



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2.../GC/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

**Régénération et remplacement de matériau destiné à désodoriser
le gaz propulseur pour les aérosols cosmétiques**

Présenté par

BENKABOUCHE AFAFE

Soutenu le 15/06/ 2019 devant le jury composé de :

Président :	Mr BESTANI.B	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	Mme BAGHDAD.A	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mr MEKHAATRIA.D	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

A.BENKABOUCHE

A mes parents
Mes sœurs, Mon frère
Toute la famille BENKABOUCHE
Tous mes amis sans exception
Ma promotion de master

Remerciements



ce travail a été effectué à la faculté des sciences et de la Technologie Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem au département de génie des procédés.

Je tiens à remercier les personnes qui ont permis que ce mémoire se fasse comme il s'est fait, c'est à dire dans un climat scientifique enrichissant et au sein d'une équipe cohérente permettant un travail efficace.

Pour commencer, que les personnes qui ont accepté de prendre part au jury de ce travail, en l'occurrence, monsieur BESTANI Benaouda pour avoir accepté de présider ce jury, madame BAGHDAD Aouatif pour avoir accepté d'examiner ce travail, madame MZADE Nafissa ainsi que madame BENNACEUR Kheira pour avoir pris part à ce jury, trouvent en ces termes l'expression d'une reconnaissance profonde.

Mes remerciements vont aussi à monsieur MEKHATRIA Djilali pour m'avoir accueilli et encadrer lors de ce mémoire. Sa grande culture scientifique, son expertise et ses conseils me furent bien utiles pour mener à bien ce travail.

Que le personnel de la SARL CARTANA, et à leur tête monsieur le directeur général, monsieur HABIBECHE Nadir ainsi que madame BETTAHAR Lila trouvent ici toute ma gratitude pour m'avoir autorisé à être et à travailler dans l'entreprise CARTANA.

A ce stade des choses je ne saurai oublier les efforts, l'aide physique ainsi que le savoir-faire de ma camarade de promotion mademoiselle DERAG Yassamine. Qu'elle trouve en ces termes ma reconnaissance et ma gratitude.

J'exprime aussi mes remerciements au professeur BENGUEDDACH ainsi qu'à son personnel du laboratoire et de manière particulière mesdames FATIHA, KADIA et MOSTEPHA pour les analyses et l'interprétation des spectres IR et ATG-ATD

Toute ma gratitude et mes remerciements les plus sincères vont à mes parents pour m'avoir encouragé, soutenu et qui m'ont toujours permis de travailler et de vivre dans de meilleures conditions. Qu'ils trouvent dans l'accomplissement de ce travail, un geste de reconnaissance et de remerciement.

Enfin, que toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail et de ce manuscrit trouve ici ma reconnaissance et mes remerciements.

Liste des abréviations

CFA : Comité française des aérosols.

C3 : Propane.

C4 : Butane.

SH : Groupement sulfhydrile.

OH : Groupement oxydrile.

FAU : Faujasite.

HC : Hydrocarbure.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

IZA : Association international des zéolites.

GPL : Gaz de pétrole liquéfié.

NAFTAL : société algérienne de distribution de produit pétrolier.

THT : Tétrahydrothiophène.

INRS : Institut national de recherche et de sécurité.

ppm : Partie par million.

ASTM : Société américaine pour les essais des matériaux.

CE : Commission européen

CL : Concentration létale

DL : Dose létale.

CFC : chlorofluorocarbone

Liste des figures

<i>Figure I.1: Schéma d'une bombe aérosol.</i>	15
<i>Figure I.2: bombes d'aérosols avec mode d'emploi.</i>	17
<i>Figure I.3: Adsorption de molécule sur un adsorbant [6].</i>	20
<i>Figure I.4: Les tétraèdres (TO4), (a) Le tétraèdre(SiO4), (b) Le tétraèdre(AlO4).</i>	22
<i>Figure I.5: Représentation schématique de la charpente de la Faujasite.</i>	24
<i>Figure I.6: Zéolite 13X extrudée de différentes tailles.</i>	25
<i>Figure I.7: Processus de désorption par chauffage</i>	25
<i>Figure II. 1: Bruker alpha platinum IR</i>	29
<i>Figure II.2: spectre IR échantillon témoin</i>	30
<i>Figure II.3: spectre IR de l'échantillon 1.7 à 2.5 mm usé</i>	31
<i>Figure II.4: spectre IR de l'échantillon usé</i>	32
<i>Figure II.5: Spectres IR des trois échantillons</i>	33
<i>Figure II. 6: ATG, ATD LABSYS EVO</i>	35
<i>Figure II.7: Graphe ATG & ATD de l'échantillon témoin</i>	36
<i>Figure II.8: graphe ATG échantillon usé</i>	37
<i>Figure II.9: graphe ATG échantillon usé</i>	38
<i>Figure II.10: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h</i>	40
<i>Figure II.11: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h</i>	41
<i>Figure II.12: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h</i>	42
<i>Figure II.13: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h</i>	43
<i>Figure II.14: spectre IR de l'échantillon régénéré</i>	44
<i>Figure II.15: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h</i>	45
<i>Figure II. 16: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h</i>	46
<i>Figure II.17: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h</i>	47

<i>Figure II.18: Taux de régénération de l'échantillon de calibre 1,7 à 2,5 mm</i>	49
<i>Figure II.19: cercle représentative des résultats de calibre 3 à 5 mm</i>	49
<i>Figure II.20: graphe ATG échantillon régénéré</i>	50
<i>Figure II.21: graphe ATG échantillon régénéré</i>	51
<i>Figure II.22: Banc-de-teste</i>	53
<i>Figure II.23: Spectre IR du matériau CHI neuf</i>	54
<i>Figure II.24: spectre IR de la CHI usé</i>	55
<i>Figure II.25: Echelle du seuil olfactif</i>	56

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1: Caractéristiques et dimensions des pores de quelques zéolithes [17] :</i>	<i>23</i>
<i>Tableau II.1: Positions et formes des pics de l'échantillon témoin :</i>	<i>30</i>
<i>Tableau II.2 : positions et formes des pics de l'échantillon usé non traité.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau II.3: positions et formes des pics l'échantillon usé:</i>	<i>32</i>
<i>Tableau II.4 : récapitulatif des pics de l'analyse IR</i>	<i>33</i>
<i>Tableau II.5: Temps et température de chauffage de la Zéolite 13X de taille 1.7-2.5mm :.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau II.6 : Temps et température de chauffage de la Zéolite 13X de taille 3-5mm :</i>	<i>40</i>
<i>Tableau II.7: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h:.....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau II.8: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h:.....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau II.9: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h:.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau II.10 : position et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h:</i>	<i>44</i>
<i>Tableau II.11: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h:.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau II.12: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h:.....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau II.13: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h:.....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau II.14: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h:.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau II.15: Recapitulatif des resultats :.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau II.16 : positions et formes des pics intenses du spectre IR de l'échantillon neuf.....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau II.17 : positions et formes des pics intenses du spectre IR de l'échantillon usé.....</i>	<i>55</i>

Table des matières

Liste des abréviations	5
Liste des figures.....	6
Liste des tableaux	8
Table des matières	
Introduction générale	
CHAPITRE I:	
I.1°) Les aérosols :.....	15
I.1.1°) Substance active :.....	16
I.1.2°) Le solvant :.....	16
I.1.3°) L'argent propulseur :.....	16
I.2°) Traitement du gaz propulseur type HC :.....	17
I.2.1°) Les gaz HC propulseurs :.....	17
I.2.2 °) Seuil olfactif de l'homme :.....	18
I.3°) Les mercaptans :.....	18
I.3.1 °) Éthyle mercaptan :.....	18
I.3.2°) Le tétra hydro thiophène ou THT :.....	19
I.4°) Le précédé d'adsorption :.....	19
I.5°) Tamis moléculaire :.....	20
I.5.1°) Histoire des zéolites :.....	21
I.5.1.1°) Zéolithe :.....	21
I.5.1.2°) Utilisation des zéolites :.....	22
I.5.2°) Types de zéolites :.....	23
I.6°) La Faujasite :.....	23
I.6.1°) Présentations :.....	23
I.6.2°) Faujasite 13X.....	24

I.7°) La Désorption (Régénération):.....	25
I.7.1°) Désorption thermique :.....	26
1.7.2 °) Désorption par pyrolyse:	26
CHAPITRE II:	
II .1°) Introduction.....	28
II.2°) Caractérisation et régénération du matériau :	28
II.3°) Le remplacement du support d'adsorption :	28
II .4°) Expérimentation :.....	28
II.4.1°) Caractérisation et régénération du matériau :	28
II.4.1.1°) Analyses & caractérisations :.....	28
II.4°) Remplacement du support d'adsorption :	51
II.4.1°) Description du <i>banc-de-test</i> :.....	52
II.5°) Expérimentation :.....	53
II.5.1°) Protocole de désodorisation :	53
II.5.2°) Analyse infrarouge :.....	53
II.5.3°) Technique du flair.	55
Conclusion générale	
Références bibliographiques	58

Introduction générale

Ce travail entre dans le cadre d'un projet de fin d'étude de master en génie chimique dans le système LMD. Il a été réalisé dans le laboratoire de la SARL CARTANA, implantée à Mostaganem qui produit et commercialise les produits cosmétiques. La SARL CARTANA est située dans la zone industrielle de *Sogue El-Lile* Mostaganem.

Les sprays ou aérosols, ou encore bombes aérosols, sont très présents dans notre quotidien, que ce soit en cosmétiques, en alimentaires et en produits d'entretien (produits de nettoyage etc.).

Un spray aérosol contient trois types de composants : substances actives chimiques, solvants et gaz propulseurs.

Ces derniers ont changé de composition à la suite de restrictions législatives internationales et sont passés de CFC au HC [23].

Les CFC ainsi que les HC sont de nature inodore que les besoins ont imposé à ce qu'ils soient sentis.

En cosmétologie, surtout en parfumerie, ces gaz sont utilisés comme propulseurs et doivent être désodorisés pour éviter l'amalgame olfactif, ce qui nuit à la vocation initiale du produit et impose un traitement de désodorisation.

L'établissement CARTANA, lieu du présent travail, est une fabrique de produits cosmétiques. Il utilise les HC achetés de chez NAFTAL comme gaz propulseur. Ces derniers contiennent des mercaptans, substance rendant les HC dépisable à cause de leur odeur forte.

Pour utiliser ces HC, cet établissement procède à la désodorisation du gaz propulseur par tamis moléculaires, la Faujasite 13X, produit commercial acquis du marché international.

Arrivés à saturation, les tamis moléculaires usagés sont stockés en décharge dans l'établissement sans intention de recycler n'ayant pas les équipements nécessaires à cette fin.

Le présent travail a pour objectifs :

- la régénération du matériau zéolitique (Faujasite 13X).
- proposer un matériau de substitution d'origine locale, facilement revalorisable

Pour ce faire nous avons divisé ce manuscrit en deux chapitres. Dans le premier chapitre une étude bibliographique succincte est entamée pour faciliter la compréhension du problème à traiter et situer les différentes étapes de résolution.

Dans le second chapitre on y traite les différentes méthodes et caractérisations qui ont permis d'arriver aux solutions.

En fin, une conclusion pour résumer l'essentiel des résultats et des recommandations pour parfaire ce travail.

Chapitre I :
Étude bibliographique

Depuis longtemps, l'homme utilise des produits liquides durant son quotidien. L'épandage d'insecticide en agriculture, l'arrosage par aspersion d'eau, l'utilisation des produits cosmétiques, tels les parfums etc. Tous ces produits ont un point commun ; existence de mécanisme pour faciliter leur expulsion du contenant. Ce mécanisme, selon l'usage et la nécessité, est tantôt une pompe, tantôt un gaz comprimé dans un contenant avec le mélange liquide ; c'est l'aérosol.

I.1° Les aérosols :

Les sprays (*Figure I.1*), l'autre nom des aérosols, sont très présents dans notre quotidien. La CFA (comité française des aérosols) définit l'aérosol par extension : "conditionnement non rechargeable contenant, sous pression, un gaz comprimé, liquéfié ou dissous permettant de répondre cette suspension, synonyme de générateur d'aérosols."

Un spray aérosol est composé de trois types de composants : la substance active, le solvant et l'agent propulseur pour expulser le mélange à l'extérieur au moment de l'emploi. Il est utilisé pour créer une pression à l'intérieur du récipient de sorte qu'il suffit d'ouvrir la valve de sortie pour que le contenu, à travers une buse de diamètre normalisé, soit pulvérisé. Le mélange se retrouve alors en suspension dans l'air sous forme de fines particules liquide (aérosols). [1]

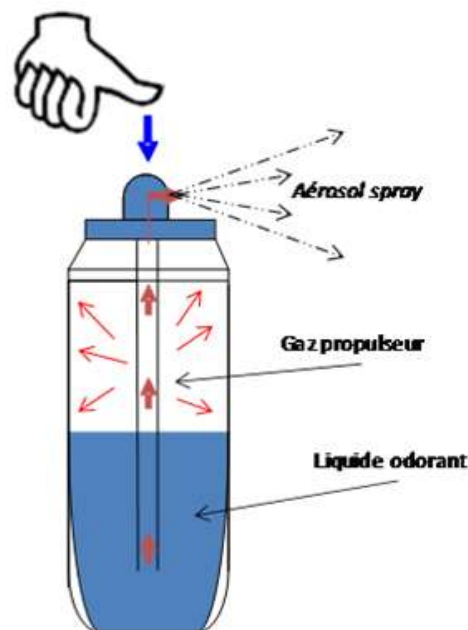


Figure I.1: Schéma d'une bombe aérosol.

I.1.1°) Substance active :

C'est une solution liquide composée de solvant et de solutés actifs dont la composition chimique est spécifique à l'usage. C'est ainsi que l'on confectionne des parfums, des déodorants ou des préparations fongicide et insecticides comme *Mobyde*.

Elle est incolore s'il ne s'agit pas de peinture, fortement odorante si c'est un produit cosmétique et doit occuper seulement le quart de la capacité de la bombe aérosol commerciale. Les trois quarts restants sont occupés par l'agent propulseur.

La solution doit être inerte chimiquement vis-à-vis du contenant et de l'agent propulseur

I.1.2°) Le solvant :

Un solvant est une substance, le plus souvent liquide, qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances. Les molécules de solvant exercent leur action en interagissant avec les molécules du soluté en les entourant ; C'est la solvation. L'eau est, généralement, le solvant le plus utilisé mais il en existe d'autres organiques comme l'alcool.

I.1.3°) L'agent propulseur :

Le gaz propulseur, selon l'usage de l'aérosol, doit cumuler plusieurs qualités vis à vis du mélange à propulser. Parmi ces qualités :

- la neutralité chimique vis à vis du contenu et du contenant.
- la transparence olfactive.
- la transparence chromatique.

Les gaz utilisés sont :

- Le diazote (N_2), rarement utilisé à cause de son coût élevé.
- Les hydrocarbures (HC) saturés gazeux du type C3 et C4.

L'agent propulseur utilisé doit occuper, environ, 95 % du volume total pour garantir toute l'expulsion du mélange actif.

Pour des raisons économiques, les plus utilisés sont soit des d'hydrocarbures (HC) ou des mélanges d'hydrocarbures du type butane, propane, mélanges butane/propane, isobutane/isopropane. Ces derniers sont inoffensifs pour la couche d'ozone stratosphérique (non réactifs avec l'ozone) et sans incidences sur l'environnement (effet de serre). Ils sont non

toxiques mais facilement inflammables, c'est pourquoi il faut respecter le mode d'emploi et les recommandations sécuritaires mentionnées sur chaque flacon. [2] (**Figure I.2**)



Figure I.2: bombes d'aérosols avec mode d'emploi.

Si l'agent propulseur ne vérifie pas, au moins, l'un des trois critères cités, il est soit écarté soit traité.

I.2°) Traitement du gaz propulseur type HC :

Les gaz propulseurs type HC disponibles sur la marche Algérien (produits NAFTAL) sont naturellement inodores, donc imperceptibles à l'état. Pour des raisons de sécurité, étant destinés à des usages diversifiés, ils sont rendus détectables par adjonction de molécules odorantes. Ces molécules doivent être éliminées du gaz propulseur.

L'élimination de ces molécules est exigée afin d'éviter les interférences olfactives et ramener le produit aérosol aux spécifications commerciales exigées.

Cette élimination est réalisée par différents traitements faisant intervenir différents procédés dont celui de l'adsorption par emploi de tamis moléculaires type zéolite (Faujasite13X).

I.2.1°) Les gaz HC propulseurs :

Les gaz d'hydrocarbure sont, naturellement, inodores mais pour la commercialisation, NAFTAL rajoute des substances odorante pour faciliter leur détection par sensibilisation olfactive. Les produits utilisés sont les mercaptans à cause de leur forte odeur.

I.2.2 °) Seuil olfactif de l'homme :

Le sujet humain est doté d'un sens olfactif particulièrement aigu, lorsqu'il s'agit de détecter la simple présence d'une odeur [3]. Un sujet moyen peut détecter une odeur d'œuf pourri à 10 millilitres de sulfure d'hydrogène dans 10.000 litres d'air soit 1 ppm. Pour un parfum ou l'arôme de l'ail, un millilitre suffit c'est-à-dire 0,1 ppm [4]

I.3°) Les mercaptans :

C'est une famille de composés organiques qui ont une grande affinité pour le mercure à cause du soufre qu'elle renferme. Ces molécules sont similaires aux alcools avec un groupement sulfhydryle (SH) à la place du radical oxydrile (OH). Ils sont également appelés composés thiolés.

Les mercaptans les plus utilisés pour "parfumer" le gaz de ville et le rendre détectable lors des fuites, sont liquides à odeur désagréable. Le gaz de ville est naturellement inodore.

Parmi ces produits :

I.3.1 °) Éthyle mercaptan :

Il est liquide et a une bonne stabilité dans des conditions ambiantes normales (règlement CE n° 1272/2008).

Ces caractéristiques physicochimiques sont :

<i>Caractéristiques</i>	<i>États</i>
État physique à 20°C	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Mercaptans
Poids moléculaire	62.13g/mol
Seuil olfactif	Approximativement 0.4ppb
Point d'ébullition	34°C (pression 101.3 kpa)
Point éclair	-45°C (norme ASTM D3278)
Solubilité dans d'autres solvants	Hydrocarbure, alcool, éther éthylique
PKa	10 à 20
Stabilité chimique	Produit stable en stockage et manipulation (CNP)

Ce composé est classé officiellement comme "*toxique par inhalation*" (CL50 par inhalation, DL50 oral) et "*dangereux pour l'environnement*" Selon l'INRS.

I.3.2°) Le tétrahydrothiophène ou THT :

Le tétrahydrothiophène ou thiolane est un composé organique hétérocyclique. C'est un thioéther cyclique à cinq atomes (quatre atomes de carbone et un atome de soufre).

C'est un liquide incolore et inflammable, avec une odeur très caractéristique, immédiatement repérable s'il est ajouté dans un gaz.

Ces caractéristiques physicochimiques sont :

<i>Caractéristiques</i>	<i>États</i>
État physique	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Caractéristique
Masse moléculaire	88.2g/mol
Point d'ébullition	119-121°C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Point éclair	12°C

Il faut très peu de THT pour rendre le gaz de ville odorant. Quelques mg par mètre cube (ou quelques ppm) suffisent.

I.4°) Le procédé d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide, siège de l'adsorption, est l'adsorbant.

Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [5]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles que ce soit gaz/solide ou liquide/solide (**Figure I.3**) [6].

Le procédé d'adsorption a été utilisé pour l'élimination de polluants [7] sur support poreux ; ce sont les tamis moléculaires ou les zéolithes naturelles ou synthétiques.

Les zéolithes sont fréquemment utilisées dans les traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs charpentes [8] (*Figure I.3*).

La diversité de structure et de composition chimique des zéolithes permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption sélectives vis-à-vis d'un composé précis. Ceci fait que le matériau servira pour la filtration, l'extraction et le stockage de composés.

Le terme de " tamis moléculaire " a été introduit pour désigner les zéolithes car elles permettent de séparer des molécules de taille et de natures différentes [9 ,10].

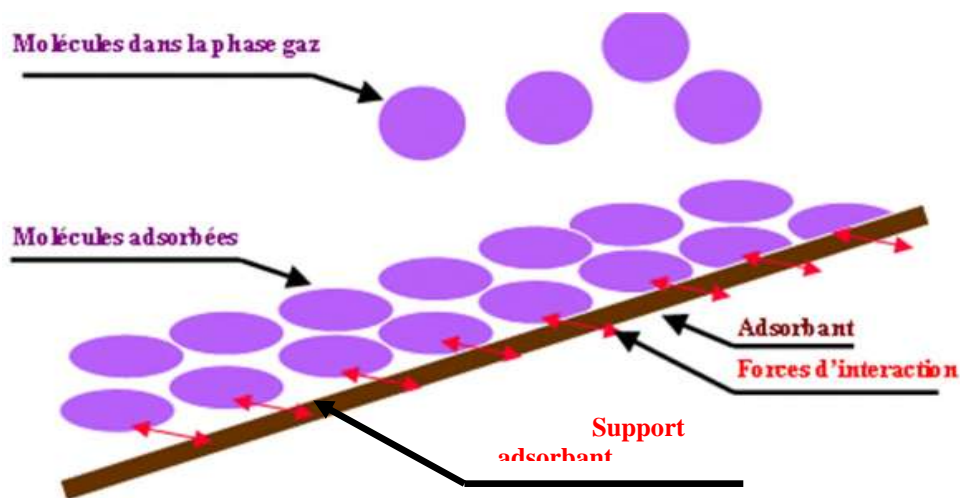


Figure I.3: Adsorption de molécule sur un adsorbant [6].

I.5°) Tamis moléculaire :

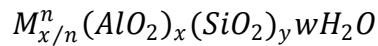
Les tamis moléculaires sont des matériaux adsorbants dont la charpente est composée de cristaux d'aluminosilicates connus sous le nom de zéolithes.

Leur structure unique permet le piégeage des impuretés dans ses pores ou "cages" qui ont une grande affinité pour réabsorber des molécules polaires.

Les tamis moléculaires possèdent un grand pouvoir d'adsorption grâce à leur surface spécifique importante de l'ordre de $1\ 000\ \text{m}^2 / \text{g}$.

Ils sont le siège de forces ioniques (champs électrostatique) en raison de la présence dans la charpente de cations métalliques tels que le sodium, le calcium et le potassium qui équilibrent la charge de la structure.

La formule générale est :



Avec M le cation échangeable de valence n , w est le nombre de molécules d'eau structural et $(x+y)$ le nombre total de tétraèdres par maille.

Si le fluide à adsorber (contaminants, effluent) est polaire, il est adsorbé, même à très faible concentration (ppm) ce qui rend les tamis moléculaires filtre pour de nombreux gaz et liquides. [11].

I.5.1°) Histoire des zéolites :

L'histoire des zéolithes a commencé en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Cronstedt qui les a découvertes comme constituants mineurs dans les roches basaltiques et volcaniques [12]. Cronstedt a observé qu'une fois chauffé, le minerai semble bouillir en libérant des vapeurs d'eau.

Dans son livre « *Heterogeneous Catalytic Materials* », Guido Busca a indiqué que jusqu'à Mars 2014, il existait 218 types structuraux de zéolithes.

Avant d'être reconnu comme tel, chaque type structural est examiné par les membres de l'IZA (*International Zeolites Association*) pour vérifier s'il est conforme à la définition d'une zéolithe, qu'il était unique et que sa structure soit définie de façon convenable.

Ce dernier est inclus dans le livre conçu par l'IZA qui le lui attribue conformément aux recommandations de l'IUPAC avec la nomenclature de ce type de matériaux [13].

I.5.1.1°) Zéolithe :

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux de structures et de squelette régulier formé par l'alternance de tétraèdres silicium-oxygène et aluminium-oxygène.

Au début, seules les zéolithes naturelles ont été utilisées. À cause de leur rareté il y'a eu nécessité d'en synthétiser (zéolithes synthétiques). Ces dernières ont une structure bien conçue et très reproductible, ce qui a permis de les utiliser dans divers domaines comme [14] :

- Échangeurs d'ions.
- Support adsorbants.
- Matériaux de séparation.
- Catalyseurs.

Ces molécules possèdent une structure cristalline stable dont le diamètre des pores d'après l'IUPAC est inférieur à 20 Å. Leur structure tridimensionnelle résulte de l'assemblage de tétraèdres TO₄ (*Figure I.4*) où T est un atome d'aluminium ou de silicium [14; 15].

Chaque tétraèdre est lié par ses sommets à des tétraèdres voisins, les atomes d'oxygène étant communs à deux tétraèdres, il en résulte une réticulation dans l'espace qui engendre des canaux et des cavités de dimensions régulières. Cette dimension est de l'ordre de la taille des molécules usuelles.

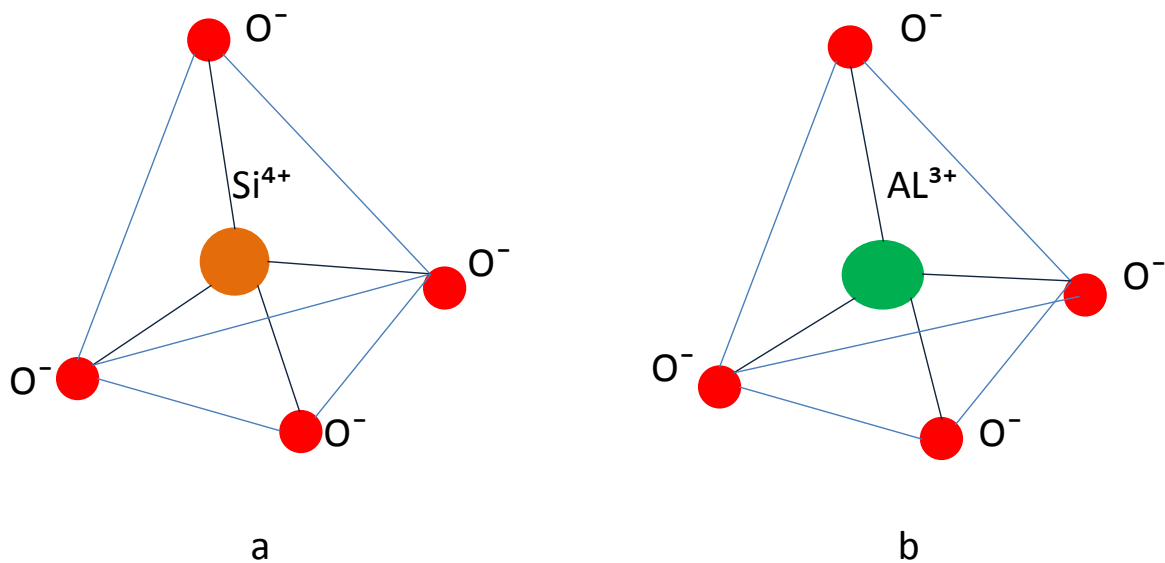


Figure I.4: Les tétraèdres (TO₄), (a) Le tétraèdre (SiO₄), (b) Le tétraèdre (AlO₄).

I.5.1.2°) Utilisation des zéolithes :

Les zéolithes sont utilisées dans une multitude d'applications qui peuvent être regroupées en quatre grands domaines :

- Adsorption/désorption des liquides et des gaz.
- Stockage d'énergie.
- Échange Cationique.
- Catalyse.

Ces matériaux sont largement utilisés à l'adsorption des constituants indésirables, comme c'est le cas des mercaptans.

I.5.2°) Types de zéolithes :

Il existe quatre grandes familles de zéolithes (*Tableau I.1*). Elles sont définies par le nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores les plus larges. Ces familles sont :

- les zéolithes à petits pores dont le diamètre libre est de 3 à 4,5 Å.
- les zéolithes de taille de pore intermédiaire avec un diamètre libre de : 4,5 à 6 Å.
- les zéolithes à larges pores avec des diamètres libres des pores de 6 à 8 Å.
- les zéolithes à pores ultra-larges avec des diamètres libres des pores de : 13,2 Å [16].

Tableau I.1: Caractéristiques et dimensions des pores de quelques zéolithes [17] :

Nomenclature IZA	Nom commun	Nombre de tétraèdres	Taille des pores (Å°)	Utilisation
FAU	Faujasite	12	7,4 à 7,4	Purification des gaz
MOR	Mordonite	12	6,5 à 7,0	Agriculture, construction (comme pierre de taille)
BEA	Beta	12	5,7 à 7, 7	Traitement des eaux
MFI	ZSM-5	10	5,1 à 5, 5	Matériau de support pour la catalyse.

I.6°) La Faujasite :

Dans la partie pratique de ce travail de fin d'étude, la Faujasite a été utilisée comme tamis moléculaire. C'est pourquoi elle fait l'objet d'un intérêt particulier.

La Faujasite est bien connue dans le monde de l'industrie en raison du diamètre important de ses pores, ce qui a fait d'elle un matériau pour le traitement de gaz de pétrole (GPL) [18].

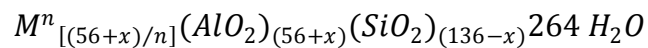
I.6.1°) Présentations :

La Faujasite (code international FAU) est une zéolithe possédant une très bonne stabilité thermique. Elle est très rare à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèses ont été développées.

Elle est constituée de cages (cages sodalite) et de super-cages selon un arrangement en trois dimensions. Cet arrangement permet l'existence de pores de différents calibres, ce qui confère à la Faujasite la capacité à l'adsorption (**Figure I.5**) [19].

La Faujasite synthétique existe sous deux variantes ; la Faujasite X et la Faujasite Y. La différence entre ces deux zéolithes réside dans la composition chimique à cause du rapport Si/Al.

La formule générale est :



La zéolithe X a un $x=40$ et la zéolithe Y a un $x=0$.

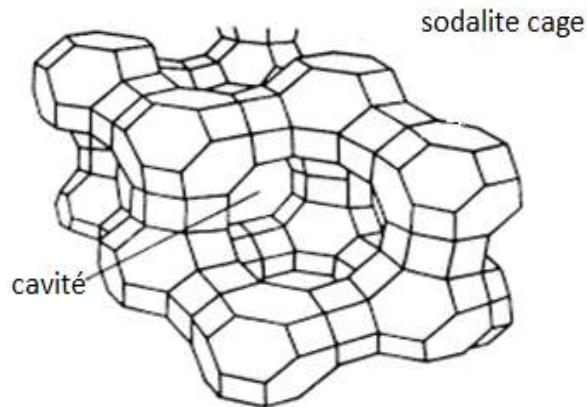


Figure I.5: Représentation schématique de la charpente de la Faujasite.

I.6.2°) Faujasite 13X

C'est la Faujasite de type X où M est un atome de sodium. L'ouverture des pores est importante, ce qui lui confère le pouvoir d'adsorber les molécules dont le diamètre cinétique est inférieur à 10 angströms (1,0 nm) et à exclure les plus grosses.

Elle possède également la plus grande capacité théorique des adsorbants courants avec des diamètres des particules et des formes (sphère, pellet) différents (**Figure I.6**)



1.7-2.5mm



3-5 mm

Figure I.6: Zéolite 13X extrudée de différentes tailles

I.7°) La Désorption (Régénération):

La désorption c'est la libération des pores des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface du matériau (*Figure I.7*). C'est le mécanisme inverse de l'adsorption ; c'est la régénération physique du matériau.

Les méthodes de régénération diffèrent de la désorption chimique, qui, elle, utilise les acides ou des bases selon la nature de l'impureté adsorbée. La désorption physique utilise la chaleur avec deux possibilités:

- La thermodésorption
- La désorption par pyrolyse

La Faujasite 13X est traitée par désorption physique.

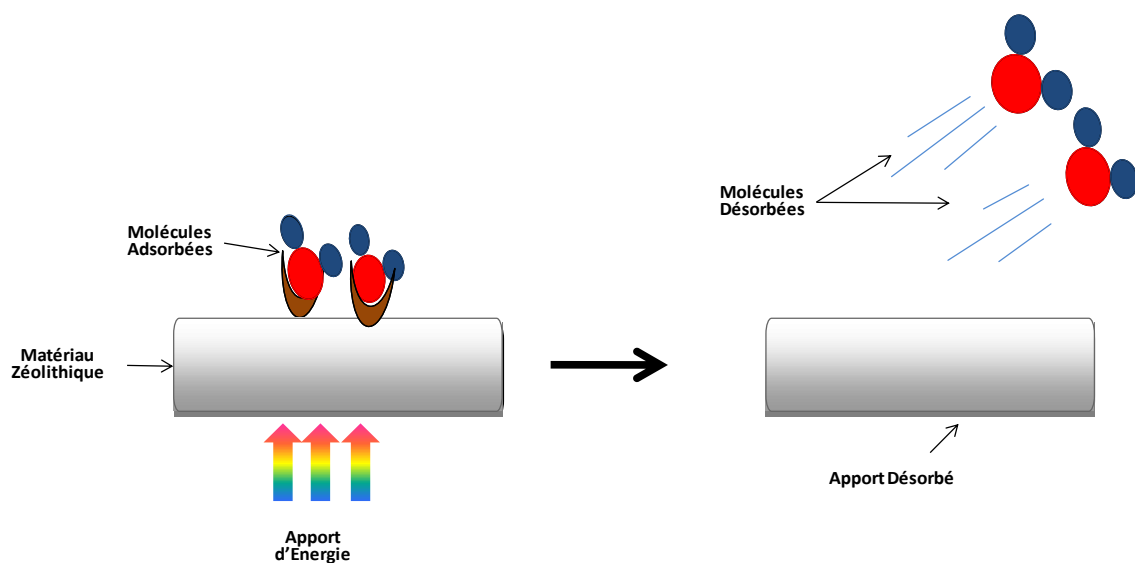


Figure I.7: Processus de désorption par chauffage

1.7.1°) Désorption thermique :

La désorption thermique est la Thermodésorption. Elle est considérée comme une alternative à la désorption par solvant. De par les nombreux avantages qu'elle représente par rapport à la désorption par solvant, elle tend à s'installer dans des secteurs aussi variés que l'analyse de l'air en hygiène industrielle, les parfums, l'émission des matériaux, l'alimentaire, la surveillance de l'environnement etc. [20].

La température de la désorption thermique varie de 250C° jusqu'à 500C° au maximum pour libéré les impuretés sans détruire la charpente du matériau.

1.7.2 °) Désorption par pyrolyse:

La pyrolyse est la décomposition thermique de matières organiques en absence d'oxygène ou en atmosphère inerte.

Elle permet d'obtenir un solide carboné. Elle débute à un niveau de température relativement bas (à partir de 200 °C) et se poursuit jusqu'à 1 000 °C environ. L'intérêt majeur de cette technique est que ses produits sont hautement valorisables.

Chapitre II :
Régénération thermique et
substitution de la zéolite

II .1°) Introduction

Cette partie concerne l'expérimentation. Elle est composée de deux points :

1. La récupération d'un matériau zéolithique ayant servi à désodoriser un gaz propulseur utilisé dans un aérosol. Il s'agit de la régénération thermique pour réutiliser la zéolithe, étant un produit de l'importation. Ainsi, l'impact financier et environnemental seront diminués.

2. Le remplacement de la zéolithe, support d'adsorption commercial du marché étranger, par un matériau local pouvant jouer le même rôle que la zéolithe. Ainsi, on valorise les produits locaux en remplaçant une zéolithe par un produit Algérien.

II.2°) Caractérisation et régénération du matériau :

Dans cette partie seront traitées les méthodes de caractérisations et de régénérations du matériau zéolithique selon la démarche suivante :

- Chauffage par usage de la moyenne température (étuve et four).
- Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF).
- Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermo différentielle (ATD).

Le matériau zéolithique utilisé pour désodoriser le gaz propulseur est de la Faujasite type 13X. Il se présente sous deux calibres ; un calibre de diamètre compris entre 1,7 à 2,5 mm et un calibre de diamètre compris entre 3 à 5 mm (figure I.6).

II.3°) Le remplacement du support d'adsorption :

Dans cette partie sera traité le remplacement du matériau zéolithique acquis du marché international par un matériau de substitution issu du marché local..

II .4°) Expérimentation :

L'expérimentation est composées de deux parties ; analyse et caractérisation du matériau ensuite sa régénération.

II.4.1°) Caractérisation et régénération du matériau :

II.4.1.1°) Analyses & caractérisations :

II.4.1.1.1°) Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

L'analyse Infra Rouge (IR) est basée sur l'absorption du rayonnement IR. Une partie de son énergie sert à faire vibrer les liaisons inter atomique dans une même molécule. Chaque

type de liaison à sa propre fréquence de vibration, valeur qui fait apparaître l'existence de groupements fonctionnels caractéristiques sous la forme de pics et de bandes d'absorption (élongation et déformation).

L'appareil utilisé est un "Bruker alpha platinum IR"ISO 9001" et "ISO 13485" (Figure II. 8).

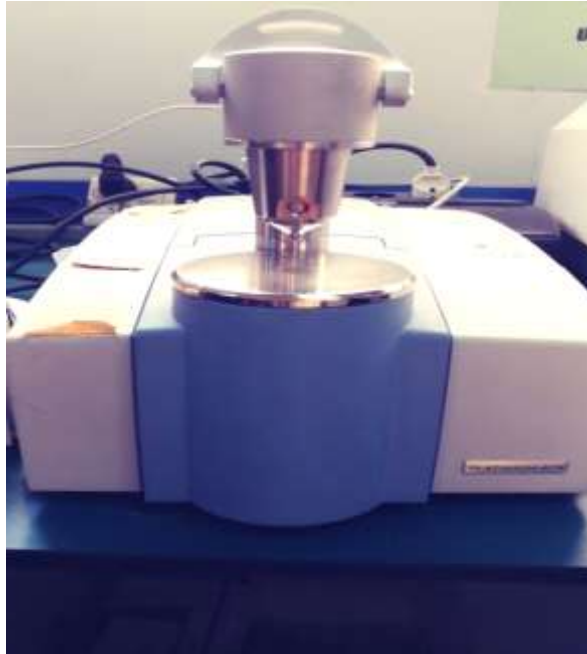


Figure II. 8: Bruker alpha platinum IR

Le spectre IR obtenu est limité en sensibilité, pour l'améliorer on utilise un accessoire mathématique appelé transformé de Fourier (IR-TF). La transformé de Fourier participe à:

- Amélioration de la résolution.
- Possibilité d'étudier les transformations dépendant du temps.
- Pas de perte d'énergie
- Obtention de spectre en quelques secondes.

II.4.1.1.2*) Mode opératoire

Le mode opératoire utilisé est celui édicté dans le manuel de l'appareil.

II.4.1.1.2.1°) Analyse de l'échantillon témoin :

Un spectre témoin a été, au préalable, réalisé dans les mêmes conditions opératoires que l'échantillon à analyser pour servir de référence.

Le spectre témoin est celui du matériau neuf. Il est présenté en **Figure II.9**

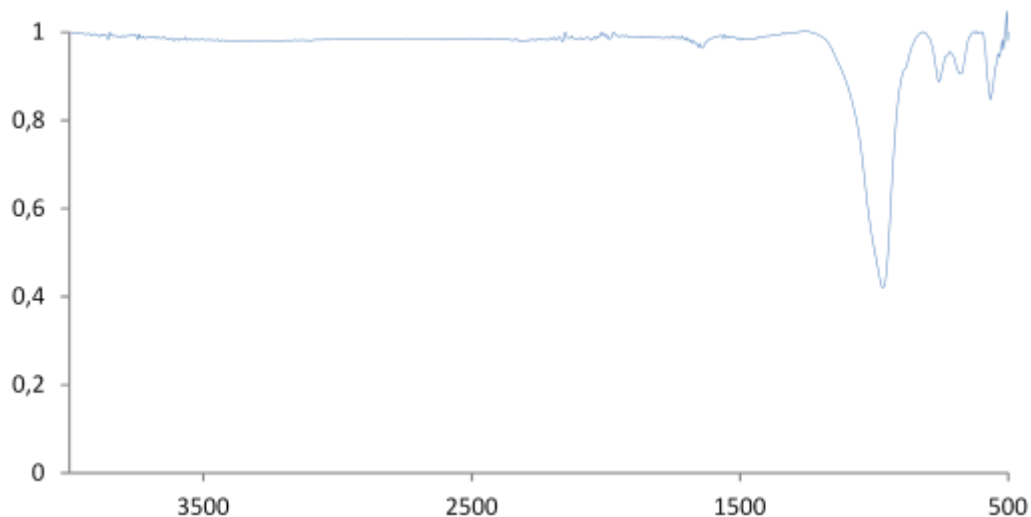


Figure II.9: spectre IR échantillon témoin

Il s'agit d'un échantillon d'origine minérale dont le spectre est divisé en deux zones ; une zone située entre 500 et 1700 cm^{-1} et une zone située de 1700 à 4000 cm^{-1} .

- La première zone contient un pic intense et fort (1655 cm^{-1}) et d'autres pics de force et d'intensité variables (**Tableau II.2**).
- La deuxième zone, située entre 1700 et 4000 cm^{-1} , présente un tracé plat.

Tableau II.2: Positions et formes des pics de l'échantillon témoin :

Pics	Nombre d'onde en cm^{-1}	Intensité
1 ^{er} pic	1655	Faible
2 ^{eme} pic	967	Forte
3 ^{eme} pic	758	Moyenne
4 ^{eme} pic	681	Faible
5 ^{eme} pic	566	Moyenne

Comme le matériau n'a jamais été utilisé, son spectre servira de référence pour identifier les phases des échantillons utilisés et ceux ayant subi le traitement.

II.4.1.1.2.2°) Analyse de l'échantillon calibre 1.7-2.5mm.

- Échantillon usé non traité.

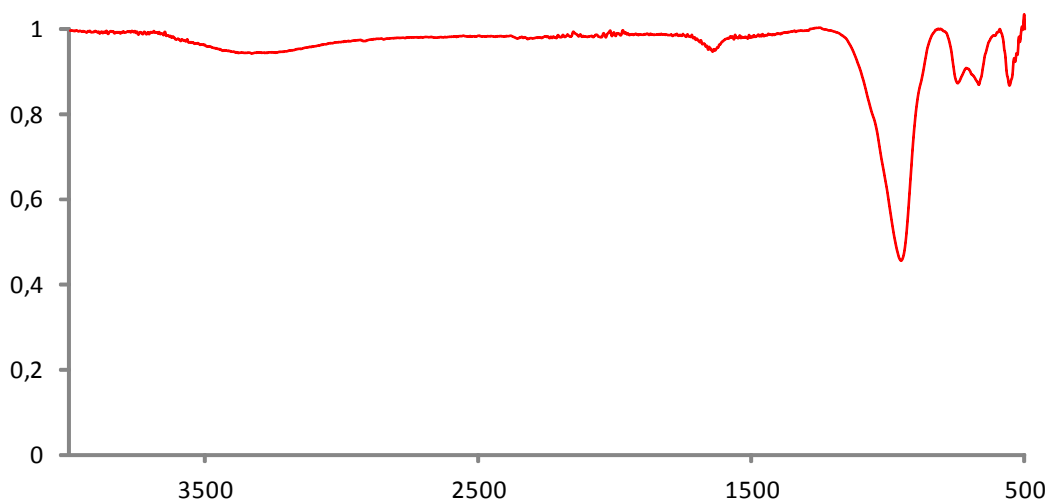


Figure II.10: spectre IR de l'échantillon 1.7 à 2.5 mm usé

Il s'agit de l'échantillon usé référencié 1.7 à 2.5 mm dont le spectre présente, dans la région 500-1700 cm^{-1} , l'empreinte de la molécule, des pics intenses (1640, 953, 745, 668, 555 cm^{-1}) situés à la même position que ceux de l'échantillon témoin. Ceci signifie qu'il s'agit du même matériau.

Par contre, on remarque un pic large de faible intensité à 3273 cm^{-1} , pic absent de l'échantillon référence (**Tableau II.3**).

Tableau II.3 : positions et formes des pics de l'échantillon usé non traité

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3273	Faible
2 ^{eme} pic	1640	Faible
3 ^{eme} pic	953	Forte
4 ^{eme} pic	745	Moyenne
5 ^{eme} pic	668	Moyenne
6 ^{eme} pic	555	Moyenne

Par comparaison avec le spectre de référence, le pic à 3200 cm^{-1} est, vraisemblablement, dû aux molécules impureté (R-SH) incrustées.

II.4.1.1.2.3°) Analyse de l'échantillon calibre 3-5 mm :

- **Échantillon usé non traité.**

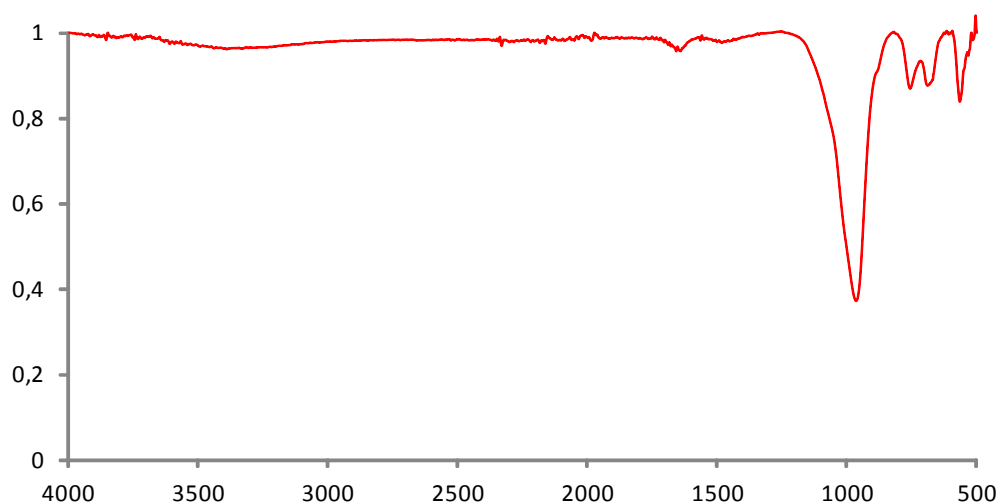


Figure II.11: spectre IR de l'échantillon usé

Le tracé montre une empreinte identique à celle du témoin avec un signal dans la région située entre 3300 à 3360 cm^{-1} (**Tableau II.4**) avec un maximum de 3352 cm^{-1} .

Tableau II.4: positions et formes des pics l'échantillon usé:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3352	Faible
2 ^{eme} pic	1655	Faible
3 ^{eme} pic	964	Forte
4 ^{eme} pic	756	Moyenne
5 ^{eme} pic	688	Moyenne
6 ^{eme} pic	564	Moyenne

Le pic intense de 3352cm^{-1} , par comparaison avec le spectre de référence, témoigne de l'existence des molécules impuretés.

II.4.1.1.2.4°) Résultats de l'analyse IR :

L'analyse IR des trois échantillons, regroupés à la **Figure II.12** et au **Tableau II.5**, a dégagé les résultats suivants :

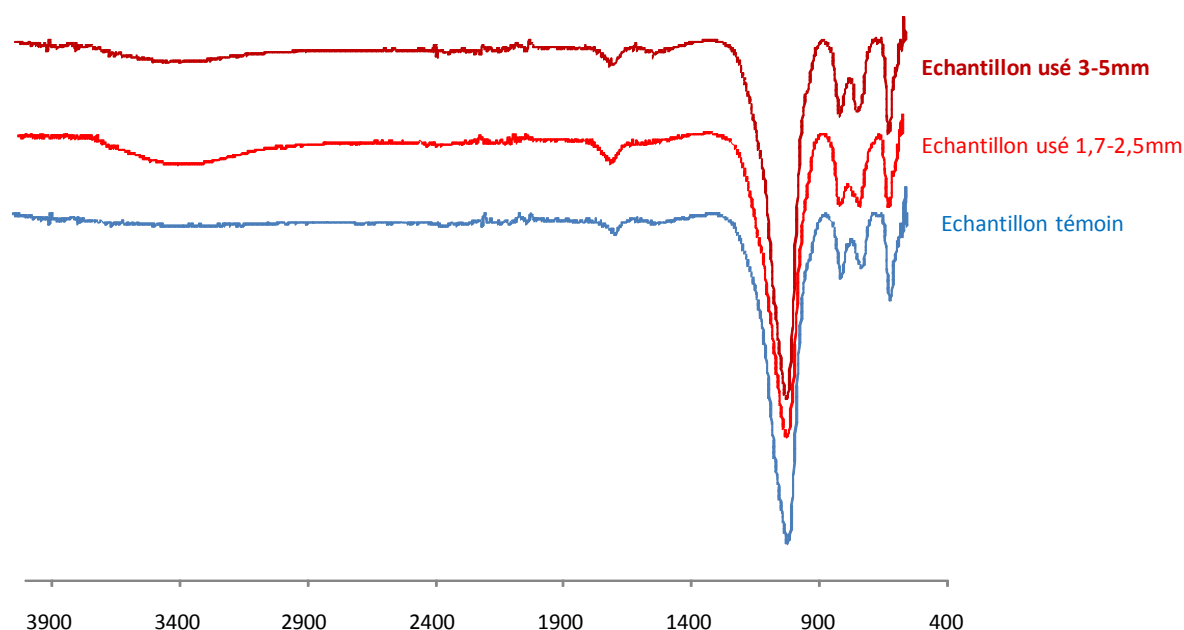


Figure II.12 : Spectres IR des trois échantillons

Tableau II.5 : récapitulatif des pics de l'analyse IR

pics	Témoin		Échantillon 1.7-2.5mm usé non traité		Échantillon 3-5mm usé non traité	
	Nombre d'onde cm-1	intensité	Nombre d'onde cm-1	intensité	Nombre d'onde cm ⁻¹	intensité
1 ^{er} pic	-	-	3273	Large	3352	Large
2 ^{eme} pic	1655	Faible	1640	Faible	1655	Faible
3 ^{eme} pic	967	Fort	953	Forte	964	Forte
4 ^{eme} pic	758	Moyenne	745	Moyenne	756	Moyenne
5 ^{eme} pic	681	Faible	668	Moyenne	688	Moyenne
6 ^{eme} pic	566	Moyenne	555	Moyenne	564	Moyenne

Ces résultats laissent apparaître 3 points importants :

1. Établissement d'un spectre de référence de la zéolithe Faujasite 13X.
2. Les échantillons 1,7 à 2.5mm et 3à5 mm présentent la même phase
3. Confirmation de l'existence des molécules impuretés occluses dans les pores du matériau.

II.4.1.2*) Analyses TG ATD :

II.4.1.2.1°) Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) :

Cette méthode a pour principe l'étude de l'évolution de la perte de masse du matériau au cours du chauffage jusqu'à 1000°C dans un four. La perte de masse est suivie par une pesée pour chaque valeur de température de chauffe.

Cette analyse est utilisée pour:

1. Étudier le comportement de la charpente du matériau au chauffage dans un four jusqu'à 1000°C.
2. Vérifier, par perte de masse, la présence ou l'absence de molécules impuretés dans les pores du matériau.
3. Estimer la température de régénération du matériau.

Afin d'avoir une base de comparaison et tirer des conclusions adéquates, l'ATG ATD a été réalisée sur deux échantillon de même calibre ; un échantillon usé et un échantillon frais (neuf), étant donné que les matériaux de calibres différent sont identiques (analyse IR).

La même loi de chauffage est appliquée à l'échantillon usé et à l'échantillon frais.

La loi de chauffage en ATD ATG énonce que :

"Toute transformation dans un matériau ou tout départ de molécules, qui succède à un chauffage dans four, entraîne une différence de température entre le produit analysé et le témoin blanc".

Le témoin blanc est composé des mêmes instruments de chauffage que l'échantillon. L'appareil mesure la différence de température entre le témoin blanc et l'échantillon pour chaque valeur du chauffage.

Cette différence de température peut soit être une absorption soit un dégagement de chaleur matérialisé par un pic pointant vers le haut ou un pic pointant vers le bas. Si le pic pointe vers le haut, l'effet de la température est exothermique. Si le pic pointe vers le bas, l'effet est endothermique

La plage de température de chauffage appliquée durant cette manipulation s'étant de 25°C à 1000°C.

En plus de mesurer la différence de température pour chaque valeur du chauffage, une pesée de l'échantillon est réalisée tout le long de l'expérimentation. Le résultat est comparé à

la masse de l'échantillon initialement pesé. Il est présenté sous forme de perte de poids exprimée en pourcentage massique [22].

Cette analyse est réalisée sous air.

II.4.1.2.1.1°) L'appareillage :

L'appareil utilisé pour cette expérimentation est de marque LABSYS EVO (*Figure II. 13*). Il est doté d'une plate-forme d'analyse thermique de haute performance et constitué d'analyseurs thermiques.



Figure II. 13: ATG, ATD LABSYS EVO

II.4.1.2.1.2°) Mode Opérateur :

La chronologie opératoire impose de réaliser une analyse ATG, ATD en premier lieu. Cette analyse permettra de connaître la température maximale pour laquelle la structure du matériau reste intacte et donne une idée des événements chimiques auxquels le matériau sera sujet au cours du chauffage (25 à 1000°C).

Les essais ont été réalisés sur deux échantillons de Faujasite 13X, différents par la taille des particules, étant tous les deux sphériques. Le premier échantillon a un diamètre compris entre 1,7 à 2,5 mm, tandis que le second a un diamètre compris entre 3 à 5 mm.

Le mode opératoire utilisé est celui donné par le manuel de l'appareil. Il est réalisé comme suit :

1. Peser une masse de l'échantillon, de l'ordre de 1 gramme, avec exactitude.

2. Placer l'échantillon sur le creuset en porcelaine.
3. Mettre le creuset et l'échantillon dans l'appareil LABSYS EVO.
4. Régler la température du four de l'appareil LABSYS EVO, de 25 à 1000°C.
5. Régler la vitesse de progression du chauffage de 1°C par minute.

Les échantillons traités sont :

- Échantillon témoin de Faujasite 13X frais (neuf).
- Échantillon usé de Faujasite 13X calibre 1,7 à 2,5 mm.
- Échantillon usé de Faujasite 13X calibre 3 à 5mm

Les résultats sous formes de graphes sont présentés ci-après

II.4.1.2.3°) Résultats et discussion :

II.4.1.2.3.1°) TG&ATD Échantillon Témoin

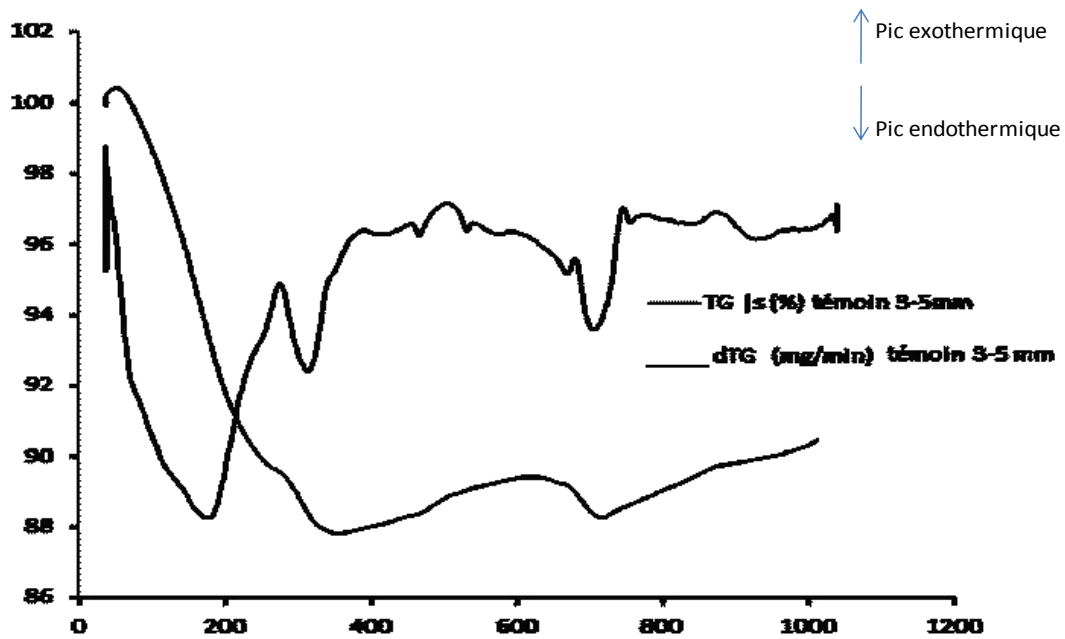


Figure II.14: Graphe ATG & ATD de l'échantillon témoin

La **Figure II.14** représente l'analyse thermique de l'échantillon Faujasite 13X neuf. Elle est composée de deux tracés :

Un tracé en bleu (ATG) qui représente la perte de poids, en pourcentage, en fonction de la température.

Un tracé en violet (ATD) qui représente l'évolution thermodifférentielle de l'échantillon en fonction de la température.

Le témoin présente un pic endothermique entre 150°C et 200°C (courbe ATD). Il témoigne de la perte d'eau contenue dans l'échantillon matérialisée par une perte de poids ne dépassant pas 10% de la masse total (courbe ATG).

Deux autres pics endothermiques sont visibles ; l'un autour de 400°C pour une perte de poids de 2% et le second autour de 700°C sans perte de poids notable. Nous pensons que ces deux évènements correspondent à des réactions de réductions (effet endothermique).

L'échantillon garde une stabilité acceptable jusqu'à 350°C. Ceci implique que le traitement thermique peut être réalisé dans un intervalle de température compris entre 200°C et 350°C, domaine de stabilité thermique du matériau utilisé.

II.4.1.2.3.2°) TG&ATD Échantillon Usé Calibre 1.7-2.5 mm :

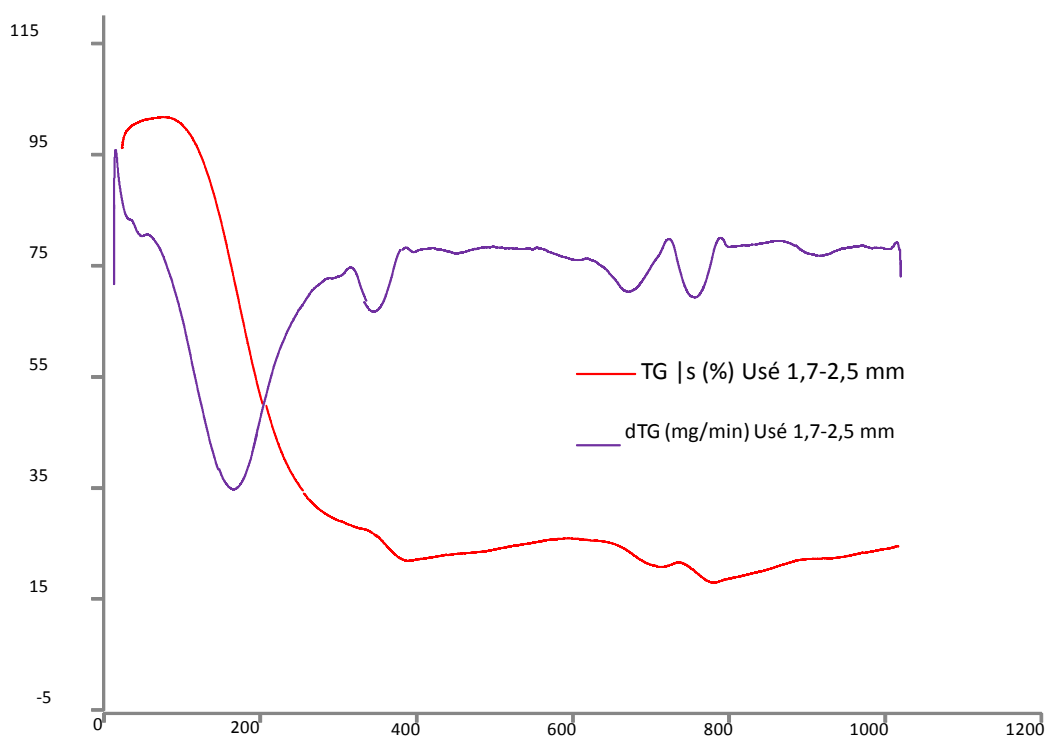


Figure II.15: graphe ATG échantillon usé

Le matériau a subi une perte de masse de 65% de la masse totale ce qui montre l'existence de molécules d'impuretés. Cette perte est localisée avant 200°C. Indiquée par un pic endothermique.

II.4.1.2.3.3°) TG&ATD Échantillon Usé Calibre 3-5 mm :

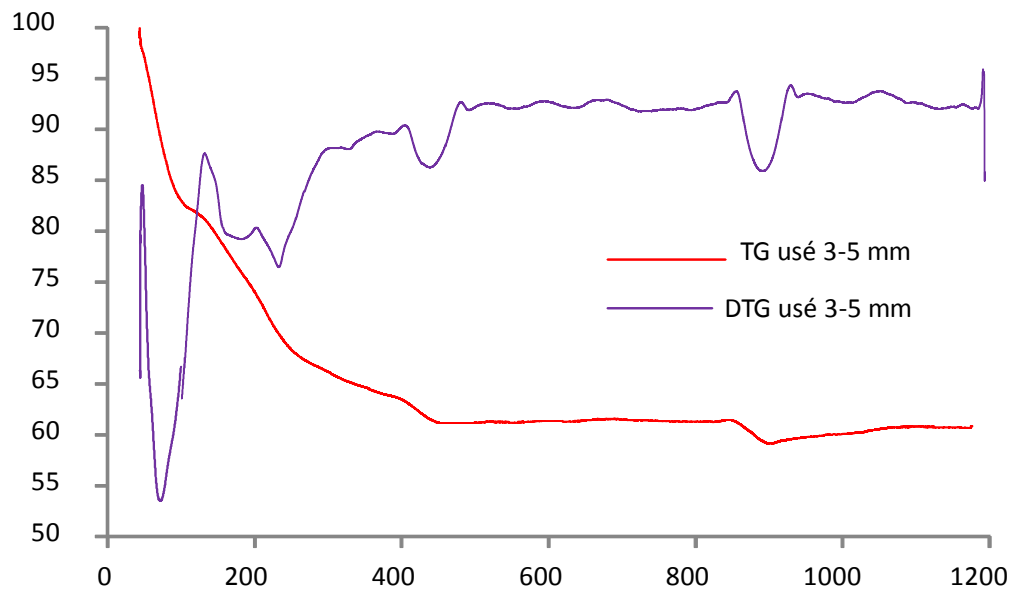


Figure II.16: graphe ATG échantillon usé

Cette figure montre une perte de masse de 35%. Comparé à celle du témoin (10%), dans la même zone de température (25°C à 200°C), il apparaît que la différence (25%) soit due aux molécules d'impuretés qui sont occluses dans les pores du matériau.

II.4.1.2.4°) Résultats :

L'analyse TG ATD a révélé les résultats suivants :

1. la température de régénération du matériau peut être située dans l'intervalle de 200°C à 350°C.
2. au-delà de 350°C la charpente change de structure. Habituellement la Faujasite est plus stable que ce dernier.
3. l'existence des molécules impuretés est rendue visible par la perte significative de poids. Cette perte n'est pas la même pour les deux calibres. Nous pensons que ceci est dû au fait que le matériau 3-5 mm est moins saturé que celui 1.7-2.5 mm.

II.4.1.3°) Régénération :

La régénération thermique du matériau consiste à le chauffer entre 200 et 300°C pendant une durée de temps déterminée. Ainsi le matériau se recycle pour être utilisé comme support adsorbant.

Les pores de la zéolite saturée sont occupés par les molécules impures ; les mercaptans. Le traitement thermique libère ses pores soit en détruisant le mercaptan soit il l'aide à s'évaporer.

II.4.1.3.1*) Protocole opératoire:

Le mode opératoire adopté pour la régénération est inspiré des travaux pratiques réalisés durant le cursus universitaire. Il est présenté ci-après :

- Prendre 2 grammes d'échantillon usé.
- Le mettre dans un creuset.
- Chauffer le creuset avec son contenu dans un four pendant une durée de temps fixe.
- Refaire le même protocole pour d'autre valeur de température.
- Fixer la température et faire varier le temps.
- Réaliser une analyse IR, une ATD, et une ATG pour les échantillons traités
- Présenter les résultats.

Le protocole opératoire à tendance à déterminer les paramètres optimaux des variables température et temps dans un intervalle de 200°C à 350°C. Pour ce faire, une température de 200°C à 300°C est prise pour l'expérimentation avec un temps allant de 1 heure à 3 heures (*Tableau II.6, Tableau II.7*).

Tableau II.6: Temps et température de chauffage de la Zéolite 13X de taille 1.7-2.5mm :

<i>Echantillons</i>	<i>Paramètre de régénération</i>	
	<i>Température (° C)</i>	<i>Temps en heure</i>
Zéolite 13X de taille 1.7-2.5mm	200	3h
Zéolite 13X de taille 1.7-2.5mm	300	1h
Zéolite 13X de taille 1.7-2.5mm	300	2h
Zéolite 13X de taille 1.7-2.5mm	300	3h

Tableau II.7 : Temps et température de chauffage de la Zéolite 13X de taille 3-5mm :

<i>Echantillons</i>	<i>Paramètre de régénération</i>	
	<i>Température (° C)</i>	<i>Temps en heure</i>
Zéolite 13X de taille 3-5mm	200	1h
Zéolite 13X de taille 3-5mm	300	1h
Zéolite 13X de taille 3-5mm	300	2h
Zéolite 13X de taille 3-5mm	300	3h

II.4.1.3.2°) Analyse IR :

II .4.1.3.2.1°) Échantillon Régénéré :

II.4.1.3.2.1.1°) Échantillon à calibre de 1.7à2.5 mm:

– Régénération thermique à 200°C pendant 3h

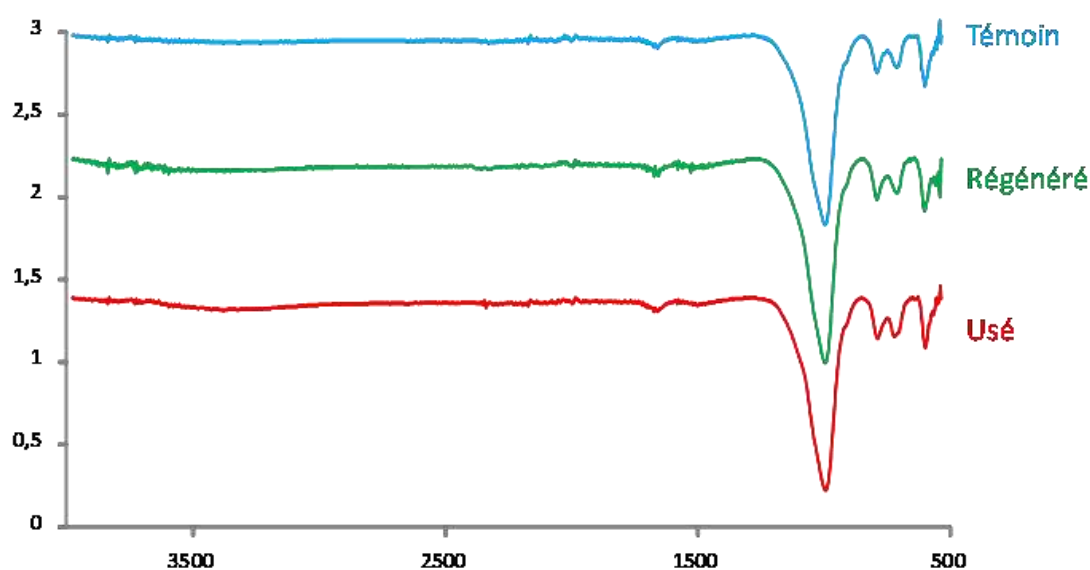


Figure II.17: spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h

Il s'agit de l'échantillon 1.7-2.5mm régénéré pendant 3h à 200°C. La position des pics intenses (**Tableau II.8**) est identique à celle l'échantillon témoin.

À 3241 cm^{-1} , on remarque un pic dont l'intensité est légèrement inférieure au pic de l'échantillon usé à la même position. L'intensité de ce pic est située entres celle de l'échantillon et celle du témoin.

Tableau II.8:positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3241	Faible
2 ^{eme} pic	1638	Faible
3 ^{eme} pic	954	Forte
4 ^{eme} pic	746	moyenne
5 ^{eme} pic	667	moyenne
6 ^{eme} pic	556	moyenne

Une simple comparaison avec le spectre de la référence laisse apparaître une régénération du matériau. Ceci montre qu'un chauffage à 200°C pendant 3h peut régénérer le matériau mais ne suffit pas à une régénération complète.

Régénération thermique a 300°C pendant 1h:

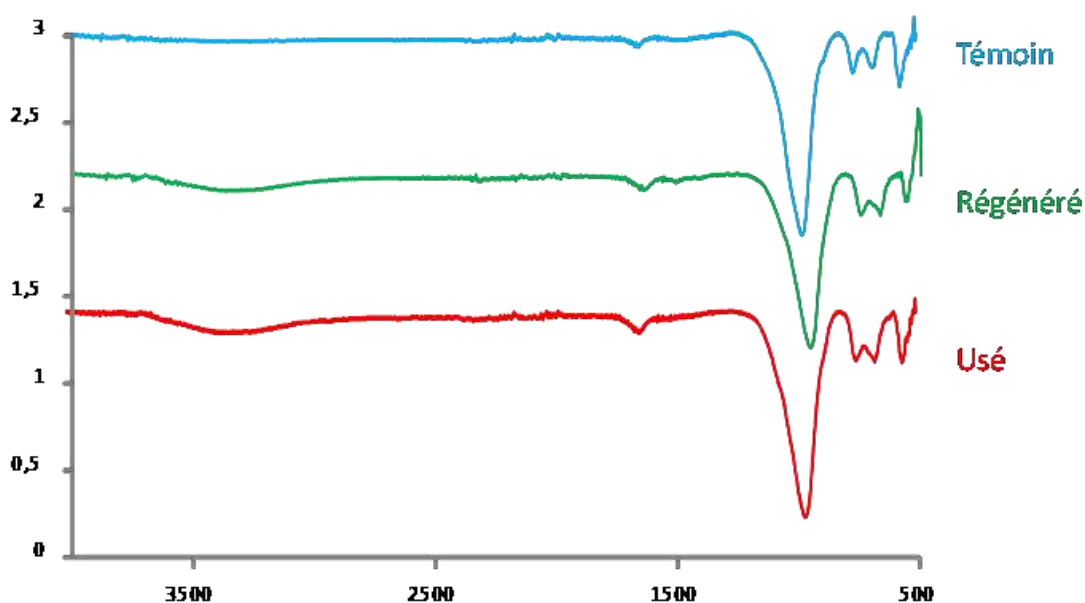


Figure II.18:spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h

Il s'agit d'un échantillon régénéré pendant 1h à 300°C. Il est référencié à 1.7-2.5mm et son spectre IR (**Tableau II.9**) est identique au spectre témoin. Ceci confirme que c'est le même matériau.

Le pic intense entre (3240-3280 cm^{-1}), attestant de la présence de l'impureté, existe encore et est presque aussi intense que celui de l'échantillon usé (**Figure II.10**).

Tableau II.9:positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3268	Faible
2 ^{eme} pic	1638	Faible
3 ^{eme} pic	953	Forte
4 ^{eme} pic	745	Moyenne
5 ^{eme} pic	666	Moyenne
6 ^{eme} pic	561	Moyenne

On remarque une faible régénération de l'échantillon par comparaison avec l'échantillon usé. Un traitement thermique à 300°C pendant 1 heure ne permet qu'une régénération partielle.

Régénération thermique à 300°C pendant 2h :

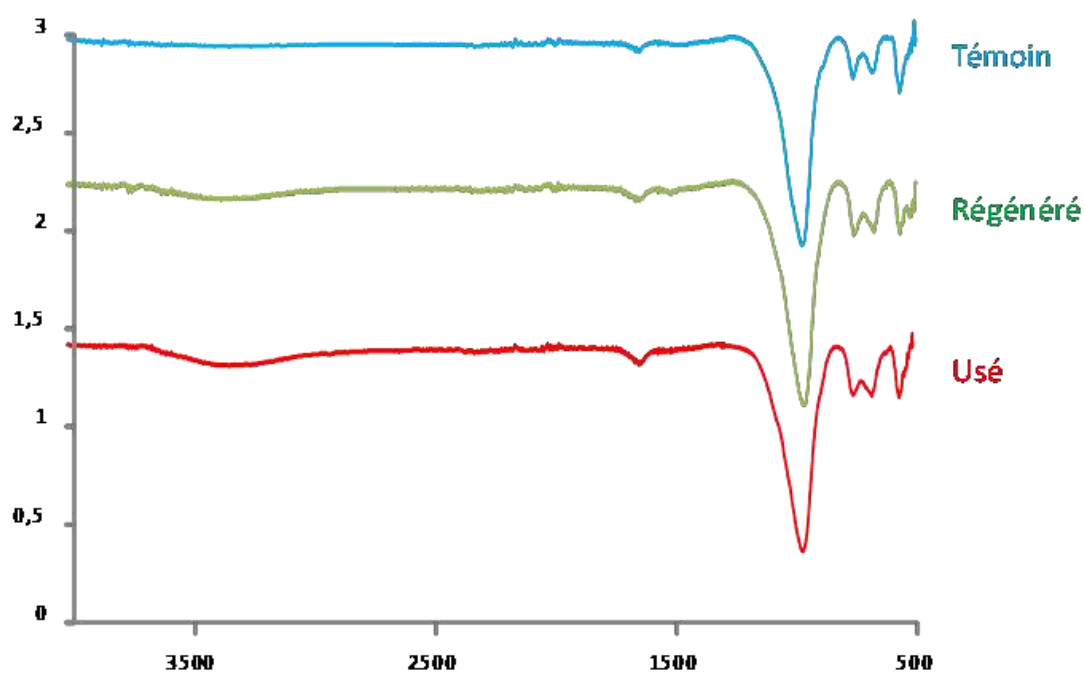


Figure II.19:spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h

Cet échantillon est régénéré à 300°C pendant 2h. Comparé aux échantillons usés et neuf, il apparait que le matériau est identique à celui de la référence, l'empreinte de la molécule étant la même dans la région inférieure à 1700 cm^{-1} (**Tableau II.10**).

Toutefois, le pic à 3240 cm^{-1} existe toujours mais son intensité s'est affaiblie par rapport à l'échantillon utilisé non traité.

Tableau II.10: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3240	Faible
2 ^{eme} pic	1638	Faible
3 ^{eme} pic	960	Forte
4 ^{eme} pic	754	Moyenne
5 ^{eme} pic	671	Moyenne
6 ^{eme} pic	564	Moyenne

On constate que la régénération thermique s'est opérée et que les paramètres ne sont pas encore optimaux.

Régénération thermique a 300°C pendant 3h:

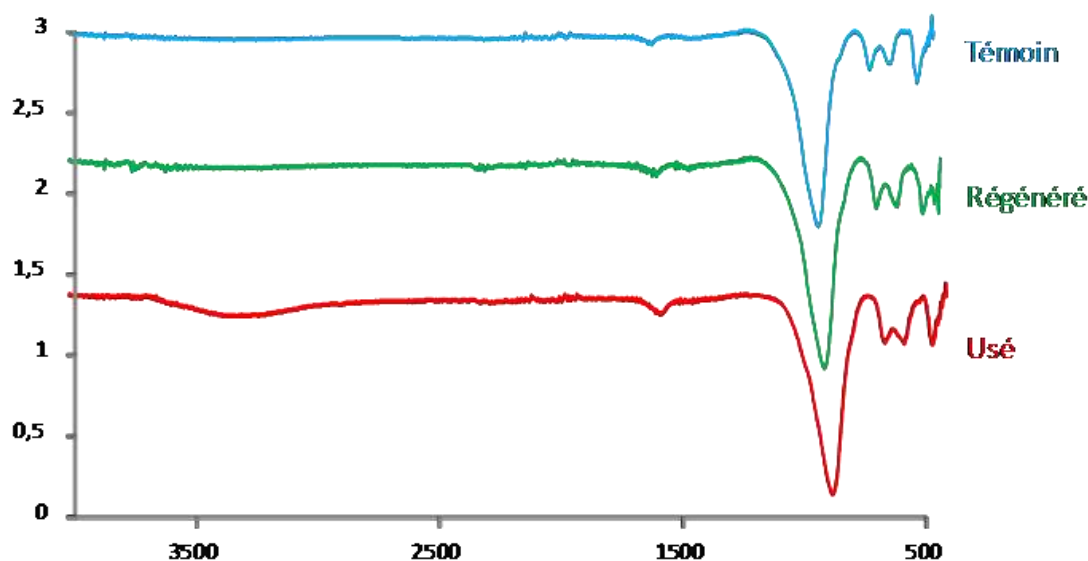


Figure II.20:spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h

Le tracé dans la région supérieur de 3200 cm^{-1} ne montre plus de pics qui s'est aplati par rapport à l'échantillon utilisé (*Tableau II.3*).

Tableau II.11 : position et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	1638	Faible
2 ^{eme} pic	964	Faible
3 ^{eme} pic	755	Forte
4 ^{eme} pic	669	Moyenne
5 ^{eme} pic	569	Moyenne

Pour cet essai, les paramètres de traitement semblent satisfaire la régénération.

II .4.1.3.2.1.2°) Échantillon 3 à 5 mm:

Régénération thermique à 200°C pendant 1h

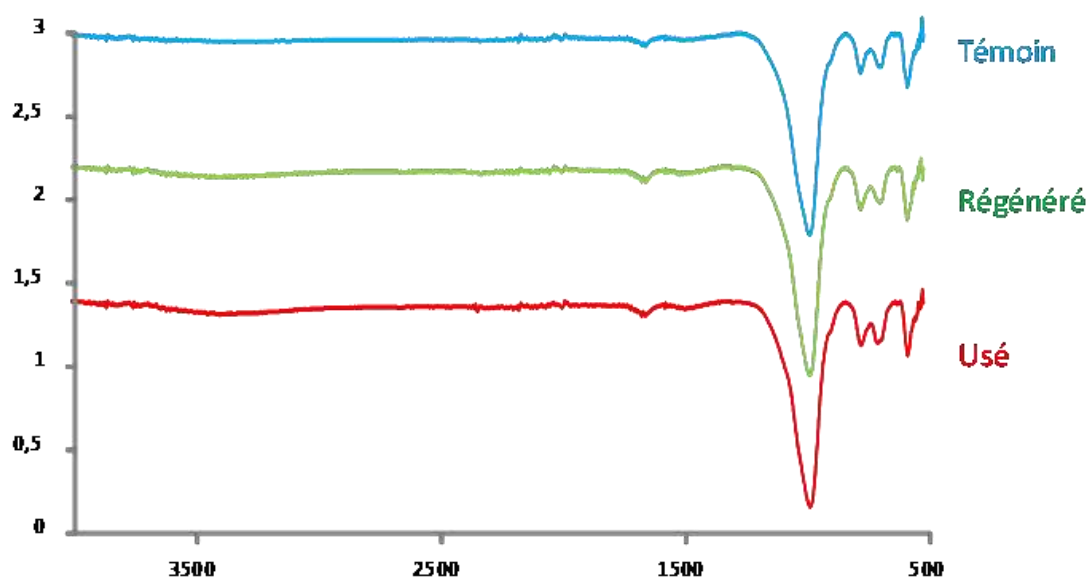


Figure II.21:spectre IR de l'échantillon régénéré

Cette figure montre un signal à 3350 cm^{-1} sur le tracé de l'échantillon traité 1h à 200°C . Son intensité est faible par rapport à l'échantillon utilisé sans traitement (*Tableau II.12*).

Tableau II.12: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3351	Faible
2 ^{eme} pic	1638	Faible
3 ^{eme} pic	967	Forte
4 ^{eme} pic	757	Moyenne
5 ^{eme} pic	677	Moyenne
6 ^{eme} pic	566	Moyenne

Le traitement thermique de l'échantillon laisse apparaître une régénération mais elle reste insuffisante.

Régénération thermique à 300°C pendant 1h

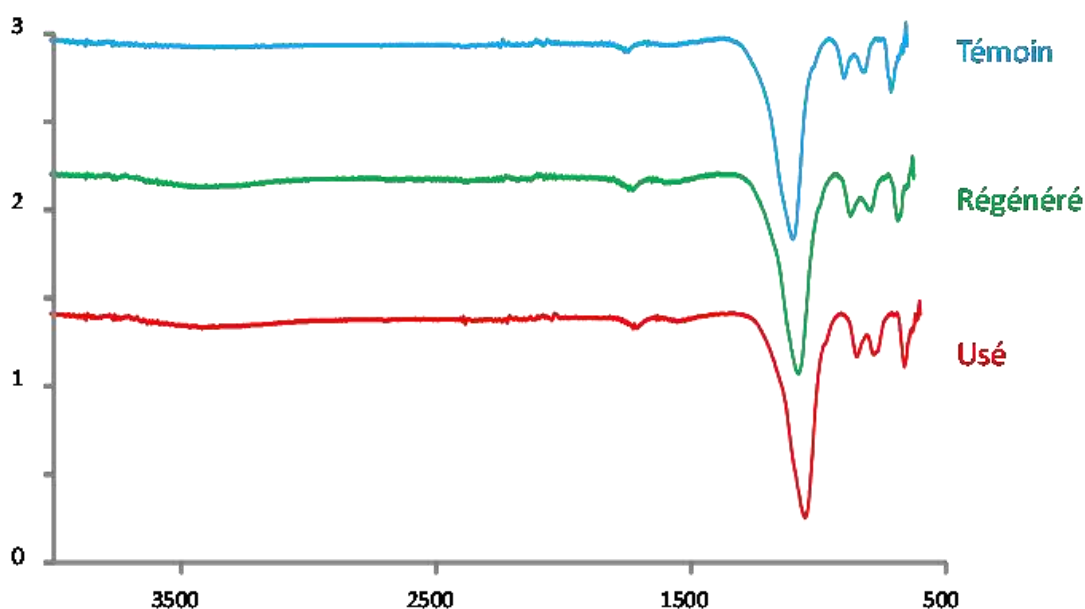


Figure II.22:spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h

Cet échantillon est traité en 1 heure à 300°C. Son spectre laisse toujours apparaître un signal (3300-3360) qui atteste de la résistance de l'impureté au traitement avec une absorbance relativement faible par rapport à l'échantillon usé (**Tableau II.13**).

Tableau II.13:positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 1h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3349	Faible
2 ^{eme} pic	1638	Faible
3 ^{eme} pic	967	Forte
4 ^{eme} pic	757	Moyenne
5 ^{eme} pic	677	Moyenne
6 ^{eme} pic	566	Moyenne

Les paramètres de cette régénération ne sont pas encore suffisants.

Échantillon régénéré pendant à 300°C pendant 2h :

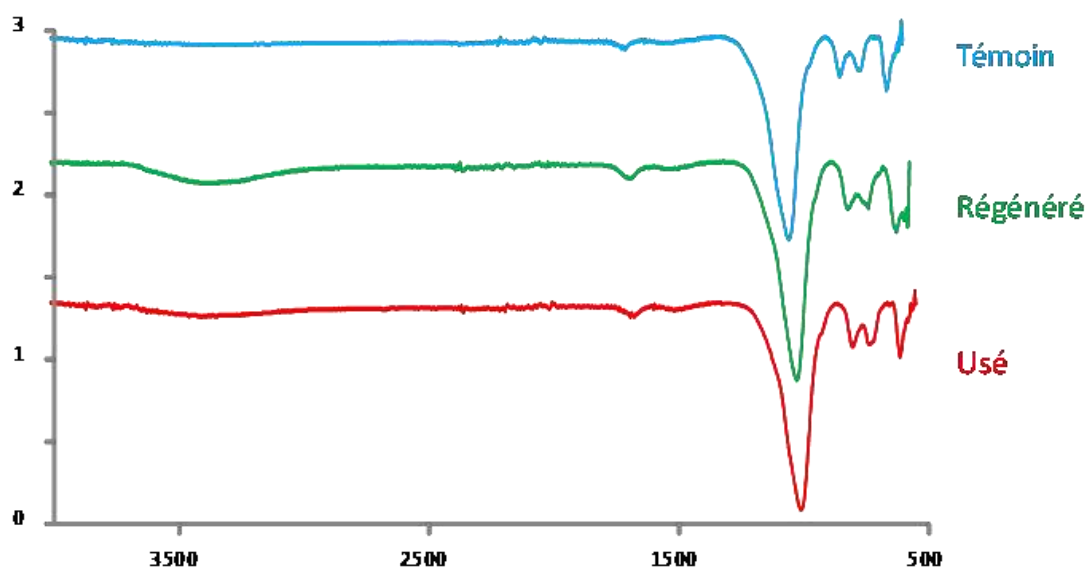


Figure II. 23:spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h

Le traitement thermique de l'échantillon a duré 2 heures à 300°C. Il laisse apparaître sur le tracé une déformation dans la région supérieure à 3300 cm^{-1} moins importante que celle de l'échantillon non traité (**Tableau II.14&Tableau II.4**).

Tableau II.14:positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 2h:

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3317	faible
2 ^{eme} pic	1638	faible
3 ^{eme} pic	967	Forte
4 ^{eme} pic	757	moyenne
5 ^{eme} pic	677	moyenne
6 ^{eme} pic	566	moyenne

Le traitement thermique accompli une régénération qui reste incomplète.

Échantillon régénéré pendant à 300°C pendant 3h :

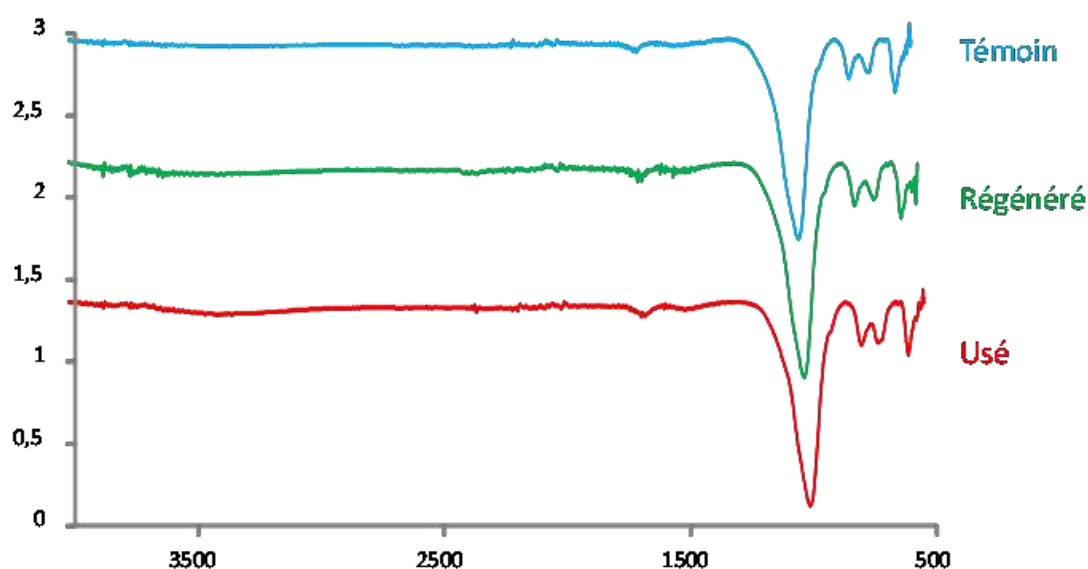


Figure II.24:spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h

Dans cet essai on constate, dans la zone de $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, la disparition du signal qui a jusqu'à présent résisté aux différents traitements (**Tableau II.15**).

Tableau II.15: positions et pics du spectre IR de l'échantillon régénéré pendant 3h:

Pics	Nombre d'onde cm ⁻¹	intensité
1 ^{er} pic	-	-
2 ^{eme} pic	1638	Faible
3 ^{eme} pic	967	Fort
4 ^{eme} pic	757	Moyenne
5 ^{eme} pic	677	Moyenne
6 ^{eme} pic	566	Moyenne

Les paramètres de ce traitement thermique semblent satisfaire une régénération acceptable.

II .4.1.3.2.2°) conclusion :

Le but de ce travail est de régénérer thermiquement la Faujasite 13X ayant servi pour désodoriser un gaz propulseur.

Pour ce faire, un chauffage compris entre 200 et 300°C dans un four a été opéré dans un intervalle de temps compris entre 1 à 3 heures avec un pas de 1 heure. L'intervalle de température a été renseigné par l'analyse thermogravimétrique du matériau neuf.

Chaque échantillon traité est analysé avec la spectroscopie infrarouge. Les résultats sont récapitulés au Tableau II.16 et aux graphes de la **Figure II.25** et la **Figure II.26**.

Tableau II.16: Recapitulatif des resultats :

Échantillons		Température de traitement	Durée de traitement (h)	Transmittance	Taux de régénération (%)	Observations
Calibre de l'échantillon en mm	1.7à 2.5	200 °C	3	0.975716	18,55	faible régénération
			1	0.949645	6,48	Très faible régénération
			2	0.962981	50,94	régénération partielle
			3	0.972131	81,44	Régénération optimale
	3 à 5	300 °C	1	0.963973	0,13	Très faible régénération
			1	0.964057	0,29	faible régénération
			2	0.973183	45,92	régénération partielle
			3	0.981869	89,35	Régénération optimale

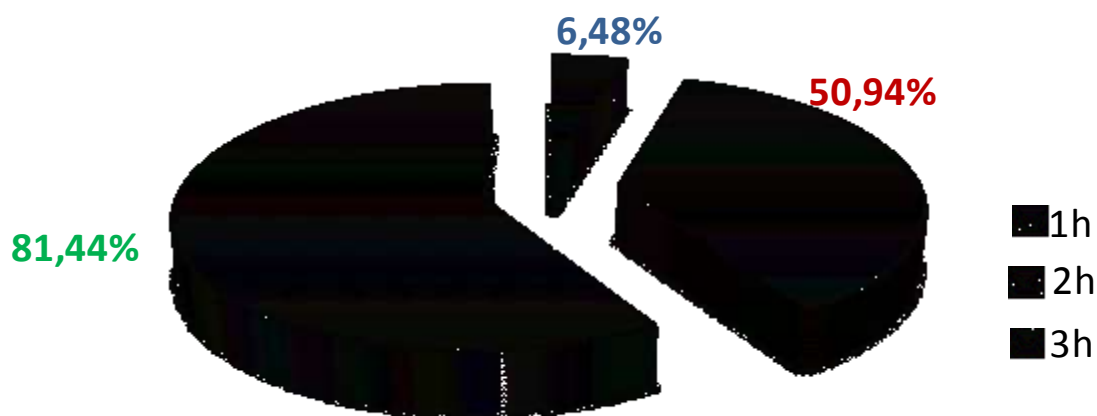


Figure II.25: Taux de régénération de l'échantillon de calibre 1,7 à 2,5 mm

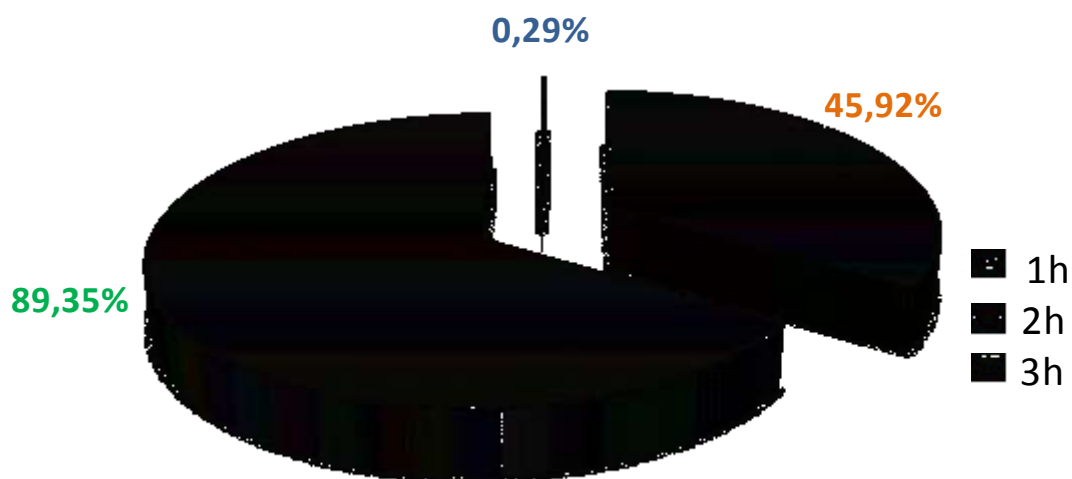


Figure II.26: Taux de régénération de l'échantillon de calibre 3 à 5 mm

Le maximum de régénération est réalisé, pour les deux calibres du même matériau, à 300°C pendant 3 heures.

II.4.1.3.3°) Analyses Thermogravimétrique & Thermodifférentielle

Pour l'ATG ATD, les échantillons concernés sont ceux qui ont été analysés en IR c'est-à-dire les matériaux régénérés par chauffage dans un four pour une température de 200°C pendant des durées de temps variant de 1 à 3 heures.

1. *Échantillon de calibre 1.7 - 2.5 mm Traité à 200°C en 3h.*

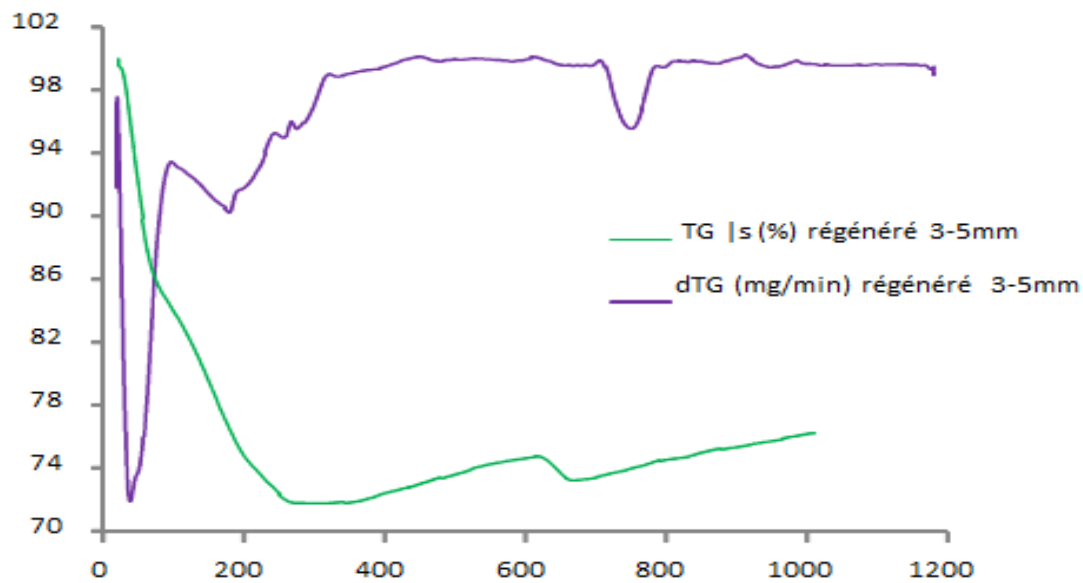


Figure II.27: graphe ATG échantillon régénéré

Le graphe présente l'ATG-DTG de l'échantillon témoin de calibre 1.7-2.5mm. Il présente un pic endothermique aux environs de 100°C. Ceci à notre avis est la perte d'eau qui est évaluée à 14%. Un second pic endothermique est enregistré à 200°C qui présente une perte de poids de 12% que nous attribuons au départ des molécules de mercaptan ayant résisté au traitement thermique dans le four.

Pour cet échantillon la perte totale en poids est de 26%

2. Échantillon calibre 3 - 5 mm Traité à 200°C en 1h.

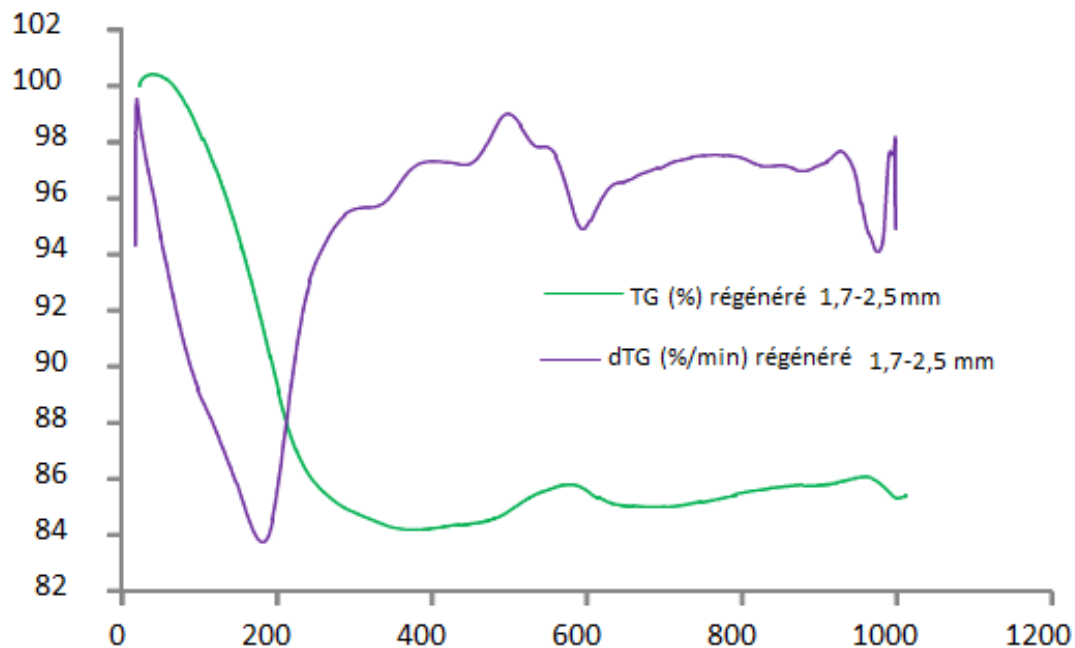


Figure II.28: graphe ATG échantillon régénéré

Le graphe présente lui aussi deux pics endothermiques entre 0 et 200°C. Le premier pic est un épaulement masqué par le second qui est bien visible.

La perte totale en poids pour cet échantillon qui a déjà été régénéré est de 16% environ. Cette perte de poids est inférieure à celle de l'échantillon précédent (*Figure II.27*) et est cohérente avec les conclusions citées qui ont stipulé que les deux matériaux ne sont pas saturés.

II.4.1.3.3.1°) Résultats:

D'après les graphes de l'ATG des échantillons (régénéré) on constate que les résultats sont conformes à ceux de l'IR et confirme l'hypothèse que les matériaux utilisés pour désodoriser le gaz ne sont pas encore au stade de la saturation et ne contiennent pas la même quantité de molécules impures.

II.4°) Remplacement du support d'adsorption :

Cette partie traite le remplacement de la Faujasite 13X, utilisée comme support désodorisant, par un autre matériau ; la Faujasite 13X est un matériau d'importation.

Le matériau de remplacement, nommé *CHI* dans le cadre de ce travail, cumule plusieurs qualités dont :

- Produit obtenu et vendu localement.
- Inoffensif pour l'environnement et les êtres vivants.
- Produit naturel, donc bio.
- Facile à revaloriser.

Pour pouvoir tester son action désodorisante, un montage a été conçu et confectionné par nous même. Il s'agit d'un *banc-de-test* pour mettre en évidence l'action désodorisante de *CHI*.

Tous les essais ont été réalisés avec du gaz butane pour usage domestique.

II.4.1°) Description du *banc-de-test*:

Le *banc-de-test* est constitué de plusieurs tubes de différents diamètres réunis de sorte à imposer une circulation à contre-courant du fluide.

Il est assemblé de sorte à permettre le remplissage et la vidange du support d'adsorption de manière aisée.

Il est constitué d'un manomètre de pression en U en verre transparent, de robinet d'arrêt de gaz, de valves et de clapets anti-retour de gaz (*Figure II.29*).

Sa capacité totale est de 5 litres

Au contact des molécules de mercaptan, l'une des deux opérations est réalisée :

- Soit un captage de molécule de mercaptan par liaison électrique, ces dernières étant polaires.
- Soit une réaction chimique type acido-basique, les molécules de mercaptan étant acides de Brønsted et le support jouera le rôle de base.

Deux méthodes sont utilisées pour caractériser la désodorisation :

- L'analyse infrarouge
- La technique du flaire.

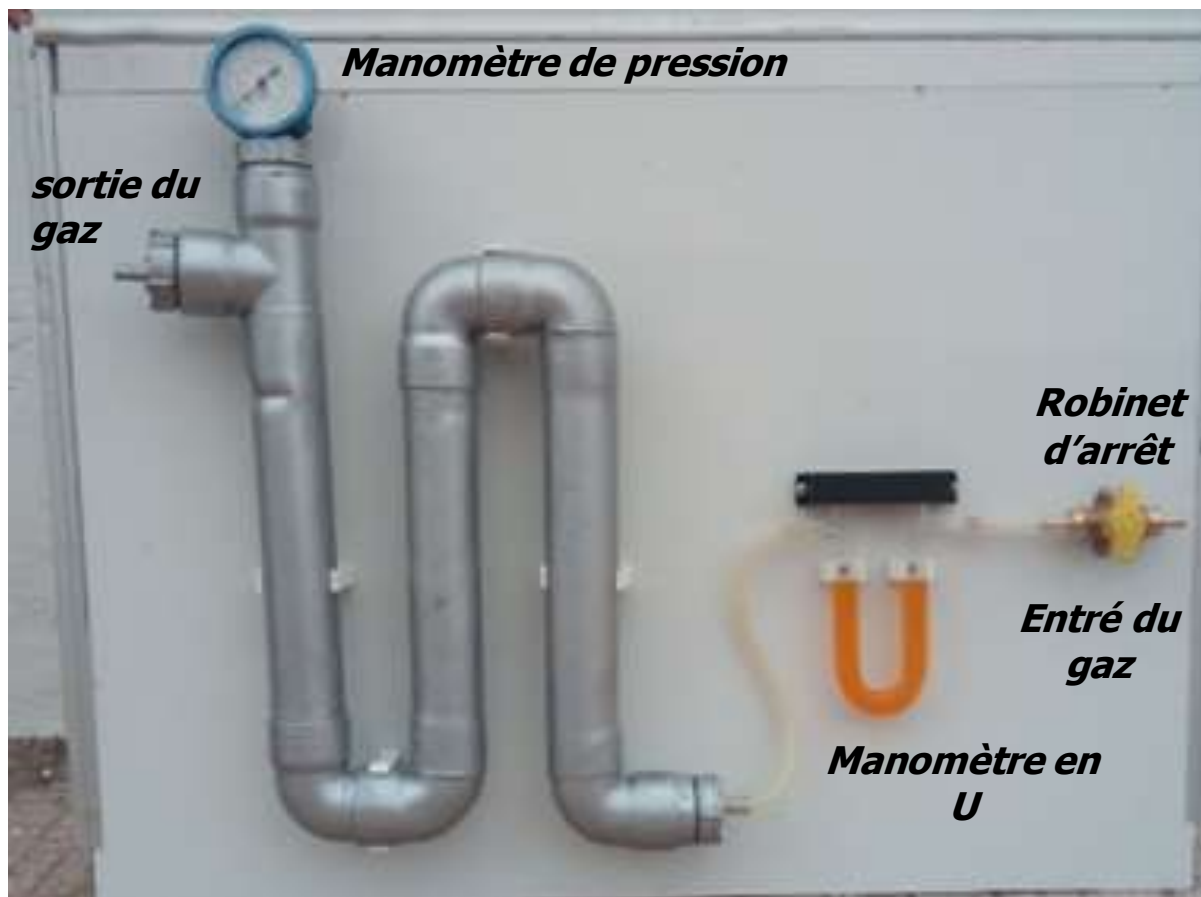


Figure II.29: Banc-de-teste

II.5°) Expérimentation :

II.5.1°) Protocole de désodorisation :

- Remplissage de l'appareillage au 3/4 avec *CHI* commercial.
- Vérifier que le produit est installé dans la partie en U
- Faire un bronchement de gaz à l'entrée de l'appareillage.
- Laissez circuler le gaz pendant une période de 1 heure avec un pas de 10 min.
- Sentir, chaque 10 min le gaz sortant du banc et évaluer la senteur sur une échelle de 10.
- Réaliser une analyse infrarouge pour un échantillon neuf et un autre usagé.

Le dispositif expérimental est présenté en (*Figure II.29*)

II.5.2°) Analyse infrarouge :

Deux analyses IR ont été réalisées ; la première concerne le matériau CH1 neuf pour servir de référence. La seconde analyse concerne le matériau CH1 ayant servi pendant une heure à désodoriser le butane.

Les résultats sont présentés à la *Figure II.30*.

➤ *Analyse IR matériau neuf :*

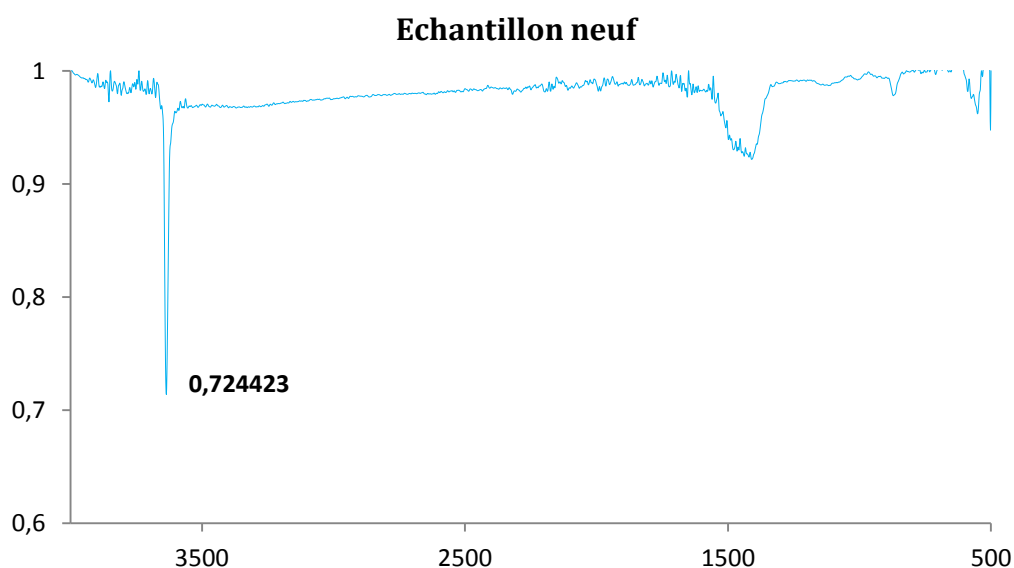


Figure II.30: Spectre IR du matériau CHI neuf

Le spectre IR présente un pic intense à 3640 cm^{-1} d'une transmittance de 0,724423. La partie située avant 1500 cm^{-1} est réservée à l'empreinte de la molécule dont les pics sont au **Tableau II.17**

Tableau II.17 : positions et formes des pics intenses du spectre IR de l'échantillon neuf

Pics	Nombre d'onde cm^{-1}	intensité
1 ^{er} pic	3640	Forte
2 ^{eme} pic	1420	Moyenne
3 ^{eme} pic	892	Faible
4 ^{eme} pic	552	Faible

➤ *Analyse IR matériau ayant servi à désodoriser le gaz butane :*

Pour cet échantillon, et pour des raisons de sécurité, le temps de traitement de désodorisation n'a été que de 5 minutes, car toutes les expérimentations ont été réalisées à domicile loin des consignes de sécurité exigées et recommandées.

L'analyse IR est présentée ci-après :

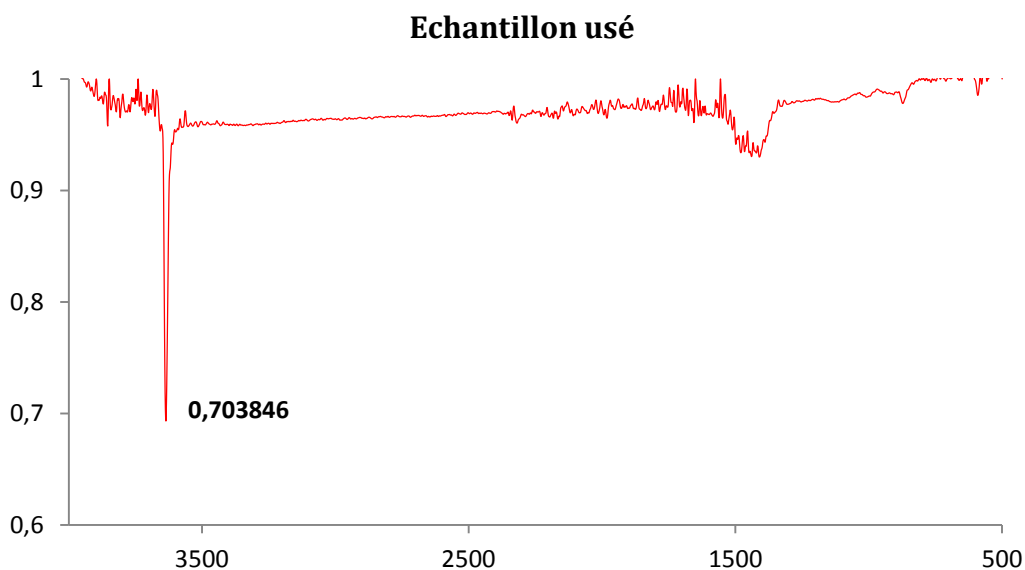


Figure II.31: spectre IR de la CHI usé

La figure présente un spectre composé de deux zones :

1. La zone comprenant un signal situé de 500 à 1500cm⁻¹. Elle est constituée d'un ensemble des pics similaires à ceux de l'échantillon neuf, ce qui signifie que la molécule n'a pas subi de transformation chimique et qu'elle est stable chimiquement.
2. La zone située entre 1500 à 4000 cm⁻¹. Elle montre la présence d'un pic à 3635 cm⁻¹ de forme fine et forte, comme celle de l'échantillon neuf avec une transmittance moins importante que celle de l'échantillon neuf (0.703846) (*Tableau II.18*).

Tableau II.18 : positions et formes des pics intenses du spectre IR de l'échantillon usé

Pics	Nombre d'onde cm ⁻¹	intensité
1 ^{er} pic	3635	Forte
2 ^{eme} pic	1421	Moyenne
3 ^{eme} pic	872	Faible
4 ^{eme} pic	556	Faible

II.5.3°) Technique du flair.

Cette technique consiste à sentir l'odeur du gaz sortant du dispositif pour voir s'il y a présence de mercaptans.

Le seuil de perception olfactif des mercaptans est de 0.0005ppm.

Les résultats de cette technique sont présentés en *Figure II.32: Échelle du .*

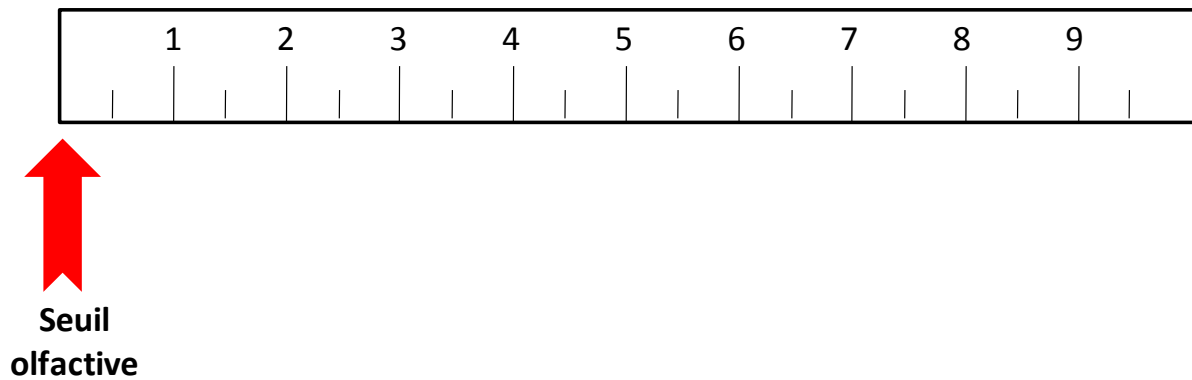


Figure II.32: Échelle du seuil olfactif

Durant toute la durée du traitement de désodorisation avec le CH1, le butane n'a pas senti le mercaptan. Ceci signifie que les molécules de mercaptan ont été réellement éliminées du gaz butane

Conclusion général

Le présent travail a été réalisé sur un matériau zéolitique utilisé pour démercaptaniser les HC au niveau de la SARL CARTANA, établissement qui produit et commercialise les produits cosmétique.

Le travail à consister en:

1. Établissement d'un diagramme de référence pour caractériser le matériau utilisé chez CARTANA. Il s'agit d'un diagramme IR.
2. Sur deux échantillon de calibre différent ce travail a permit de confirmer qu'il appartient au même matériau, c'est-à-dire la même phase.
3. Établissement d'un tracé ATD-ATG qui n'a pas été affirmatif concernant la nature réelle du matériau.
4. Établissement des conditions opératoires pour la régénération de ce matériau. La régénération est opérée par voie thermique sous pression atmosphérique avec les paramètres suivants :

- une Température de chauffage de 300°C.
- une Durée de chauffage de 3heures.

Pour ce qui est de la substitution du matériau pour démercaptaniser les HC. Un produit référencié CH1 a été utilisé et a donné des résultats encourageant. Son utilisation a nécessité la conception et la confection d'un banc -de -teste.

Néanmoins, ce travail dégage un certain nombre de perspectives dont :

1. purification du produit de substitution. Celui utilisé étant de qualité technique.
2. Établir son spectre de référence IR ainsi que son empreinte thermique par le biais d'une ATG-ATD.
3. Déterminer sa compostions chimique et la classe de produit à laquelle il appartient.
4. Définir le type de réaction entre le CH1 et les mercaptans.

Références bibliographiques

[1].(OFSP), *Office fédéral de la santé publique. Unité de direction Protection des consommateurs ;confederation suisse. septembre 2016.*

[2].DETIC, *association belgo-luxembourgeoise des producteurs et des distributeurs de cosmétiques, détergents, produits d'entretien, colles et mastics, biocides et aérosols. consulter le 31/3/2019. [en ligne] disponible sur:<http://be-aerosols.be/fr/gaz-propulseurs>.*

[3].Engen.T. *The perception of odours, New- York, Academic Press. (1982).*

[4].Béguin.P, Costermans J. *LE TRAITEMENT DE L'INFORMATION OLFACTIVE ,REVUE CRITIQUE,Département de Psychologie Expérimentale, Université Catholique de Louvain . 1994, 99-122 .*

[5].Boucif, A. *Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbonactif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure. polytechnique, 2008.*

[6]. L. Ming Sun, F. Meunier, *Adsorption. aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J 2730,. 2003.*

[7]. I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J.bouزيد, E. Fakhfakh, F. Jamoussi. *Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich . clayey rock, Journal of Hazardous Materials ,2009 ,172,1623–1628.*

[8]. C.R.Meloa, H. G. Riella ,N. C. Kuhnena, E.Angiolettob, A. R .Meloc, A .M. Bernardin, M. R.d. Rochab, L. d. Silva. *Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolitesthroughion exchange for adsorption of arsenic, Materials Science and Engineering B. ,2012 ,177,345– 349.*

[9] .R. W. Neuzil. *US patent. 1971, 362, 6020.*

[10]. C. M. Roeseler, S. Kulprathipanja, J. E. Rekoske. *U. S International Classification C07C. 2004 ,712,585.*

[11] *brochure, zeochem. molecular sieve adsorbant. la suisse : s.n., 17-3-2019.*

[12]. H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen,. *Introduction to Zeolite Science and Practice, 2001, 13. s.l. : Elsevier, 2001, 13.*

[13]. CHOUAT, N. *Synthèse et caractérisation de matériaux apparentes aux zéolites. Thèse en chimie. Université d'Oran : s.n., 2017,132.*

[14] Wang, C, Zhou, J, Wang, Y, Yang, M., Li, Y. and Meng, C. *Synthesis of zeolite X from low-grade bauxite. Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88: 1350–1357. (2013).

[15]Busca.G. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry And Catalytic Behaviour. s.l. : Elsevier, 2014, 199.*

[16]. V. Parvulescu, B.L. Su, *Catal. Today*,. 69 (2001) 315.

[17]Busca.G, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *J. Hazard. Mat.* 160 (2008) 265.

[18]khun, P. *zeolithes et chimie organique :elaboration de nouvelle voies de synthèses vertes, thèse en chimie. .2011.143.*

[19]Marie, J. *Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales, thèse en chimie-physique,. 2010,273.*

[20] MARET, L. *APPLICATION DE LA TECHNIQUE DE THERMODESORPTION POUR L'ANALYSE DE 93 COV ET LE SCREENING DES COV DANS L'AIR DES LIEUX DE travail. t l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, en chimie,20 decembre 2013.*

[21]. Bruker brochure FT-IR valide en ligne[http://www.laboaragon.com/docs/marcas/bruker/FTIR%20ALPHA_brochure_EN.pdf]. 2014.

[22]. MEZOUAGH.A. *Récupération de tamis moléculaires pour l'élimination de composés organiques. DIPLOME DE MAGISTER,Génie des procédés,Chimie Appliquée et Développement Durable,Université de Mostaganem,2012.*

[23]. *SPRAYS AÉROSOLS Informations à l'attention des consommateurs. confederation suisse : departement federal de l'interieur(DFI),unite de direction protection des consommateurs, septembre 2016.*