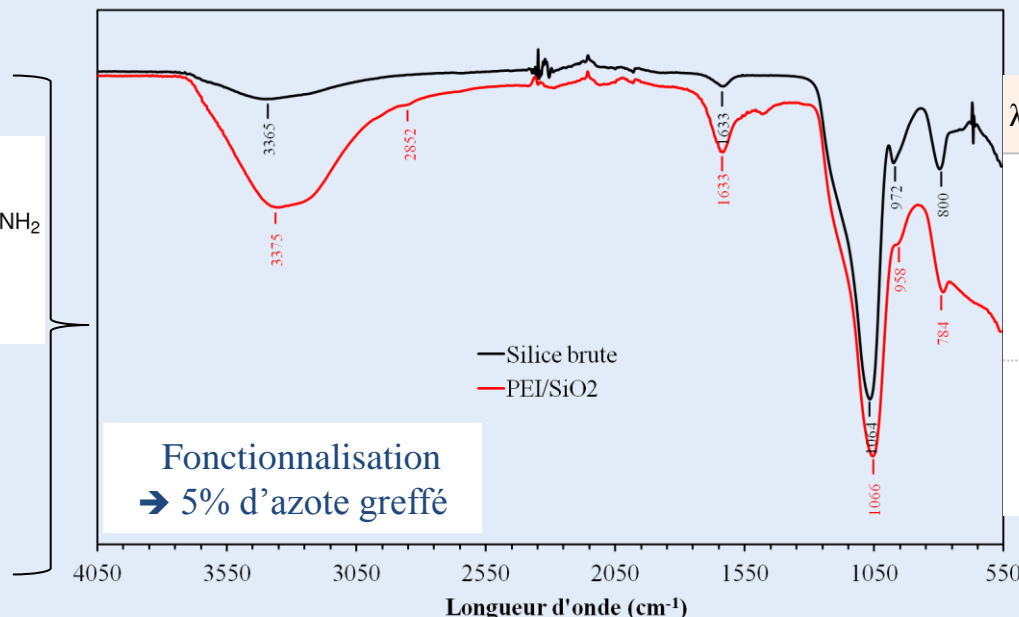
Autres symboles : paramètres spécifiques au modèle considéré

# Le matériau adsorbant PEI/SiO<sub>2</sub>

Surfactant  
Polyéthylène(imine)

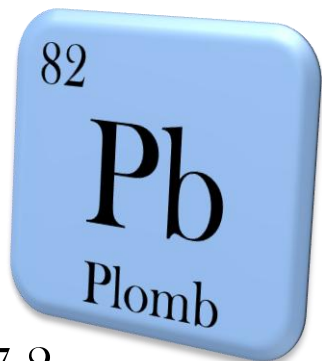


Silice

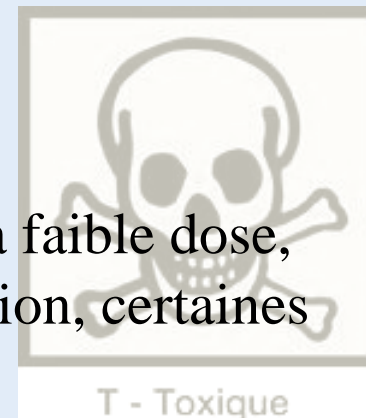


$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Fonction
3600	O-H (silanol)
1633	O-H (H <sub>2</sub> O)
1074	Si-O-Si
972	Si-OH
800	O-H (silanol)
3400	N-H
1473	C-N

## Le polluant : le plomb



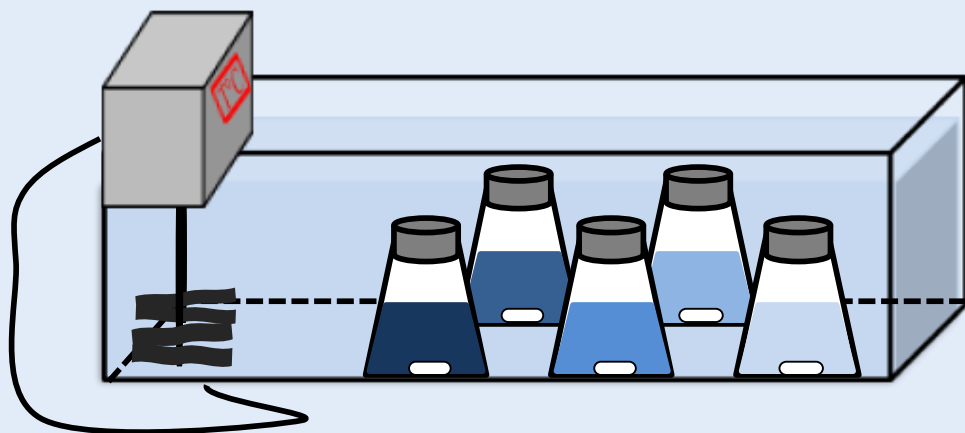
- Polluant métallique
- Très toxique et peu mobile
- Peut provoquer une intoxication même à faible dose,
- Origine: peintures, revêtements canalisation, certaines voitures





# PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

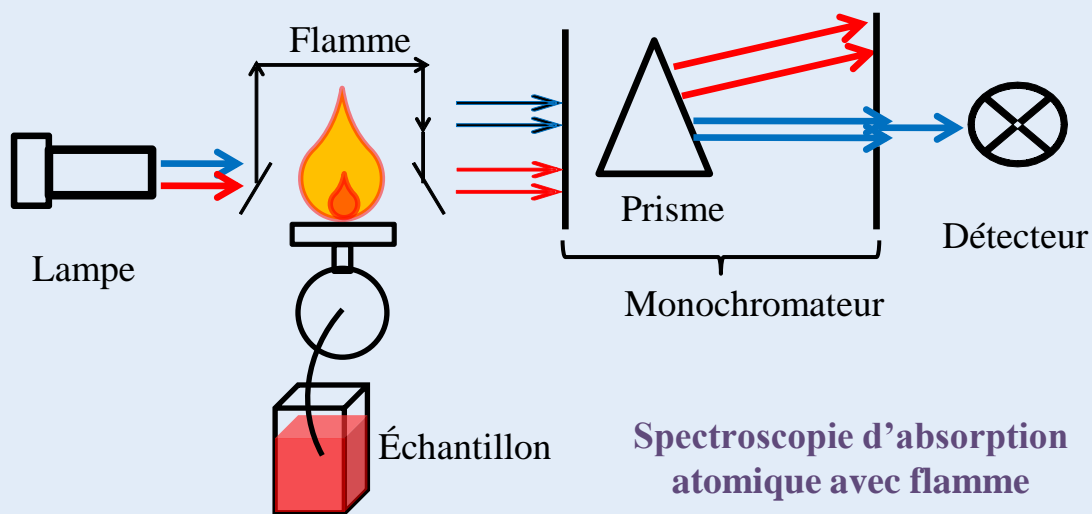
## Dispositif expérimental



## Conditions expérimentales

- Masse adsorbant (kg) : 0.25, 0.5 et 1
- $[Pb^{2+}]_{initiale}$  (mg/l) : 10, 20, 30, 40, 50
- T (°C) : 25, 35, 45
- pH : 4, 5, 7

## Technique d'analyse

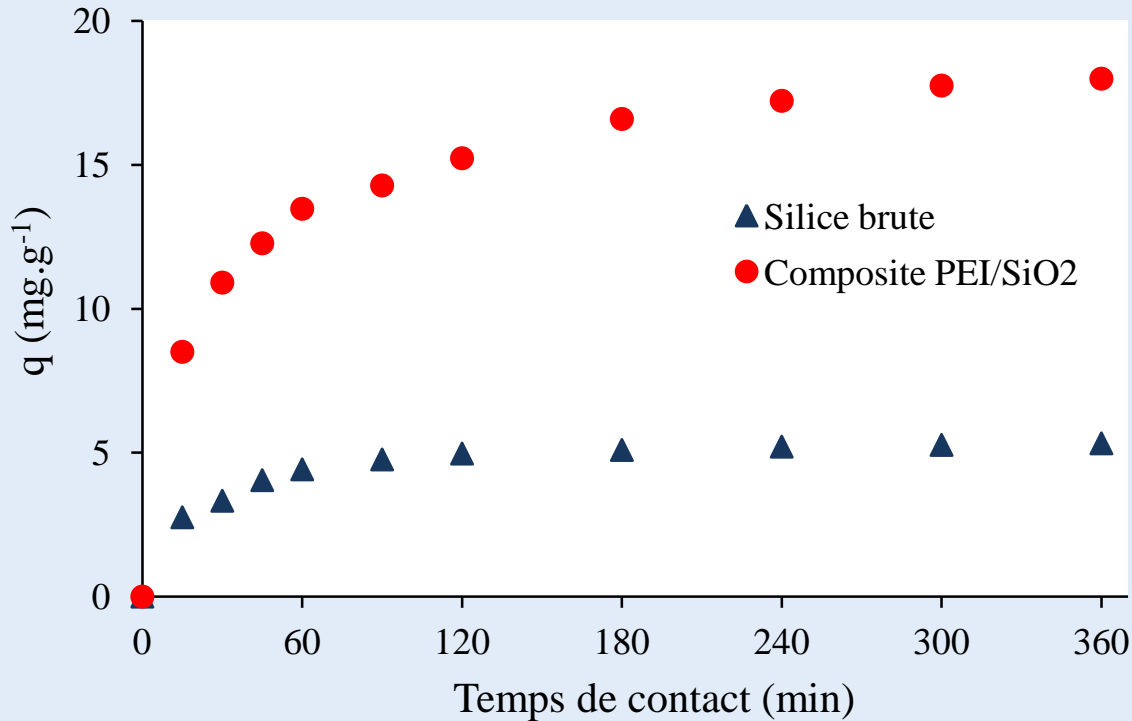


Quantité de  $Pb^{2+}$  adsorbée  
par gamme de  $SiO_2$  (mg/g)

$$q = \frac{V(C_i - C_t)}{m}$$

$$\% adsorbé = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} * 100$$

## RÉSULTATS : EFFET DE LA FONCTIONNALISATION

**Cinétique d'adsorption de Pb<sup>2+</sup> par SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/PEI**

Masse d'adsorbant : 0,5 g  
[Pb<sup>2+</sup>]<sub>i</sub> : 50mg/l  
pH ~ 5 et 25°C

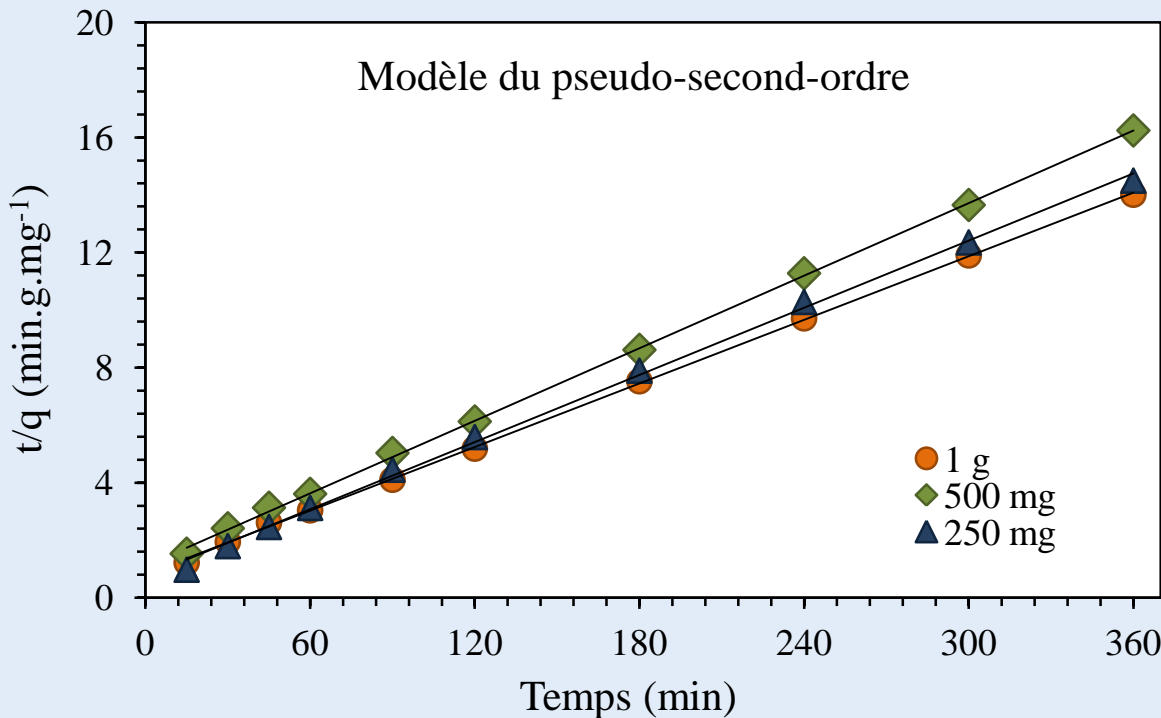
- Fonctionnalisation → Capacité d'adsorption 3 fois plus élevée
- Temps de contact pour atteindre l'équilibre → SiO<sub>2</sub> : 2h et PEI/SiO<sub>2</sub> : 3h
- Capacité à l'équilibre → SiO<sub>2</sub> : 5,3 mg.g<sup>-1</sup> et PEI/SiO<sub>2</sub> : 18 mg.g<sup>-1</sup>

Amélioration de la capacité d'adsorption du plomb après fonctionnalisation de la silice

# RÉSULTATS : CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU PLOMB

## Modélisation des cinétiques d'adsorption de $Pb^{2+}$ par $SiO_2$ et $SiO_2/PEI$

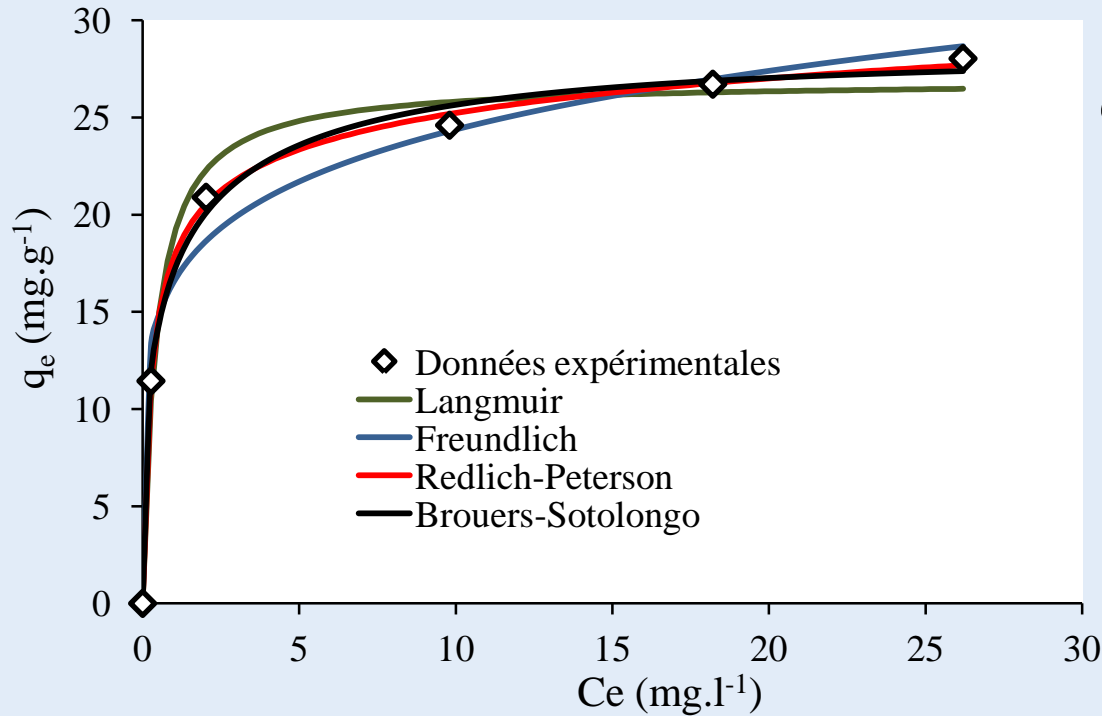
Masse d'adsorbant : 0,25 à 1 g  
 $[Pb^{2+}]_i$  : 50 mg/l  
 pH ~ 5 et 25°C



Quantité d'adsorbant	250 mg	500 mg	1 g
$k_2 * 10^{-2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,21	0,16	0,17
$q_e$ calculée (mg.g <sup>-1</sup> )	25,71	23,81	27,1
$R^2$	0,9983	0,9996	0,9997
%D	4,900	2,3803	2,1885
$q_e$ expérimentale	24,15	21,81	25,21

**Modèle du pseudo-2-ordre**  
 Formation de liaisons covalentes entre l'adsorbant et les molécules de plomb en solution

# RÉSULTATS : ISOTHERME D'ADSORPTION DU PLOMB



## Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $Pb^{2+}$ par $SiO_2/PEI$

Masse d'adsorbant : 0,50 g

$[Pb^{2+}]_i$  : 10 à 50 mg/l

pH ~ 5 et 25°C

### Modèle Redlich-Peterson

Adsorption du plomb en monocouche sur des sites actifs énergiquement homogènes

Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson		Brouers-Sotolongo	
$q_m$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	26,899	$K_F$ [ $mg/g(mg/l)^{1/n}$ ]	16,557	A [ $(L \cdot mg^{-1})^\beta$ ]	106,823	$q_{B-S}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	28,147
$K_L$ ( $l \cdot mg^{-1}$ )	2,390	n	5,947	$K_{R-P}$ ( $l \cdot g^{-1}$ )	4,991	$K_{B-S}$ ( $l \cdot mg^{-1}$ )	0,934
-	-	-	-	$\beta$	0,918	$\alpha$	0,414
$R^2$	0,9886	$R^2$	0,9848	$R^2$	0,9990	$R^2$	0,9963
%D	4,569	%D	5,167	%D	0,933	%D	2,232

## COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Adsorbant	pH	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
CA à base de coques de coco	4.5	26,5	Sekar et <i>al.</i> , 2004
CA végétale <i>E. rigida</i>	6	279,7	Gerçel et Gerçel, 2007
CA d'origine animale	4	32,1	Cechinel et <i>al.</i> , 2013
Sciure de bois	4.4	40	Chouchane et <i>al.</i> , 2011
Composite bagasse/carbone	4.5	54,5	Hamza et <i>al.</i> , 2013
Silice modifiée avec un thiol	5.5	17,8	Kushwaha et <i>al.</i> , 2002
Silice modifiée avec le PEI	6	19,16	An et Gao, 2007
<b>Silice modifiée avec le PEI</b>	<b>7</b>	<b>26,9</b>	<b>Cette étude</b>

La capacité d'adsorption de notre composite est comparable à celle de la plupart des autres adsorbants

4

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES



# CONCLUSION

## ÉTUDE CINÉTIQUE

### ▶ Influence du pH et de T :

Période de transition à pH 5 - 6

### ▶ Polymérisation :

Ordre 2 → Réaction globale contrôlée par la dimérisation

Ordre 4 → Phase initiale contrôlée par la formation de tétramères de  $\text{SiO}_2$

Différents ordres → Différents mécanismes

### ▶ Énergie d'activation :

De l'ordre de 41 à 54 kJ/mol

### ▶ Relation k - pH :

Dépendance linéaire pour pH 5 – 7

☞ Meilleure compréhension des conditions de précipitation de la silice

## CARACTÉRISATION DES PRÉCIPITÉS

Silice amorphe pH 6 – 7

Co-précipitation pH  $\geq$  8

☞ Optimisation conditions d'extraction

## VALORISATION DE LA SILICE

### ▶ Fonctionnalisation

Améliore adsorption du plomb

Pseudo - second ordre

→ Liaisons covalentes entre adsorbant et adsorbat

Modèle de Redlich-Peterson

→ Adsorption en monocouche

☞ Matériau efficace pour le traitement des eaux contaminées par le plomb

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier

MERCI DE VOTRE  
ATTENTION