



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 و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPM/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des Matériaux

Thème

**ETUDE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION DES DEUX
POLLUANTS PAR UNE ZEOLITHE MODIFIEE**

Présenté par

- 1- HAMADI Zineb
- 2- TOUATI Fatima Zohra

Soutenu le 23/06/ 2020 devant le jury composé de :

Présidente :	Dr. MAHREZ Nouria	M.C.B	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Dr. ZIANE Samira	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr. BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BESSAHA Gania	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Ce travail a été réalisé au **Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.)**. Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur **BELOUATEK Aissa**, directeur de S.E.A.2M., de nous avoir accueillis au sein du laboratoire. Nous remercions vivement M^{elle} **BESSAHA Fatiha**, Maître de Conférences A à l'Université de Mostaganem, pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements, à l'aboutissement de ce travail.

Nous adressons également nos vifs remerciements à Mme **Mahrez Nouria**, Maître de Conférences B à l'Université de Mostaganem, pour son aide au cours de la réalisation de ce mémoire, ainsi que d'avoir bien voulu présider le jury.

Nous sommes également très reconnaissants à Mme **Ziane Samira**, Maître de Conférences A à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également à M^{elle} **BESSAHA Gania**, Doctorante à l'Université de Mostaganem, qui a assuré un suivi constant du stage pratique. Qu'elle trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous voudrions également exprimer nos sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche SEA2M, pour leur esprit d'équipe, aide multiforme et convivialité

Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Ma chère tante et mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*Ma chère enseignante M^{elle} BESSAHA, pour son encouragement permanent, et son
soutien moral,*

Tous les enseignants de génie des procédés, pour leur appui et leur encouragement

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Merci d'être toujours là pour moi

ZINEB

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leur soutien et leur encouragement

Durant tout ma carrière d'étude

Ma chère grande –mère

Mes belles familles

Mes sœurs

Toute ma grande famille

Ma chère enseignante M^{elle} BASSAHA

Et a tous les enseignants de génie des procédés

Ainsi qu'à tous mes amis.

Fatima Zohra

Sommaire

Introduction générale.....	01
Référence.....	03

Chapitre I : Généralités

I.1. Généralités sur les zéolithes	04
I.1.1. Historique.....	04
I.1.2. Définition.....	04
I.1.3. Classification.....	05
I.1.4. Application.....	06
I.1.5. Zéolithes X généralité et structure.....	07
I.2. ADSORPTION	08
1.2. 1. Définition.....	08
1.2.2. Types d'adsorption	08
1.2.1. Isotherme d'adsorption.....	09
I.3. GENERALITES SUR IBUPROFENE	10
1.3.1. Définition	10
1.2.1-Propriétés physico-chimiques.....	11
1-3.2. Toxicité.....	12
I.4. GENERALITES SUR CHROME IV.....	12
1.4.1. Définition.....	12
I.3.1. Propriétés.....	12
Référence.....	14

Chapitre 2 : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI) ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE

II.1 Introduction.....	16
II.2 Modification de la zéolithe.....	16
II.2.1 Mode opératoire.....	16
II.3 Adsorption D'ibuprofène.....	16
II.3.1 Conditions opératoire.....	16
II.3.2 Méthodes d'analyses.....	18

II.3.3 Balayage.....	18
II.3.4 Obtention de la courbe d'étalonnage.....	19
II.4 Effet de pH.....	19
II.5 Cinétique d'adsorption.....	21
II.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	23
II.5.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	25
II.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	28
Référence.....	32
Conclusion.....	33

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante; il en résulte une grande surface par unité de volume. Ces matériaux sont classés en différentes catégories, en fonction de la taille de leurs pores [1]. Ils ont un champ d'application extrêmement large, car la présence de pores dans leur structure leur procure des propriétés d'adsorption importantes.

Parmi ces matériaux on distingue les matériaux cristallins, comme les zéolithes. La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage et dans la catalyse [2].

Les changements environnementaux sont l'une des menaces mondiales les plus importantes pèsent sur le développement durable de la société et de terre, d'autre part, depuis la révolution industrielle, liées à la croissance économique. Parmi des polluants utilisés dans les industries les métaux lourds et les produits pharmaceutiques.

Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérise, il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire[3]. Le chrome VI est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes [4].

D'autre part la présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles, en tant que médicament hydrophile, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération pour l'homme [5].

Plusieurs technologies sont employées pour l'élimination des métaux lourds et les produits pharmaceutiques, parmi ces processus l'échange ionique, rétention membranaire et

INTRODUCTION GENERALE

l'adsorption qui est très utilisée grâce à sa simplicité relative de réaliser, de son efficacité et le coût bas.

Beaucoup de publication ont été consacrées au comparaison entre l'adsorption de ibuprofène et autre polluant telles que ibuprofène et tetracycline [6] ibuprofène et bisphenol [7], ibuprofène et amoxicillin [8].

Ce travail est consacré à l'échange cationique d'une zéolithe X par le cuivre et une étude comparative entre l'adsorption du chrome et de l'ibuprofène.

Le chapitre I comporte des généralités sur les zéolithes et la zéolithe X en particulier, une partie sur le chrome hexavalent et l'ibuprofène, utilisations et toxicités. Dans le chapitre II c'est une partie expérimentale qui porte l'échange ionique de la zeolithe X et une étude comparative entre l'adsorption des deux polluants par la zeolithe échangée. A la fin on termine avec une conclusion qui regroupe l'essentiel des résultats trouvés.

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), (1994)1739–1758.
- [2] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature*, 416(6878), (2002)304–307.
- [3] N. FAOUT, Récupération du chrome dans les eaux usées de tanneries par adsorption sur différents types de boues d'épuration, Université se QUEBEC INRS-Eau, terre et environnement, thèse de doctorat, Avril 2006.
- [4] C. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson. Atlas of zeolite framework types. Elsevier Science, (2001).
- [5] Ph. A. Pezard, Electrical properties of Mid-Ocean Ridge Basalt and implications for the structure of the upper oceanic crust in hole 504B. *Journal of Geophysical Research* 95, (1990) 9237-9264.
- [6] S. Álvarez-Torrellas, A. Rodríguez, G. Ovejero, J. García. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal* 283, (2016) 936–947
- [7] C. E. Choong, I. Shaliza, W. J. Basirun. Mesoporous silica from batik sludge impregnated with aluminum hydroxide for the removal of bisphenol A and ibuprofen. *Journal of Colloid and Interface Science* 541, (2019) 12–17.
- [8] H. Mansouri, J. Carmona, A. Gomis-Berenguer, S. Souissi-Najar, A. Ouederni, C. O. Ania. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 449, (2015) 252–260.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS GENERALES

I.1. GENERALITE SUR LA ZEOLITHE

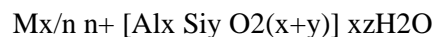
I.1.1. Historique

Les zéolithes ont été découvertes il y a plus de 250 ans par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la Stabilité), il leur donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs zeolithos qui signifient pierre qui bout. Actuellement, une quarantaine de zéolithes naturelles ont été découvertes alors que plus de 200 structures ont été synthétisées. Leur nombre ne cesse de croître grâce à la grande créativité des scientifiques spécialistes dans ce domaine. Le plus grand avantage des zéolithes synthétiques est la possibilité d'ajustement de leurs propriétés, contrairement à celles naturelles qui sont toujours hétérogènes en composition et en propriétés [1].

I.1.2. Définition et structure

I.1.2.1. Définition

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés, dont le diamètre des pores est inférieur à 10 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres TO₄ (T = Si ou Al), où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire :



M représente un cation échangeable : alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et comme il peut être un ammonium ou un proton. Ce cation sert à compenser la charge négative résultant de la présence de l'aluminium dans la charpente minérale. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na⁺ sont généralement les cations de compensation. Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substitué par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (Al, Fe, B ...) ou tétravalents (Ge, Ti ...) [2].

I.1.2.2 Structure

Toutes les zéolithes sont formées par des enchainements de tétraèdres liés par leurs sommets, le centre T étant occupé par des atomes de silicium ou d'aluminium et les sommets par des atomes d'oxygène. Ces enchainements se développent dans les trois dimensions de l'espace.

les zéolithes pouvaient se réaliser en solution à partir d'unités aussi simples que des tétraèdres TO₄ (T = Si,Al...). La présence en solution d'unités de construction plus élaborées a donc été suggérée. Ces unités, actuellement proposées au nombre de 20 et appelées SBU (Secondaire Building Unités), ont été déterminées à partir de données structurales (**Figure I.1**) [3].

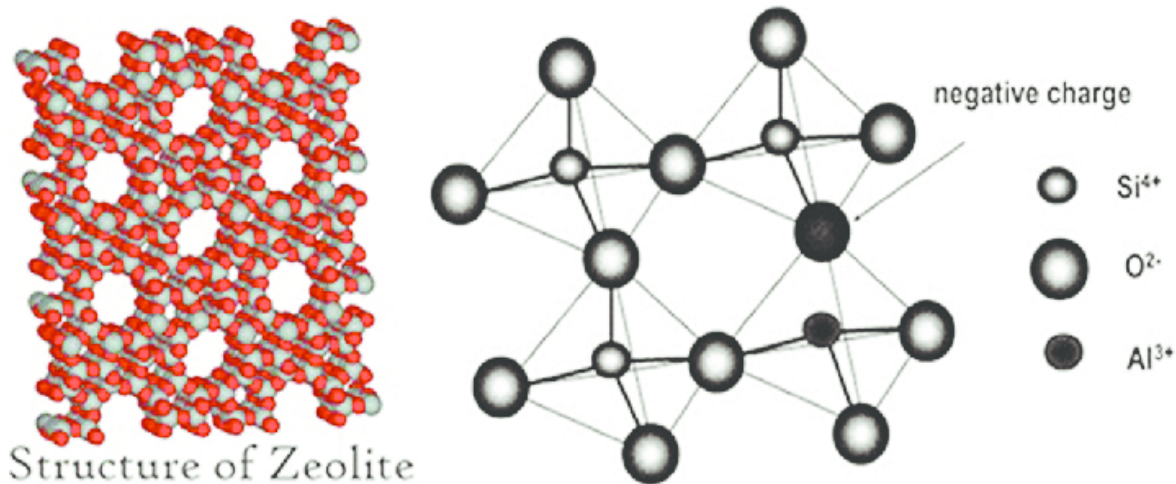


Figure I.1 : Structure de zéolithe [4].

I.1.3. Classification des zéolithes

Les zéolithes sont classées selon leur morphologie .Structure cristalline, composition chimique diamètre des pores.

a. Classification des zéolithes selon leurs morphologies

Smith, Fischer et Berck ont classés les zéolithes selon leur différents SBU, ces SBU sont des aluminosilicates qui forment la composition de base des charpentes zéolithiques.

Structurellement, les zéolithes sont formés par des unités de construction primaire et secondaire « Prémery and seconder building unités sbu », ces unités primaires sont tout simplement les tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Les atomes Si ou Al se trouvent au centre des tétraèdres avec 4 atomes d'oxygène liés en covalence. A partir de ces unités primaires plusieurs unités secondaires de construction peuvent être formées par la construction covalente d'atome d'oxygène, ce qui s'appelle un point d'oxygène. Les SBU sont caractérisés par une forme géométrique simple. La structure des zéolithes est finalement constituée par des SBU.

b. Classification des zéolithes à la base du diamètre effectif des pores

Les zéolithes sont aussi classé selon le diamètre des pores qui dépend du nombre de tétraèdre présent dans les ouvertures des anneaux qui entourent les pores, Barrer [5] a classé les zéolithes en 5 groupes .Sand et al, [6] a modifié la classification en 3 groups. En 1988, Davies et al, ont découvert le tamis moléculaires aluminophosphate à très large pore la VPI-5, qui contiennent 18 anaux dans l'ouverture des pores. Des tamis moléculaires avec des pores extra large qui contiennent 20 anaux dans leurs ouvertures nommés cloverite ont été synthétisés, des matériaux dans les ouvertures contiennent 14 anaux nommés UTD-1 sont aussi reportés.

c. Classification des zéolithes selon leur composition chimique :

Tableau 1 : classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques

Zéolithes faiblement siliciques	Si/Al=1-1,5	A, X,Sodalité, etc.
Zéolithes moyennement siliciques	Si/Al=2,0-0,5	Erionite , chabazite , mordenite, X , Y, L ,etc. .
Zéolithes fortement siliciques	Si/Al= 5-500	MFI,FER,BEA, etc.
Zéolithes purement siliciques	Si/Al= l'infinité	Si-MFI « silicate-1 », Si-MEL « silicate-2 », Si-ZSM-48,etc.

I.1.4. Applications des zéolithes

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse

1- Echange ionique

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolites sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par un ion Na^{+} , l'élimination des radio-isotopes (Cs^{+} et Sr^{+}), NH_4^{+} et les cations métalliques dissolutions aqueuses est également une autre application importante [7].

2-Adsorption

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi leur structure (Leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO₂ et des sulfures des mélanges gazeux). Elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et iso-paraffines, séparation des xylènes, oléfines, solvants organiques, séparation de O₂ de l'air, séparation du CO₂, SO₂ et NH₃ et séparation des sucres et acides aminés) [8].

3- Catalyse

Elle n'est pas l'application qui consomme la plus grande quantité de zéolithes mais elle possède la plus grande valeur marchande. Plusieurs sortes de zéolithes sont employées comme catalyseurs acides dans divers procédés catalytiques à savoir : la transformation des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation et hydrocraquage) pour la production d'essences à haut indice d'octane et autres produits de base pour l'industrie chimique (monomères et intermédiaires chimiques). Elles sont aussi utilisées pour la conversion de composés fonctionnels en paraffines linéaires (conversion du méthanol en hydrocarbures linéaires) et la synthèse de plusieurs composés chimiques pour la chimie fine [9]

I.1.4. Zéolithes X

a. Généralité et structure

La zéolithe X d'origine synthétique cristallise dans le système cubique. Sa structure est essentiellement formée d'une charpente aluminosilicate anionique rigide, neutralisée soit par des cations alcalins ou alcalino-terreux, soit par des protons, qui se logent en surface.

La structure de la zéolithe de type X est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolithes A et Y : la cage sodalite (qu'octaèdre) constituée de polyèdres à faces hexagonales et carrées. La différence entre les zéolithes X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al. Ce rapport est de 1 à 1,5 pour les zéolithes de type X et de 1,5 à 3 pour le type Y.

La zéolithe de type X synthétique cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille variant de 24,86 Å à 25,09 Å suivant la valeur du rapport Si/Al et un groupe d'espace Fd3m.

Le réseau cristallographique des zéolithes Na-X est constitué de mailles, chaque maille élémentaire contient 192 tétraèdres comportant:

16 prismes hexagonaux : 2,5 à 2,6 Å

16 cages sodalites (cavité β) : 5 à 6,6 Å

8 supers cages (cage α) : 13 Å

La zéolithe de type X est plus riche en aluminium que la Faujas ite naturelle. Le nombre d'ion d'aluminium par maille élémentaire varie de 77 à 96 pour la zéolithe X dont le rapports/Al (rapport du nombre d'atomes de silicium au nombre d'atomes d'aluminium) varie entre 1 et 1,5(figure I.2).

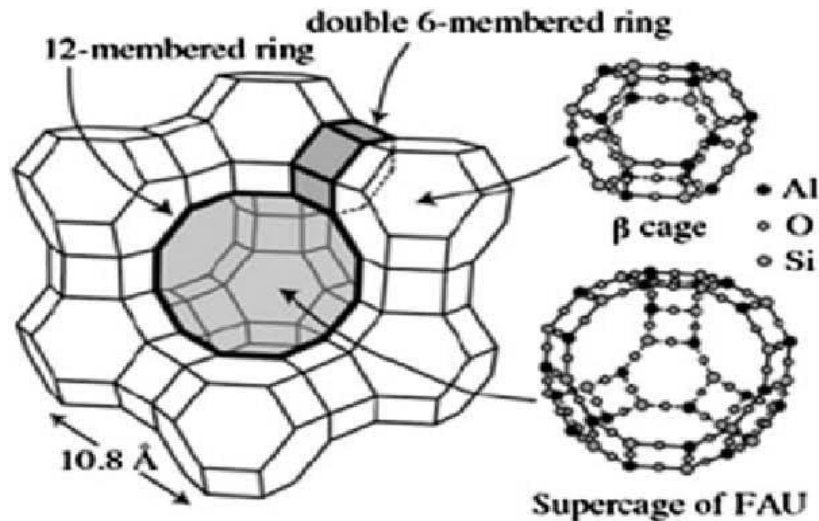


Figure I.2 : Structure de la zéolithe de type X [10].

1.2. ADSORPTION

1.2. 1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) dites « adsorbat », viennent se fixer sur la surface d'un solide qu'on appelle « adsorbant ». Cette dernière est caractérisée par le fait que la valence de ces atomes n'est pas saturée ; ce qui conduit à la formation d'un champ d'adsorption qui provoque l'accumulation des molécules qui se trouvent à proximité de cette surface.

1.2.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou « physisorption » et adsorption chimique ou « chimisorption ». Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la « désorption » [11].

-Adsorption chimique :

La chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type

d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 kcal mol⁻¹.

- Adsorption physique :

La physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal mol⁻¹ [12].

1.2.1. Isothermes d'adsorption [13]

Isotherme de type I : Ce type est concave à l'axe des abscisses (pressions relatives). La quantité adsorbée augmente très fortement aux basses pressions relatives et s'approche d'une valeur limite lorsque P/P_0 tend vers 1, indiquant la saturation de la surface par une monocouche. Ce plateau montre aussi qu'il y'a remplissage complet des micropores dans le cas des solides microporeux.

Isothermes de types II: La partie initiale de la courbe est aussi concave à l'axe des abscisses aux faibles pressions relatives puis elle devient parallèle à cet axe, indiquant la saturation de la surface par une monocouche moléculaire. Ensuite, l'allure devient convexe à l'axe de P/P_0 , indiquant de la formation d'une multicouche d'épaisseur t qui augmente avec l'augmentation de P/P_0 . Ce type d'isotherme est observé dans le cas des adsorbants non poreux ou macroporeux.

Isotherme de type III : Elle est convexe à l'axe de P/P_0 sur toute la gamme des pressions relatives. Ce genre d'isotherme est observé dans le cas où les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles (inférieures aux interactions adsorbant-adsorbant), ayant pour conséquence la formation de la multicouche avant la formation de la monocouche.

Isotherme de type IV : Ce type est similaire au type II, la différence réside dans le fait que les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas lorsque P/P_0 est supérieure à 0,35 environ. Cela fait apparaître une boucle dite boucle d'Hystérésis, sa présence est due à la condensation capillaire du gaz adsorbé dans les méso pores de l'adsorbant. Les boucles d'Hystérésis sont exploitées pour sonder la méso porosité d'un solide.

Isotherme de type V : Elle ressemble au type III, caractéristique des faibles interactions adsorbant-adsorbat. La différence est également la présence d'une boucle d'hystérésis, due à la présence des méso pores.

Isotherme de type VI : Ce type d'isotherme est très rare, il est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme (**figure I.3**)

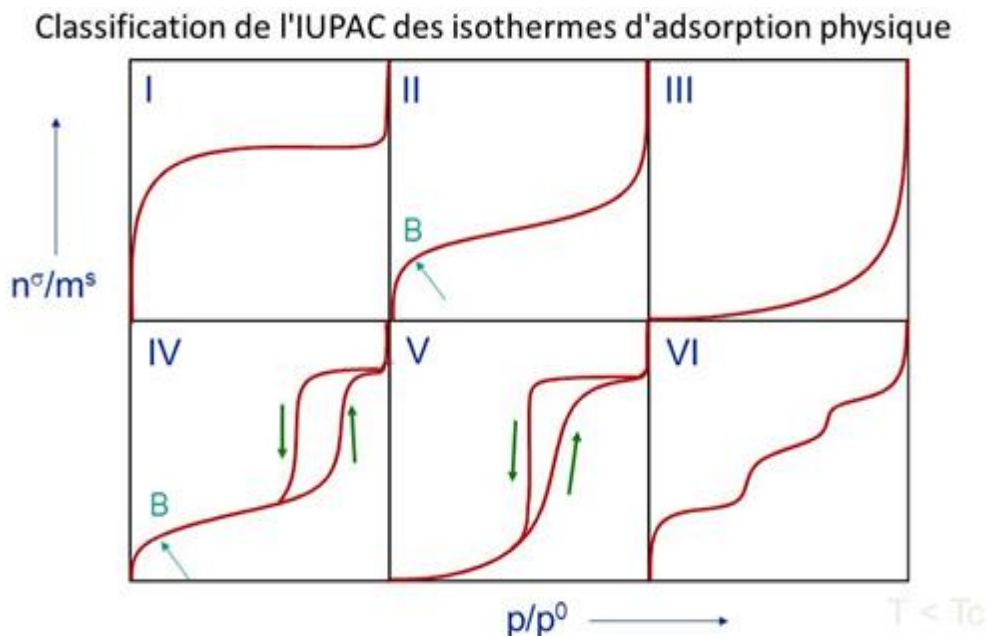


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC [14].

I.3. GENERALITES SUR IBUPROFENE

1.3.1. Définition

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (NSAIDs) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974.

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propénoïque) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propénoïque. Et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinaux et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille. Les données de travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'as pas d'effet sur la prévention du VIH. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe. Il est

commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin. (Figure I.4) [15].

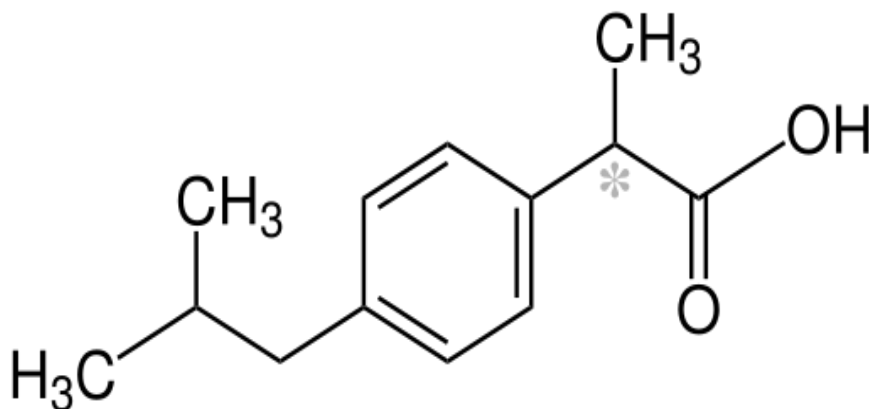


Figure I.4: structure d'ibuprofène [15].

1.2.1-Propriétés physico-chimiques

Tableau 1.1. Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Formule chimique	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Masse molaire (g/mole)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) (25°C)	21a
Kd (l/kg)	453,79
Log KOW	3,44b
pKa (eau, 20°C)	4,52c
pKa (acétonitrile-eau, 25°C)	4,31 (± 0,04)d
pKa (méthanol-eau, 25°C)	4,45 (± 0,04)d
Tension de vapeur (Pa)	2,47 x 10 ⁻² a
Constante de la loi de Henry (atm/m ³ /mole)	1,5. 10 ⁻⁷

1-3.2. Toxicité

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent incomplètes [16]. Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues. Cette étude a montré que certains composés, tels que l'ibuprofène, diclofénac et les fibrates (clofibrique, gemfibrozil), ont une influence dans les trois tests biologiques. Aucune mesure de toxicité chez des organismes terrestres n'a été trouvée dans la littérature consultée [16].

Chez l'homme, en tant que médicament hydrophile, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération.

D'autre part, les produits potentiellement toxiques peuvent être générés par la dégradation incomplète des polluants organiques lors de leur traitement par des procédés d'oxydation chimiques, photochimiques ou électrochimiques.

I.4. GENERALITES SUR CHROME IV

1.4.1. Définition

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la chromite (PbCrO_4). Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4). On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert. [17].

I.3.1. Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il

résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [18]. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C.

a- Propriétés physiques

Tableau I-2 Divers propriétés physiques du chrome.

Propriétés physiques	
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d 5 4s 1
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

b-Propriétés chimique

le chrome peut exister sous plusieurs forme chimique avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI .dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexa valent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée oxydo-réducteur du milieu naturel.

Références bibliographiques

- [1] NOUR, Alfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nano poreux en couplant des approches quantiques et classiques. 2011. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure de chimie
- [2] L. m Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, (2007) 1-20.
- [3] O.Patarin, F. D. Spalla, Renzo, Milieu nano poreux, 2011, 26, 591.
- [4] L.m. Sun, F.Meunier, « Adsorption. Aspects théoriques », J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, (2007) 1-20.
- [5] D.W. Brecks, Molecular Sieves Zeolites, Adv. Chem. Ser.; Amer. Chem. Soc.; Washington DC, 101(1971)1.
- [6] R.M Barrer, . Molecular Sieves ,Soc of chem.Ind .London (1968)10.
- [7] N.A.S. Amin, J.Akhtar, H.K. Rai, “Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal”, Chemical Engineering Journal, (2010).
- [8] T. Abdellah, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée »,Thèse De Doctorat, Université Mohammed V–AGDAL, 2006.
- [9] P. Payra and P. K. Dutta, Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, 2003.
- [10] C. Baerlocher, Meier, L. B. Mc Cusker, D. H. Olson, “Atlas of Zeolite Framework Types”, 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [11] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents Adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, 2008, 49-56.
- [12] N. Bougdah, Etude De L'adsorption De Micropolluants Organiques Sur La Bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 2007.2006.

- [13] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, “Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, 1999.
- [14] M. A. Slasli, Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approches Théorique et expérimentale, Thèse doctorat, Université de Neuchâte (2002).
- [15] N. Lindqvista T. Tuhkanenb L. Kronberg, Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and d treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39, (2005) 2219–2228.
- [16] A. Ginebreda, I. Muñoz M. Lopez de Alda R. Brix J. Lopez-Doval D. Barcelo, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International* 36, (2010)153-162.
- [17] J.M Stellman, *Encyclopédite de sécurité et de santé au travail*, 2(63) (2000).
- [18] B.J.Alleyway, *Heavy letals in soils*.Second edition.Blackis. Aeademe and professional .London, 368(1995).
- [19] S. Lmadani, *Elimination du chrome(VI) par électrocoagulation et adsorption sur de chrome active* université des sciences et de technologie houari Boumediene, 2005.

CHAPITRE II

COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI) ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

Nous avons examiné l'adsorption de chrome (VI) et l'ibuprofène sur une zéolithe de référence ainsi que des zéolithes modifiées.

Le travail entrepris consiste à modifier la zéolithe par le cuivre à différentes concentrations et une partie de l'application qui comporte étude cinétique et l'effet de pH.

II.2. MODIFICATION DE LA ZEOLITHE

II.2.1. Mode opératoire

La modification de la zéolithe X ont été réalisée par voie aqueuse au contact de solutions salines (CuCl_2). Les opérations d'échange ionique ont été réalisées dans des flacons contenant un volume de solution de chlorure de cuivre à introduire et une masse de zéolithe NaX. L'échange dure un certain temps, sous agitation magnétique et à température ambiante. Une fois l'équilibre atteint, les solutions surnageâtes sont filtrées et les échantillons solides lavés à l'eau déminéralisée et séchés à l'étuve pendant une nuit.

II.3. ADSORPTION DE CHROME (VI)

II.3.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 ml de solution de chrome (VI), ou ibuprofène à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité de Cr (VI) et/ ou ibuprofène adsorbée est déterminée l'aide du spectrophotomètre Shimizu 1240 UV-Vis.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH et du temps de contact. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

**CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI)
ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE**

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.1})$$

Où C_i : Concentration initiale de polluant (mg L^{-1})

C_e : Concentration de polluant à l'équilibre (mg L^{-1})

V : Volume de la solution (L)

M : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1})

Tableau II.1 : conditions opératoires considérées

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbant (mgL^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
240	20* 150**	1	2,5-2,8* 4-4,3 6-6,2 8-8,1 10-10,2	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbant (mgL^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
3 5 10 20 40 60 120 240 360	20* 150**	1	2,5-2,8* 4,1**	25
<p>Les adsorbants sont : Zéolithe non modifiée NaX. Zéolithe modifiée CuX51. Zéolithe modifiée CuX88. *: Cr, **: Ibuprofène</p>				

II.3-2. Méthodes d'analyses

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazine qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome VI dans différentes matrices.

II.3.3. Balayage

Un balayage de longueur d'onde est effectué entre 400 et 800 nm et 200 et 400 nm préalable, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives chrome (VI) et ibuprofène, respectivement. Les spectre obtenu est représenté sur les deux figures II.1 et II.2.

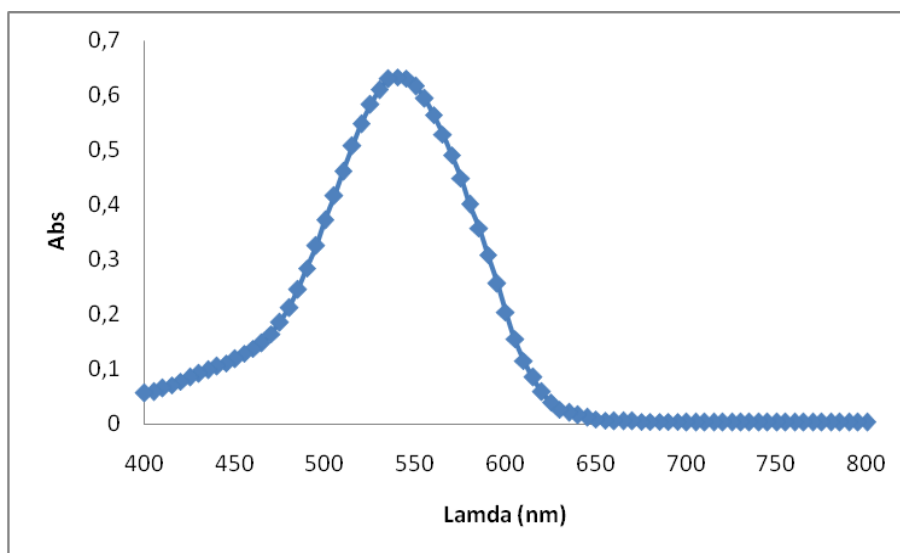


Figure II.1: Spectre d'absorption Cr(VI).

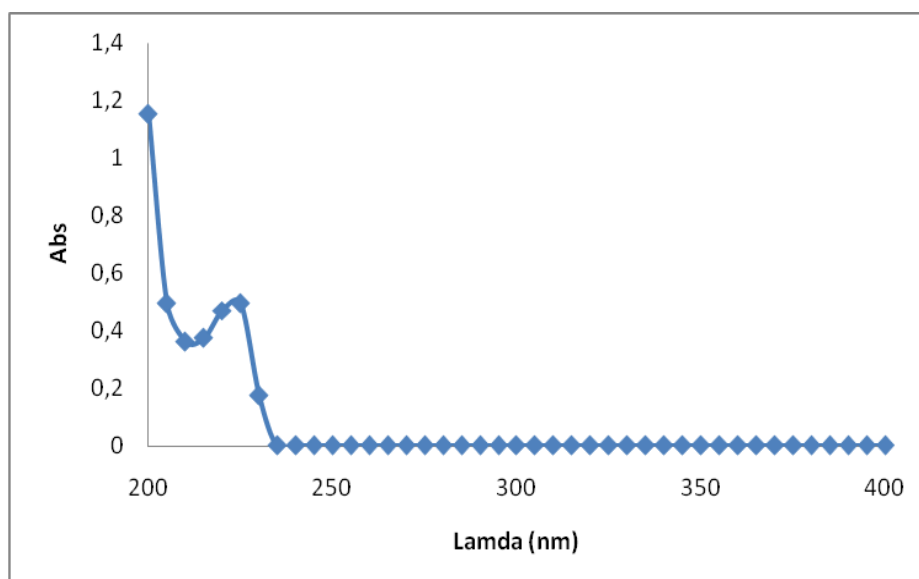


Figure II.2: Spectre d'absorption d'ibuprofène

CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI) ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption à 541nm, caractéristique de chrome (VI), et 221 nm pour le ibuprofène.

II.3.4. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination des courbes d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie le Cr(VI) a été dosé à 541 nm et ibuprofène à 221 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 0,6 et 0,5 ppm, pour Cr et ibuprofène, respectivement. Le tracé de courbe d'étalonnage est représenté sur les figures II.3 et II.4.

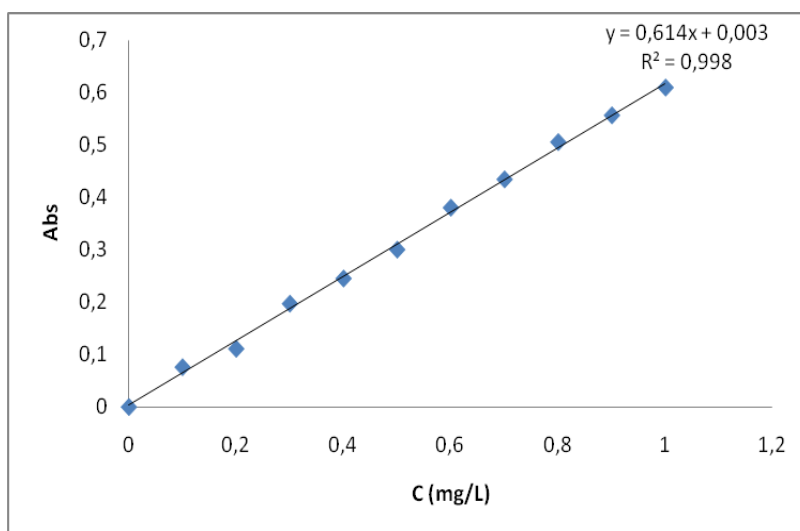


Figure II.3: Courbes d'étalonnage de Cr(VI) établie 541 nm

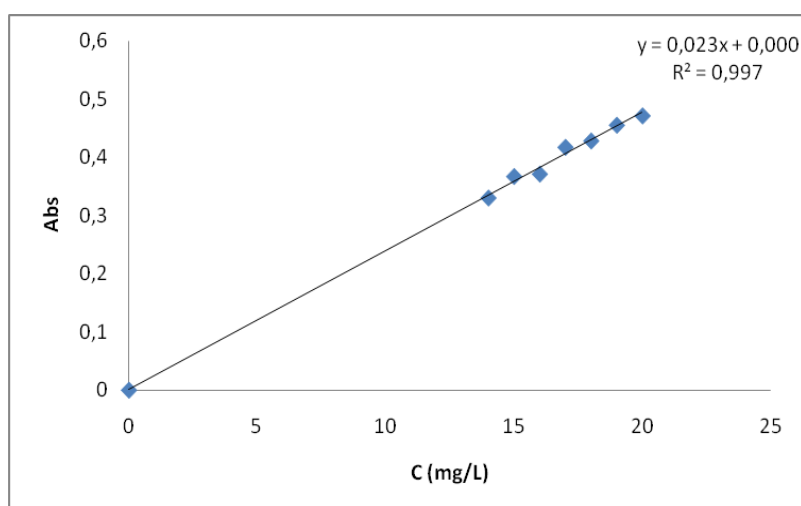


Figure II.4: Courbes d'étalonnage d'ibuprofène établi à 221nm

II.4. EFFET DU pH

Les figures II.5-7 montre l'évolution de la quantité adsorbée du deux polluants à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution.

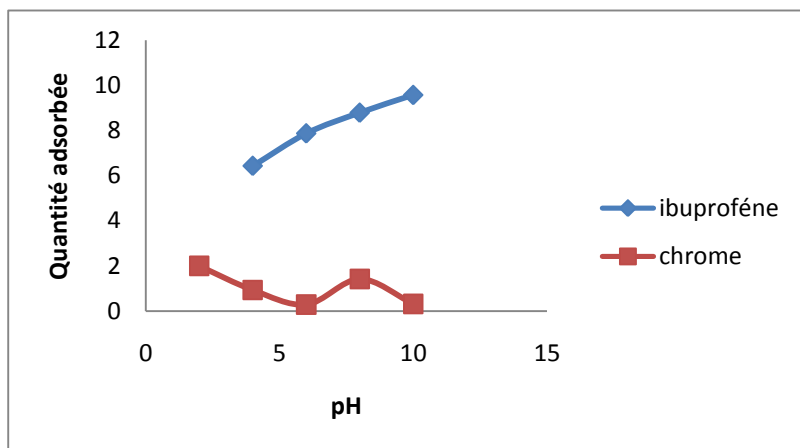


Figure II.5: Effet du pH sur la fixation du Cr(VI) et ibuprofène par les zéolithes de référence

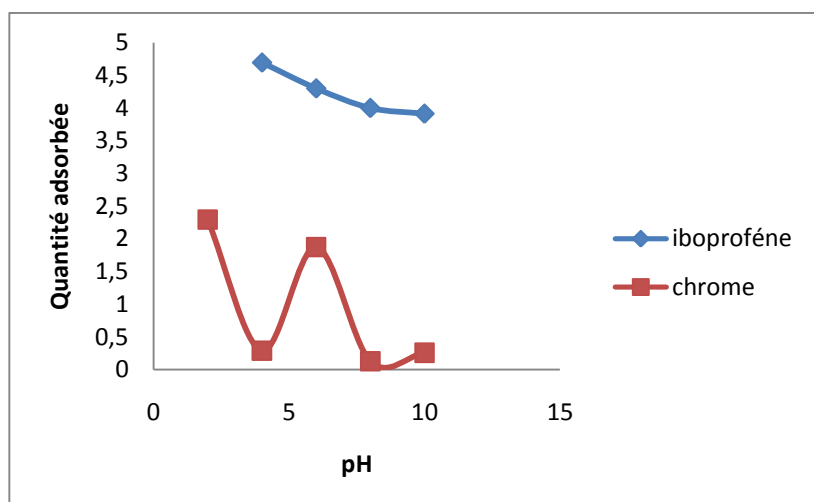


Figure II.6: Effet du pH sur la fixation du Cr(VI) et ibuprofène par Cu(51)X

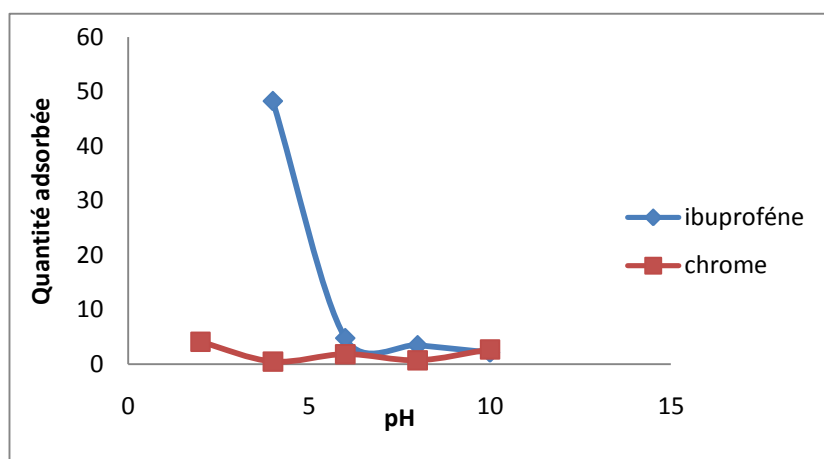


Figure II.7: Effet du pH sur la fixation du Cr(VI) et ibuprofène par Cu(88)X

La capacité de rétention dépend du pH. Elle est maximale le cas du chrome pour un pH de 2, pour l'ensemble des matériaux. Pour ibuprofène la capacité d'adsorption est meilleure pour un pH de 4. A titre d'illustration, elle diminue de 4,1 à 2,71 mg g⁻¹, entre 2 et 10, pour Cu (51)X.

Le chrome VI existe en solution sous forme d'ions monomères [acide chromique (H₂CrO₄), hydrogènochromate (HCrO₄⁻) et chromate (CrO₄²⁻)] ou dimères [dichromate (Cr₂O₇²⁻)]. Les espèces monomères colorent l'eau en jaune lorsque la concentration en chrome VI est supérieure à 1 mg/L. Les ions HCrO₄⁻ prédominent dans l'eau acide tandis que la forme CrO₄²⁻ devient majoritaire à pH neutre [1].

A. Attia et al. [2], ont abouti à une telle évolution, dans le cas de l'adsorption du Cr (VI) par charbon modifié par acide. Wan NGAH et al [3] ont montré également que l'élimination du Cr (VI) par Chis an est meilleure à un pH=2.

Le cas du ibuprofène la capacité est maximale pour un pH de 4, pour l'ensemble des matériaux. A titre d'illustration, elle diminue de 48,26 à 4,78 mg g⁻¹, entre 4 et 6, pour Cu(88). Au delà d'un pH de 6 la quantité d'adsorption reste presque constante pour l'ensemble des matériaux et elle est presque négligeable. Choong et al, ont obtenu la même évolution dans le cas de l'adsorption de ibuprofène par hydroxyde d'aluminium [4].

II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.8-10.

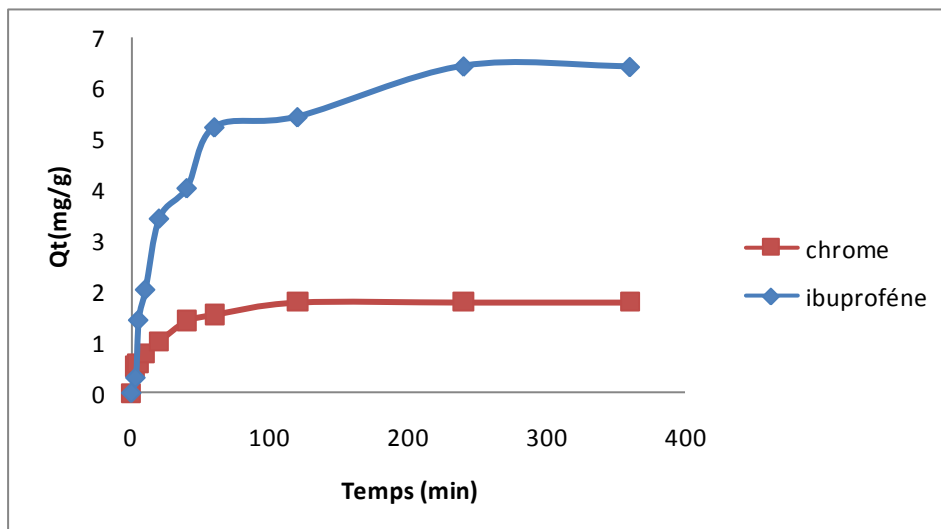


Figure II.8: Evolution de la quantité adsorbée de Cr(VI) et ibuprofène par la zéolithe NaX

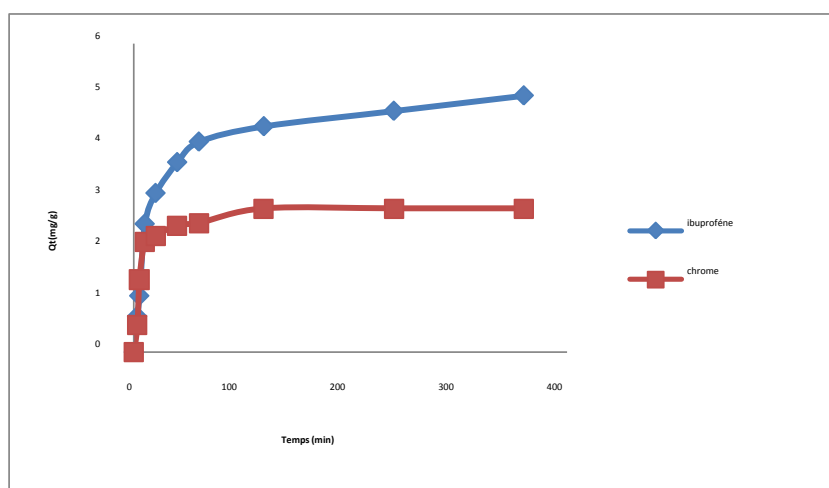


Figure II.9: Evolution de la quantité adsorbée de Cr(VI) et ibuprofène par Cu(51)X

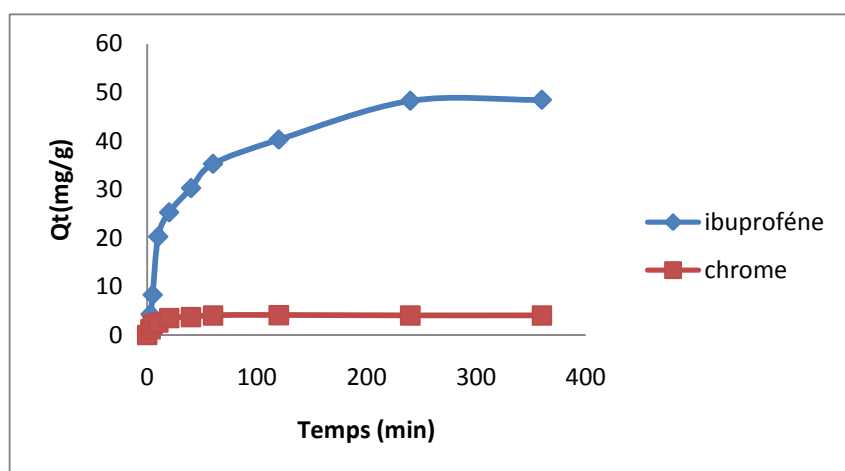


Figure II.10: Evolution de la quantité adsorbée de Cr(VI) et ibuprofène par Cu(88)

L'adsorption de chrome hexavalent et ibuprofène est rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de quatre heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. E. Malkoç et al [5] ont montré que 4 h, est suffisante pour atteindre l'équilibre, le cas d'élimination du Cr VI par une algue verte activée par l'acide sulfurique. Rehman et al, [6] ont montré que la quantité adsorbée est rapide aux premières minutes le cas de l'adsorption du ibuprofène par silica mésoporeux. On remarque la capacité de rétention du ibuprofène est nettement supérieure à celle du chrome.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [7] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.2)$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 .t / 2,303) \quad (II.3)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- k_1/2,303$. La non application du modèle est illustrée sur la figure II.11,12,13; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.1.

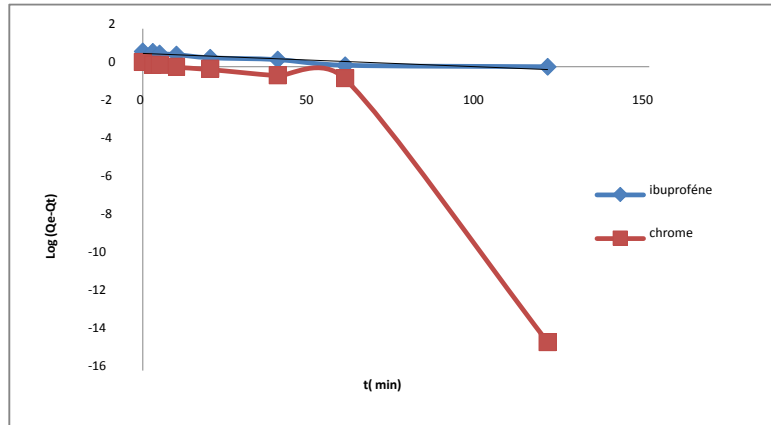


Figure II.11 : Evolution de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour NaX.

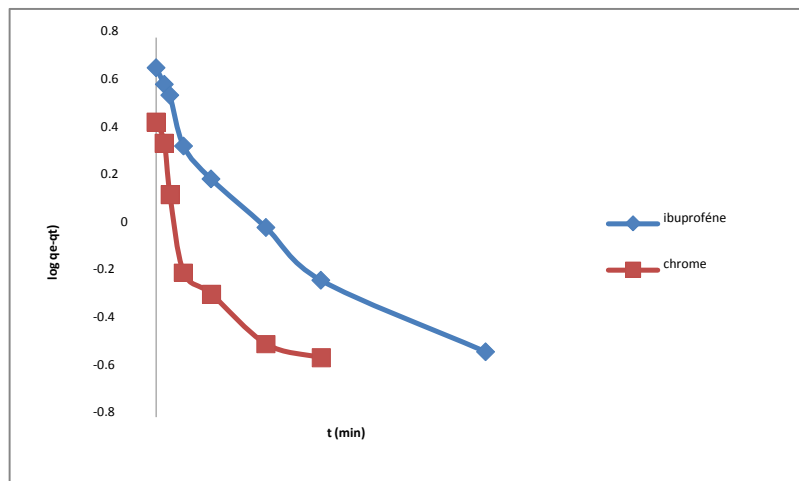


Figure II.12 : Evolution de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour Cu(51)X

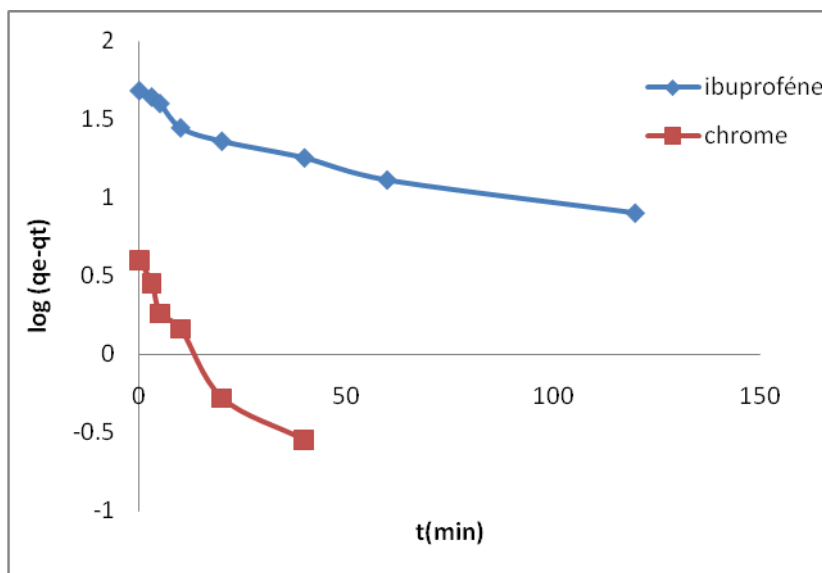


Figure II.13 : Evolution de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour Cu(88)X

**CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI)
ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE**

Tableau II.1: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Echantillon	T (°C)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Modele Pseudo- Premier ordre		
			Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
NaX	Ibuprofène	6,435	5,146	0,016	0,864
	Chrome	1,778	45,940	0,255	0,7921
Cu(51)X	Ibuprofène	4,696	3,329	0,023	0,905
	Chrome	2,788	1,684	0,036	0,771
Cu(88)X	Ibuprofène	48,261	38,115	0,015	0,899
	Chrome	4,000	2,992	0,065	0,924

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Figure II.11-13), car au lieu de droites nous obtenons des courbes. La différence entre les valeurs de la quantité adsorbée calculée et expérimentale confirme également la non validité de ce modèle.

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [8] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

En intégrant l'équation II.6 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.5})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figure II.14-16). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.2.

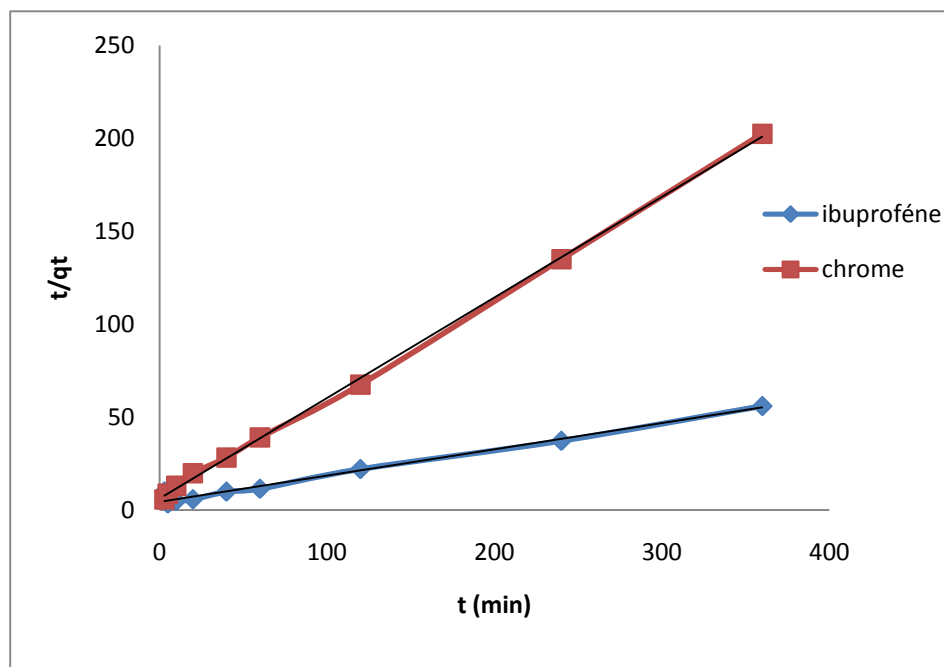


Figure II.14 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps, pour NaX

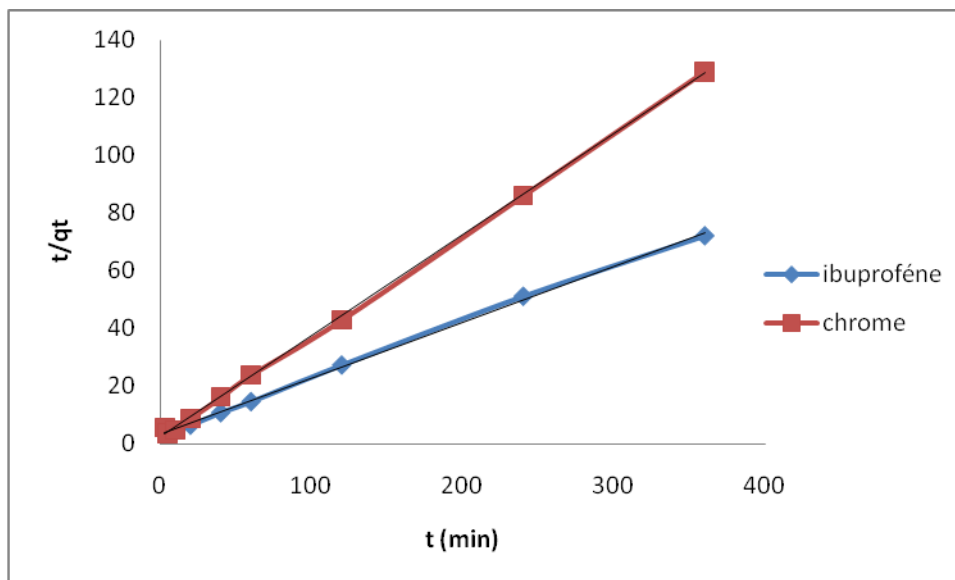


Figure II.15 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps, pour Cu(51)X

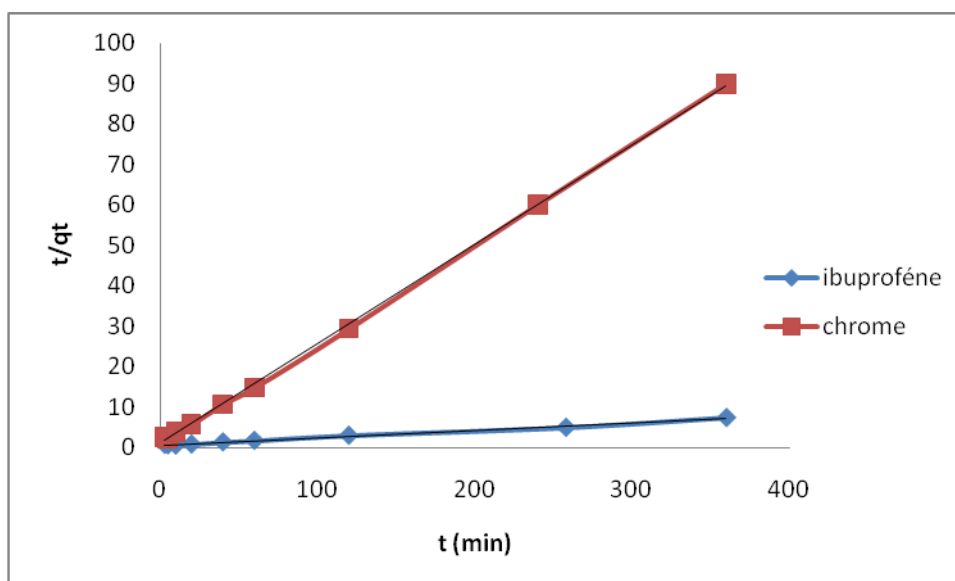


Figure II.16 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps, pour Cu(88)X

Les résultats montrent que l'adsorption du chrome hexavalent et ibuprofène suivent le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont ≥ 999 . Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

Plusieurs auteurs ont montré l'application réussie du modèle de pseudo-second ordre pour la représentation des données cinétique sur différents adsorbants [9-12].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide Cu(88)X adsorbe rapidement comparativement aux autres matériaux.

**CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI)
ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE**

Tableau II: Paramètres cinétique de pseudo second ordre

Echantillon	Polluant	Modèle de pseudo-second ordre			
		Q_{ecal} ($mg\ g^{-1}$)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
NaX	Ibuprofène	7,082	0,005	0,226	0,986
	Chrome	1,849	0,047	0,162	0,999
Cu(51)X	Ibuprofène	5,149	0,012	0,314	0,999
	Chrome	2,851	0,055	0,445	0,999
Cu(88)X	Ibuprofène	52,083	0,001	1,970	0,997
	Chrome	4,067	0,064	1,058	0,999

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes :

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;

**CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI)
ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE**

- **Tableau II.3:** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Zéolithes	T (°C)	Diffusion intraparticulaire		
		K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	l (mg g^{-1})	R^2
NaX	Ibuprofène	0,6691	0,031	0,9741
	Chrome	0,1818	0,188	0,9847
Cu(51)X	Ibuprofène	0,345	1,474	0,9897
	Chrome	0,0833	1,892	0,9622
Cu(88)X	Ibuprofène	3,1912	10,445	0,9959
	Chrome	0,2973	1,832	0,8721

- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [13] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.7})$$

CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI) ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite (Figure II17-19).

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.3 sont globalement $\geq 0,96$, pour la majorité des échantillons. A l'exception du **Cu(88)X**, du chrome qui présente un R^2 de 0,8721. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. Nameni et al [14] ont trouvé la même évolution le cas de l'élimination de Cr VI par son de blé. Chahm and Rodrigues [15] ont trouvé la même évolution le cas de l'élimination de ibuprofène par $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , présente la plus grande valeur pour **Cu(88)X** d' ibuprofène . L'épaisseur de la couche limite l , présente une plus grande valeur pour ibuprofène avec le matériau **Cu(88)X**. Ainsi que la zéolithe du référence NaX manifeste avec la plus faible valeur de 0,031 mg/g pour ibuprofène.

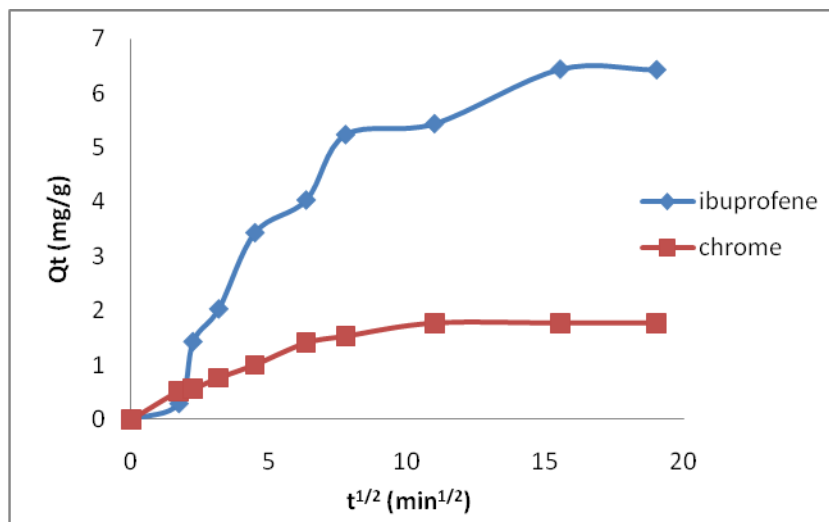


Figure. II.17: Evolution du quantité adsorbé en fonction du racine du t, pour NaX

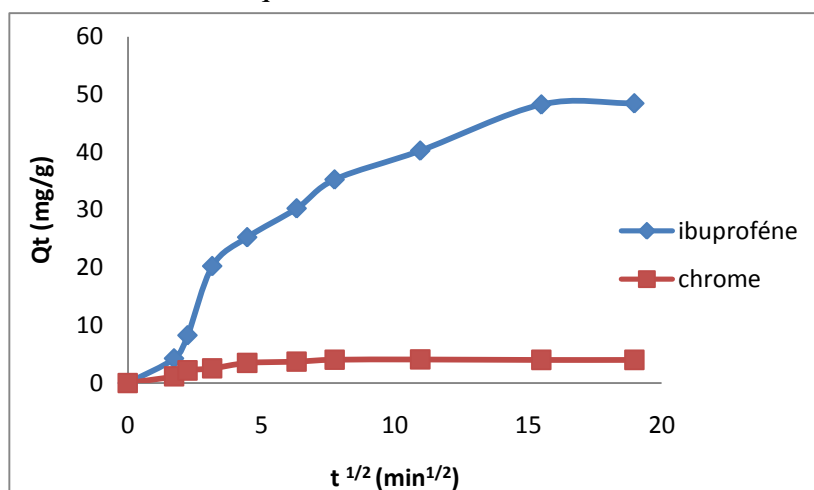


Figure. II.18: Evolution du quantité adsorbé en fonction du racine du t, pour Cu(51)X

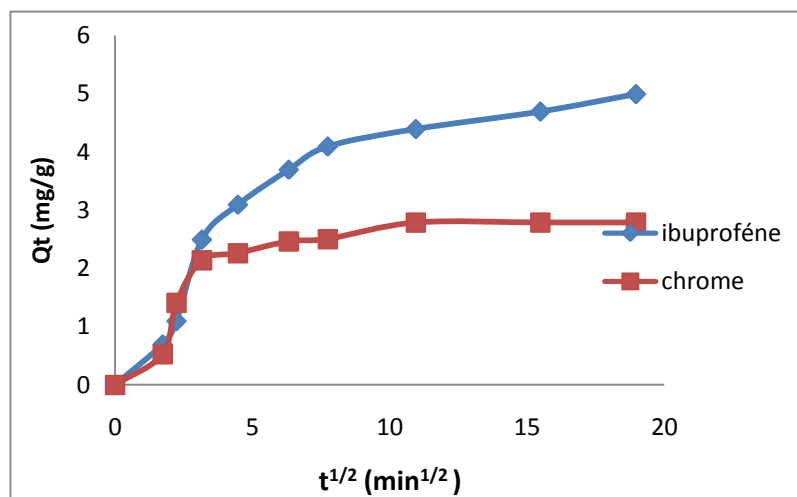


Figure. II.19: Evolution du quantité adsorbé en fonction du racine du t, pour Cu(88)X

REFERENCES

- [1] J. RODIER, B. LEGUBE, N. Merlet et coll, L'analyse de l'eau, Dunod, Paris, 9^{ème} édition, (2009).
- [2] A. A. Attia, S. A. Khedr, S. A. Elkhoully, Brazilian Journal of chemical engineering, 27 (2010) 183-193.
- [3] W. S.Wan Ngah, A. Kamari, S. Fatinathan, Adsorption2 (2006) 249-257.
- [4] C. E. Choong a, S. Ibrahim b, W. J. Basirun, Journal of Colloid and Interface Science 541 (2019) 12–17
- [5] E. Malkoç and Y. Nuhoglu, Fresenius Environmental Bulletin 12(2003)376-381.
- [6] F. Rehman, K. Ahmed, A.Rahim, N. Muhammad, S. Tariq, U. Azhar, A. J.Khan, Z.Sama, P. L.O. Volpe, C. Airoidi, Journal of Molecular Liquids 258 (2018) 319–326.
- [7] S. Lagergren, “K. Sven. Vetenskapsakademiens, Handl. Band, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [8] G. Ho, Y.S. and McKay, *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [9] H. Fallou, N. Cimetiere, S. Giraudet, D. Wolbert, P. Le Cloirec, J. Environ. Manag. 166, 2016, 544–555.
- [10] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guegan, J.S. Crespo, A.N. Fernandes, M. Giovanela, J. Chem. Eng. 192, 2012, 114–121.
- [11] T.D. Oliveira, R. Guegan, T. Thiebault, C.L. Milbeau, F. Muller, V. Teixeiraa, M. Giovanela, M. Boussafira, J. Hazard Mater. 323, 2017, 558–566.
- [12] N. Boukhalifa, M. Boutahala, N. Djebri, Adsorpt. Sci. Technol. 35 (1–2) 2017, 20–36.
- [13] J. C. Weber Jr., W.J. and Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution,,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–59, 1963.

**CHAPITRE II : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU CHROME(VI)
ET IBUPROFENE PAR UN ZEOLITHE MODIFIEE**

[14] M. Nameni, M. R. Alavi Moghadam, M. Arami, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (2), (2008)161-168.

[15] T. Chahm, C.A. Rodrigues, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 7 (2017) 139–148.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons examiné l'adsorption du l'ibuprofène et le chrome par des matériaux zéolithiques. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible, à la longueur d'onde caractéristique de 221 et 541 nm, par le ibuprofène et chrome, respectivement. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un pH de la solution: 2 et 4, temps de contact 240 min.

L'adsorption de l'ibuprofène est rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des matériaux. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. L'adsorption d'ibuprofène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre avec $R^2 \geq 0,99$. La valeur de K_2 pour Cu(88) a la plus grande valeur pour les deux polluants. Par rapport à la diffusion intra-particulaire, l'augmentation de la valeur de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. L'épaisseur atteint 10,44 mg/g, pour Cu(88)X. Pour les différents matériaux la valeur de K_{id} a la plus grande valeur pour ibuprofène, qui est en accord avec la capacité d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, la diffusion à travers le film liquide entourant les particules du solide contribue également.

Comme perspectives, nous comptons compléter le travail par l'étude de l'effet des différentes concentrations des deux adsorbats, effet de température, effet des sels, les modèles d'adsorption, les grandeurs thermodynamiques, la désorption et la régénération du meilleur matériau. Une autre étude concernant l'adsorption compétitive du deux polluants simultanément ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption.