

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

**Etude de l'adsorption dynamique de
polluants émergents sur des billes
gélifiées à base d'argile et de thym**

Présenté par :

- M^{elle} SAHKI Fatiha
- M^{elle} TAIEB SOLIMANE Boutheina

Encadré par :

- M^{me} LOUADJ Amel
- M. BOURAS Omar

Année Universitaire 2022/2023

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, le clément et le miséricordieux de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Nous voudrions exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice **Madame LOUADJ AMEL** qu'elle a su nous prodiguer durant l'évolution de notre projet.

Nous ne manquerions pas de remercier **Monsieur BOURAS Omar** d'avoir codirigé notre travail.

Que tous les membres du jury trouvent ici l'expression de nos profonds respects pour avoir pris la peine d'examiner le manuscrit.

Nos remerciements vont également à tous ceux et celles qui de près ou de loin nous ont apporté aide et encouragement. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicaces

Avant tout je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la patience pour continuer mon parcours...

Je dédie ce modeste travail à **mes très chers parents** qui m'ont encouragé et soutenus tout le long de mes études. Qu'ALLAH les protège.

A mes chères sœurs **CHAHRAZED, FATIMA.Z,FAIZA,**

A toute ma famille

A ma chère amie et binôme **BOUTHEINA TAIEB SOLIMANE**

A Mes chers amies et tous ceux qui ont contribué à l'élaboration ce travail.

SAHKI FATIHA

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à Mes parents qui m'ont encouragé à aller de l'avant et m'ont donné tout leur amour pour faire mes études. A qui je dois ce que je suis, que Dieu la protège

A ma chère sœur "**Nesrine**" pour sa compréhension et son dévouement, en plus du fait qu'elle a été la première supportrice tout au long de mon parcours universitaire, qui m'a dédié

Beaucoup de temps et de disponibilité, et grâce à son soutien, ses conseils et son amour, qui m'ont permis d'en arriver là car elle a toujours cru en moi, qu'ALLAH la garde et lui fasse souhaiter merci pour tous les moments passés ensemble, et ce n'est pas fini.

A mon binôme **Sahki Fatiha** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

À mes cinq sœurs (**Meryem, Nawal, Bouchra et Djouhaina**) et à mes frères (**Kwider, Elias et Souheib**), que Dieu les protège.

Et à mes bien-aimés (**Zakariya, Yahya, Nouh, Ali, yaakob, Ishak, Mouhemed et Loujaine**).

Et tous ceux qui ont contribué avec moi, même un peu, de près ou de loin. Parfois, les mots ne suffisent pas à exprimer le bonheur que nous ressentons !

TAIEB SOLIMANE BOUTHEINA

ملخص

هدفت هذه الدراسة إلى استخدام عملية الامتزاز للتخلص من الميثيلين الأزرق **BM** و **diclofenac DC** على نوعين من الممتزات على شكل حبيبات هلامية ، يتم تطبيقها في الوضع الديناميكي على عمود ثابت. تجرى الدراسة في درجة حرارة الغرفة ، الحلول المستخدمة بتركيز 50 مجم / لتر من **BM** و 20 مجم / لتر من التيار المستمر ، ودرجة الحموضة = 7 وارتفاع العمود 10 سم. لقد وصفت منحنيات الاختراق التجريبية ظاهرة الامتزاز بشكل جيد ، وأظهرت نمذجة الظاهرة أن نموذج يون ونيلسون يصف البيانات التجريبية بشكل مرض.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز الديناميكي ، **BM**، ديكلوفيناك ، كبسولات ، مونت نا ، زعتر.

ABSTRACT

This study aimed to use the adsorption process for the elimination of ethylene blue BM and diclofenac DC on two types of adsorbents in the form of gelled beads, applied in dynamic mode on a fixed column. The study is carried out at room temperature, the solutions used have a concentration of 50 mg/L of BM and 20 mg/L of DC, a pH=7 and a column height of 10 cm. The experimental breakthrough curves described the phenomenon of adsorption well, and the modeling of the phenomenon made it possible to note that the model of Yoon and Nelson, satisfactorily describe the experimental data.

Keywords: dynamic adsorption, BM, diclofenac, gel pills, montmorillonite -Na, thym

RÉSUMÉ :

Cette étude a pour but d'utiliser l'adsorption en mode dynamique sur lit fixe dans l'élimination du bleu de méthylène BM et de diclofenac DC sur deux types d'adsorbants sous forme de billes gélifiées. L'étude est réalisée, à une température ambiante, au pH =7 et une hauteur de colonne de 10 cm et les solutions utilisées sont de concentration de 50 mg/L de BM et 20 mg/L de DC. Les courbes de percée expérimentales ont été bien décrites par les modèles utilisés. La modélisation a permis de constater que les modèles de Yoon and Nelson, décrivent de façon satisfaisante les données expérimentales.

Mots-clés : adsorption dynamique, BM, diclofenac, gélules, montmorillonite-Na, thym

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICACES

RESUMES

INTRODUCTION GENERALE..... 01

CHAPITRE I POLLUANTS EMERGENTS

I-1 Généralités sur les polluants émergents.....	04
I-1-1 Distribution et source des polluants émergent.....	04
I-1-2 Méthodes de détection des polluants émergents.....	05
I-1-3 Techniques d'élimination des polluants émergents.....	06
I-2 Généralités sur les adsorbants.....	07
I-2-1 Structure poreuse et surface spécifique.....	07
I-2-2 Caractéristiques des adsorbants.....	07
I-2-3 Type d'adsorbants.....	07
I-2-3-1 Adsorbants inorganiques.....	07
I-2-3-2 Adsorbants organiques.....	08
I-2-4 Propriétés des adsorbants.....	08
I-2-5. Mise en forme des adsorbants.....	09
I-2-6 Configurations des adsorbants fixes.....	09
I-3 Phénomène d'adsorption.....	10
I-3-1 Définition de l'adsorption.....	11
I-3-2 Processus pour le développement d'un procédé d'adsorption.....	11
I-3-3 Principes de l'adsorption.....	12
I-3-4 Types d'adsorption.....	12
I-3-4-1 Adsorption physique.....	12
I-3-4-2 Adsorption chimique.....	13
I-3-5 Adsorption dynamique.....	13
I-3-6 Avantages et inconvénients de l'adsorption.....	14
I-3-7 Modélisation de l'adsorption dynamique.....	15
I-3-8 Régénération.....	18
I-3-8-1 Régénération extractive.....	18
I-3-8-2 Régénération par désorption à la vapeur d'eau.....	18
I-3-8-3 Régénération ultrasonique.....	19
I-3-8-4 Régénération thermique à hautes températures.....	19
I-3-8-5 Régénération électrochimique.....	20
I-3-8-6 Régénération biologique.....	20

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II-1 Matériel et produits chimiques utilisés.....	22
II-2 Préparation des solutions polluantes.....	23
II-2-1 Diclofénac.....	23
II-2-2 Bleu de méthylène.....	24
II-3 Préparation des adsorbants.....	25-
II-3-1 Argiles modifiées.....	25

II-3-2 Le thym	26
II-4 Mise en forme des adsorbants	27
II-5 Caractérisation physico-chimique des adsorbants.....	28
II-6 Etude de l'adsorption dynamique sur la colonne fixe.....	32
II-6-1 Spectroscopie ultraviolet-visible.....	34

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1 Caractérisation des adsorbants étudiés	36
III-1-1Caractérisation physico-chimiques	37
III-2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier(IRTF).....	38
III-3 Application à l'adsorption dynamique	40
III-3-1 Etude de diclofénac.....	40
III-3-2 Etude de Bleu de méthylène	42
III-4 Modélisation de l'adsorption dynamique	43
Conclusion... ..	46
Références bibliographique	

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Suivi de l'adsorption en lit fixe	14
Figure 2-1: Aspect du support Mt Na.....	25
Figure 2-2: Aspect du thym.....	26
Figure 2-3: Billes préparées par gélification	27
Figure 2-4 : Tamiseur.....	28
Figure 2-5: Détermination de pH _{pzc}	30
Figure 2-6 : Photographie montrant le Spectromètre infrarouge utilisé	32
Figure 2-7 : Dispositif expérimental de l'adsorption dynamique	33
Figure 2-8: Echantillons sortants de la colonne	33
Figure-2-9: spectroscopie UV	34
Figure 3-10: IR de Mt-Na.....	38
Figure 3-11: IR de le thym.....	39
Figure 3-12: Cinétique de sorption du Diclofénac sur Mt-Na.....	41
Figure 3-13: Cinétique de sorption du Diclofénac sur le thym.....	41
Figure 3-14: Cinétique de sorption du BM sur Mt-Na.....	42
Figure 3-15: Cinétique de sorption du BM sur le thym.....	42
Figure 3-16: Modélisation de la courbé de percée de diclofénac et de BM sur la Mt-Na	43
Figure 3-17: Modélisation de la courbé de percée de diclofénac et de BM sur le thym.....	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Caractéristiques du diclofénac	23
Tableau 2-2 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....	24
Tableau 3-4 : Caractérisation physico-chimique	37
Tableau 3-5: Paramètres de modèle de Yoon Nelson de l'adsorption sur les billes à base de Mt Na	44
Tableau 3-6: Paramètres de modèle de Yoon Nelson de l'adsorption sur les billes à base de thym.....	45

LISTE DES ABREVIATIONS

C_0 et C_e : Concentration initiale et l'équilibre (mg/L).

H : Temps d'humidité (%).

K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson δ^{-1}

K : Constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.

K_{BA} : Constante cinétique d'adsorption adsorbat –adsorbant en $m^3.kg^{-1}.min^{-1}$

K_{th} : Constante de thomas en $m^3.kg^{-1}.\delta^{-1}$

m: Masse d'adsorbant en(g).

N_0 : capacité volumétrique d'adsorption maximale en $kg.m^3$

n : Constante de Freundlich.

pH : Potentiel hydrogène.

pH_{pzc} : Point de charge nulle.

q_{q00} : Capacité maximale d'adsorption ($kg.kg^{-1}$).

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

%R : Pourcentage d'élimination des rejets étudié.

t_{50} : Temps requis pour maintenir 50 % de l'adsorbant initial en minute.

T : Température (°C)

t : Temps (min).

U : Vitesse de migration $m.min^{-1}$

V : Volume de la solution (L).

V_{app} : Volume apparent.

V_v : Rapport du volume.

d_{app} : Densité apparente

ρ : Masse volumique.

Φ : Porosité.

Z : Hauteur du lit adsorbant

I- Introduction générale

L'évolution technologique et industrielle que connaît le monde aujourd'hui a entraîné la contamination des trois compartiments de l'environnement (Eau, Sol, Atmosphère). Cette pollution intensive a provoqué des effets néfastes, aussi bien, sur la santé humaine que sur l'environnement.

Du point de vue traitement, de nombreuses méthodes physico-chimiques de dépollution des eaux ont été proposées pour éliminer les polluants organiques et/ou inorganiques. En fait, les différents colorants et rejets pharmaceutiques utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leurs stabilités.

De nos jours, de nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui dans la décontamination des eaux polluées notamment l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption. Parmi les méthodes d'élimination de ces contaminants dans les effluents aqueux, l'adsorption sur des matériaux poreux (charbons actifs (CA), Biomasses, Argiles pontées, Oxydes, ...) demeure toujours la technique la plus attractive.

Ce présent travail est réalisé dans le laboratoire de recherche « Eau-Environnement et Développement Durable ». Il s'inscrit dans la continuité de plusieurs travaux de recherche antérieurs relatifs à la préparation et l'application de nouveaux matériaux adsorbants dans l'élimination de plusieurs adsorbats organiques et/ou inorganiques aussi bien en système discontinu (mode batch) qu'en système dynamique sur colonne.

Le but principal de cette étude est l'adsorption du diclofénac et du bleu de méthylène en mode dynamique sur une colonne fixe remplie par deux types de sorbants organique (Thym) et inorganique (Montmorillonite sodique activée chimiquement).

Le mémoire est présenté en trois parties :

- La première partie de ce mémoire est consacrée à une synthèse bibliographique sur les solutés étudiés, les adsorbants utilisés ainsi que l'essentiel sur l'adsorption dynamique.
- La deuxième partie pratique présente le matériel utilisé ainsi que les méthodes expérimentales appliquées.
- La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus et à leur discussion

Cette étude est achevée par une conclusion générale et quelques perspectives futures relatives à cette thématique.

CHAPITRE I
POLLUANTS EMERGENTS

I-1 Généralités sur les polluants émergents

Les polluants émergents (PE) sont couramment définis comme des substances chimiques synthétiques ou naturelles non surveillées, présentes dans l'environnement.

Ces polluants qui peuvent se retrouver au sein des compartiments environnementaux variés peuvent provoquer des effets néfastes sur les écosystèmes et/ou la santé humaine [1].

De nombreux PE se retrouvent également dans les milieux aquatiques en raison de sources de pollution ponctuelles ou diffuses.

Au cours des dix dernières années, plusieurs groupes de travail du réseau « NORMAN 1 » ont identifié environ 970 PE dans le compartiment aquatique en Europe et les ont classés en plus de 20 catégories.

Parmi ces PE, nous citons les produits chimiques industriels, les pesticides, les métaux, détergents, désinfectants, produits pharmaceutiques, antibiotiques, cosmétiques, auxquels s'ajoutent les microparticules et microfibres.

L'accumulation dans l'environnement de ces nouveaux polluants combinée à leur résistance accroît fortement les risques en matière de santé publique, puisqu'ils favorisent notamment l'apparition des maladies notamment les cancers.

Les PE ne font pas l'objet de suivis approfondis de la part d'un réseau de surveillance environnementale de routine, mais ils sont susceptibles d'être concernés par une future réglementation en raison du danger qu'ils représentent pour l'Homme et l'environnement [2].

I-1-1 Distribution et source des polluants émergents

Les PE se retrouvent dans les milieux terrestres et aquatiques du monde entier. Dans ce contexte, des retardateurs de flamme organophosphorés, des produits pharmaceutiques, des hormones et des cosmétiques ont été retrouvés dans les eaux de surface en Chine, au Brésil et en Afrique du Sud [3].

Plusieurs études approfondies ont révélé que ces composés PE se retrouvent dans les eaux de rivière, les eaux municipales et les effluents industriels. La concentration et la détection fréquente des polluants émergents suscitent de sérieuses inquiétudes quant à leurs toxicité et risques potentiels pour l'environnement.

En effet, une fois qu'un polluant émergent est libéré dans l'environnement, par effet de ruissellement par exemple, il peut subir des processus biologiques, physiques ou chimiques. Ces processus dépendent, non seulement, des propriétés chimiques et physiques intrinsèques du PE, mais également des propriétés du sol et des conditions climatiques [4].

I-1-2 Méthodes de détection des polluants émergents

Pour bien comprendre, réglementer et suivre le devenir et le transport des PE dans l'environnement, il est nécessaire de développer des méthodes d'analyses rapides, sensibles et multiples.

Les méthodes conventionnelles telles que la Chromatographie gazeuse (GC), la Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et le système (Chromatographie en phase liquide – Spectrométrie de masse (LC-MS/MS) permettent l'identification et la caractérisation de plusieurs classes de PE. Néanmoins, la méthode de détection multi-résidus est en train de s'imposer.

Actuellement, la chromatographie Liquide (LC) couplée à la détection par spectrométrie de masse (MS) constitue une méthode de détection très sensible pour le suivi et la quantification des polluants émergents présents dans les échantillons environnementaux à l'état de traces.

La concentration des échantillons pour la détection des PE à l'état de traces constitue un défi pour les scientifiques. Afin de réaliser cette étape, la combinaison de l'extraction en phase solide et de la micro-extraction liquide-liquide dispersive (SPE-DLLME) est de plus en plus utilisée pour reconnector divers PE. C'est ainsi que l'évaluation de ces contaminants dépend fortement de la qualité des méthodes analytiques utilisées [5].

Les PE ciblés actuellement sont les stéroïdes, les produits pharmaceutiques (antibiotiques, hormones), les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les pH talâtes, les retardateurs de flamme, les antioxydants, ..., etc.

Tous ces PE se caractérisent par leurs effets à long terme sur la santé, comme l'apparition de cancers, en raison de leurs accumulations et de leurs persistances même à très faibles doses [6].

I-1-3 Techniques d'élimination des polluants émergents

Certains composés pharmaceutiques qui ne sont pas éliminés par les techniques classiques d'assainissement peuvent se retrouver libres dans l'environnement.

Du point de vue traitement, l'ozonation en tant que technique de dépollution semble présenter le meilleur potentiel. En effet, l'ozone, en tant que gaz oxydant puissant, permet de décomposer les polluants.

L'adsorption sur des charbons actifs en poudre (CAP) ou en grains (CAG) s'est présentée comme méthode prometteuse pour éliminer les PE. Malgré leurs grandes performances, ils présentent, néanmoins, l'inconvénient d'être coûteux et se perdent pendant les cycles de régénération à cause de leur oxydation.

De nombreux autres chercheurs ont mis également l'accent sur les procédés d'électro-oxydation (EO) et les bioréacteurs à membrane BRM où EO utilise deux électrodes pour dégrader les polluants et BRM combinent une membrane (pour filtrer une partie des contaminants) et des organismes biologiques, pour dégrader ce qui la traverse.

Le dépouillement de l'air, le filtrage au carbone activé et la bio remédiassions représente trois processus qui sont souvent utilisés lors du pompage et du traitement. La phytoremédiation et l'oxydation chimique représentent deux processus qui n'exigent pas que l'eau souterraine soit pompée pour enlever les polluants [7].

I-2 Généralités sur les adsorbants

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide).

Elle tire son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides.

Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus appelée *l'adsorbant* alors que les molécules ainsi adsorbées constituent les adsorbats [8].

I-2-1 Structure poreuse et surface spécifique

La capacité d'adsorption particulièrement importante d'un adsorbant est liée à sa structure poreuse très développée, conduisant à une valeur élevée de surface accessible aux molécules par unité de masse d'adsorbant, dite surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Un tel solide peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide, appelé volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$).

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classe les pores en trois catégories selon leurs tailles : Micropores (de diamètre $< 2 \text{ nm}$), méso pores (entre 2 et 50 nm) et macropores ($> 50 \text{ nm}$). Chaque type de pore joue un rôle particulier [9].

I-2-2 Caractéristiques des adsorbants

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques présentées ici de manière non exhaustive.

L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité [10].

L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Les adsorbants à base de fibres de carbone font partie des matériaux en développement mais leurs coûts sont encore plus élevés [11].

I-2-3 Type d'adsorbants

I-2-3-1 Adsorbants inorganiques

***a-* Charbon actif**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.) par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dument contrôlés.

***b-* Zéolites**

Les Zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux résultant des enchainements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à

Des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme donc des supers réseaux cristallins contenant des pores de tailles moléculaires.

c- Argiles activées

Dans le cadre de la valorisation des matériaux naturels, les minéraux argileux ont été modifiés par activation chimique afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes.

Ces modifications qui sont de types physicochimiques et basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, et selon la nature de la modification, à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi, à des catalyseurs hétérogènes [12].

d- Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du réhydrate d'alumine comme les gels de silice. Les alumines activées sont couramment utilisées dans le séchage [13].

I-2-3-2 Adsorbants organiques

Différents types d'adsorbants organiques vivants et non vivants disponibles, non-toxiques et efficaces ont été utilisés à grande échelle puis réutilisés après régénération ont été utilisés pour éliminer les polluants organiques et/ou inorganiques [14].

I-2-4 Propriétés des adsorbants

a- Capacité d'adsorption

Les adsorbants ont la propriété d'adsorber certains cations par échange ionique. Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer dans les conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile, et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeu mais aussi des productivités [15].

b- Hydratation et gonflement

Les adsorbants gonflants sont des silicates lamellaires dont le comportement envers l'eau commande les échanges cationiques ainsi que la distribution de l'eau interne et l'eau externe.

c- Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique CEC est définie comme étant la quantité de cation qu'un adsorbant est capable d'adsorber par échange cationique. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'adsorbant (meq/100 g) [16].

I-2-5 Mise en forme des adsorbants

Plusieurs types de matériaux adsorbants de natures différentes ont été mis en formes différentes afin de préparer des supports adsorbants fiables, disponibles, moins chers et efficaces vis-à-vis à la dépollution

I-2-5-1 Encapsulation

De nombreux chercheurs ont mis en forme par encapsulation de particules d'argiles pontées au sein des billes d'alginate. En effet, les différentes sphères gélifiées hydrophobes obtenues, de tailles sphériques et uniformes, ont offert des avantages liés, non seulement, à la teneur élevée en composants actifs et à leurs grandes porosités, mais aussi, à la récupération facile après usage et saturation dans les milieux aqueux à travers de simple séparation solide/liquide.

I-2-5-2 Granulation

Le terme de granulation désigne le mécanisme d'agrégation de fines particules entre elles afin de former de grosses particules plus ou moins poreuses et résistantes appelées « granules ou grains ».

I-2-5-3 Revêtement

Afin de renforcer la capacité de rétention des solides adsorbants vis-à-vis des polluants inorganiques notamment les métaux lourds, plusieurs travaux de recherche ont porté sur la modification de leur surfaces par des oxydes de fer, de magnésium, ou encore d'aluminium [17].

1-2-6 Configurations des adsorbants fixes

Un adsorbant constitue naturellement l'élément de base dans le dispositif d'un procédé d'adsorption.

Les fonctions auxquelles doit répondre l'adsorbant sont :

- Maintenir le lit d'adsorbant
- Limiter au minimum les éléments préjudiciables aux performances, c'est-à-dire limiter les pertes de charge dans le lit et les circuits environnants,

- Minimiser les volumes morts et assurer une bonne distribution des flux fluides à l'entrée et à la sortie de l'adsorbent.

Les adsorbants sont généralement des matériaux relativement fragiles qui sont susceptibles d'être désactivés, partiellement ou complètement, par des impuretés de natures différentes contenues dans les mélanges d'alimentation.

Ces impuretés peuvent être des poussières solides, des gouttelettes liquides (eau, huiles ou autres composés organiques, par exemple), ou simplement des adsorbats fortement adsorbables qui sont difficiles, voire impossibles, à désorber (H_2O pour la plupart des zéolites, hydrocarbures lourds pour les charbons actifs, etc.).

Dans de tels systèmes, il faut prévoir d'installer, en amont des adsorbants, des dispositifs de protection tels que des filtres ou d'autres types d'adsorbants plus aptes à arrêter les impuretés. Dans la pratique, on place couramment les adsorbants de protection à l'intérieur d'un adsorbent en amont immédiat des adsorbats de séparation où les différents adsorbants sont soumis aux mêmes cycles d'adsorption/régénération (configuration multi lits).

Dans ce contexte, les alumines activées, les gels de silice ou les tamis moléculaires ont été utilisés pour éliminer H_2O , CO_2 et autres composés lourds susceptibles de désactiver les adsorbants dans les procédés de PSA.

La protection des adsorbants constitue également un critère important pour le choix même des adsorbants et des fluides à traiter et de purge. En effet, la combinaison (charbons actifs/ température élevée/oxygène) est à éviter en raison du risque d'oxydation des charbons actifs [18].

I-3 Phénomène d'adsorption

L'adsorption a été utilisée depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau.

Il a cependant fallu attendre la fin du XVIII^{ème} siècle pour que l'on commence à étudier la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse, puis d'un colorant en solution aqueuse. De Saussure observa ensuite l'aspect exothermique de ce phénomène.

Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telle que la purification d'eau ou d'air.

La première analyse théorique de l'adsorption fut due à Irving Langmuir en 1914 qui décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous la forme d'une équation « l'isotherme de Langmuir »

De très nombreux développements ont été publiés durant tout le XX^{ème} siècle pour prendre en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes.

L'isotherme d'adsorption la plus utilisée est celle de Brunauer, Emet et Teller. En effet, l'équation BET correspondante généralise l'approche de Langmuir à une adsorption multicouche et est devenue le modèle standard dans la détermination de la surface spécifique des solides.

Les trois dernières décennies ont vu le développement de nombreux modèles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Monte-Carlo qui sont basées sur une description des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'échelle moléculaire [19].

I-3-1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux. C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface interne de l'adsorbant. Cette technique est utilisée dans la séparation et la purification de molécules dans des domaines très variés : la pétrochimie, l'agroalimentaire, le traitement des effluents [20].

I-3-2 Processus pour le développement d'un procédé d'adsorption

La conception et le développement des procédés d'adsorption constituent souvent un exercice difficile et de longue durée en raison de leur complexité.

Le processus généralement pratiqué comprend différentes phases: pré étude technico-économique, pour définir les principales spécifications et pour sélectionner un procédé d'adsorption applicable en première approximation ;

- Présélection des adsorbants, en se basant sur les connaissances préalablement acquises (éventuellement avec des molécules voisines) ;

- Détermination des données thermodynamiques et cinétiques des adsorbants sélectionnés ;
- Etudes de procédés à l'aide des données issues de l'étape précédente et d'un outil de simulation,
- Validation sur des procédés déjà réalisés. Si les performances de séparation obtenues par simulation sont satisfaisantes, on passe à la phase suivante. Sinon, on revient à la phase de la sélection des adsorbants ;
- Tests de validation sur maquette. En cas de désaccord avec les performances attendues, il sera sans doute nécessaire de réviser la modélisation des procédés d'adsorption, la caractérisation des adsorbants (des expériences supplémentaires dans des conditions de mélange par exemple) et le choix des adsorbants ;
- Tests en pilote dans des conditions plus réalistes ; Industrialisation [21].

I -3-3 Principes de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique donc faible et réversible. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimie-sorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalent l'adsorbat à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques :

- l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé
- la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbat
- plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [22].

I-3-4 Types d'adsorption

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals et l'adsorption chimique.

I-3-4-1 Adsorption physique

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses

Résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant [23].

I-3-4-2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimie sorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [24].

I-3-5 Adsorption dynamique

L'adsorption dynamique en lit fixe est un procédé de traitement en mode continu. L'adsorbant utilisé est un garnissage granulaire au travers duquel passe l'eau à traiter.

L'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée.

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- Le temps d'une courbe de percée en TP, qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé. Dans ce cas, la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

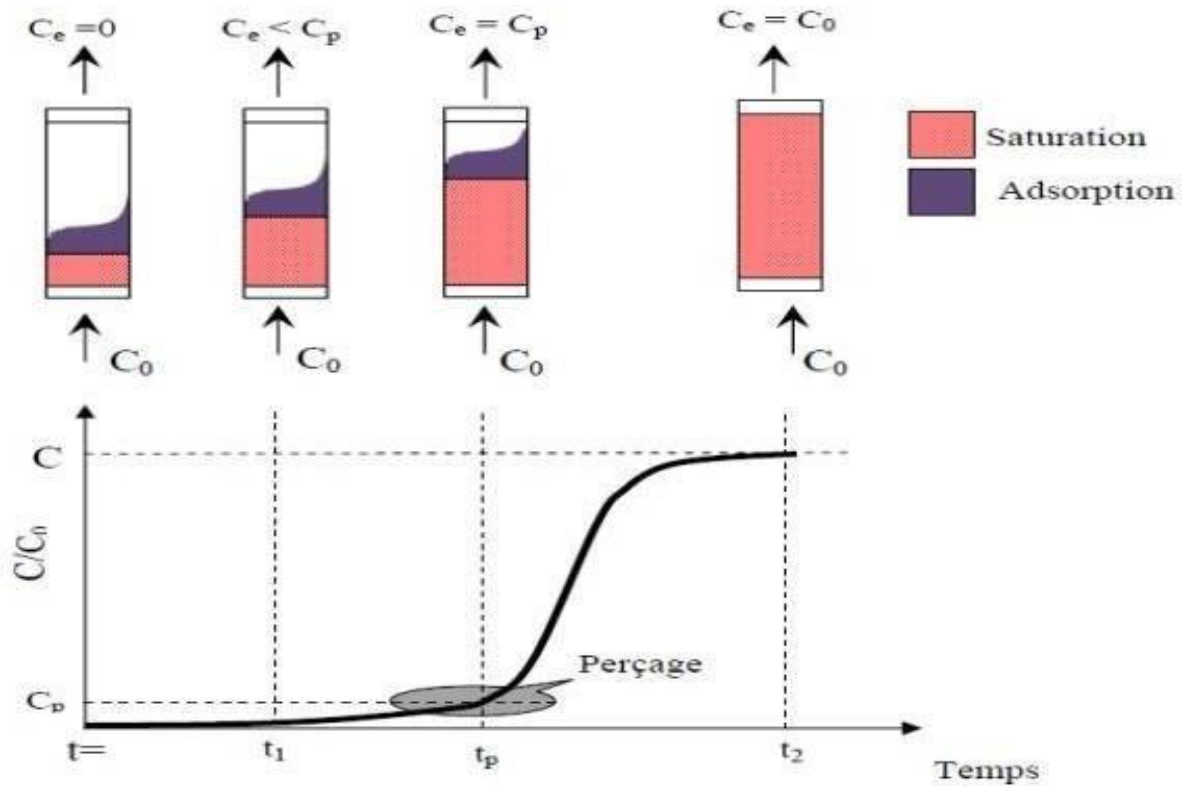


Figure1-1: Suivi de l'adsorption en lit fixe

Les courbes de percée sont exprimées en terme de concentration normalisée définie comme le rapport de concentration du soluté dans effluents à la concentration du soluté initiale (C_t/C_0) en fonction du temps ou de volume d'effluent (V) pour une hauteur de lit donnée (h).

Les temps de rupture t_r et de saturation correspondant à des concentrations de sortie égales à $0,02 C_0$ et $0,9 C_0$ respectivement ont été utilisés pour évaluer la performance d'adsorption du lit d'adsorbant sous diverses conditions [25].

I-3-6 Avantages et inconvénients de l'adsorption

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources a débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physisorption est une technique non destructive, elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique dans les applications d'épuration avec récupération de produits.

On retiendra comme inconvénient principal la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation, notamment sur les systèmes passifs [26].

I-3-7 Modélisation de l'adsorption dynamique

Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de Bohart – Adams, Thomas, Yoon et Nelson, et Clark ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelque coefficient cinétique.

- **Modèle de Bohart- Adams**

Bohart- Adams en 1920 ont établi l'équation fondamentale qui décrit le rapport c_e/c_0 en fonction de temps dans un système continu. Ce modèle suppose que le taux de sorption est proportionnel à la capacité résiduelle du solide et à la concentration de la substance adsorbée. Ce modèle est employé pour décrire la partie initiale de la courbe de percée. L'équation peut être écrite comme suit :

$$\frac{c_e}{c_0} = \exp \left[(k_{Ba} \cdot c_0 \cdot t) - \left[\frac{k_{Ba} \cdot N_0 \cdot z}{v} \right] \right] \quad (1.1)$$

Avec

K_{BA} : Constante cinétique d'adsorption adsorbant

N_0 : Capacité volumétrique d'adsorption maximale ($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_0 : Concentration initiale du soluté en solution

U : Vitesse de migration ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)

Z : hauteur du lit adsorbant (m).

- **Modèle de Thomas**

Le modèle de thomas est le plus répandu et il est plus employé pour décrire le comportement du processus de sorption dans les colonnes en lit fixe, sa limitation principale est qu'il considère que la sorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais est commandée par le transfert de masse a l'interface. Ce modèle peut être d'écrit par l'expression suivante :

$$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{th}}{Q}(q_0 \cdot m - c_0 \cdot v)\right]} \quad ; \quad \ln\left(\frac{c_e}{c_0} - 1\right) = \frac{K_{th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - k_{th} c_0 t \quad (1.2)$$

Avec

K_{th} = Constante de Thomas en $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$

m : Masse d'adsorbant utilisé (kg)

q_0 : Capacité maximale d'adsorption ($kg \cdot kg^{-1}$)

- **Modèle de Yoon et Nelson**

Yoon et Nelson ont développé un modèle relativement simple concernant l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur charbon actif ; ce modèle suppose que le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{c_0}{c_e} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(t_{50} - t))} \quad ; \quad \ln\left\{\frac{c_e}{c_0} - 1\right\} = K_{YN} z - K_{YN} t_{50} \quad (1.3)$$

K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson s^{-1}

t_{50} : Temps requis pour maintenir 50 % de l'adsorbant initial en minute.

Il devrait indiquer que l'expression du modèle de Yoon et Nelson et mathématiquement analogue a l'équation qui représente le modèle de thomas.

- **Modèle de Clark**

Clark (1987) a défini une nouvelle simulation des courbes de percée ; ce modèle utilise le concept de transfert de masse [28].

$$\left\{\frac{c_e}{c_0}\right\}^{1-n} - 1 = A \exp^{-rt} \quad (1.4)$$

Avec

$$A = \exp \left\{ \frac{K_c \cdot N_{0,z}}{U} \right\}$$

$$r = K_c \cdot c_0$$

n : est la constante de Freundlich.

I-3-8 Régénération

Plusieurs techniques ont été développées pour faciliter la récupération des produits adsorbés et éviter leur dégradation. Elles reposent sur un chauffage par effet joule de tissus de carbone activé, soit par contact direct, soit par induction électromagnétique [30].

I-3-8-1 Régénération extractive

Cette technique basé sur les traitements ultérieurs sont ensuite nécessaires pour recycler le solvant (distillation par exemple et détruire les polluants (le plus souvent par incinération).

La présence de solvant résiduel peut aussi affecter les propriétés d'adsorption du charbon actif.

L'utilisation de CO₂ supercritique (qui présente aussi l'avantage d'être un bon solvant avec les caractéristiques de transfert d'un gaz) permet d'éliminer ce problème tout en facilitant la séparation ultérieure des polluants extraits (par simple abaissement de la pression).

Cependant, sa mise en œuvre reste coûteuse même si certaines estimations la considèrent comme bien moins chère que les régénérations thermiques [31].

I-3-8-2 Régénération par désorption à la vapeur d'eau

Cette régénération thermique s'effectue à température assez faible (105 à 140 °C), permettant juste de déplacer l'équilibre d'adsorption.

L'utilisation de vapeur d'eau assure que le mélange gazeux récupéré soit facilement condensable à une température de 15 à 20°C.

Cette méthode est toutefois limitée à la régénération des charbons actifs qui ont adsorbé des composés très volatils [32].

I-3-8-3 Régénération ultrasonique

L'usage des ultrasons (US) est également étudié pour la régénération du charbon actif, mais plutôt à l'état de recherches. Les US peuvent aider à résorber les polluants par effet thermique et mécanique.

Cette méthode peut être aussi considérée comme destructive, du fait de la formation associée de radicaux OH à partir des molécules d'eau, qui viennent oxyder les polluants.

Cependant, la sinisation reste une technique de désorption partielle de fait de la cavitation acoustique très limitée dans la structure microporeuse.

De plus, aux basses fréquences généralement utilisées la production de radicaux est faible, la régénération par destruction de la pollution [33].

I-3-8-4 Régénération thermique à hautes températures

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900 °C l'adsorbant sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer.

Cette opération s'effectue dans des fours verticaux à plateaux. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs.

Cependant elle est très coûteuse, conduit à une perte en masse de charbon de l'ordre de 10% et peut diminuer la porosité de l'adsorbant et la minéralisation totale en eau.

Cette régénération est souvent une oxydation, réalisée pression et température modérée (entre 100°C et 250°C), en utilisant soit des oxydants puissants comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène aux conditions ambiantes, et éventuellement en présence d'un catalyseur métallique supporté ou non sur le charbon.

Cette régénération oxydative étant l'objet de ce travail de thèse elle sera détaillée dans la partie [34].

I-3-8-5 Régénération électrochimique

La régénération du charbon actif par voie électrochimique peut être réalisée sous pression atmosphérique et à température ambiante, en présence d'électrolyte.

Une configuration assez souvent rencontrée utilise deux électrodes en platine et deux compartiments distincts. Les mécanismes impliqués correspondent à une électro désorption des polluants (suivie de leur destruction en phase liquide) et/ou à leur dégradation directement en phase adsorbée.

L'efficacité de la technique dépend de plusieurs paramètres comme le choix de l'emplacement du charbon actif (à la cathode ou à l'anode, le premier étant préféré), le choix l'électrolyte (NaCl conduisant à de meilleurs résultats mais à la formation de composés organochlorés toxiques), sa concentration et la densité découvrant. Des taux de régénération jusqu'à 80% sont reportés pour le cas de charbons saturés par du phénol [35].

I-3-8-6 Régénération biologique

Elle est réalisée par l'action de microorganismes et résulterait de deux mécanismes principaux de biodégradation des polluants par les enzymes excrétées par les bactéries qui agiraient directement sur les polluants adsorbés en surface du charbon.

Il faut noter que les microorganismes ne peuvent réaliser que les fonctions pour lesquelles ils ont été génétiquement programmés et ne sont généralement aptes à dégrader qu'un seul type dépolluant.

De plus, l'activité de ces organismes vivants est fortement dépendante des conditions opératoires (température, pH, présence d'oxygène dissous, de minéraux ...)

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

Introduction

L'objectif principal de cette présente étude qui est une continuité d'autres travaux précédents est de préparer plusieurs classes de billes à base d'une argile modifiée, de thym modifiés, et d'étudier leurs efficacités sur l'élimination du diclofenac et du bleu de méthylène choisis comme polluants modèles toxiques. .

Pour évaluer l'efficacité de ces adsorbants à l'échelle industrielle, nous avons procédé à une étude de sorption en mode dynamique sur colonne en fixant en utilisant les conditions optimales résultant des études précédentes.

II-1 Matériel et produits chimiques utilisés

Le matériel et les produits utilisés sont les suivants :

- Solution bleu de méthylène 0.5 mg/L.
- Solution Diclofenac 20 mg/l.
- Solution NaOH 0,1 M.
- Solution de HCl 0,1 M
- Solution de l'acide acétique 0,6 M
- Alginate de sodium
- CaCl₂
- Balance analytique
- Spectrophotomètre -UV-visible
- Etuve universelle
- Pompe péristaltique
- Colonne
- Agitateurs magnétiques
- Verrerie de laboratoire

II-2 Préparation des solutions polluantes

II-2-1 Diclofénac

Le diclofénac dont les caractéristiques physico-chimiques sont présentés dans le Tableau 2.1. est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques.

Il possède les propriétés suivantes : activité antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire et inhibition de courte durée des fonctions plaquettaires.

La solution de diclofénac a été préparée en dissolvant 20 mg de diclofenac dans un volume de 1 litre de l'eau distillée.

Tableau 2-1 : Caractéristiques du diclofénac

Formule	C₁₄H₁₁Cl₂NO₂;
Masse molaire (g/mole)	318,1
Point de fusion (°C)	280
Solubilité dans l'éthanol	à 96% (10 à 30 mL / 1g du Diclofénac
Solubilité dans l'eau à 15°C	30 à 100 mL / 1g du Diclofénac
Solubilité dans l'acétone	100 à 1000 mL / 1g du Diclofénac
Aspect	Poudre cristalline, blanche ou faiblement jaunâtre

II-2-2 *Bleu de méthylène*

La solution mère de bleu de méthylène de 1 g/L a été préparée en dissolvant 1g de colorant dans un volume de 1 litre de l'eau distillée. Une solution de 50 mg/L est préparée par dilution dans l'eau distillée.

Le tableau 2-2 ci-dessous présente les caractéristiques de bleu de méthylène.

Tableau 2-2 : Caractéristiques du bleu de méthylène

Formule	C₁₆H₁₈ClN₃S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité à 20 °C (g L⁻¹)	40
Propriétés physiques	T° fusion décompose par chauffage au-delà de 190 °C
DL₅₀	1,18 g kg⁻¹ (souris, oral)

II-3 Préparation des adsorbants

II -3-1 Argile modifiée

La Mt-Na est un médicament indiqué en traitement additif pour les patients, adultes ou enfants, présentant un asthme léger à modéré insuffisamment contrôlé par une corticothérapie. Ces effets régressent généralement après l'arrêt du traitement.

Ce médicament est un antiasthmatique de la famille des antis leu coutrières. Il agit en bloquant les récepteurs des leu coutrières, des substances produites par différentes cellules de l'organisme et qui contribuent à l'inflammation et à la contraction des bronches chez l'asthmatique. Il peut permettre de soulager en même temps les manifestations d'une rhinite allergique saisonnière



Figure 2-1 : Photographie montrant l'aspect du support Mt-Na

Le support Mt-Na a subi un traitement acide en le traitant avec un volume de l'acide acétique 0,6 M pendant une durée de 30 minutes. L'argile traitée est soumise à plusieurs lavages successifs à l'eau distillée jusqu'à l'élimination total de l'excès de l'acide puis séchée à 80°C pendant 2h.

II-3-2 Le thym

Le thym qui est très consommé par l'être humain .Il est utilisé sous forme d'infusion pour soulager et soigner les maux de ventre et les problèmes de digestion.

Le thym est une herbe médicinale particulièrement vertueuse, qui soulage les pathologies respiratoires et possède de fortes propriétés antiseptiques et digestives.



Figure 2-2: Photographie montrant l'aspect du thym

Le thym est traité en le mélangeant avec un volume de la solution de NaOH 0,1M, pendant une durée de 24 heures. Le mélange obtenu est soumis à plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale de l'excès de NaOH puis séché à 50 °C pendant 2h.

II-4 Mise en forme des adsorbants

Les adsorbants préparés ont été encapsulés dans les gels d'alginate de sodium (100 mL de l'eau distillée, pendant 24 h puis injectés dans une solution de CaCl₂ de 2% afin d'assurer la maturation des billes formées.

Comme la montre la Figure 2-3, les billes résultantes ont été bien conservées avant leur utilisation dan les tests de sorption dynamique.

Mt-Na



Thym traité



Figure 2-3: Photographie montrant l'aspect des billes préparées par gélification

II-5 Caractérisation physico-chimique des adsorbants

□ Granulométrie

Les différentes granulométries des adsorbants sont déterminées par l'utilisation d'un tamiseur électrique.

. La granulométrie des particules est comprise entre 0.08 et 0.4 mm.

□ Humidité



Figure 2-4: Tamiseur utilisé

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau, au poids du solide humide.

L'adsorbant de masse (m_0) est séché dans l'étuve à une température de 110 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (m_1).

La relation suivante permet d'obtenir le taux d'humidité (H).

$$H(\%) = ((m_0 - m_1) / m_0) * 100 \quad (2.5)$$

Où m_0 est la masse de l'adsorbant avant séchage (g), m_1 est la masse de l'adsorbant après séchage (g).

□ Densité apparente

La densité apparente correspond à la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau.

□ La masse volumique apparente

La masse volumique apparente est le rapport de la masse de l'adsorbant sur son volume

Apparent (volume réel + volume inter-particulaire).

La méthode consiste à mettre une quantité de l'adsorbant correspondant à un volume $V(V_{app})$ dans une éprouvette préalablement lavée et séchée

Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

A partir de la relation :

$$d_{app} = m_{ads}/v * \rho_{eau} \quad (2.6)$$

Où d_{app} est la densité apparente, m est la masse de l'échantillon (g), ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau (1 g/cm³).

□ Porosité totale

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume Apparent d'adsorbant (V_{app}).

Pour la mesure de la porosité (ϵ), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale m_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_t de 4 ml soit alors la masse m_2 .

La porosité est calculée par la relation suivante :

$$s = \frac{V_v}{V_{app}} = \frac{\left[\frac{m_2 - m_1}{\rho_{met}} \right] - V_2}{V_1}$$

(2.7)

□ Détermination du pH_{pzc}

En chimie physique, le pH_{pzc} est un concept relatif au phénomène d'adsorption. Il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro.

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) des échantillons étudiés a été déterminé selon la procédure suivante:

Un volume de **100 mL** d'eau distillée a été prélevé dans un bécher puis une masse de **0,5 g** de solide (adsorbant) a été ajoutée (la solution est nommée S1). Puis une burette a été remplie par une solution d'acide chlorhydrique HCl (**0,01M**).

Le pH initial de la solution S1 a été déterminé en dosant la solution S1 goutte à goutte par la solution d'acide chlorhydrique **HCl (0,01M)** en notant la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouter jusqu'à la stabilisation totale de la valeur de pH.

La même procédure a été effectuée pour le solide analyse en remplaçant la solution d'acide nitrique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (**0.04 M**)

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexations de surface. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réaction acidobasique de surface

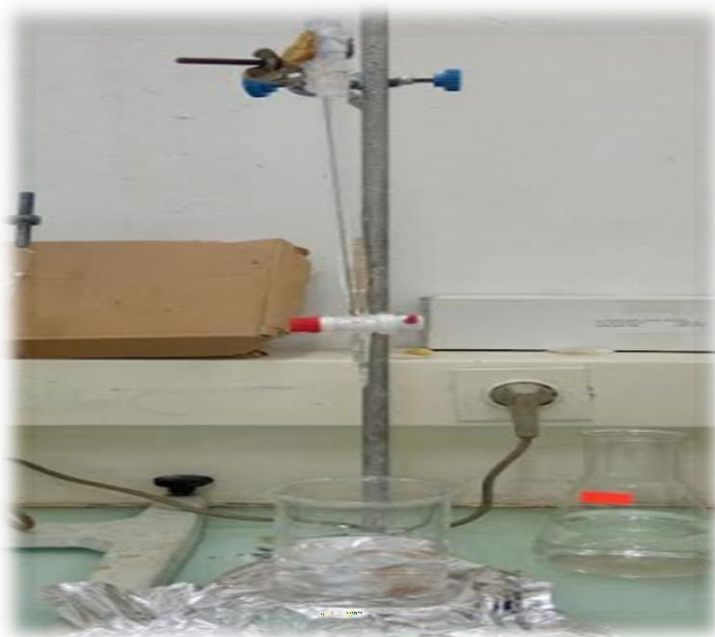


Figure 2-5 : Méthode de détermination de pH_{pzc}

Il est alors possible de déterminer le pH_{pzc} qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$$\text{pHpzc} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad (2.8)$$

Pour chaque point de tirage acido-basique, on obtient la charge de surface Q_s :

$$O_s = (C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m \quad (2.9)$$

Ou les paramètres suivantes représentent :

O_s : Charge de surface en $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

C_a : Concentration d'acide ajoutée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C_b : Concentration de base ajoutée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

m : prise d'essai en g

Soient respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$O_a = (C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m \quad (2.10)$$

$$O_b = (-C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m \quad (2.11)$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH.

Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique.

Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption.

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire.

- réduire en poudre 3 mg d'un échantillon avec 20 mg de KBr dans un mortier en Agathe
- Mettre le mélange dans le moule pour obtenir une pastille translucide.

- Mettre le moule dans la presse a pastille et pressé déchantions jusqu'à 5 tonnes maximum
- Placer la pastille dans le support et analyser dans l'appareille IR.



Figure 2-6 : Photographie montrant le Spectromètre infrarouge utilisé

II-6 Etude de l'adsorption dynamique sur la colonne fixe

Le principe de fonctionnement consiste à faire passer par ascension, via une pompe péristaltique de débit constant, une solution de polluant dans une colonne en pyrex (longueur de 10 cm, diamètre interne de 1 cm, diamètre externe de 1.2 cm) remplie d'une quantité de billes préparées, et de suivre l'évolution de la concentration de soluté à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps.

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de cette étude au niveau du laboratoire est représenté sur la Figure 2.7.



Figure 2-7: Dispositif expérimental de l'adsorption dynamique

Les concentrations finales des polluants étudiés à la sortie de la colonne ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible (**Figure 2-9**) à la longueur d'onde **max** = 276 nm pour le diclofénac et 654 nm pour le bleu de méthylène.



Figure 2-8 : Echantillons des différents prélèvements

II-6-1 Spectrophotométrie ultraviolet-visible

La spectrophotométrie Ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou du proche infrarouge.

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm)



Figure-2-9 : Photographie montrant le spectrophotomètre UV-visible utilisé

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

III Introduction

Dans ce chapitre, les résultats de l'adsorption de diclofénac et de bleu de méthylène sur une colonne fixe remplie de deux types de billes adsorbants le thym et la montmorillonite sodique sont présentés et discutés.

III-1 Caractérisation des adsorbants étudiés

III-1-1 Caractérisation physico-chimiques

- **Point isoélectrique pHpzc :**

Le point de charge nulle pHpzc est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Le point où la charge de surface Q est nulle correspond au pHpzc.

- Le pHpzc de **thym** est **8,2** et la surface est chargée négativement lorsque le pH est inférieur à **8,2** et devient positivement lorsque le pH supérieur à **8,2**.
- le pHpzc du **Mt- Na** est de **6,8** et la surface est chargée négativement lorsque le pH est inférieur à **6,8** et chargée positivement lorsque le pH est supérieur à **6,8**.

Tableau 3-4 : Caractéristiques physico-chimiques des sorbants utilisés

Diamètre moyen	1 mm
Masse volumique	Thym : 0,579 g/cm³
	Mt Na : 1,57 g/ cm³

- **Diamètres des billes :**

➤ Au vu de ces résultats et pour toute la gamme étudiée le diamètre de chaque type de billes est de 1mm.

III-2 Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier (IRTF)

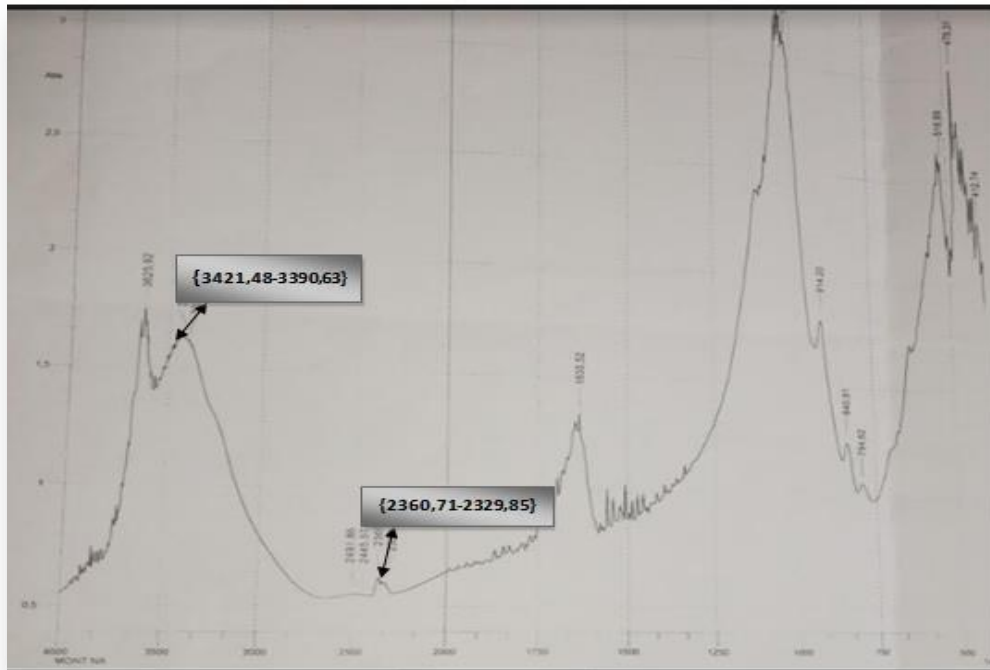


Figure 3-10 : Spectre IR de Mt-Na

- le spectre de l'analyse par infra rouge a transformée de fourrier (FTIR) de la surface de Mont Na avant et après de greffage sont montres sur la figure (3-12) il montre plusieurs bandes iniquement la nature d'adsorbant ; la comparaison entre les pics signal qui certains bandes ont changée d'intensité ;
 - ✓ la large bande d'adsorption comprise entre [3421,48 -3390,63] cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes Aminessu faibles intensité N-H
 - ✓ Les petites bandes entre (2360,71-2329,85) cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation desgroupes O-H la bande la plus caractéristique dans IR des alcools.

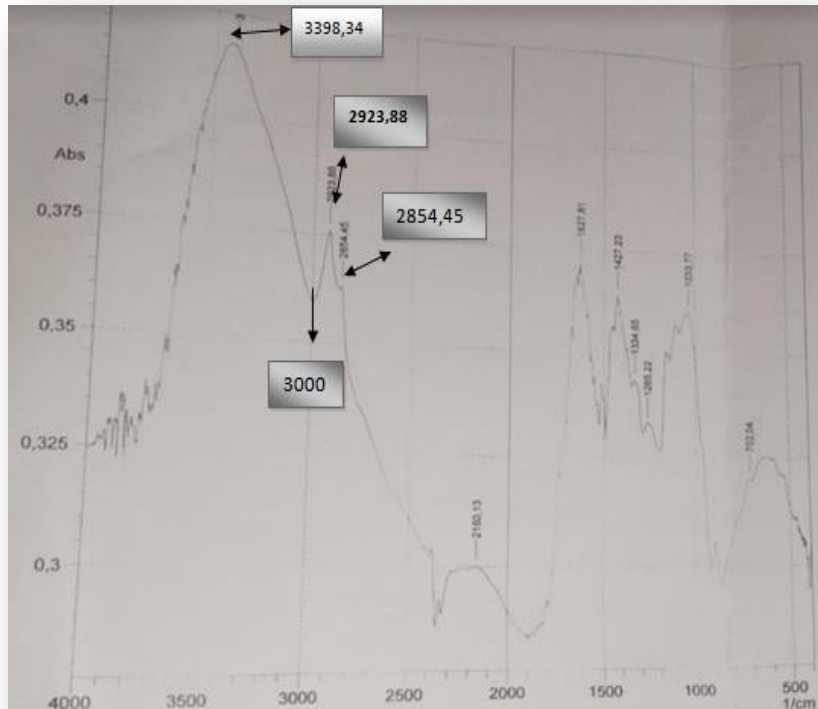


Figure 3-11 : Spectre IR de thym

Les spectres de l'analyse par IR a transformé de fourrier (FTIR) de la surface de thym sont montre la figure (3-13) plusieurs bandes indiquant la nature d'adsorbant.

La comparaison entre les pics avant et après le greffage signale que certaines bandes ont changé d'intensité

- ✓ La large bande d'adsorption comprise entre [3398,34- 2923,88] cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes élongation asymétrique $-CH_2-$ de la forte intensité.
- ✓ Les petites bandes entre [3000-2854,45] cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique $-CH_2$ de forte intensité.

III-3 Application à l'adsorption dynamique

Les tests d'adsorption dynamique ont été effectués dans des colonnes en verre borosilicate avec un diamètre interne et une longueur respectivement de 1 cm de 10 cm. Cette colonne est remplie avec des billes de 1mm.

Les essais d'adsorption dynamique ont réalisés selon les conditions opératoires suivantes:

*Concentrations initiales de diclofenac $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ et de BM 20 mg L^{-1}

* Hauteur du lit $h=10 \text{ cm}$,

* L'alimentation du lit fixe est assurée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit volumétrique $Q = 0.31 \text{ ml .sec}^{-1}$.

Toutes les expériences ont été menées à $\text{pH} = 7$ et à température ambiante ($\sim 22^\circ \text{C}$). Les courbes de percée obtenues à différents paramètres opératoires sont exprimées par l'évolution de C/C_0 en fonction du temps.

L'analyse des équations des modèles utilisés a été effectuée par la méthode dite "régression non linéaire" en utilisant le logiciel (Origine Pro8).

III-3-1 Etude de l'adsorption du diclofénac

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressées à tester l'efficacité de l'adsorption de diclofenac sur deux types de billes à base de Mt-Na et de thym.

L'opération d'écoulement permettant de tracer les courbes de percées est effectuée sur une période allant jusqu'à 96 heures.

Les échantillons prélevés ont été filtrés et des mesures de l'absorbance par spectrophotométrie UV- Visible ont été effectuées 45 min à la longueur d'onde maximale de diclofénac $\text{max} = 276 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que le processus d'adsorption comporte deux étapes :

- Durant la première étape, le débit augmente rapidement jusqu'à la valeur de 0.95 à $t = 7 \text{ h}$ pour le thym à, et pour le mont Na le débit égale 0.97 à $t = 11 \text{ h}$.

La deuxième étape est plus lente et suivie d'un palier pratiquement horizontal qui correspond

à un état d'équilibre physico- chimique entre la première étape à la dernière étape. Il est important de signaler que le greffage la colonne au sein des adsorbants a amélioré l'opération d'adsorption.

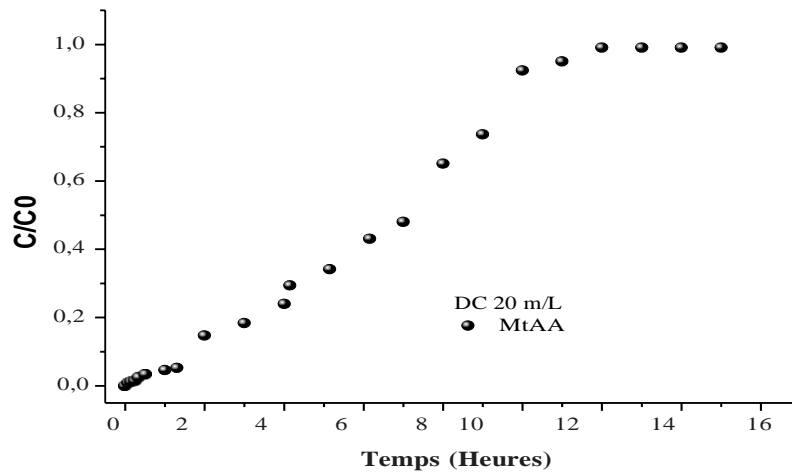


Figure 3-12 : Cinétique de sorption du Diclofénac sur Mt-Na

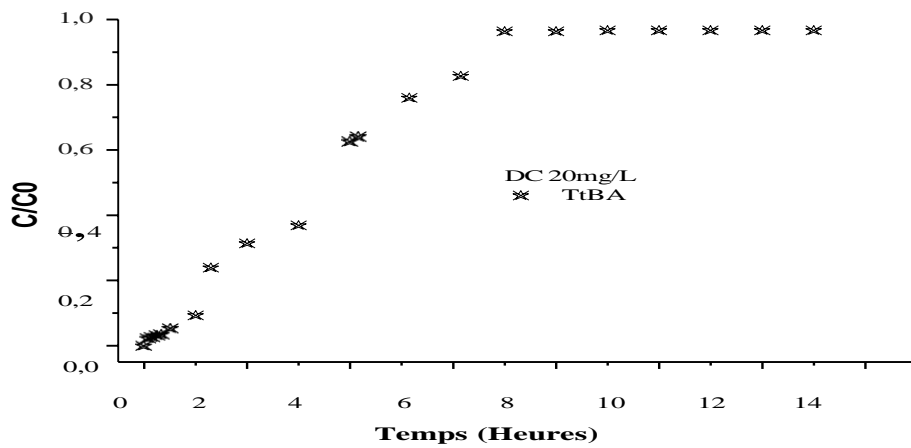


Figure 3-13 : Cinétique de sorption du Diclofénac sur le thym

III-3-2 Etude de Bleu de méthylène

Les courbes de percée C/C_0 en fonction du temps d'écoulement de BM avec un débit de 0,31 ml/s à une concentration initiale constante de 50 mg/L à travers des colonnes remplies de billes (Mt-Na) et Thym sont présentées dans les **Figures 3-14** et **3-15** ci- dessous.

L'absorbance de la solution a été mesurée en utilisant un spectromètre UV-visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon (max = 654 nm).

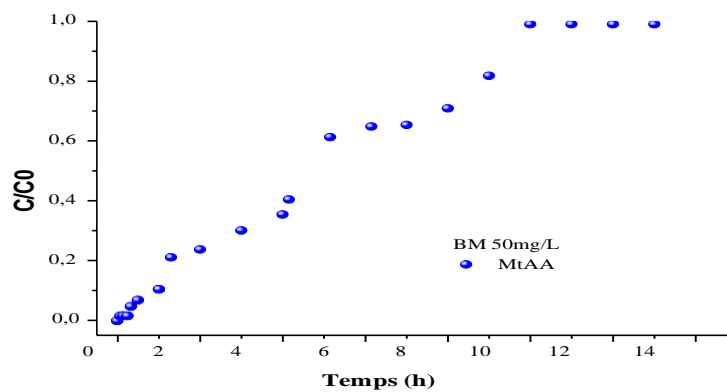


Figure 3-14 : Cinétique de sorption du BM sur Mt-Na

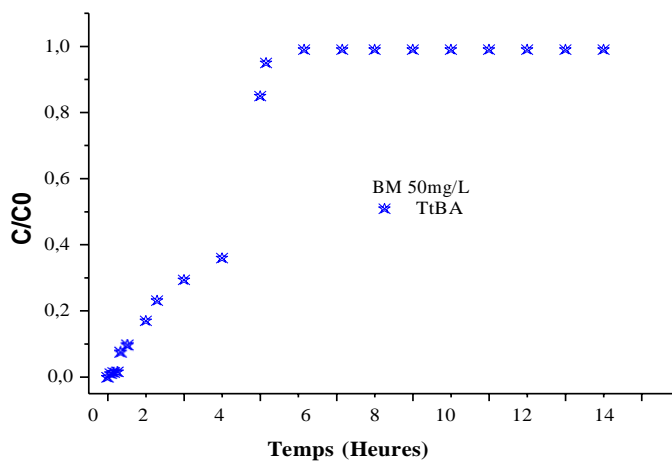


Figure 3-15 : Cinétique de sorption du BM sur le thym

L'allure de la courbe de percée se présente en trois parties, la première partie caractérise la rétention de polluant où l'efficacité est maximale et donc la concentration à la sortie de la colonne en soluté est faible.

La deuxième partie qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans l'effluent, c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse ; dans cet intervalle la concentration du soluté est mesurable mais elle est inférieure à C_0 .

La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant.

III-4 Modélisation de l'adsorption dynamique

Dans cette partie, nous avons présenté le modèle qui a donné les meilleurs résultats c'est celui de Yoon Nelson prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques.

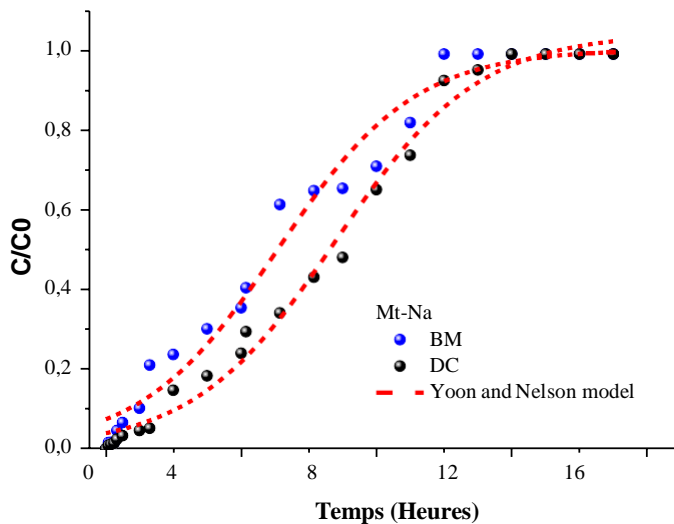


Figure 3 -16 : Modélisation de la courbe de percée de diclofénac et de BM sur la Mt-Na.

Les valeurs des coefficients de corrélation de 0,99 indiquent une bonne accordance entre les données expérimentales et celles issues du modèle de Yoon Nelson. Ce constat est bien confirmé comme le montrent clairement les Figures ci-dessous à travers la bonne concordance entre les points expérimentaux et la simulation prédite par le modèle.

Tableau 3-5 : Paramètres de modèle de Yoon Nelson de l'adsorption sur les billes base de Mt-Na

Polluant	C (mg.L ⁻¹)	Q (mL.s ⁻¹)	H (cm)	Modèle de Yoon Nelson		
				τ (h)	K _{YN}	R ²
Diclofenac	20	0,31	10	12.45	0.49	0,99
Bleu de Méthylène	50	0,31	10	25.28	0.47	0,97

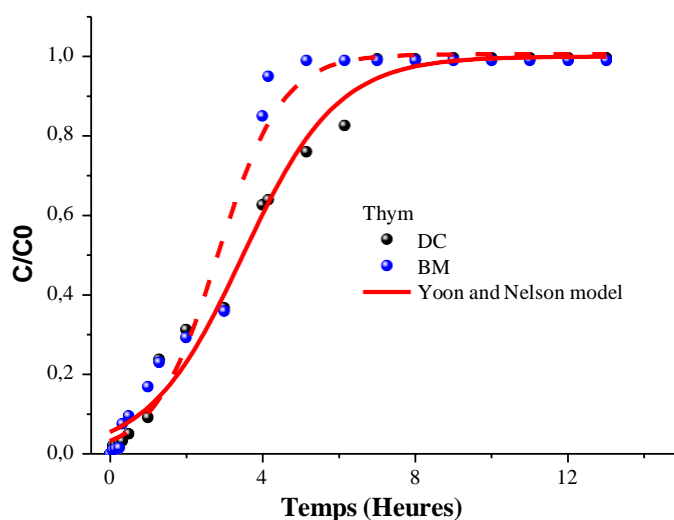


Figure 3-17 : Modélisation de la courbe de percée de diclofénac et de BM sur le thym.

Tableau 3-6: Paramètres de modèle de Yoon Nelson de l'adsorption sur les billes à base de thym

Polluant	C (mg.l ⁻¹)	Q (ml.s ⁻¹)	H (cm)	Modèle de Yoon Nelson		
				τ (h)	K _{YN}	R ²
Diclofenac	20	0,31	10	3.48	0,81	0,98
Bleu de Méthylène	50	0,31	10	2.83	1.19	0,97

Le modèle de Yoon et Nelson est basé sur une diminution de la probabilité d'adsorption des molécules due à un encombrement dans l'ensemble du système.

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est la préparation de billes à base de Mt-Na et de thym afin de les utiliser en mode dynamique pour le traitement des effluents pharmaceutiques et d'étudier leur efficacité sur l'élimination du diclofénac et le bleu méthylène.

- La caractérisation des billes préparées a permis de déterminer les pH_{pzc} de Mt-Na et Thym qui sont respectivement égaux à 6,8 et 8.2. Les résultats de l'adsorption de diclofénac et de bleu de méthylène en mode dynamique ont montré :
 - la grande efficacité de ces billes gélifiées,
 - La réduction des temps d'équilibre jusqu'à 7 h pour le support Thym et 10 h pour Mt-Na.
- Le modèle de Yoon-Nelson s'adapte mieux aux différentes courbes de percée expérimentales obtenues.
- Comme perspective à ce travail, nous proposons de généraliser ces sorbants dans l'élimination d'autres polluants organiques et inorganiques, aussi bien, en systèmes mono composés simples qu'en mélanges multi composés.

Références bibliographiques

- [1] Natesan Manickam, Modélisation de l'adsorption, Réseau de laboratoire de référence de centre de recherche et d'organisation associées pour la surveillance des polluants émergents, Projet Norman– 6^{ème} programme – contact N°018486, Approche théorique et expérimentales, (2005)
- [2] Brindely G., Crystal structure of clay mineral and their X-ray identification, Minéralogique Society (1980) <http://www.agence-nationale-recherche.fr/ARPREach>
- [3] Perceval ,E.G.V, les polluants émergents, chemiserie and Enzymologie of Marine Algale polysaccharides Académique, 2005

<https://fcsrovaltain.org/les-polluants-emergents-un-nouveau-defi-environnemental-et-reglementaire>
- [4] Institut national de la santé et de la recherche médicale INSERM, Développement des cancers sur puce , 9782759826292,2759826295, N° 1009, (2021)
- [5] Zakaria Baka , Nanomatériaux et leurs applications , thèse de doctorats p 45-46 , (2022)
- [6] Halima Alem , Marchand , clair Godlier la culture de chimie , (25/05/2023)
<https://culturesciences.chimie.ens.fr>
- [7] Margot Georges, les chercheurs des laboratoires archives dans les sciences du végétal Université d'Angers (2022), <https://theses.hal.science/tel-03510273>
- [8] Xavier Duval, les crises d'accès à l'alimentation , Thèse de doctorat a l'université de Nancy – I, 1997 <https://www.universalis.fr/encyclopedie/adsorption>
- [9][10] Stéphanie Marsteau , Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles , www.inrs.fr (2005-2006).
- [11] Khaizar Amani, Architecture Beyond, des space software copyright, Thèse de doctorat, Université de Bi skra , (2002-2013) , <http://archives.univ-biskra.dz/bitstream>
- [13] [12] : Ben zerda Toufik , Bibliothèque centrale université larbi Ben M'hidi Oum – El Bouagi (25-26 juin 2019).
- [14] International, l'adsorption et l'environnement , (03/10/2022) physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement
- [15] -C.CARDOT , Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux et caractérisation, Thèse de doctorat ??; lieu ???? de sélection <https://theses.hal.science/tel02537236>.
- [16] ABDEBAKI .R , Définition de l'adsorbant , lexique du dictionnaire signification « adsorbant » (05/05/2019) , <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/1568>

[17] P. A. Schweitzer – Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. Section 3.1. Editions McGraw Hill, 3^{ème} édition, (1996).

[18] Dekker M , Adsorption technology , A step by step approach to process evaluation and application (chap 2 , p 37) Ed M, Dekker , New York (1985)

[19] Bouchonnet Stéphane , C.Schelling , M.DELEERS , A.Klomp , A. Norris , 492,271.(2003)
(<https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Adsorption>)

[20] .Techniques de l'Ingenieur.fr/base-documentaire/procedes <https://www>

[21][22] : Lian – Ming Sun , Adsorption procédés et application , Expert group , Direction l'ingénierie – Air Liquide, docteur de l'Un <https://pdfcoffee.com/j2731-pdf-free.html>

[23] [24] Global WPSEARCH 1.071 , phénomène physique entrainant un transfert de particules d'un milieu dans un autre , (06/01/2008), <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Adsorption>

[25] Adsorption du pentachlorophenol sur argiles pontées mixtes , PFE, université de Blida ; (2007) <https://di.univ-blida.dz/jspui/bitstream/123456789/4198/1/untitled.pdf>

[26] L. M. Sun, F. Meunier – Adsorption, Aspects théoriques. Les Techniques de l'ingénieur, J 2730, (2003).

[27] F. Bouchemal et S. Achour , Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre , Larhyss journal , ISSN 1112-3680, n°06 , pp 81-89 , Décembre 2007 .

[28] Omar KHELIFI , Université Ahmed Draia Adrar cours PA et SM , Génie des procédés (4/2/2020).

[29] BOULMOKH Ahmed, <<Enlèvement de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants>>, Doctorat de l'université Annaba (2015)

[30] Collectif - Exercices d'électrothermie. - DOPEE 85 - 1991 - ISBN 2-85995-016-0 (p. 109-163)

[31] <https://pignat.com/product/extraction-liquide-liquide-et-regeneration>

[32] PIGNAT SAS MENTION LEGALES , politique de cookies 2019-2022

[https://www.ventilazioneindustriale.it/fr/produits/charbon-actif-avec- récupération](https://www.ventilazioneindustriale.it/fr/produits/charbon-actif-avec- recuperation)

[33] Peeling ultrasonique B-Equipment nettoie en profondeur et simule la régénération cellulaire de la peau
<https://www.fisaude.fr/peeling-ultrasonique-b-equipment-exfolie-nettoie-profendu>

[34] France , parlement (1946) , Assemblée nationale (1971) ,

<https://n-schneider.ch/fr/produits/service-de-reactivation>

[35] Hélène Durliat Maurice, Comtat Jean – Louis Serais, Société Nationale Elf
Aquitaine <https://patents.google.com/patent/EP0359649B1/fr>

[36] : Dabrowski , A , Podkoscieny ,Z, Barczak , M , (2005) Régénération type – A critical
R viev , 58 , 1049-1070 .

