

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTE DE GENIE DES PROCEDES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire

PRESENTEPOUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GENIE DES PROCEDES
OPTION : GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

Modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2

Présenté par :

- **BARKAT Imene**
- **BENNECER Khemissi**

Dirigé par :

KOLLI Mounira

Grade : MAA

Session : Juillet
2018-2019

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Milieu poreux

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Définition d'un milieu poreux..... | 3 |
| I.3. Propriétés d'un milieu poreux | 3 |
| I. 3.1. La granulométrie..... | 3 |
| I.3.2. La porosité..... | 4 |
| I.3.2.1. La porosité totale..... | 5 |
| I.3.2.2. La porosité cinématique..... | 5 |
| I.3.3. La surface spécifique | 6 |
| I.3.4. Résistivité spécifique au passage d'un fluide..... | 6 |
| I.3.5. La perméabilité | 6 |
| I.3.5.1. Perméabilité visqueuse | 7 |
| I.3.5.2. Perméabilité thermique | 8 |
| I.3.6. Longueur caractéristique | 8 |
| I.3.6.1. Longueur caractéristique thermique | 8 |
| I.3.6.2. Longueur caractéristique visqueuse | 9 |
| I.3.7. La tortuosité | 9 |
| I.3.8. Masse volumique sèche | 11 |
| I.4. Transport dans un milieu poreux | 11 |
| I.4.1. Convection | 11 |
| I.4.2. La dispersion | 12 |
| I.4.2.1. Dispersion mécanique | 12 |

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| I.4.2.2. Dispersion cinématique..... | 13 |
| I.4.2.3. Dispersion hydrodynamique..... | 14 |
| I.4.3. La diffusion | 14 |
| I.4.3.1. Diffusion moléculaire..... | 15 |
| I.4.3.2. Diffusion de Knuden..... | 16 |
| I.4.3.3. Diffusion de Poiseuille..... | 16 |
| I.4.3.4. Diffusion de surface..... | 16 |
| I.4.4. Equation d’advection-diffusion | 17 |
| I.4.5. Equation d’advection-dispersion-réaction..... | 17 |
| I.5. Ecoulement dans un milieu poreux..... | 18 |
| I.5.1. A l’échelle locale | 18 |
| I.5.2. A l’échelle macroscopique | 18 |
| I.5.3. Loi de Darcy..... | 20 |
| I.6. Hétérogénéité du milieu poreux..... | 20 |
| I.6.1. L’hétérogénéité physique..... | 21 |
| I.6.2. L’hétérogénéité (géo) chimique..... | 21 |
| I.6.3. Hétérogénéité et effet d’échelle..... | 21 |
| I.6.3.1. Hétérogénéités micro et méso-scopiques..... | 21 |
| I.6.3.2. Les hétérogénéités macroscopiques..... | 21 |
| I.6.3.3. Les hétérogénéités méga et giga-scopiques..... | 21 |

Chapitre 2 : Adsorption

| | |
|---------------------------------------|----|
| II.1. Introduction..... | 22 |
| II.2. Définition de l’adsorption..... | 22 |
| II.3. Types d’adsorption..... | 22 |
| II.3.1. Adsorption physique..... | 22 |
| II.3.2. Adsorption chimique..... | 23 |
| II.4. Cinétiques d’adsorption..... | 23 |

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| II.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption..... | 25 |
| II.6. Modes de représentation..... | 25 |
| II.6.1. Les isothermes d'adsorption..... | 25 |
| II.6.1.1. Isotherme linéaire..... | 26 |
| II.6.1.2. Isotherme de Freundlich..... | 27 |
| II.6.1.3. Isotherme de Langmuir..... | 27 |
| II.6.2. Les isobares..... | 28 |
| II.6.3. Les isoptères..... | 28 |
| II.7. Les adsorbants..... | 28 |
| II.7.1. Les adsorbants homogènes..... | 29 |
| II.7.1.1. Le charbon actif..... | 29 |
| II.7.1.2. Gels de silice..... | 29 |
| II.7.1.3. Alumines activées..... | 29 |
| II.7.2. Les adsorbants hétérogènes..... | 30 |
| II.7.2.1. Les zéolithes..... | 30 |
| II.7.2.2. Les tamis moléculaires..... | 30 |
| II.7.2.3. Les résines échangeuses d'ions..... | 30 |
| II.8. Procédés d'adsorption..... | 30 |
| II.8.1. Adsorption continue..... | 30 |
| II.8.2. Adsorption semi-continue..... | 30 |
| II.8.2.1. Adsorption en lit fluidisé..... | 31 |
| II.8.2.2. Adsorption en lit fixe..... | 31 |
| a. Définition..... | 31 |
| b. Courbe de percée..... | 31 |
| c. Utilisation de la courbe de percée..... | 32 |
| d. L'efficacité d'un lit : | 32 |
| • La capacité du lit à la saturation | 33 |

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| • La capacité du lit à la rupture : | 33 |
| II.9. Procédés industriels d'adsorption..... | 33 |
| II.9.1. Purification des courants gazeux..... | 33 |
| II.9.2. Séparations fractionnées des courants gazeux..... | 34 |
| II.9.3. Purification des liquides..... | 35 |
| II.9.4. Séparations fractionnées des liquides..... | 36 |

Chapitre 3 : Modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 38 |
| III.2. Céphalosporine | 38 |
| • Les céphalosporines de 1 ^{ère} génération | 39 |
| • Les céphalosporines de 2 ^{ème} génération | 39 |
| • Les céphalosporines de 3 ^{ème} génération et les céphalosporines de 4 ^{ème} génération | 39 |
| III.3. La résine Amberlite-XAD-2..... | 40 |
| III.3.1. Définition | 40 |
| III.3.2. Utilisations | 41 |
| III.3.3. Processus d'adsorption..... | 41 |
| III.4. Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe | 42 |
| III.4.1. Modèle de Thomas | 42 |
| III.4.2. Modèle de Bohart et Adams..... | 43 |
| III.4.3. Modèle de Yoon-Nelson | 44 |
| III.5. Les erreurs..... | 45 |
| III.6. Application des modèles cinétiques à l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2..... | 46 |
| III.6.1. Détermination des coefficients de chaque modèle..... | 47 |
| III.6.2. Modélisation cinétique de l'adsorption du Céphalosporine C sur la résine Amberlite- XAD-2..... | 52 |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| III.6.3. Détermination des erreurs..... | 56 |
| III.7. Etude de l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du lit..... | 57 |
| III.7.1. Présentation du plan d'expérience central composite (CCD) | 57 |
| III.7.2. Utilisation du CCD pour déterminer l'équation et la surface de réponse de l'efficacité | 58 |
| III.7.2.1 La matrice factorielle..... | 58 |
| III.7.2.2 Equations de réponse de l'efficacité..... | 59 |
| III.7.2.3 Surface de réponse | 61 |
| Conclusion generale | 62 |
| Bibliographie | 63 |

Listes des tableaux

Chapitre 2 : Adsorption

| | |
|--|----|
| Tableau (II.1) : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption..... | 23 |
| Tableau (II.2) : Exemples de purification des courants gazeux par adsorption..... | 34 |
| Tableau (II.3) : Exemples de séparations fractionnées des courants gazeux par adsorption..... | 35 |
| Tableau (II.4) : Exemples de purification des liquides par adsorption..... | 35 |
| Tableau (II.5) : Exemples de séparations fractionnées de liquides par adsorption | 37 |

Chapitre 3 : Modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C

| | |
|---|----|
| Tableau (III.1) : Propriétés physiques typiques de la résine Amberlite XAD-2..... | 40 |
| Tableau (III.2) : Expression des erreurs : SSE, ARE et ARS..... | 45 |
| Tableau (III.3) : Propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbant..... | 46 |
| Tableau (III.4) : Propriétés de la colonne..... | 46 |
| Tableau (III.5) : Les données expérimentales de chaque expérience..... | 46 |
| Tableau (III.6) : Les valeurs calculées de Q et M..... | 47 |
| Tableau (III.7) : Equations linéaires et les R ² de chaque expérience..... | 50 |
| Tableau (III.8) : : Les paramètres calculés à partir du modèle de : Yonne-Nelson, Thomas et Bohart-Adams..... | 51 |
| Tableau (III.9) : Erreurs calculées par rapport aux trois modèles | 56 |
| Tableau (III.10) : Les niveaux des variables choisis pour le plan matriciel central composite CCD..... | 58 |
| Tableau (III.11) : Matrice du plan central composite et les des valeurs codées de la vitesse découlement et la hauteur du lit..... | 59 |
| Tableau (III.12) : Les efficacités prédites et les coefficients de régression pour les modèles linéaire et quadratique..... | 60 |

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre 1 : Milieu poreux

| | |
|--|----|
| Figure (I.1) : Courbe granulométrique cumulative : calcul du diamètre efficace, d_{10} et du diamètre d_{60} | 4 |
| Figure (I.2) : Représentation de la porosité : (a) La porosité d'interstice, (b) La porosité de fissure | 5 |
| Figure (I.3) : Illustration schématique de la tortuosité | 10 |
| Figure (I.4) : Illustration des sources de dispersion longitudinale (a) et de dispersion transversal (b)..... | 12 |
| Figure (I.5) : Schéma expliquant le flux de diffusion..... | 15 |
| Figure (I.6) : Ecoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique de rayon R, induit par une différence de Pression, (P_1-P_2) | 18 |

Chapitre 2 : Adsorption

| | |
|---|----|
| Figure (II.1) : Les étapes de l'adsorption..... | 24 |
| Figure (II.2) : Schéma d'isotherme d'adsorption..... | 26 |
| Figure (II.3) : Schéma d'isobares d'adsorption..... | 28 |
| Figure (II.4) : Courbe de percée..... | 32 |

Chapitre 3 : Modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C

| | |
|--|----|
| Figure (III.1) : La structure chimique de Céphalosporine c | 39 |
| Figure (III.2) : Structure d'une bille de résine XAD-2 et principe d'adsorption | 42 |
| Figure (III.3) : Image au microscope optique de la résine XAD-2 | 42 |
| Figure (III.4) : Courbe linéaire : expérience 1..... | 47 |
| Figure (III.5) : Courbe linéaire : expérience 2..... | 48 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure (III.6) : Courbe linéaire : expérience 3..... | 48 |
| Figure (III.7) : Courbe linéaire : expérience 4..... | 49 |
| Figure (III.8) : Courbe linéaire : expérience 5..... | 49 |
| Figure (III.9) : Courbe linéaire : expérience 6..... | 50 |
| Figure (III.10) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 1..... | 53 |
| Figure (III.11) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 2..... | 53 |
| Figure (III.12) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 3..... | 53 |
| Figure (III.13) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 4..... | 53 |
| Figure (III.14) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 5..... | 54 |
| Figure (III.15) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 6..... | 54 |
| Figure (III.16) : Organigramme de modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2..... | 55 |
| Figure (III.17) : Courbe linéaire de l'efficacité du modèle linéaire..... | 61 |
| Figure (III.18) : Courbe linéaire de l'efficacité du modèle quadratique..... | 61 |
| Figure (III.19) : La courbe de la surface de réponse représentante de l'efficacité (%) avec l'interaction entre La Vitesse d'écoulement du fluide (m/h) et la Hauteur du lit (m) par modèle quadratique..... | 61 |

LISTE DES FIGURES

Liste des abréviations

adim: adimensionnel

BDST: Bed-depth/service time analysis.

LDF: linear driving force

PSA: pression swing adsorption

AMP : adsorption modulée en pression

TSA : temperature swing adsorption

ATM : adsorption à température modulée

DPA : adsorption modulée en concentration

CSA: Concentration swing adsorption

SMB: simulated moving beds

Introduction générale

Les procédés industriels de séparation par adsorption sont généralement conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solides adsorbants, aussi appelés colonnes d'adsorption. La technique d'adsorption en lit fixe est la technique la plus ancienne et la plus utilisée pour traiter des eaux usées et pour enlever les goûtes, les impuretés organiques, les métaux lourds ...etc. Elle consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant jusqu'à ce que le soluté apparaisse à la sortie de la colonne, sa concentration dans l'effluent atteint une certaine valeur petite mais suffisante pour pouvoir être détectée par un appareil de mesure convenable. C'est vers ce moment qu'on arrête l'adsorption et qu'on passe à la désorption.

Nombreux modèles sont disponibles dans la littérature pour décrire et modéliser les courbes de percée tels que les modèles de Bohart–Adams, de Thomas, de Yoon-Nelson, de Wolborska, de BDST (Bed-depth/service time analysis) et de LDF (linear driving force). Ces modèles sont utilisés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Nous avons utilisé dans cette étude, trois modèles mathématiques développés récemment à partir des équations élaborées par les modèles de Adams et Bohart (1920), de Thomas (1944) et de Yoon-Nelson pour décrire, prédire et estimer les données expérimentales obtenues par Carlos André et al [1] à partir des études dynamiques réalisées sur un lit fixe pour prévoir les courbes de percée.

L'objectif principal de cette étude est de modéliser les données expérimentales de Carlos André et al, obtenues lors de l'étude du transport de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2, d'analyser les données calculées par des programmes développés en Fortran 90 par l'estimation des erreurs en utilisant le logiciel Excel et d'étudier les effets de la vitesse d'écoulement et de la longueur de lit sur l'efficacité du lit.

Le travail est présenté en trois chapitres :

- ✓ A la suite d'une introduction générale, le premier chapitre présente quelques notions de base sur : le milieu poreux, ses propriétés, les différents processus liés au transport dans les milieux et les différentes équations régissant le transport dans ces milieux.
- ✓ Le second chapitre expose quelque généralité sur : l'adsorption, les adsorbants, les différents procédés d'adsorption et les applications industrielles des procédés d'adsorption.

- ✓ Le troisième chapitre du manuscrit expose les différents résultats obtenus lors de la modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2 en lit fixe.
- ✓ Enfin ce travail sera finalisé par une conclusion générale.

I.1. Introduction

Pour modéliser le transport réactif du Céphalosporine C dans la résine Amberlite-XAD-2, il est nécessaire d'avoir une idée générale sur les milieux poreux, ses propriétés (porosité, la perméabilité, l'aire spécifique ...), les différents processus liés au transport dans ces milieux et les différentes équations régissant le transport dans ces milieux.

I.2. Définition d'un milieu poreux

Un milieu poreux est constitué par une matrice solide et des vides appelés pores. Ces pores sont des espaces vides pouvant être interconnectés ou séparés. Pour qu'une phase fluide puisse percoler dans un milieu poreux donné, au moins une partie de sa porosité doit être constituée de pores interconnectés [2].

I.3. Propriétés d'un milieu poreux**I. 3.1. La granulométrie**

L'analyse granulométrique permet non seulement d'accéder à la géométrie du milieu mais également de classer quantitativement les milieux poreux et de calculer les paramètres granulométriques. Les dimensions des grains s'étalent sur toute une gamme, en général continue. L'analyse granulométrique a ainsi pour but de trier par tamisage les grains en fourchettes de diamètres conventionnels. Le couple de données granulométriques, diamètre et poids, obtenu après tamisage, est porté sur un graphique constituant la courbe granulométrique cumulative (Figure (I.1)) [2].

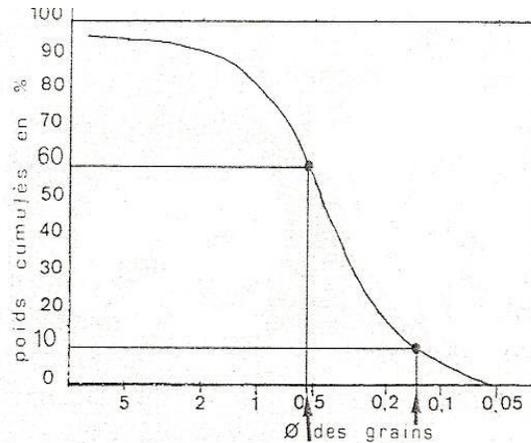


Figure (I.1) : Courbe granulométrique cumulative : calcul du diamètre efficace, d_{10} et du diamètre d_{60} , [2].

Cette courbe permet de calculer notamment deux paramètres : le diamètre efficace et le coefficient d'uniformité.

Le coefficient d'uniformité U est calculé par l'expression suivante :

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

d_{10} : Le diamètre efficace ou le diamètre moyen est la valeur lue en abscisse correspondant au pourcentage de 10 % en poids cumulé [mm].

d_{60} : Le diamètre efficace ou le diamètre moyen est la valeur lue en abscisse correspondant au pourcentage de 60 % en poids cumulé [mm].

Par convention, si U est compris entre 1 et 2, la granulométrie est dite uniforme [2].

I.3.2. La porosité

Si les pores sont connectés entre eux et avec l'extérieur, on parle de porosité ouverte. S'il existe au sein du matériau des inclusions fermées, la porosité est dite occluse [3].

D'une manière générale, on distingue ainsi deux types de porosité (voir la figure (I.2)) [4] :

- La porosité d'interstice : qui représente les vides autour de particules solides plus ou moins liées les unes aux autres.
- La porosité de fissure : correspond à des fractures, fissures dans le matériau.

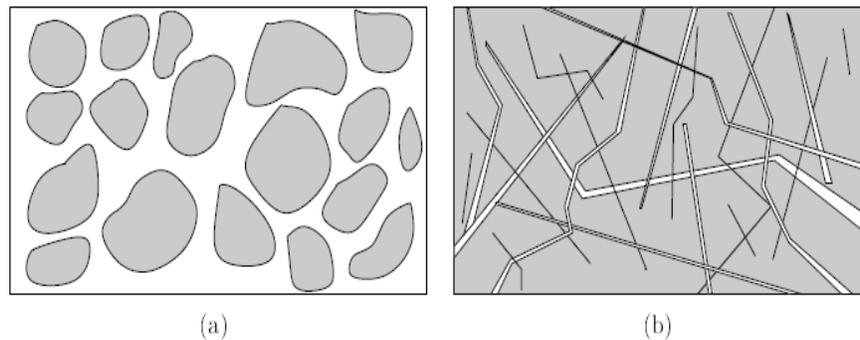


Figure (I.2) : Représentation de la porosité : (a) la porosité d'interstice, (b) la porosité de fissure

[4]

Et selon le diamètre des pores, on peut ainsi distinguer trois classes de porosité [5] :

- La microporosité où le diamètre des pores étant inférieur à $2 \mu\text{m}$.
- La porosité capillaire dont les pores ont un diamètre compris entre $2 \mu\text{m}$ et 2mm .
- La macroporosité où le diamètre des pores dépasse 2mm .

I.3.2.1. La porosité totale

La porosité totale ε_T , d'un milieu poreux représente la densité des pores pouvant être occupées par un fluide liquide ou gazeux. Elle est exprimée par le rapport entre le volume des espaces vides et le volume total du milieu poreux [6] :

$$\varepsilon_T = \frac{\text{Volume des vides}}{\text{Volume total}} \quad (\text{I.2})$$

I.3.2.2. La porosité cinématique

Une partie de l'eau contenue dans le milieu poreux est liée à celui-ci et ne peut pas circuler. La porosité cinématique, ε_c est définie comme étant le rapport entre le volume des vides occupés par le fluide mobile et le volume total du milieu poreux [6] :

$$\varepsilon_c = \frac{\text{Volume d'eau qui peut circuler}}{\text{Volume total}} \quad (\text{I.3})$$

I.3.3. La surface spécifique

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains soit à l'unité de volume de l'échantillon (surface volumique), soit à l'unité de masse (surface massique) du solide. Elle s'exprime respectivement en L^2/L^3 ou en L^2/M . C'est l'une des principaux facteurs des actions physicochimiques d'interface fluide/grain (phénomènes d'adsorption). La surface spécifique croit fortement lorsque le diamètre des grains diminue [2].

I.3.4. Résistivité spécifique au passage d'un fluide

La résistivité, σ , caractéristique du matériau et du fluide, est définie par [3] :

$$\sigma = \frac{A}{d} R \quad (I.4)$$

Avec :

σ : Résistivité spécifique au passage d'un fluide, $[ML^{-3} T^{-1}]$.

A : La section du matériau poreux, $[L^2]$.

d : L'épaisseur du matériau poreux, $[L]$.

R : Coefficient de proportionnalité, il correspond à la résistance au passage du fluide, $[ML^{-4} T^{-1}]$.

Quand un échantillon de matériau poreux est traversé par un écoulement continu de fluide, une différence de pression apparaît entre ses deux extrémités. Il existe une relation de proportionnalité entre la chute de pression, ΔP , et le débit, Q_V . Cette relation est donnée par la loi de Darcy [3] :

$$\Delta P = R Q_V \quad (I.5)$$

Avec :

ΔP : Chute de pression, $[ML^{-1} T^{-2}]$.

Q_V : Débit volumique, $[L^3 T^{-1}]$.

I.3.5. La perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux, notée K , caractérise l'aptitude d'un corps poreux à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Cette constante,

caractéristique d'un milieu poreux, dépend de la forme des grains, de la porosité et de la connectivité des pores. Elle représente le volume de fluide traversant en une unité de temps, sous l'effet d'une unité de gradient de pression, une unité de section orthogonale à la direction d'écoulement [2].

$$K = N d_{10}^2 \quad (\text{I.6})$$

Avec :

K : Perméabilité d'un milieu poreux, $[\text{L}^2]$.

N : Un facteur de forme, sans dimension, regroupant la porosité et la tortuosité α_∞ qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires, ($N = \frac{\varepsilon_T}{\alpha_\infty}$).

Il existe d'autres équations qui calculent la perméabilité parmi lesquelles nous citons par exemple celle tirée du modèle de Kozeny-Carman ou le milieu poreux est assimilé à un ensemble de tubes dont la section est à priori considérée comme constante. Le diamètre de ces tubes est le diamètre des pores. Cette équation s'écrit [2] :

$$K = \frac{\varepsilon_T^3 d^2}{180 (1 - \varepsilon_T)^2} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

ε_T : La porosité totale, [sans unité]

d_g : Les diamètres du grain, [L]

I.3.5.1. Perméabilité visqueuse

La perméabilité statique visqueuse, k_0 , ou perméabilité de Darcy, est reliée à la résistivité par la relation suivante [3] :

$$k_0 = \frac{\eta}{\sigma} \quad (\text{I.8})$$

Avec :

k_0 : Perméabilité statique visqueuse, $[\text{L}^2]$.

η : Viscosité dynamique du fluide, $[\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}]$.

I.3.5.2. Perméabilité thermique

La perméabilité thermique, k'_0 , représente, comme la perméabilité k_0 pour les effets visqueux, une section effective pour les échanges thermiques. Elle est homogène à une surface. En soumettant un échantillon de matériau poreux à une pression uniforme très lentement variable, $\frac{\partial P}{\partial t} \neq 0$, il apparaît dans le fluide au niveau microscopique des températures excédentaires. La moyenne de la température, T , dans le domaine fluide est indépendante du temps, et vérifie par une loi de type Darcy [3] :

$$T = \frac{k'_0}{x} \frac{\partial P}{\partial t} \quad (\text{I.9})$$

Avec :

T : La moyenne de la température, [K].

x : Coefficient de conduction thermique, [$\text{w m}^{-1}\text{k}^{-1}$]

k'_0 : Perméabilité thermique, [L^2].

P : pression [pa]

t : temps [T]

I.3.6. Longueur caractéristique

I.3.6.1. Longueur caractéristique thermique

Par analogie avec la modélisation de Johnson pour les effets visqueux, Champoux et Allard définissent la longueur caractéristique thermique, Λ' , par la relation suivante [3] :

$$\frac{2}{\Lambda'} = \frac{\int_s dS_i}{\int_{V_f} dV} = \frac{S_i}{V_f} \quad (\text{I.10})$$

Avec :

Λ' : Longueur caractéristique thermique, [L].

S_i : Surface de l'interface fluide-solide, [L^2].

V_f : Domaine du fluide, volume des pores, [L^3].

I.3.6.2. Longueur caractéristique visqueuse

Introduite par Johnson et Coll pour décrire les effets visqueux en haute fréquence. A l'intérieur des pores, le fluide peut être considéré comme parfait, sauf à la proximité des parois où les effets visqueux apparaissent et induisent une décroissance des vitesses microscopiques qui s'annulent au niveau des surfaces de contact solide-fluide. La longueur caractéristique visqueuse correspond à un rayon moyen des pores pondérés par la vitesse microscopique au carré. C'est un paramètre à haute fréquence, indicateur des pores de petite taille. Elle s'exprime en mètre et elle est généralement comprise entre 100 μm et 400 μm pour les matériaux acoustiques les plus utilisés. L'estimation de la longueur caractéristique visqueuse peut être obtenue par des méthodes ultrasonores. La longueur caractéristique visqueuse, Λ , est définie par la relation suivante [3] :

$$\frac{2}{\Lambda} = \frac{\int_{S_i} v_m^2 ds_i}{\int_V v_m^2 dV} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

Λ : Longueur caractéristique visqueuse, [L].

v_m : La vitesse microscopique d'un fluide parfait incompressible, [L/T].

I.3.7. La tortuosité

Il y a deux définitions de la tortuosité : l'une est liée uniquement à la description de la géométrie des microstructures du milieu poreux, et l'autre est liée à des processus dynamiques. La première définition, qui décrit les lignes de courant à l'intérieur du système des pores connectés tortueux, exprime la tortuosité, α_∞ , comme le rapport entre la longueur (L_d) de la ligne du courant joignant les deux bords d'un échantillon et la longueur droite ou réelle (L_r) entre les deux mêmes extrémités (figure (1.3)) [7] :

$$\alpha_\infty = \frac{L_d}{L_r} \quad (\text{I.12})$$

Avec :

α_∞ : La tortuosité.

L_d : La longueur de la ligne du courant joignant les deux bords d'un échantillon, [L].

L_r : La longueur droite ou réelle entre les deux mêmes extrémités, [L].

Cette définition n'est pas utilisée dans la pratique, parce que les investigations acoustiques impliquent les processus dynamiques.

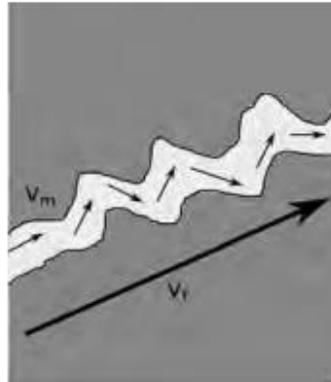


Figure (I.3) : Illustration schématique de la tortuosité [7]

La flèche principale représente la vitesse de particules macroscopiques v_f (longueur droite, L_r) et les petites flèches représentent la micro-vitesse locale v_m (longueur des lignes courantes, L_d)

La tortuosité définie pour les processus dynamiques et celle définie à partir de la structure, sont voisines parce que la même géométrie du squelette est prise en compte. Cependant, la seconde est la plus fréquente parce qu'elle est mesurable à partir de la propagation des ondes acoustiques. Une définition de la tortuosité est obtenue à partir de l'étude du champ micro-vitesse du fluide, v_m , comme il est représenté dans la figure (1.3). L'énergie cinétique moyenne, v_m^2 , pour chaque contribution de la micro-vitesse du fluide, calculée à chaque point du volume des pores, V_p , est supérieure à l'énergie cinétique moyenne macroscopique, $v_f^2 = (v_m^2)$, le long de la direction de propagation de la même perturbation dans le même fluide, mais libre à l'écoulement. Par conséquent, la tortuosité s'écrit [7] :

$$\alpha_\infty = \frac{(v_m^2)}{(v_f)^2} = \frac{(1/V_p) \int_{V_p} v_m^2 dV_p}{((1/V_p) \int_{V_p} v_m^2 dV_p)^2} \quad (I.13)$$

Avec :

v_m : La micro-vitesse du fluide, [L/T].

v_m^2 : Energie cinétique moyenne.

$(v_m^2)^2$: Energie cinétique moyenne macroscopique.

I.3.8. Masse volumique sèche

Elle est définie par le rapport entre la masse sèche des solides et le volume total [8] :

$$\rho = \frac{M_s}{V_t} \quad (\text{I.14})$$

Où :

ρ : La masse volumique sèche, $[\text{ML}^{-3}]$.

M_s : La masse sèche de la phase solide, $[\text{M}]$.

V_t : Le volume total apparent, $[\text{L}^3]$.

I.4. Transport dans un milieu poreux

I.4.1. Convection

La convection est l'un des mécanismes prépondérants à l'origine des flux de matières dans les milieux poreux. Il est également le plus intuitif. La convection consiste en l'entraînement des éléments par le fluide qui se déplace. Dans un milieu unidimensionnel, l'équation de transport par convection est donnée par [4] :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{I.15})$$

Où :

$c(x, t)$: La concentration de l'espèce migrante, $[\text{ML}^{-3}]$.

V_x : La vitesse moyenne linéaire du fluide selon la direction x, $[\text{LT}^{-1}]$.

Dans un milieu tridimensionnel, l'équation de transport par convection devient sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -div(\bar{V}C) \quad (\text{I.16})$$

Où :

\bar{V} : est la vitesse de darcy, $[\text{L}/\text{T}]$.

Dans le cas d'un fluide incompressible ($div \bar{V} = 0$), cette équation de transport devient comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{V} \overline{grad C} \quad (I.17)$$

I.4.2. La dispersion

I.4.2.1. Dispersion mécanique

Ce phénomène de mélange est lié à l'hétérogénéité des vitesses dans l'écoulement à l'échelle microscopique. Les trois causes principales de dispersion mécanique sont illustrées en figure (I.4) [9] :

- ✚ Certains pores ont une ouverture plus grande, ce qui engendre des vitesses plus élevées.
- ✚ Certains chemins plus longs que d'autres induisent un retard, donc une vitesse plus faible.
- ✚ Les particules proches des parois se déplacent moins vite que celles situées dans l'axe des pores.

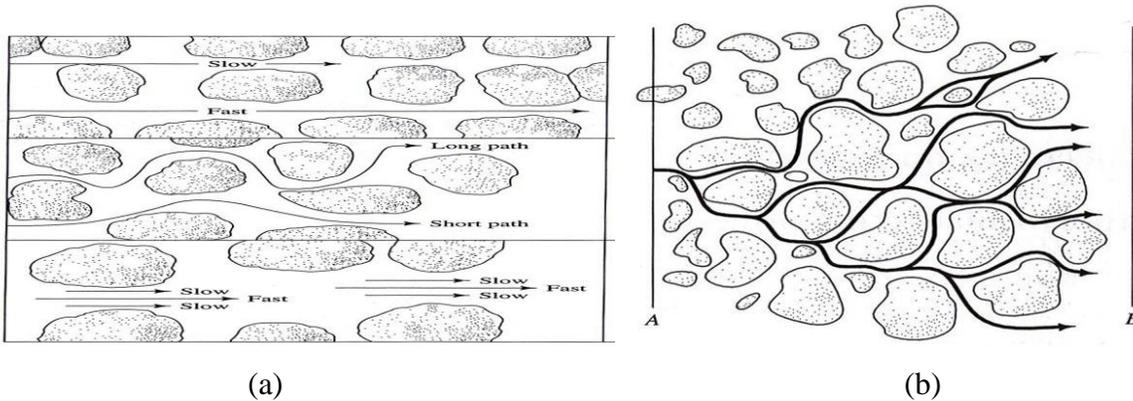


Figure (I.4) : Illustration des sources [9] :

(a) Dispersion longitudinale, (b) Dispersion transversale

I.4.2.2. Dispersion cinématique

En raison de la microstructure du milieu, la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction au sein du milieu poreux. Cette variation de vitesse entraîne une dilution du soluté, appelée dispersion cinématique. Les principales causes de la dispersion cinématique sont tout d'abord l'existence des profils de vitesses paraboliques lors du passage des particules au sein des pores. La deuxième raison est les grandes variations de longueurs et de tailles des pores qui peuvent exister dans un milieu poreux. Enfin, en raison de la tortuosité du milieu, les particules ont des chemins plus ou moins longs pour une même direction globale d'écoulement. Il s'ensuit alors un étalement longitudinal et transversal des particules autour du front convectif pur. Cet étalement peut être décrit phénoménologiquement par une loi similaire à la loi de Fick. Où le coefficient de dispersion s'exprime sous une forme tensorielle symétrique de second ordre [4] :

$$\vec{D} = \begin{bmatrix} D_T & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_L \end{bmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Avec :

D_L : Coefficient de dispersion dans la direction longitudinale (direction de l'écoulement), $[L^2/T]$.

D_T : Coefficient de dispersion dans la direction transversale à l'écoulement, $[L^2/T]$.

Il a été établi que ces coefficients de dispersion cinématique sont proportionnels au module de la vitesse de darcy :

$$D_L = \alpha_L |V| \quad (\text{I.19})$$

$$D_T = \alpha_T |V| \quad (\text{I.20})$$

Avec :

α_L : La dispersivité longitudinale, [L].

α_T : La dispersivité transversale, [L].

I.4.2.3. Dispersion hydrodynamique

En pratique, on ne peut pas dissocier l'effet dû à la dispersion cinématique de celui dû à la diffusion moléculaire. C'est pourquoi ces deux contributions sont généralement décrites ensemble par une loi de diffusion de Fick avec un coefficient de dispersion commun, \vec{D} , appelé coefficient de dispersion hydrodynamique qui regroupe le coefficient de dispersion hydrodynamique, le coefficient de dispersion cinématique, et le coefficient de diffusion moléculaire. On peut alors expliciter les éléments diagonaux du tenseur par la formule suivante [4] :

$$D_L = \alpha_L |V| + D_m^{eff} \quad (I.21)$$

$$D_T = \alpha_T |V| + D_m^{eff} \quad (I.22)$$

Avec :

D_m^{eff} : Le coefficient de diffusion moléculaire, [L²/T].

Au sens large du terme dispersion, on peut exprimer la variation de la concentration dans le temps et dans l'espace par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right)_{dispersion} = \text{div} (\vec{D} \overrightarrow{g_{rad}} c(x,t)) \quad (I.23)$$

I.4.3. La diffusion

La diffusion est le mécanisme de transport de la matière sous l'effet d'un gradient de concentration, depuis les zones concentrées en matière vers les zones moins concentrées. La diffusion est aussi le processus pour lequel une substance est déplacée d'un endroit à un autre sous l'action de fluctuations aléatoires [10].

Considérons le système à deux box (la figure (I.5)), et le flux fluctuant compensé par un anti flux de même grandeur dans la direction opposée [10].

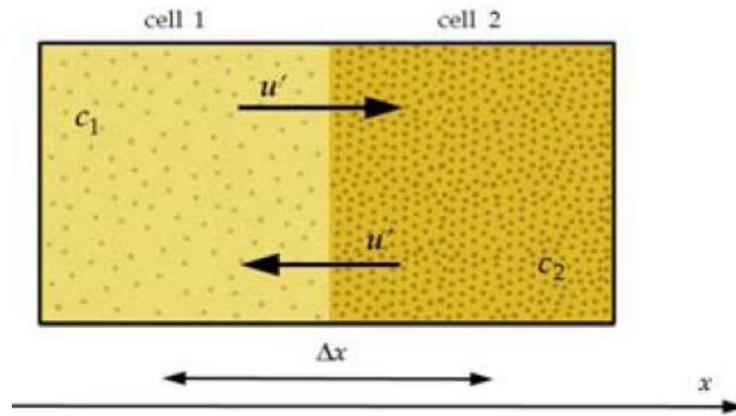


Figure (I.5) : Schéma expliquant le flux de diffusion [10].

La loi de Fick décrit ce phénomène en énonçant que le flux de matière, j , est proportionnelle au gradient de concentration par l'intermédiaire du coefficient de diffusivité, D . Un simple bilan donne l'équation suivante [10] :

$$j = -D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{dc}{dy} \right) \quad (\text{I.24})$$

Où :

D : Coefficient de diffusivité, $[L^2/T]$.

Dans cette équation, le signe moins traduit le fait que le transfert s'effectue des zones concentrées aux zones diluées.

I.4.3.1. Diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre du capillaire est de dimension très importante, les effets de chocs des molécules d'adsorbat à la paroi sont négligeables devant les collisions intermoléculaires. Ces collisions ont lieu soit entre les molécules d'adsorbat, soit entre les molécules d'adsorbat et les molécules d'un gaz inerte. Par conséquent, à pression atmosphérique et lorsque le libre parcours moyen de la molécule engendré par le mouvement brownien est négligeable devant le diamètre du capillaire, la diffusion moléculaire est le mécanisme de transport responsable du transfert de matière [11].

I.4.3.2. Diffusion de Knuden

Ce processus devient dominant lorsque le libre parcours moyen de la molécule est supérieur au diamètre du capillaire. La diffusivité de Knuden est généralement plus faible que la diffusivité moléculaire, sauf dans le cas où la pression totale est très faible. L'équation proposée par Smith permet de calculer cette diffusivité. A température ambiante, elle peut varier entre 10^{-8} et $10^{-5} m^2/s$. Aux fortes pressions, d'autres mécanismes sont responsables du transfert de matière [11].

I.4.3.3. Diffusion de Poiseuille

Dans cette situation le transport est imposé par un gradient de pression totale entre l'entrée et la sortie du capillaire. Supposant que l'écoulement du fluide dans le capillaire est laminaire, le profil de vitesse dans le cylindre lisse est parabolique. La diffusivité de Poiseuille est inversement proportionnelle à la viscosité du fluide. Plus la pression augmente plus la diffusion de Poiseuille prend une part importante dans le transfert de matière des molécules d'adsorbat dans le capillaire. Les diffusions de Poiseuille et de Knuden peuvent être du même ordre de grandeur à basse pression. Dans les micropores d'un adsorbant tel que le charbon actif, les ordres de grandeurs observés pour la diffusivité de Poiseuille sont largement inférieurs à $10^{-8} m^2/s$. Dans cette configuration, un autre mécanisme permet d'expliquer la propagation de la matière à l'échelle de la molécule : la diffusion de surface [11].

I.4.3.4. Diffusion de surface

Nettement plus complexe, le transfert de matière à l'échelle des micropores s'opère par le déplacement des molécules du fluide soumises au potentiel de Lennard-Jones imposé par l'adsorbant. Les molécules d'adsorbat se déplacent dans le matériau nanoporeux de sites actifs en sites actifs en effectuant des sauts. Il s'agit d'un processus actif qui suit la loi d'Arrhenius. Sachant que plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs est microporeuse, la compréhension du phénomène s'avère essentielle pour expliquer la cinétique d'adsorption sur un lit fixe de charbon actif. La diffusivité de surface est inférieure à $10^{-8} m^2/s$ et peut même atteindre $10^{-15} m^2/s$ [11].

I.4.4. Equation d'advection-diffusion

L'équation d'advection-diffusion est une combinaison de l'équation d'advection et de diffusion, elle décrit des phénomènes physiques, où les particules, l'énergie, ou d'autres grandeurs physiques sont transférées dans un système physique en raison de deux processus : advection et diffusion. Il s'ensuit que l'équation d'advection-diffusion combine à la fois des équations paraboliques (diffusion) et hyperboliques (advection) aux dérivées partielles. En cas de coefficient de diffusion constant, la vitesse d'écoulement est constante et l'équation en deux dimensions peut être écrite sous la forme suivante [10] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} \right) - D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) = r \quad (\text{I.25})$$

Avec :

u Et v : Les composantes de la vitesse du fluide porteur selon les axes x et y respectivement, [L/T].

r : La source, [M/L³T].

Les deux termes sur le côté gauche représentent les différents processus physiques : le premier correspond à l'advection tandis que le second décrit la diffusion normale.

I.4.5. Equation d'advection-dispersion-réaction

Pour les problèmes de transport réactif, l'équation (1.25) est modifiée en rajoutant un opérateur de chimie $R(C)$ pouvant inclure des processus biologiques, chimiques ou radioactifs [6] :

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \nabla \cdot (qC) - \nabla \cdot (DVC) = 0 \quad (\text{I.26})$$

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + L(C) + R(C) = 0 \quad (\text{I.27})$$

Où :

θ : La teneur en eau.

q : Les composantes de la vitesse de Darcy, [L/T].

$L(C)$: L'opérateur de transport rassemblant les phénomènes d'advection et de dispersion, $[M/L^3T]$.

$R(C)$: Opérateur de chimie, $[M/L^3T]$.

I.5. Ecoulement dans un milieu poreux

I.5.1. A l'échelle locale

L'écoulement d'un fluide newtonien est régi par l'équation de Navier-Stokes, qui découle de la relation fondamentale de la dynamique appliquée à un volume élémentaire de fluide.[9]

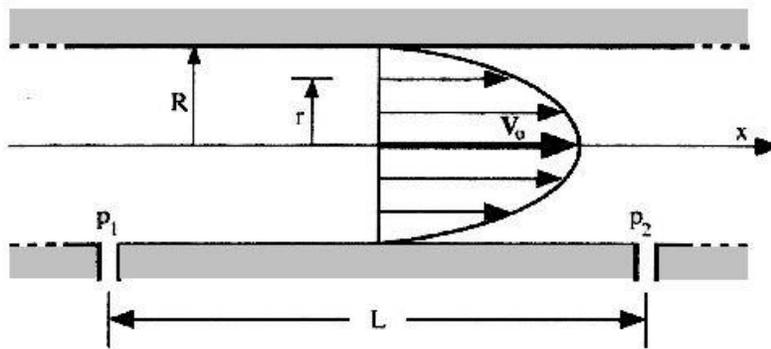


Figure (I.6) : Ecoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique de rayon R , induit par une différence de Pression, (P_1-P_2) [9].

Dans le cas de l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible dans un tube de section circulaire, cette équation se simplifie et devient la loi de Poiseuille. Le champ de vitesse de cet écoulement est présenté en figure (I.6). La vitesse du fluide est dirigée selon l'axe du tube, dans le sens opposé au gradient de pression, et dépend de la distance à l'axe. Le profil de vitesse est parabolique [9].

I.5.2. A l'échelle macroscopique

En 1856, Darcy a établi expérimentalement la relation suivante [9] :

$$\vec{q} = -k \text{ gradient } \vec{H} \quad (\text{I.28})$$

Avec :

\vec{q} : La vitesse de Darcy ou la vitesse de filtration de l'écoulement, [L/T]. Elle représente le débit du fluide s'écoulant à travers le milieu poreux par unité de surface. Pour obtenir la vitesse moyenne réelle de l'écoulement dans les pores, \vec{v} , il faut diviser \vec{q} par la teneur en eau, θ , du milieu poreux.

K' : La conductivité hydraulique du milieu poreux, [T⁻¹].

gradient \vec{H} : Gradient de charge hydraulique [adim]. Il est défini par :

$$H = z + \frac{P}{\rho g} \quad (I.29)$$

Où :

z : La hauteur, [L].

P : La pression, [M/LT²].

ρ : La masse volumique du fluide, [M/L³].

g : L'accélération de la pesanteur, [L/T²].

Sous certaines conditions, cette loi et ses limites de validité peuvent être démontrées dans le cadre de la théorie de l'homogénéisation.

La conductivité hydraulique, k , dépend à la fois du milieu poreux et du fluide qui s'écoule. Si l'on souhaite utiliser un paramètre qui ne dépend que du milieu poreux, on introduit la perméabilité intrinsèque, K' , définie par [9] :

$$K' = \frac{k \rho g}{\mu} \quad (I.30)$$

Où :

k : Perméabilité intrinsèque, [L²].

μ : viscosité dynamique du fluide, [M/LT]

K' : conductivité hydraulique, [L/T].

I.5.3. Loi de Darcy

Précédemment nous avons vu que notre approche recourt à la notion de vitesse fictive dont l'expression physique ne peut être connue. Il suit donc que seule une détermination expérimentale de débit à travers d'un système (dont les autres paramètres physiques sont fixés) nous permettra d'avoir une loi dynamique de l'écoulement.

En 1856, Darcy qui voulait améliorer les filtres à sable pour la purification des eaux de la ville de Dijon, observa expérimentalement la relation entre le débit d'écoulement à travers un milieu poreux et la perte de charge qui lui est associée [5] :

$$Q = Sk_s \frac{\Delta H}{L} \quad (\text{I.31})$$

Où :

Q : débit d'écoulement, $[L^3/T]$

S : la section de la colonne, $[L^2]$

k_s : Coefficient de proportionnalité, coefficient de conductivité hydraulique à la saturation, $[L/T]$.

ΔH : La différence des hauteurs piézométriques entre l'amont et l'aval de l'échantillon, $[L]$.

L : La hauteur de la colonne, $[L]$.

I.6. Hétérogénéité du milieu poreux

Les propriétés physiques, géochimiques et hydrodynamiques des milieux naturels sont plus ou moins variables dans l'espace autour d'une valeur moyenne sur ce même espace. L'importance de cette variabilité, appelé aussi hétérogénéité, dépend de la nature de la propriété, de la direction de l'observation et de la dimension de l'échantillon physique. Pour une dimension donnée, la taille pour laquelle les valeurs mesurées deviennent presque égales définit le Volume Élémentaire Représentatif de la propriété [12].

Aussi, selon la nature de la propriété étudiée les hétérogénéités peuvent être regroupées en deux grandes classes :

I.6.1. L'hétérogénéité physique

Elle représente la variabilité de la conductivité hydraulique. Elle n'est considérée qu'à l'échelle macroscopique ou à une échelle plus grande, mais elle peut être présentée dans des systèmes de chromatographie préparatoire, d'où la mise au point de technique de remplissage par compression axiale [13].

I.6.2. L'hétérogénéité (géo) chimique

Elle consiste en la variabilité de la composition géologique et/ou chimique du milieu. On peut l'observer à des échelles allant de celle du grain, variabilité de la nature des sites actifs sur un catalyseur, jusqu'à des dimensions méga-scopiques, aquifères stratifiés [13].

I.6.3. Hétérogénéité et effet d'échelle**I.6.3.1. Hétérogénéités micro et méso-scopiques**

Elles sont rencontrées au niveau des pores, des grains ou des agrégats. C'est le cas des catalyseurs et celui des colonnes de laboratoire. Les échelles de longueurs typiques sont de l'ordre de la centaine de microns pour les grains, et de la dizaine de centimètres pour les colonnes chromatographiques [12].

I.6.3.2. Les hétérogénéités macroscopiques

C'est le cas lors des études effectuées sur terrain, bien qu'on soit souvent amené à attribuer des valeurs effectives moyennes aux prélèvements de terrain que l'on considère homogènes. Les échelles concernées par cette catégorie varient de l'ordre de quelques centimètres à l'ordre de la dizaine de mètres [12].

I.6.3.3. Les hétérogénéités méga et giga-scopiques

Elles concernent les grandes dimensions telles que les réservoirs hydrologiques ou encore les régions comprenant plusieurs réservoirs [12].

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes pour traiter et purifier des courants gazeux et liquides. Dans ce chapitre nous allons présenter quelques généralités sur l'adsorption, les adsorbants et les différents procédés d'adsorption. Nous présentons aussi dans ce chapitre certaines applications industrielles importantes des procédés d'adsorption ainsi que les cas dans lesquels ils sont utilisés.

II.2. Définition de l'adsorption

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler, parfois sous forme d'une couche mono moléculaire (monocouche) mais parfois en couches multiples (multicouche), à la surface d'un matériau solide. On appelle ça une adsorption. Cette dernière est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses.

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. L'adsorption est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases.

On appelle adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [14].

II.3. Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique, physisorption, est causée par les forces d'attraction secondaire, dites de Van Der Waals, qui sont des forces attractives, comme les interactions dipôle – dipôle, et les forces similaires se produisant lors de la condensation de vapeur dans un liquide de même composition [15].

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. [16].

II.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique, chimisorption, ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat, il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [16].

Parmi les critères qui fournissent en principe une conclusion permettant de distinguer la nature du processus qui prévaut on trouve : la chaleur d'adsorption, la vitesse du processus d'adsorption et de désorption, la température, la spécificité...etc. Le tableau suivant présente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau (II.1) : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [8].

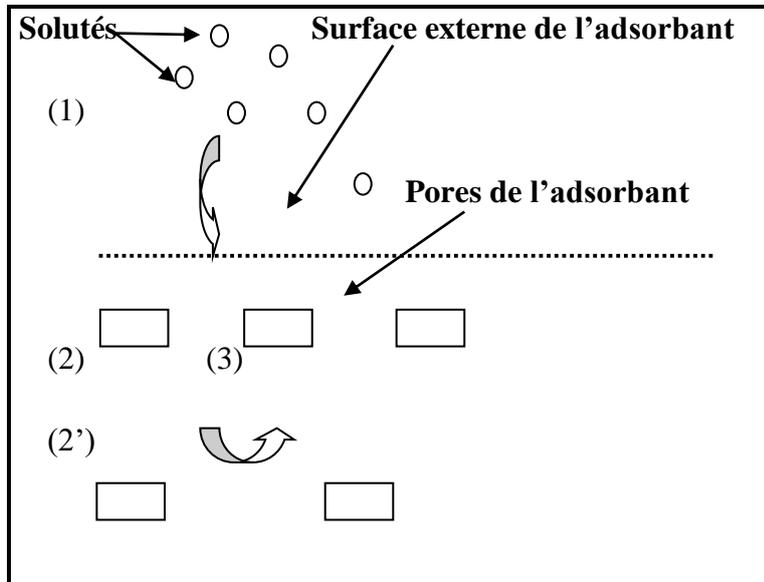
| Propriétés | Physisorption | Chimisorption |
|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Température du processus • Liaison entre liquide et solide • Effet à distance • Energie • Désorption • Cinétique | <ul style="list-style-type: none"> • Relativement basse • Physique, type Van Der Waals • Adsorption en plusieurs couches possibles • Faible • Facile • Très rapide | <ul style="list-style-type: none"> • Plus élevée • Chimique, type covalente plus caractère ionique • Adsorption en monocouche • Plus élevée • Difficile • Très lente |

II.4. Cinétiques d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [17] :

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant.

- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- Le soluté diffuse à la surface de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite.



- (1) : Le soluté diffuse vers l'adsorbant
 (2) : Le soluté diffuse dans les pores de l'adsorbant
 (2') : Le soluté diffuse à la surface de l'adsorbant
 (3) : L'adsorption à lieu.

Figure (II.1) : Les étapes de l'adsorption [8]

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [17].

Les cinétiques d'adsorption permettent l'étude de la vitesse de l'adsorption, de déterminer si elle est rapide ou bien lente [18]. L'ajustement des données expérimentales par des modèles cinétiques permet de prédire les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption.

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat [19]. Il existe de nombreux modèles pour décrire l'adsorption au cours du temps [20] parmi lesquels on trouve le modèle de pseudo-second ordre qui s'applique particulièrement bien dans des nombreux cas. Ce modèle est décrit par l'équation suivante [21] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{app}(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

q_t : Quantité de soluté (adsorbat) retenue à la surface de l'adsorbant à chaque temps, [M/M].

q_e : Quantité de soluté retenue à la surface de l'adsorbant, à l'équilibre, [M/M].

K_{app} : Constante de vitesse apparente de second ordre, [M/MT].

II.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Quelques règles générales sur l'équilibre et la capacité d'adsorption peuvent être énoncées [21] :

- Pour un adsorbant donné, plus un composé est soluble dans l'eau, moins il est adsorbé.
- Pour un couple donné adsorbant/soluté, plus la température est élevée plus l'adsorption est faible.
- Pour un soluté donné, plus la surface spécifique de l'adsorbant augmente, plus l'adsorption est forte.
- La présence de Co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé ciblé par compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant et/ou par blocage physique qui empêche le composé ciblé de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

II.6. Modes de représentation

II.6.1. Les isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution. La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirment pas, le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [22].

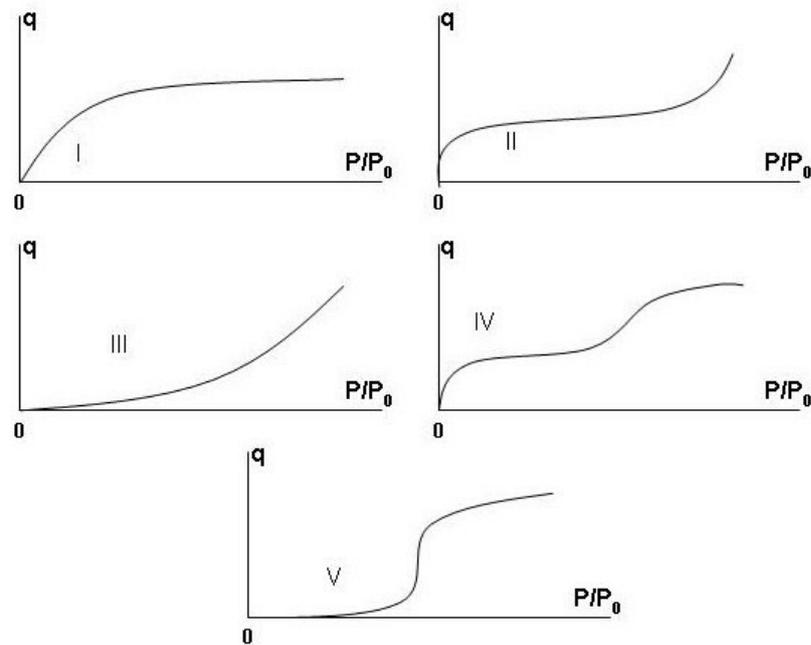


Figure (II.2) : Schéma d'isotherme d'adsorption [23]

Plusieurs modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption/désorption des molécules à l'interface solide-solution. Dans cette étude, on cite seulement trois types d'isothermes d'adsorption :

II.6.1.1. Isotherme linéaire

Cette isotherme décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution ou coefficient de partage. La relation qui décrit cette isotherme est donnée par l'équation suivante [22] :

$$q_e = K_d C_e \quad (\text{II.2})$$

Avec :

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre, $[\text{M/L}^3]$.

K_d : Coefficient de distribution entre phase stationnaire et phase mobile, $[\text{L}^3/\text{M}]$.

II.6.1.2. Isotherme de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Freundlich a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut pas dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés [17]. En se basant sur ces constatations, Freundlich a proposé la formule empirique suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Où :

n : Première constante de Freundlich.

K_f : Deuxième constantes de Freundlich, $[[L^3/M]]$.

II.6.1.3. Isotherme de Langmuir

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augment [22] : la courbe d'isotherme est concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée [24]. La relation de Langmuir à l'équilibre est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant, $[M/M]$, pour former une monocouche complète sur la surface.

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant, $[L^3/M]$, liée à l'affinité des sites de liaison et donc liée à l'énergie d'adsorption.

II.6.2. Les isobares

Les isobares sont les courbes qui présentent les variations de la masse ou du volume du gaz adsorbé, à l'équilibre, en fonction de la température, à une valeur donnée de la pression (voir la figure (II.3)) [15].

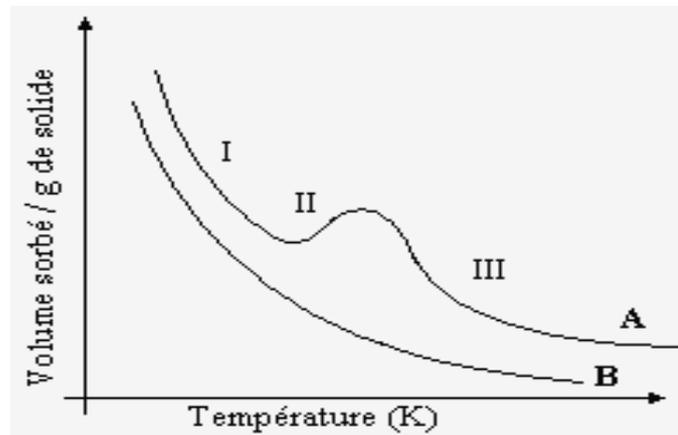


Figure (II.3) : Schéma d'isobare d'adsorption [25]

II.6.3. Les isoptères

Cette présentation permet d'avoir la variation de la pression d'adsorption en fonction de la température pour une quantité adsorbée constante. D'une façon générale, pour une température donnée la quantité adsorbée croît avec la pression et inversement pour une pression donnée, la quantité adsorbée décroît en générale quand la température croît [15].

II.7. Les adsorbants

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse est homogène sur toute l'échelle d'un grain, par exemples : les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs. Dans l'industrie, ces adsorbants sont les plus utilisés. Ces matériaux sont caractérisés par des capacités d'adsorption particulièrement élevées qui sont liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques [26].
- Les adsorbants hétérogènes à double porosité (micro et macropores) issus de l'agglomération de cristaux ou de microparticules. Parmi les adsorbants qui appartiennent à cette catégorie on trouve : les zéolites et les tamis moléculaires carbonés [27].

II.7.1. Les adsorbants homogènes

II.7.1.1. Le charbon actif

Le charbon actif est l'auxiliaire le plus fréquemment utilisé pour enlever des substances organiques présentes dans des courants gazeux ou liquides (généralement aqueux). Dans ces applications, le charbon actif peut se présenter sous la forme d'une poudre fine (en particulier pour les courants liquides aqueux) ou des solides extrudés, granulés, ou des cylindres, de billes ou de fibres [28].

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car ils sont activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [26].

II.7.1.2. Gels de silice

Les gels de silice occupent une place intermédiaire entre les surfaces hautement hydrophiles et celles qui sont très hydrophobes. La plupart de ces adsorbants sont utilisés pour ôter l'eau de divers gaz, mais aussi, parfois pour réaliser des séparations d'hydrocarbures [28]. Les gels de silice sont préparés à partir de Si (OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice [26].

II.7.1.3. Alumines activées

Les alumines activées ont une affinité réelle pour l'eau et sont souvent utilisées pour sécher différents gaz [28]. Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium, Al (OH)₃, qui conduit à un produit de composition approximative (Al₂O₃, 0.5 H₂O), possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau [26].

II.7.2. Les adsorbants hétérogènes

II.7.2.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$, où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux ($n \geq 1$). Il existe plus de 100 espèces de zéolithes différant par la valeur de n et la structure cristallographique [29].

II.7.2.2. Les tamis moléculaires

Les tamis moléculaires sont souvent utilisés pour filtrer des gaz et des liquides, un bon exemple est l'élimination de l'eau dans un solvant organique ou dans l'air, les micropores du tamis moléculaire réabsorbent l'eau jusqu'à des concentrations très faibles. Les exemples typiques des tamis moléculaires sont [30] :

- Aluminosilicates.
- Charbon microporeux.
- Verres poreux.

II.7.2.3. Les résines échangeuses d'ions

Les échangeurs d'ions sont des résines insolubles dans l'eau dont les groupements ioniques ont la propriété d'échanger certains de leurs ions au contact de solutions d'électrolyte. En général, ce sont des résines synthétiques constituées par un réseau macromoléculaire (polymère) noté R sur lequel sont greffés des groupements ionisés comme SO_3^- ou N^+ qui permettent de fixer des ions positifs pour le SO_3^- ou négatif pour le N^+ . Ces résines sont utilisées par exemple pour déminéraliser l'eau de ville, détoxiquer des effluents...etc. [31].

II.8. Procédés d'adsorption

Les procédés d'adsorption ont divisé en deux :

II.8.1. Adsorption continue

Une procédure où la substance adsorbable est introduite de façon continue et extrêmement lente au-dessus de l'adsorbant.

Les procédés en continu offrent l'avantage de la simplicité, que se traduit par des coûts d'investissement diminués [28].

II.8.2. Adsorption semi-continue

L'adsorption se fait en lit fixe, en lit fluidisé sur concentrateur à roue ou encore par injection directe dans les effluents gazeux. On distingue différents types de mise en œuvre [32] :

II.8.2.1. Adsorption en lit fluidisé

Cette technique repose sur le maintien de l'adsorbant en état de fluidisation au moyen de l'effluent à traiter. Le fluide traverse de bas en haut la couche d'adsorbant. Le procédé peut fonctionner en continu. Les particules d'adsorbant qui sont saturées s'écoulent par gravité dans une zone de régénération où l'adsorbant entre en contact avec un échangeur thermique parcouru par un fluide chaud (120 à 250°C). L'adsorbant régénéré est renvoyé mécaniquement en haut de la colonne [32].

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidifié par le flux gazeux, le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur. Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant se doit de posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion [20].

II.8.2.2. Adsorption en lit fixe

a. Définition

C'est la technique d'adsorption la plus ancienne et la plus utilisée. Le procédé comporte au minimum deux colonnes, l'une étant en adsorption, l'autre en désorption. La colonne d'adsorption est souvent de forme cylindrique, verticale et comporte des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant. Lorsque la masse de l'adsorbant est très importante, la colonne d'adsorption peut être placée horizontalement. L'adsorbant est alors déposé sous forme des couches parallélépipédiques horizontales [32].

Des lits fixes sont généralement utilisés pour traiter des eaux usées et pour enlever les goûtes, les impuretés organiques, les métaux lourds ...etc. L'alimentation passe à travers le garnissage. Les polluants présents dans l'alimentation sont éliminés par transfert sur l'adsorbant. La région dans laquelle se passe l'adsorption est appelée zone de transfert de matière, zone d'adsorption ou encore vague d'adsorption. En fonction du temps et pour un débit d'alimentation appliqué constant la zone saturée se déplace jusqu'à la fin de réacteur. Dans ce cas il n'y a plus d'élimination de polluant, la concentration de sortie est égale à la concentration d'entrée [32].

b. Courbe de percée

Une courbe de percée dans l'adsorption est l'évolution de la concentration d'adsorption dans les effluents à la sortie d'un adsorbant à lit fixe, Les courbes de rupture sont importantes pour les technologies de séparation par adsorption et pour la caractérisation de matériaux poreux [32].

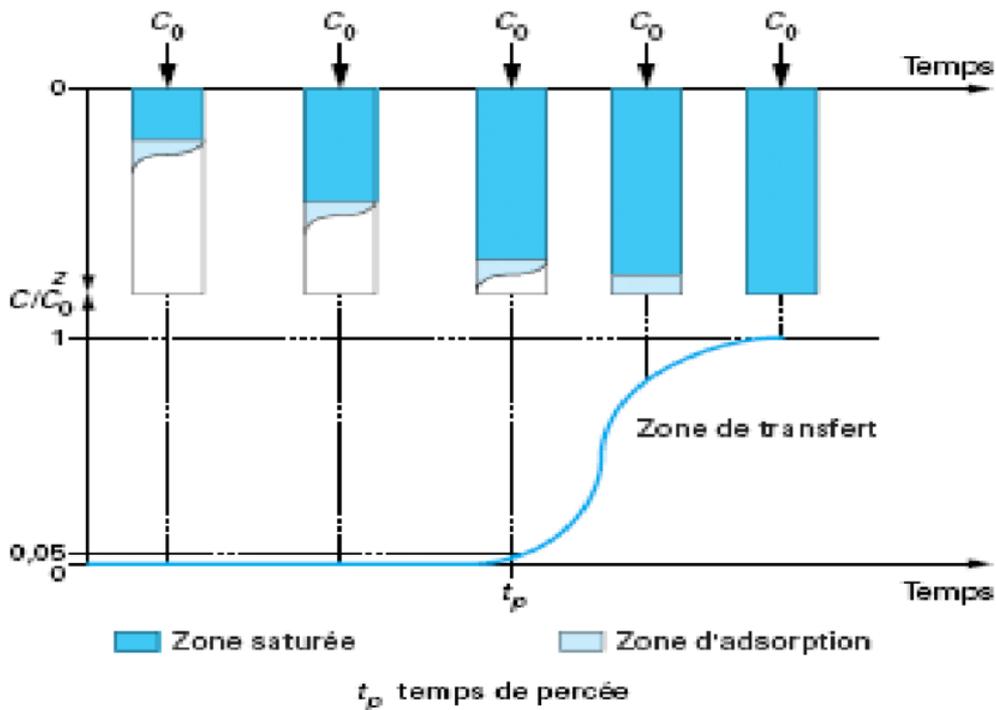


Figure (II.4) : Courbe de percée [32]

c. Utilisation de la courbe de percée

La forme des courbes de percée contient des informations sur les propriétés de transfert de masse du système adsorbant-adsorbant. Ces propriétés peuvent être évaluées en appliquant des modèles simplifiés et en ajustant les données expérimentales. Par exemple [22] :

- Temps de percée : ce temps est déterminé pour un rapport $\frac{C}{C_0} = 0.05$ ou à 0.1 , c'est-à-dire lorsque la concentration du polluant à la sortie de colonne est comprise entre 5 et 10 % de la concentration d'entrée
- La quantité de soluté éliminée (Q_{\max} éliminée)

d. L'efficacité d'un lit :

L'efficacité ϵ du lit dépend de deux informations principales durant l'adsorption, elle est donnée par la relation suivante [33] :

$$\text{efficacité} = \frac{\text{capacité à la percée}}{\text{capacité à la saturation}} \quad (\text{II.5})$$

- **La capacité du lit à la saturation :**

Est la quantité maximale d'adsorbat pouvant être fixée, rapportée à la masse ou au volume du lit [33].

$$\text{capacité à la saturation} = \frac{FC_0}{M_{lit}} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (\text{II.6})$$

Avec :

F : Débit volumique [L^3/Temps]

t_s : temps de saturation [temps]

- **La capacité du lit à la rupture :**

Est la quantité retenue au moment de la rupture à la masse ou au volume du lit, elle est définie par [33] :

$$\text{capacité à la rupture} = \frac{FC_0}{M_{lit}} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (\text{II.7})$$

t_r : temps de rupture [temps]

Donc l'expression de l'efficacité est donnée par :

$$\text{efficacité} = \frac{\int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt}{\int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt} \quad (\text{II.8})$$

II.9. Procédés industriels d'adsorption

L'objectif de ce paragraphe est de décrire certaines applications industrielles importantes des procédés d'adsorption ainsi que les cas dans lesquels ils sont utilisés. On peut citer quelques exemples tels que :

II.9.1. Purification des courants gazeux

Le tableau (II.2) a donné une vue d'ensemble des principales applications de l'adsorption pour la purification des gaz. On peut voir qu'une grande partie est du domaine environnemental, par exemple la purification des effluents ou l'extraction des faibles quantités de polluants contenus dans les courants d'alimentation.

Les purifications des gaz, restées un peu à l'écart des évolutions technologiques de l'adsorption, ont récemment bénéficié d'une série de nouveaux procédés ou de l'utilisation de nouveaux adsorbants. Cependant la majorité des procédés fonctionnent actuellement, sont conduits de manière ordinaire, avec des lits fixes d'adsorbants traditionnels tels que le charbon actif, les alumines activées, le gel de silice et les tamis moléculaires zéolitiques. Ces lits fonctionnent en mode TSA (adsorption à température modulée) plus ou moins classique, avec la phase d'adsorption opérant à une température très proche de celle de l'alimentation. [28]

Tableau (II.2) : Exemples de purification des courants gazeux par adsorption [28]

| Purification des courants gazeux | |
|--|------------------------------------|
| Séparation | Adsorbant |
| H ₂ O/Gaz de craquage contenant des oléfines, gaz naturel, gaz de synthèse, air, etc. | Silice, alumine, zéolithes |
| CO ₂ /C ₂ H ₄ , gaz naturel, etc. | Zéolithes |
| Hydrocarbure, substances halogénées, solvants/courants d'effluents | Charbon activé, alumine, zéolithes |
| Composés soufrés/gaz naturel, hydrogène, GPL, etc. | Zéolithes |
| SO ₂ /courants d'effluents | Zéolithes |
| Hg/gaz effluent de cellule d'électrolyse chlore-soude | Zéolithes |
| Polluants de l'air des intérieurs-COV | Charbon activé, salicalite |
| Effluents des réservoirs de stockage/air ou azote | Charbon activé, salicalite |
| Odeurs/air | Salicalite |

II.9.2. Séparations fractionnées des courants gazeux

Séparations fractionnées des courants gazeux par adsorption ne sont pas très courantes comme on l'a vu dans le tableau (II.3). La grande majorité de ces séparations sont effectuées par PSA ou AMP (adsorption modulée en pression), comme ces procédés peuvent traiter plus facilement le problème de libération de chaleur et de consommation d'énergie pendant le cycle, que ne peuvent le faire procédés TSA. Mais à côté de cet avantage, il existe l'inconvénient sévère : la récupération du produit non adsorbé est incomplète et le produit adsorbé impur [28].

Tableau (II.3) : Exemples de séparations fractionnées des courants gazeux par adsorption [28]

| Séparations fractionnées des courants gazeux | |
|---|---|
| Séparation | Adsorbant |
| n-paraffines/isoparaffines, aromatiques | Zéolithes |
| N ₂ /O ₂ | Zéolithes |
| CO, CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , A, NH ₃ , /H ₂ | Zéolithes, Charbon activé |
| Hydrocarbures/courants d'effluents | Charbon activé |
| H ₂ O/éthanol | Zéolithes |
| Séparation par chromatographie analytique | Grande variété de substances minérales, polymères |
| O ₂ /N ₂ | Tamis moléculaires carbonés |

II.9.3. Purification des liquides

Des applications classiques de purification des liquides ont été présentées sur le tableau (II.4) ou on trouve des exemples concernant le nettoyage d'eau usées de provenances diverse. Ces séparations sont effectuées pour les trois schémas suivants [28] :

- Des tours à lit fixe, standards, orientés verticalement, remplis de particules d'adsorbant. Celui-ci est régénéré périodiquement. Cette régénération implique parfois le déchargement de l'adsorbant qui est transporté sur un site de régénération pouvant être éloigné de site d'adsorption, puis, une fois régénéré, l'adsorbant est retourné dans le lit d'adsorption.
- Des configurations type mélangeur-décanteur, utilisant de l'adsorbant en poudre, une fois chargé peut être ou ne pas être régénéré.
- Des dispositifs de traitement d'eau dans lesquels du charbon activé en poudre est ajouté et par conséquent incorporé dans la boue activée.

Tableau (II.4) : Exemples de purification des liquides par adsorption [28]

| Purification des liquides | |
|--|---|
| Séparation | Adsorbant |
| H ₂ O/composés organiques, composés organiques oxygénés ou halogénés, etc. - déshydratation | Silice, alumine, zéolithes, gruau de maïs |
| Composés organiques, composés organiques | Charbon activé, silicate |

| | |
|--|-----------------------------------|
| oxygénés ou halogénés, etc./H ₂ O - purification de l'eau | |
| Odeurs et goûts/H ₂ O | Charbon activé |
| Composés soufrés/composés organiques | Zéolithes, autre |
| Décoloration de fractions pétrolières, sirops, huiles, végétales, etc. | Charbon activé |
| Produits de fermentation varies/effluent du fermenteur | Charbon activé, agents d'affinité |
| Détoxification de médicaments à l'intérieur du corps | Charbon activé |

II.9.4. Séparations fractionnées des liquides

Les séparations fractionnées des liquides, par adsorption, se cantonnent le plus souvent à des procédés DPA ou CSA (adsorption modulée en concentration) mettant en jeu des lits mobiles simulés (SMB), et ceci essentiellement à cause de la difficulté à traiter les problèmes de chaleur d'adsorption ainsi que de la masse volumique relativement élevés de l'alimentation liquide. Le liquide est en réalité si dense que, dans de nombreux cas, le volume de liquide qui peut charger complètement l'adsorbant est inférieur au volume de lit, même s'il n'y a pas d'effets thermiques. De plus, dans une séparation de liquide, il n'existe pas de possibilité simple de moduler la pression pour résorber l'adsorbat. Aussi les problèmes d'ingénierie sont-ils compliqués dans tout procédé autre que DPA/SMB, qui élimine les effets thermiques et, également, dilue le courant d'alimentation avec le fluide désorbant [28].

Les procédés SMB sont loin d'être simples techniquement et impliquent presque toujours l'utilisation d'un ou plusieurs lits d'adsorption, mais aussi de deux colonnes de distillation. En conséquence, les séparations fractionnées des liquides par adsorption sont relativement rares et sont limitées aux séparations qui ne peuvent être effectuées facilement par distillation [28].

Tableau (II.5) : Exemples de séparations fractionnées de liquides par adsorption [27]

| Séparations fractionnées des liquides | |
|--|--|
| Séparation | Adsorbant |
| n-paraffines/isoparaffines, aromatiques | Zéolithes |
| p-xylène/o-xylène/m-xylène | Zéolithes |
| Détergents oléfiniques/paraffiniques | Zéolithes |
| p-diéthylbenzène/mélange d'isomères | Zéolithes |
| Fructose/glucose | Zéolithes |
| Séparation chromatographiques analytiques | Grande variété de substances minérales, polymères, agents d'affinité |

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux résultats de simulation obtenus lors de la modélisation de l'adsorption du Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2 en lit fixe. La modélisation se fait en utilisant les trois modèles suivants : Yonne-Nelson, Thomas et Bohart-Adams. Les courbes simulées sont obtenus grâce à des programmes développés en Fortran 90.

La méthodologie de cette étude a été organisée comme suit :

- La première partie expose quelques généralités sur l'adsorbant, Céphalosporine C, et l'adsorbant, la résine Amberlite-XAD-2.
- La deuxième partie expose des généralités sur les trois modèles appliqués aux courbes de percée de Céphalosporine C obtenues expérimentalement par Carlos André et al.
- La troisième partie présente les différents résultats obtenus lors de l'application de ces trois modèles cinétiques à l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2
- La dernière partie présente les différents résultats obtenus par l'application du plan central composite pour étudier les effets de la vitesse d'écoulement et de la longueur de lit sur l'efficacité du lit

III.2. Céphalosporine

Céphalosporine est un groupe d'antibiotiques de la famille des β -lactamines avec un noyau dihydro-thiazine accolé au noyau bêta-lactame (l'ensemble constituant le noyau céphem) et avec une fonction acide carboxylique portée par le carbone voisin de l'azote commun aux deux cycles. Les céphalosporines sont soit naturelles (céphalosporine C...), soit hémi synthétiques, et de structure complexe. Elles se différencient par la nature de l'acide amidifiant le groupe NH_2 fixé sur le noyau azétidine et par la nature de la chaîne carbonée toujours fixée en (C_5) sur le noyau thiazidine.

Les céphalosporines inhibent l'élaboration de la paroi bactérienne en inhibant une étape de la synthèse du peptidoglycane par inhibition compétitive d'une transpeptidase. On distingue quatre générations des céphalosporines [34] :

- **Les céphalosporines de 1^{ère} génération** (céfalotine, céfaloridine, céfalexine, cefaclor...) ont un spectre essentiellement dirigé vers les bactéries Gram positives. Ce spectre s'élargit vers les bactéries à Gram négatif dans les générations suivantes. Les céphalosporines de 1^{ère} génération constituent un premier choix dans la prophylaxie chirurgicale.
- **Les céphalosporines de 2^{ème} génération** (céfoxitine, céfamandole...), résistantes aux bêta-lactamases, sont utilisées dans un grand nombre d'infections, notamment respiratoires, urinaires, ostéo-articulaires.
- **Les céphalosporines de 3^{ème} génération** (céfotaxime, ceftriaxone) et **les céphalosporines de 4^{ème} génération** (cefpirome) sont utilisées dans le traitement d'infections sévères à Gram négatif.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la céphalosporine C. Sa formule moléculaire est (C₁₆H₂₁O₈N₃S). La céphalosporine C se comporte comme un acide mono-amino-di-carboxylique.

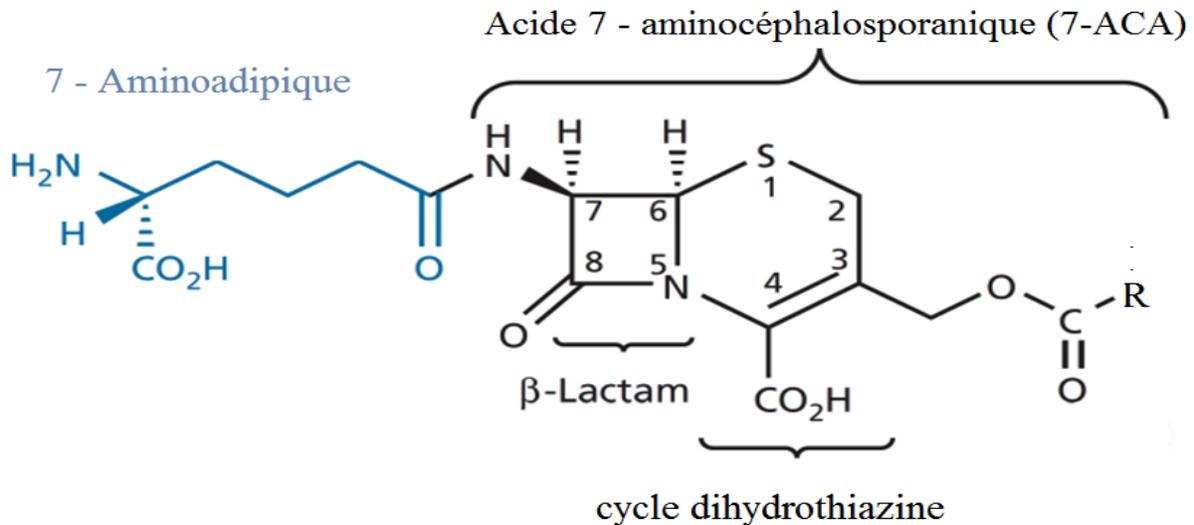


Figure (III.1) : La structure chimique de Céphalosporine C [35]

III.3. La résine Amberlite-XAD-2

III.3.1. Définition

L'adsorbant polymère Amberlite-XAD-2 est un produit hydrophobe, une résine de copolymère de polystyrène réticulé fournie en maille de taille 20-60 mm des perles blanches insolubles. La résine est largement utilisée pour adsorber les composés organiques solubles de courants aqueux et solvants organiques, généralement dans les opérations en colonnes cycliques. La résine Amberlite XAD2 se caractérise par [36] :

- Sa porosité macro réticulaire unique.
- Large distribution de la taille des pores et grande surface (tableau (III.1)),
- Une structure non ionique chimiquement homogène qui différencie de la plupart des autres adsorbants.
- A exceptionnellement une bonne durabilité physique et stabilité à des températures atteignant 200°C.

Tableau (III.1) : Propriétés physiques de la résine Amberlite XAD-2 [36]

| | |
|--------------------------|------------------------------------|
| Apparence | Perles opaques dures et sphériques |
| Solides | 55% |
| Porosité | 0.41 ml de pore/ml |
| Surface | 300m ² /g |
| Diamètre moyen des pores | 90Å |
| Densité humide réelle | 1.02g/ml |
| Densité du squelette | 1.08g /ml |
| Masse volumique | 640 g / l |

III.3.2. Utilisations

Les applications commerciales de la résine Amberlite XAD-2 comprennent l'élimination des antibiotiques, de l'azote organique, de la graisse et de divers composés aromatiques des flux aqueux. De plus, la résine est utilisée pour éliminer diverses matières organiques du peroxyde d'hydrogène et composés colorants à partir des alcanol-amines.

La Résine Amberlite XAD-2, disponible dans le commerce en tant que Supelpak-2 ou Supelpak-2B (noms commerciaux), est utilisée dans les procédures analytiques sensibles pour détecter, identifier et mesurer les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et autres matières organiques dans l'environnement. Elle est également utilisée pour détecter la présence de stupéfiants dans le sang ou dans l'urine [36].

III.3.3. Processus d'adsorption

Chaque perle est constituée d'une agglomération de très nombreuses petites microsphères, donnant une phase de gel continue et une phase de pores continue (figure (III.2)). La structure poreuse à cellules ouvertes permet à l'eau de pénétrer dans les pores facilement. Dans le processus d'adsorption, la partie hydrophobe de la molécule d'adsorbat est de préférence adsorbée sur la surface de polystyrène hydrophobe de la résine, tandis que la section hydrophile de l'adsorbat reste orientée dans la phase aqueuse. Les composés adsorbés ne pénètrent généralement pas sensiblement dans la phase de la microsphère, mais restent adsorbés à la surface. Par conséquent, avec des techniques appropriées d'élution ou de régénération le composé adsorbé peut être rapidement élué, grâce au taux élevé de diffusion de la phase mobile d'élution par le biais de la structure poreuse de chaque perle [36].

La sélectivité et l'étendue de l'adsorption de composés organiques solubles, composés de la résine Amberlite XAD-2, augmentent à mesure que l'hydrophobicité de la molécule d'adsorbat augmente. Avec d'autres matériaux, tels que l'alkyl-benzène sulfonâtes, la résine peut être régénérée avec de l'eau chaude. A des températures plus élevées, alkyl-benzène sulfonâtes est plus soluble et à moins d'affinité pour la surface de la résine [36].

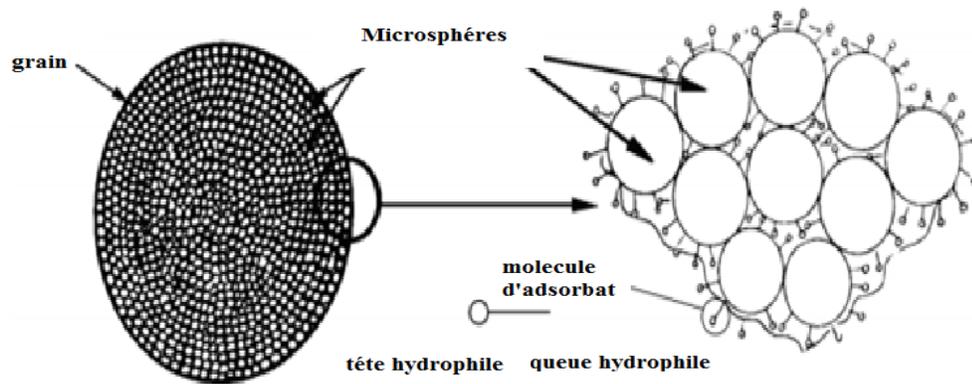


Figure (III.2) : Structure d'une bille de résine XAD-2 et principe d'adsorption [36]



Figure (III.3) : Image au microscope optique de la résine XAD-2 [37]

III.4. Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe

III.4.1. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (TH) est très souvent utilisé pour décrire les performances d'un réacteur filtrant. C'est un modèle basé sur l'isotherme de Langmuir et sur une cinétique de second ordre. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est limitée par le transfert externe. Le modèle s'exprime de la manière suivante [20] :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}}{Q} (Q_{th} M - K_{th} c_0 t)\right)} \quad (III.1)$$

Où :

K_{th} : Constante de Thomas, [L³/MT].

M : Masse d'adsorbant dans la colonne, [M].

Q : Débit volumique, [L^3/T].

Q_{th} : Capacité d'adsorption maximale en phase solide, [M/M].

C_0 : Concentration initiale du polluant, [M/ L^3].

C : Concentration du polluant en sortie de la colonne au temps t , [M/ L^3].

La forme linéaire du modèle de Thomas est donnée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} Q_{th} M}{Q} - K_{th} C_0 t \quad (III.2)$$

III.4.2. Modèle de Bohart et Adams

Bohart et Adams (BA) ont développé un modèle d'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif, ils ont établi des équations en supposant que l'on a une courbe de rupture d'adsorption symétrique c'est à dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dz d'adsorbant.

La capacité d'adsorption résiduelle, a , du charbon actif en fonction du temps est donnée par l'équation suivante [17] :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -K_A a C \quad (III.3)$$

Avec :

a : La capacité d'adsorption résiduelle, [M/M].

K_A : Constante de vitesse de Bohart-Adams, [L^3/MT].

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du film diminue selon l'équation suivante [17] :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K_A}{U} a C \quad (III.4)$$

Où :

U : Vitesse d'écoulement du fluide, [L/T].

La résolution analytique de ces deux dernières équations, (III.3) et (III.4), conduit à l'équation de Bohart et Adams :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\alpha)}{\exp(\alpha) + \exp(\beta) - 1} \quad (III.5)$$

Où :

$$\alpha = K_A C_0 t$$

$$\beta = \frac{K_A N_0 H}{U}$$

Avec :

N_0 : Capacité d'adsorption maximale, [M/ L³].

H : Hauteur du lit, [L].

L'équation qui représente le modèle de Bohart et Adams s'écrit sous la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{K_A N_0 H}{U}\right) - 1\right) - K_A C_0 t \quad (\text{III.6})$$

Si $\exp\left(\frac{K_A N_0 H}{U}\right) \gg 1$, l'équation peut être approchée par la forme linéaire de l'équation de Bohart-Adams :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = K_A N_0 \frac{H}{U} - K_A C_0 t \quad (\text{III.7})$$

III.4.3. Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson (YN) ont proposé un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. L'équation de Yoon-Nelson s'écrit sous la forme suivante [14] :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{yn}(\tau - t))} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

K_{yn} : Constante de Yoon-Nelson, [T⁻¹].

τ : Temps correspondant à l'adsorption de 50% du polluant, [T].

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant. La forme linéaire du modèle de Yoon-Nelson est donnée par l'équation suivante [14] :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \tau K_{yn} - K_{yn} t \quad (\text{III.9})$$

Ce modèle est basé sur l'hypothèse selon laquelle le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité d'adsorption d'adsorbat et à la probabilité du temps de percée de l'adsorbat sur l'adsorbant [38].

III.5. Les erreurs

Il est vraiment essentiel de suggérer le modèle le mieux adapté pour des expériences et des mesures qui sont soumises à des incertitudes, et il n'est jamais possible de mesurer toutes les quantités exactement. Donc afin de tirer des conclusions significatives, il est nécessaire de faire l'analyse d'erreur.

Afin de déterminer les écarts entre les résultats expérimentaux trouvés par Carlos André et al et ceux obtenus par modélisation nous allons tester dans cette étude deux types d'erreur, erreur de la somme des carrés (SSE) et l'erreur relative absolue (ARE).

SSE est la fonction d'erreur la plus largement utilisée pour une valeur de concentration élevée et une valeur d'erreur ont tendance à augmenter, ce qui suggère un bon ajustement des modèles. En revanche, ARE tend à minimiser l'erreur étudiée sur toute la plage de concentration [39]. Les différentes expressions de ces erreurs sont présentées dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Expressions des erreurs : SSE et ARE [39]

| <i>Erreur</i> | <i>Expression</i> | <i>Explication</i> |
|--------------------------------------|--|--|
| <i>Erreur de la somme des carrés</i> | $SSE = \sum_{i=1}^n (b_{Cal} - b_{Exp})^2$ | $b_{Cal} = \frac{C_{Cal}}{C_0}$ $b_{Exp} = \frac{C_{Exp}}{C_0}$ C_{Exp} et C_{Cal} : Les concentrations expérimentales et calculées par les modèles cinétiques respectivement. |
| <i>Erreur relative absolue</i> | $ARE = \frac{1}{n} \left \frac{b_{Cal} - b_{Exp}}{b_{Exp}} \right $ | n : Le nombre de points expérimentaux. |

III.6. Application des modèles cinétiques à l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2

L'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2 a été étudiée expérimentalement par Carlos André et al [1] L'objectif principal de ce travail est de modéliser les résultats expérimentaux obtenus par Carlos André et al en utilisant les trois modèles cinétiques présentés précédemment : Thomas, Yoon-Nelson et Bohart-Adams, d'analyser les données calculées par des programmes développés en Fortran 90 par l'estimation des erreurs et d'étudier les effets de la vitesse d'écoulement et de la longueur de lit sur l'efficacité du lit

Les données de notre travail d'après l'étude de Carlos André et al sont résumées dans les tableaux (III.3), (III.4) et (III.5) :

Tableau (III.3) : Propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbant [1]

| Concentration initiale d'adsorbant (mg/l) | Densité apparente d'adsorbant (g/l) |
|---|-------------------------------------|
| 60 | 640 |

Tableau (III.4) : Propriétés de la colonne [1]

| Diamètre interne (mm) | Hauteur totale (mm) |
|-----------------------|---------------------|
| 10 | 200 |

Tableau (III.5) : Les données expérimentales de chaque expérience [1]

| Expérience | U (m/h) | L(m) | d_p (μm) |
|------------|---------|-------|-------------------------|
| 1 | 0.306 | 0.075 | 297 |
| 2 | 0.306 | 0.1 | 297 |
| 3 | 0.306 | 0.05 | 210 |
| 4 | 0.306 | 0.05 | 500 |
| 5 | 0.153 | 0.05 | 297 |
| 6 | 0.612 | 0.05 | 297 |

III.6.1. Détermination des coefficients de chaque modèle

Les coefficients de chaque modèle (Thomas, Yoon-Nelson et Bohart-Adams) ont été déterminés à partir de tracer la courbe linéaire $\ln [(C_0 / C) - 1]$ en fonction du temps (h). Avant de tracer ces courbes linéaires, le débit d'écoulement et la masse de lit pour chaque expérience doivent être calculés. Les résultats de calcul de Q et M sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (III.6) : Les valeurs calculées de Q et M pour de chaque expérience

| Expérience | Q (l/h) | M(g) |
|------------|-----------|-------|
| 1 | 0.024021 | 3.768 |
| 2 | 0.024021 | 5.024 |
| 3 | 0.024021 | 2.512 |
| 4 | 0.024021 | 2.512 |
| 5 | 0.0120105 | 2.512 |
| 6 | 0.048042 | 2.512 |

Les courbes linéaires calculées en utilisant les résultats expérimentaux de Carlos André et al sont données dans les figures suivantes :

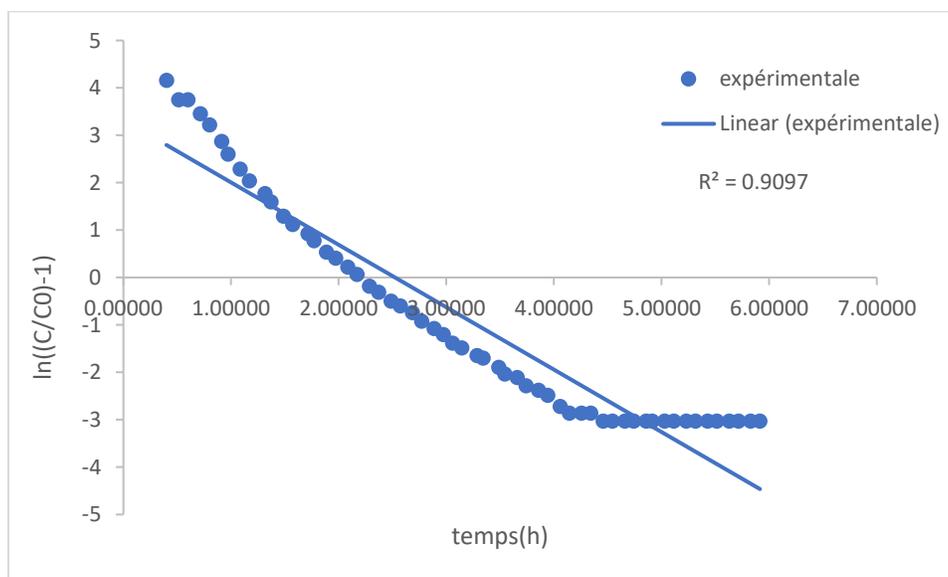


Figure (III.4) : Courbe linéaire de l'expérience 1.

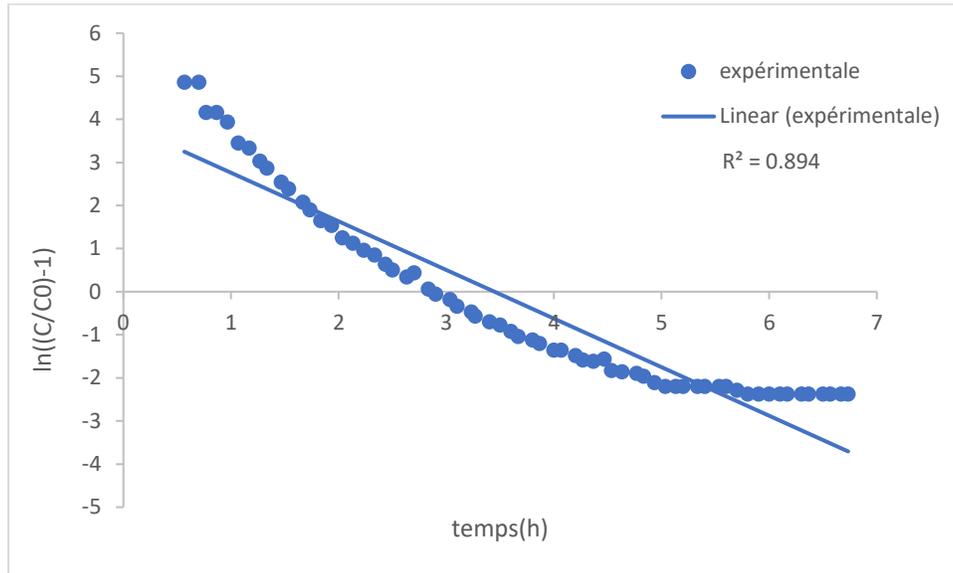


Figure (III.5) : Courbe linéaire de l'expérience 2.

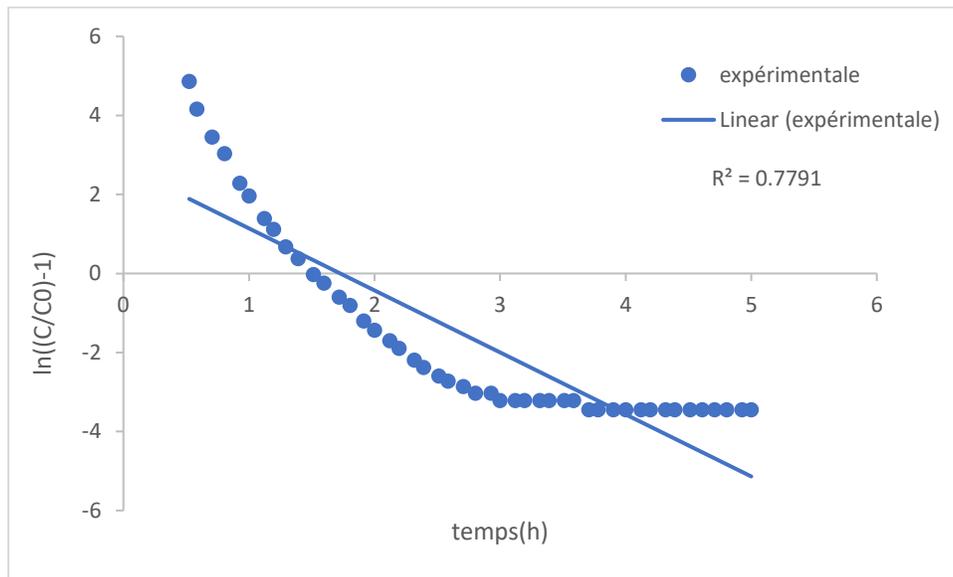


Figure (III.6) : Courbe linéaire de l'expérience 3.

néaire

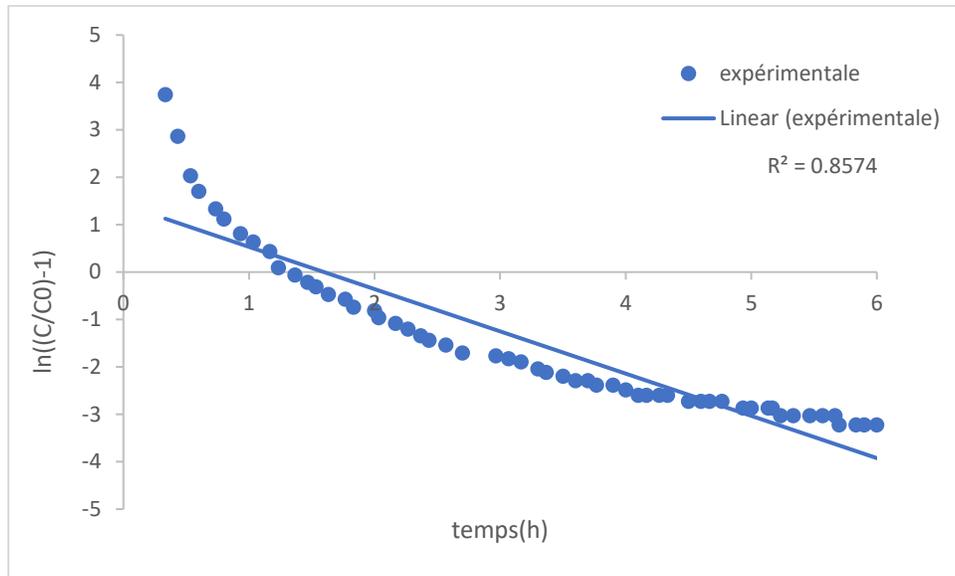


Figure (III.7) : Courbe linéaire de l'expérience 4.

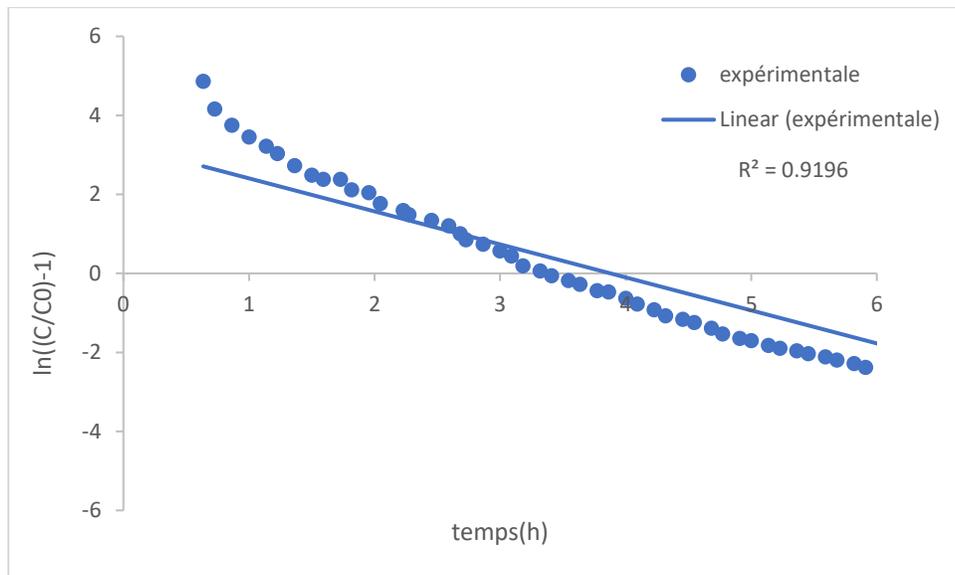


Figure (III.8) : Courbe linéaire de l'expérience 5.

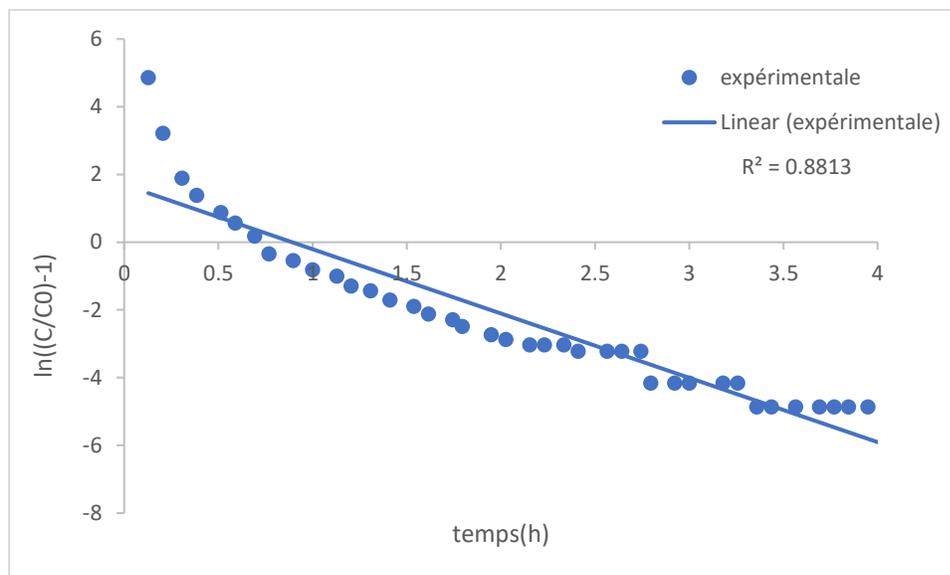


Figure (III.9) : Courbe linéaire de l'expérience 6.

Les équations linéaires, les facteurs de régression R^2 et les paramètres de ces trois modèles ont été estimés par l'utilisant du logiciel Excel. Ces paramètres sont résumés dans les tableaux (III.7) et (III.8).

Tableau (III.7) : Equations linéaires et les R^2 de chaque expérience

| <i>Expérience</i> | <i>Équation linéaire</i> | <i>R²</i> |
|-------------------|---|----------------------|
| 1 | $\ln((C/C_0) - 1) = -1.3162 t + 3.3217$ | 0.9097 |
| 2 | $\ln((C/C_0) - 1) = -1.1277 t + 3.8875$ | 0.894 |
| 3 | $\ln((C/C_0) - 1) = -1.5697 t + 2.7104$ | 0.7791 |
| 4 | $\ln((C/C_0) - 1) = -0.8912 t + 1.4228$ | 0.8574 |
| 5 | $\ln((C/C_0) - 1) = -0.8355 t + 3.2407$ | 0.9196 |
| 6 | $\ln((C/C_0) - 1) = -1.8993 t + 1.6928$ | 0.8813 |

D'après ce tableau, on voit que la valeur du coefficient de corrélation, R^2 , est supérieure à 0,77 (valeur moyenne de R^2 égale à 0.87).

Tableau (III.8) : Les paramètres calculés à partir du modèle de : Yonne-Nelson, Thomas et Bohart-Adams

| Modèle | Yonne-Nelson | | Thomas | | Bohart-Adams | |
|----------|--------------|------|----------|----------|--------------|---------|
| | K_{YN} | T | K_{TH} | Q_{TH} | K_{BA} | N_0 |
| 1 | 1.32 | 2.52 | 0.022 | 0.965 | 0.022 | 617.803 |
| 2 | 1.13 | 3.45 | 0.019 | 0.989 | 0.019 | 632.921 |
| 3 | 1.57 | 1.73 | 0.026 | 0.991 | 0.026 | 634.044 |
| 4 | 0.89 | 1.60 | 0.015 | 0.916 | 0.015 | 586.234 |
| 5 | 0.84 | 3.88 | 0.014 | 1.113 | 0.014 | 712.139 |
| 6 | 1.90 | 0.89 | 0.031 | 1.023 | 0.032 | 654.553 |

D'après le tableau (III.3) qui regroupe les données expérimentales on voit que pour étudier l'effet de la longueur du lit sur les paramètres cinétiques on doit comparer l'expérience un avec l'expérience deux par contre pour étudier l'effet de diamètre des particules et l'effet de la vitesse d'écoulement, le débit, sur les paramètres cinétiques on doit comparer l'expérience trois avec quatre puis l'expérience cinq avec six respectivement.

Les résultats obtenus après comparer l'expérience un avec l'expérience deux sont résumés dans les points suivants :

- Pour les trois modèles, on remarque que les constantes de vitesse d'adsorption, K_{TH} , K_{YN} et K_{BA} , diminuent avec l'augmentation de la hauteur du lit, la masse de lit. Ces résultats permettent de conclure que l'augmentation de la hauteur du lit a un effet négatif sur les constantes de vitesse d'adsorption.
- La capacité d'adsorption du lit, Q_{TH} , le temps correspondant à l'adsorption de 50% du polluant τ , et la capacité d'adsorption maximale, N_0 . Donc, l'augmentation de la hauteur du lit a un effet positif sur ces constantes.

L'effet de diamètre des particules sur ces constantes a été aussi étudié en comparant l'expérience trois avec quatre. Les résultats de cette comparaison sont résumés comme suit :

- D'après le tableau (III.8) on remarque que le diamètre des particules a le même effet que la hauteur de lit sur les constantes de vitesse d'adsorption, K_{TH} , K_{YN} et K_{BA} .
- Par contre, l'effet de diamètre des particules sur la capacité d'adsorption du lit, Q_{TH} , le temps correspondant à l'adsorption de 50% du polluant τ , et la capacité d'adsorption maximale, N_0 est différent de celui observé lorsque la hauteur augmente.
- L'augmentation du diamètre des particules a un effet négatif sur les constantes de vitesse d'adsorption et les constantes, Q_{TH} , τ et N_0 .

L'effet de la vitesse d'écoulement, le débit, sur les paramètres des trois modèles a été aussi étudié en comparant l'expérience cinq avec l'expérience six. Les résultats de cette comparaison sont montrés dans les points suivants :

- Le débit d'écoulement a un effet positif sur les constantes cinétiques d'adsorption. Cet effet est différent de l'effet observé quand la longueur de lit ou le diamètre des particules augmentent.
- L'augmentation du débit d'écoulement diminue les constantes Q_{TH} , τ et N_0 .

III.6.2. Modélisation cinétique de l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2

Les six figures suivantes représentent les courbes de percée modélisées par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams. Ces courbes sont simulées à partir des programmes développés en Fortran 90 comme il est présenté dans l'organigramme (III.10). Ces courbes sont aussi comparées avec celles obtenues expérimentalement par Carlos André.

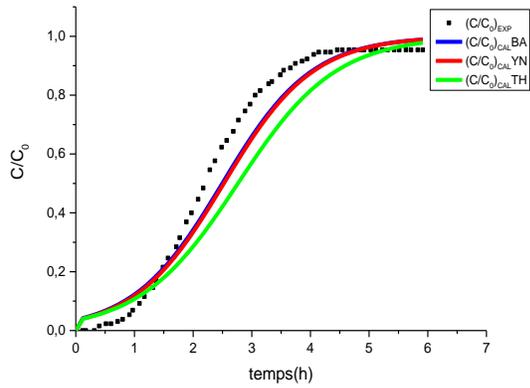


Figure (III.10) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 1.

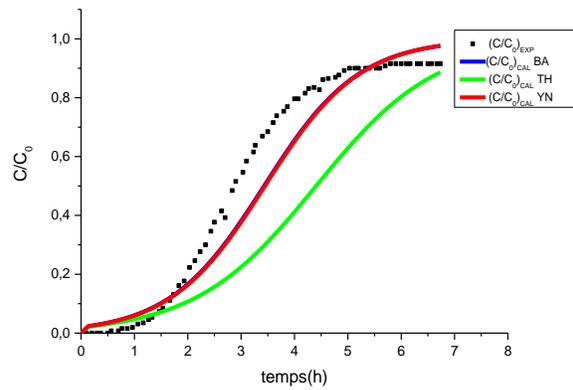


Figure (III.11) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 2.

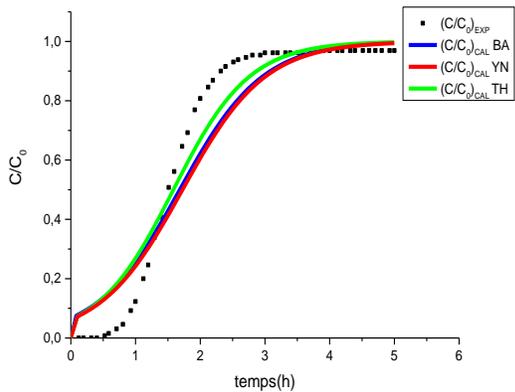


Figure (III.12) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 3.

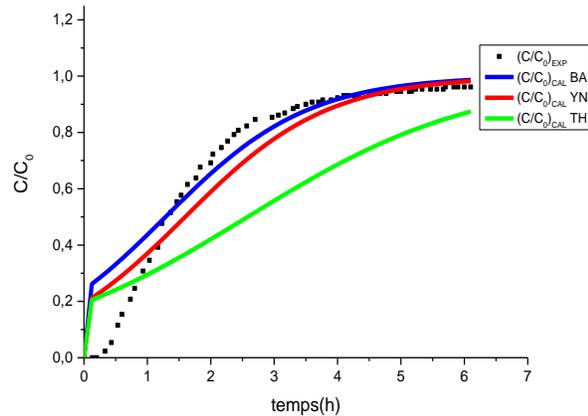


Figure (III.13) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 4.

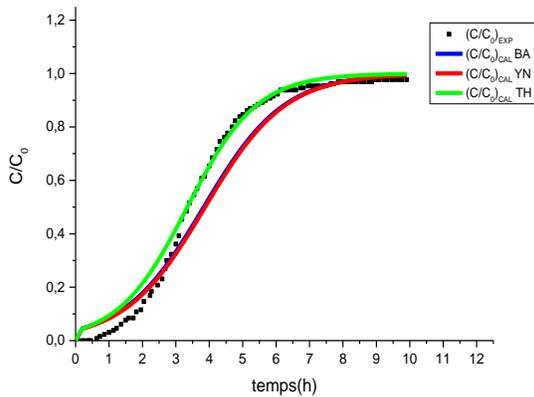


Figure (III.14) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 5.

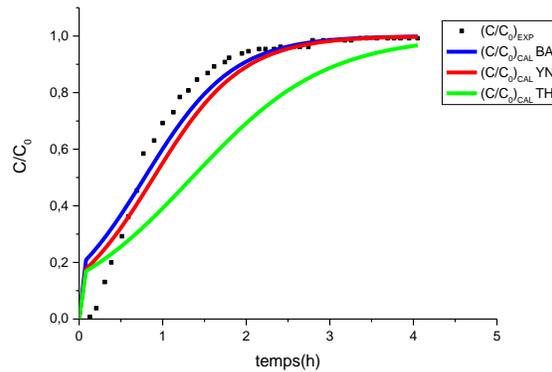


Figure (III.15) : Simulation des courbes de percée par le modèle de Yonne-Nelson, de Thomas et de Bohart-Adams : Expérience 6.

D'après ces courbes on remarque que les courbes modélisées par ces trois modèles ont presque la même forme que les courbes de percée expérimentales. Il est clair que les courbes de percée modélisées par le modèle de Bohart-Adams et celles obtenues par le modèle de Yonne-Nelson sont des courbes superposées et ceci presque pour toutes les expériences. Par contre les courbes de percée modélisées par le modèle de Thomas sont différentes de celles obtenues par le modèle de Bohart-Adams.

En comparant les courbes de percée modélisées avec celles obtenues expérimentalement par Carlos André et al on voit que dans la plupart des cas les courbes de percée simulées par le modèle de Bohart-Adams (ou de Yonne-Nelson) sont plus proches de l'expérimentale par contre les courbes de percée simulées par le modèle de Thomas sont loin de l'expérimentale.

D'après ces résultats on peut conclure que le modèle de Bohart-Adams (ou de Yonne-Nelson) ajuste de manière satisfaisante les données expérimentales et le modèle de Thomas ne représente pas à l'adsorption dynamique de Céphalosporine sur la résine Amberlite-XAD-2.

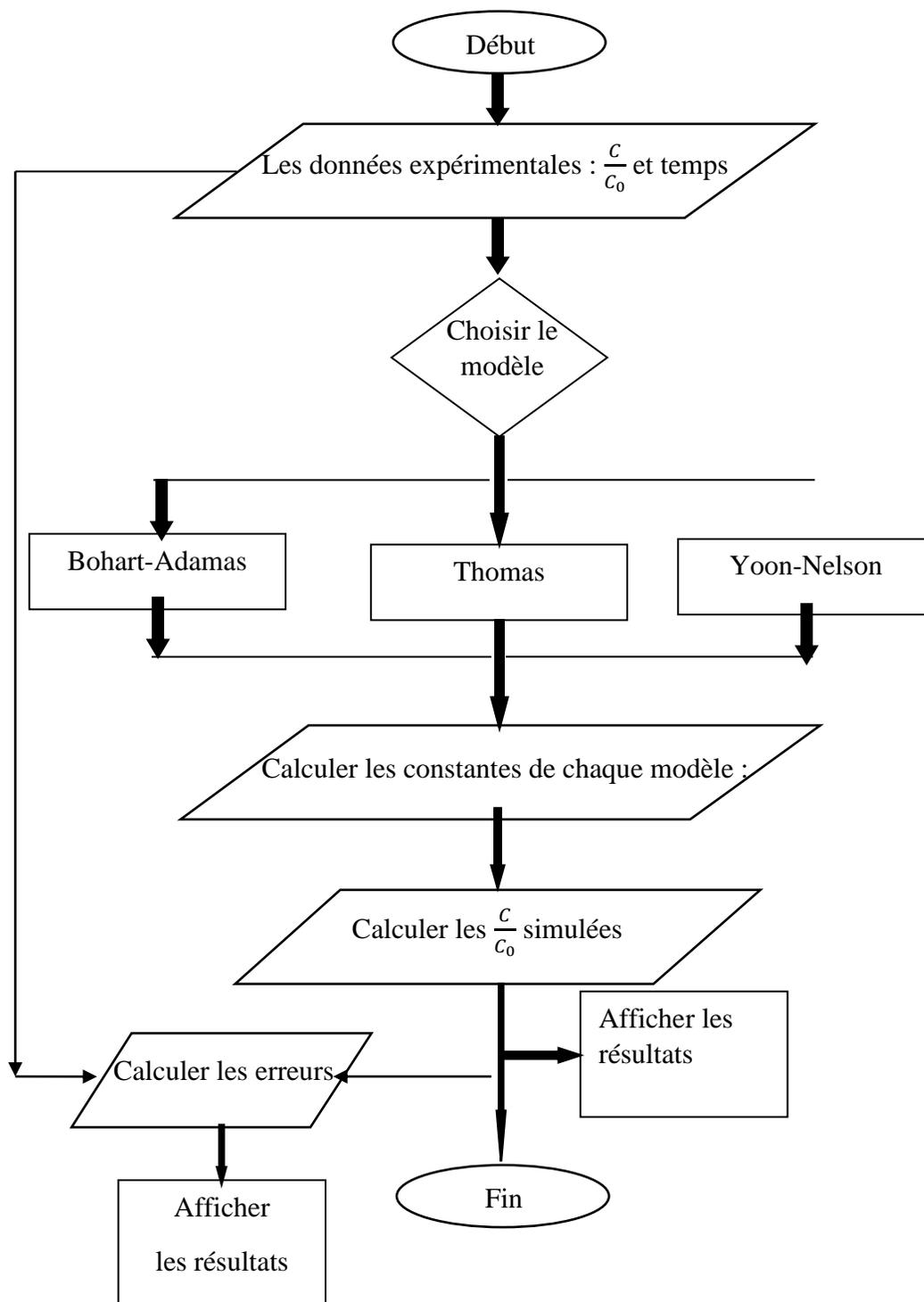


Figure (III.16) : Organigramme de modélisation de l'adsorption de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2

III.6.3. Détermination des erreurs

Les valeurs prédites, simulées, et les valeurs expérimentales sont comparées en calculant les deux erreurs présentées dans le tableau (III.2). Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (III.9) : Erreurs calculées par rapport aux trois modèles

| Erreurs | Modèles | Expérience | | | | | |
|---------|---------|------------|------|------|------|------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| SSE | YN | 0.29 | 0.55 | 0.54 | 0.47 | 0.43 | 14.15 |
| | TH | 0.77 | 3.46 | 0.35 | 2.69 | 0.25 | 5.55 |
| | BA | 0.26 | 0.52 | 0.5 | 0.51 | 0.38 | 0.2 |
| ARE | YN | 0.28 | 0.37 | 0.75 | 0.34 | 0.3 | 2.5 |
| | TH | 0.3 | 0.70 | 0.8 | 0.46 | 0.01 | 2.8 |
| | BA | 0.28 | 0.35 | 0.8 | 0.42 | 0.31 | 0.9 |

Pour expliquer mieux ce tableau on prend à titre d'exemple les erreurs calculées par rapport à la deuxième expérience. D'après les valeurs calculées de : SSR et ARE, on remarque que les erreurs calculées par rapport au modèle de Bohart-Adams sont presque égales aux erreurs calculées par rapport le modèle de Yonne-Nelson. Ces résultats sont aussi montrés par des courbes de percée simulées superposées, figure (III.11).

Les erreurs calculées d'après le modèle de Thomas sont plus grandes par rapport aux celles calculées par les deux autres modèles, Yonne-Nelson et Bohart-Adams. Le grand écart observé entre les courbes simulées par le modèle de Thomas et celle obtenue par l'expérimentale explique ces valeurs, figure (III.11).

Ces résultats permettent de dire que le modèle de Bohart-Adams, ou de Yonne-Nelson, présente l'adsorption dynamique de Céphalosporine sur la résine Amberlite-XAD-2.

III.7. Etude de l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du lit

Pour étudier l'effet de certains paramètres, la longueur de lit et la vitesse d'écoulement du fluide, sur l'efficacité du lit nous allons utiliser le plan d'expérience central composite. Pour cela nous allons présenter d'abord quelques généralités sur ce logiciel puis les différentes étapes suivies afin de tirer la relation entre l'efficacité et ces deux paramètres.

III.7.1. Présentation du plan d'expérience central composite (CCD)

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) qui se présente sous un plan central composite (CCD) à cinq niveaux a été utilisée pour évaluer les effets individuels et interactifs des plusieurs paramètres indépendants sur un paramètre dépendant. Un plan composite est constitué de trois parties [40] :

1. Un plan factoriel à deux niveaux par facteur analogue. (-1, +1) (Plan Factoriel Complet).
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental, (0).
3. Les points axiaux expérimentaux qui sont situés sur les axes de chacun des facteurs, (- α , + α)

Un plan CCD se présente par l'expression suivante :

$$N = 2^k + 2k + L_0 \quad (\text{III.10})$$

Où :

N : Le nombre des expériences.

2^k : Points cubiques (plan factoriel complet) et $2k$ les points axiaux.

L_0 : Nombre de réplifications choisi au centre du domaine (points centraux).

k : Nombre de variables indépendantes.

Les points axiaux de CCD sont exprimés par (- α et + α), la valeur appropriée de α est donnée par l'expression suivante :

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (\text{III.11})$$

La conception du plan matriciel composite centré est basée sur des modèles mathématiques qui relient la réponse, Y , à des facteurs $X_1, X_2, \dots, X_i \dots X_n$. Parmi ces modèles on

trouve les modèles linéaire et quadratique. La forme générale de ces deux équations mathématiques est donnée par les équations suivantes [40] :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 \quad (\text{III.12})$$

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 \quad (\text{III.13})$$

III.7.2. Utilisation du CCD pour déterminer l'équation et la surface de réponse de l'efficacité

Dans ce travail le plan central composite (CCD) a été utilisé pour évaluer les effets individuels et interactifs des deux principaux paramètres indépendants, la vitesse d'écoulement et la longueur de lit, sur l'efficacité du lit. Le tableau suivant résume les gammes et les niveaux des variables choisies selon le domaine expérimental.

Tableau (III.10) : Les niveaux des variables choisies pour le plan central composite

| Variables | Domaine et niveau | | | | |
|--------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|------------------|
| | $-\alpha$ (-1.414) | -1 | 0 | +1 | α (1.414) |
| La vitesse d'écoulement (m/h) | 0.121 | 0.153 | 0.23 | 0.306 | 0.707 |
| Hauteur du lit (m) | 0.07 | 0.075 | 0.088 | 0.1 | 0.110 |

III.7.2.1. La matrice factorielle

La matrice du plan central composite montrant les combinaisons statistiques des variables indépendantes, la vitesse d'écoulement et la hauteur du lit, et l'efficacité du lit, calculée d'après les données expérimentales de l'expérience une en basant sur le modèle de Bohart-Adams, est présentée dans le tableau suivant :

Tableau (III.11) : Matrice du plan central composite et les des valeurs codées de la vitesse d'écoulement et la hauteur du lit

| Expérience | La vitesse d'écoulement | Hauteur du lit | Efficacité (%) |
|------------|-------------------------|----------------|----------------|
| 1 | -1 | -1 | 69.08 |
| 2 | +1 | -1 | 34.39 |
| 3 | -1 | +1 | 78.94 |
| 4 | +1 | +1 | 49.57 |
| 5 | -1.414 | 0 | 81.47 |
| 6 | 1.414 | 0 | 38.54 |
| 7 | 0 | 1.414 | 46 |
| 8 | 0 | 1.414 | 64.75 |
| 9 | 0 | 0 | 57.4 |
| 10 | 0 | 0 | 57.4 |
| 11 | 0 | 0 | 57.4 |
| 12 | 0 | 0 | 57.4 |
| 13 | 0 | 0 | 57.4 |

III.7.2.2 Equations de réponse de l'efficacité

La modélisation statistique a été effectuée pour étudier les effets de la vitesse d'écoulement (v) et de la longueur de lit (H) sur l'efficacité du lit. Les données expérimentales ont été analysées à l'aide du logiciel MINITAB 16 basant sur les modèles linéaire et quadratique. Les expressions des modèles linéaire et quadratique sont données par les équations suivantes :

$$effi(\%) = 57.4 - 15.60v + 6.44H \quad (III.15)$$

$$effi(\%) = 57.4 - 15.60v + 6.44H + 1.38v^2 - 0.94H^2 + 1.33vH \quad (III.16)$$

Les valeurs prédites de l'efficacité selon ces deux modèles proposés, équations (III.15) et (III.16), sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau (III.12) : Les efficacités prédites et les coefficients de régression pour les modèles linéaire et quadratique

| Expérience | Efficacité | |
|----------------|------------|-------------|
| | Linéaire | Quadratique |
| 1 | 66.55 | 68.32 |
| 2 | 35.36 | 34.47 |
| 3 | 79.44 | 78.55 |
| 4 | 48.25 | 50.02 |
| 5 | 79.46 | 82.21 |
| 6 | 35.34 | 38.10 |
| 7 | 48.29 | 46.41 |
| 8 | 66.51 | 64.64 |
| 9 | 57.4 | 57.4 |
| 10 | 57.4 | 57.4 |
| 11 | 57.4 | 57.4 |
| 12 | 57.4 | 57.4 |
| 13 | 57.4 | 57.4 |
| R ² | 0.9866 | 0.9992 |

D'après ce tableau et d'après les valeurs de R² calculées on remarque que la valeur de R² obtenue par le modèle quadratique, très proche de l'unité, est supérieure à celle obtenue par le modèle linéaire. Ces résultats montrent une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle quadratique (figure (III.16) et (III.17)). Cela signifie que le modèle quadratique explique très bien les données expérimentales.

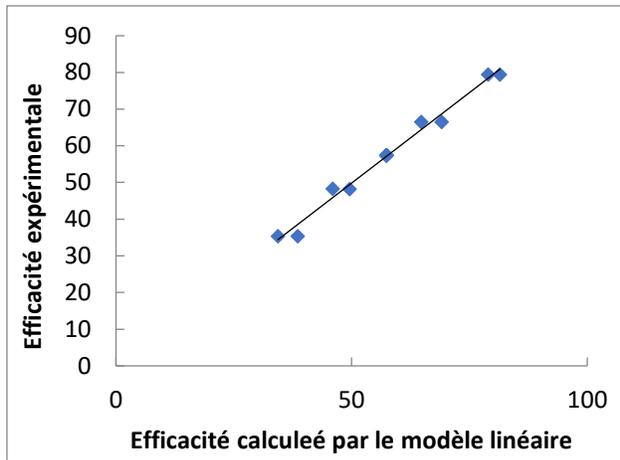


Figure (III.17) : Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites : modèle linéaire

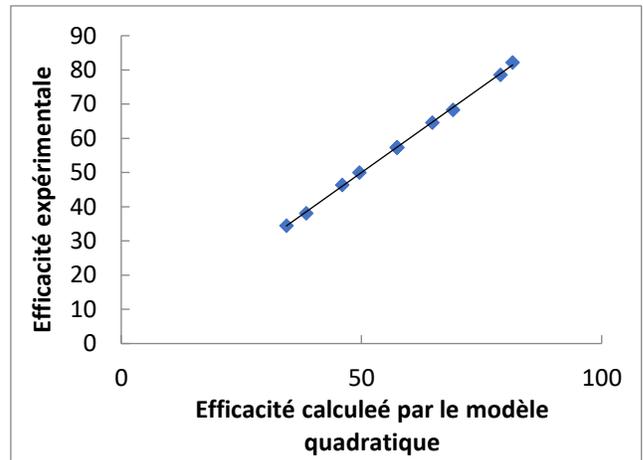


Figure (III.18) : Corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites : modèle quadratique

III.7.2.3 Surface de réponse

En utilisant le logiciel de MINITAB 16 pour traiter la série d'expérience en effectuant des calculs statistiques selon le modèle quadratique on obtient la surface de réponse suivante :

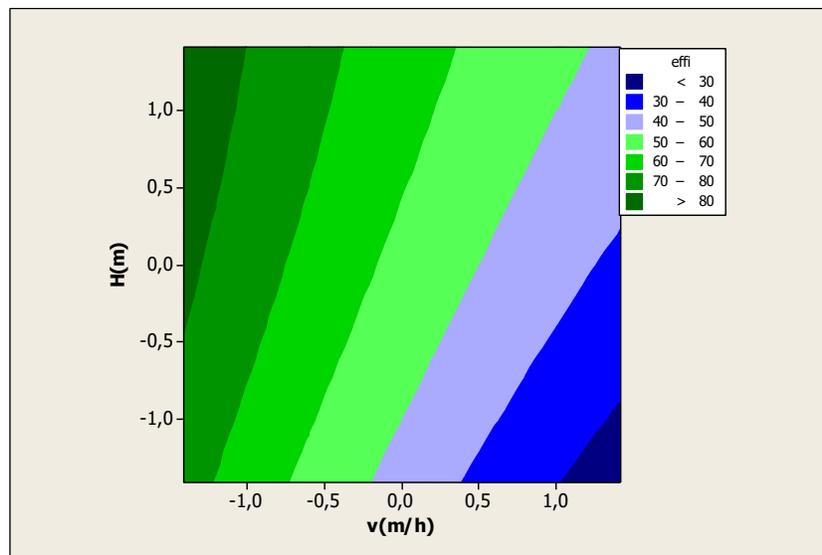


Figure (III.19) : Surface de réponse de l'efficacité (%) selon le modèle quadratique.

Le couplage observé entre la vitesse d'écoulement et la hauteur du lit est présenté graphiquement par la surface de réponse donnée par la figure (III.18). Cette surface montre que plus la hauteur du lit est grande, plus la colonne est efficace à des valeurs faibles de la vitesse d'écoulement.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est de modéliser les résultats expérimentaux obtenus par Carlos André et al en utilisant les trois modèles suivants : modèle de Thomas, modèle de Yoon-Nelson et modèle de Bohart-Adams, d'analyser les données calculées par des programmes développés en Fortran 90 par l'estimation des erreurs et d'étudier les effets de la vitesse d'écoulement et de la longueur de lit sur l'efficacité du lit.

La modélisation du transport de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD-2 a conduit à quatre principales conclusions :

- Les valeurs des coefficients cinétiques (K_{TH} , K_{YN} et K_{BA}) diminuent avec l'augmentation de la longueur du lit et le diamètre de particule. Par contre, elles augmentent avec l'augmentation de débit d'entrée.
- Le modèle de Bohart-Adams (ou Yoon-Nelson) ajuste de manière satisfaisante les données expérimentales.
- Le modèle de Thomas ne représente pas à l'adsorption dynamique du Céphalosporine sur la résine Amberlite-XAD-2.
- Plus la hauteur du lit est grande, plus la colonne est efficace à des valeurs faibles de la vitesse d'écoulement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BURKERT, Carlos André V et al. «Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column», *journal homepage*. (10 juin 2010), page precise. 1171-1173.
- [2] OUACIL Saouli. *Simulation du transport de solutés réactifs en milieux poreux hétérogènes*. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2003.
- [3] BERGER, Sylvain. *Contribution à la caractérisation des milieux poreux par des méthodes acoustiques : estimation des paramètres physiques*. Thèse de doctorat, école doctorale, Maine, 2004.
- [4] LOMINE, Franck. *Ecoulements de particules dans un milieu poreux*. Thèse de doctorat, université 1, Rennes, 2007.
- [5] CHASSAGNE, Romain. *Modélisation des processus biogéochimiques dans les sédiments variablement saturés soumis au forçage de la marée*. Thèse de doctorat, Université 1, BORDEAUX, 2010.
- [6] RAMASOMANANA, Fanilo. *Modélisation du transport réactif dans les eaux souterraines : Généralisation des méthodes ELLAM*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2012.
- [7] Dib Lyes. *Modélisation de la propagation ultrasonore dans les milieux complexes*. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2016.
- [8] HADADE, Fares, LADJABI, Yasmina, BECHLEM, Randa. *Modélisation de l'adsorption non linéaire de Langmuir en lit fixe*. Mémoire de master, université SALAH Boubnider, Constantine, 2015.
- [9] DALLA COSTA, Céline. *Transfer dans un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu poreux fissure expérimentation et modélisation*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier 1, Grenoble, 2007.
- [10] MEDAOUAR, Walid. *Simulation numérique du phénomène d'advection et de diffusion de la concentration d'un polluant dans un écoulement permanent bidimensionnel par la méthode des volumes finis*. Thèse de doctorat, Université Hassiba Benbouali, Chlef, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [11] CHAUVEAU, Romain. *Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz*. Thèse de doctorat, Université, Lorraine, 2014.
- [12] SEMRA, Safia. *Dispersion de solutés réactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes*. Thèse de doctorat, Université, Lorraine, 2018.
- [13] KAABECHE, Khatima. *Etude du transport de soluté réactif dans un milieu poreux chimiquement hétérogène*. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2012.
- [14] HAMOUCHE, Aksas. *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*. Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougaba, Boumerdes, 2013.
- [15] CHITOURE, Chems Eddine. *Physico-chimie des surfaces. Tome 2 l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. 2^{ème} édition augmentée, Alger, office des publication universitaires 1 place centrale de Ben-Aknoun, 2004.
- [16] GUERRADI, Ismahane Aicha. *L'utilisation industrielle du charbon actif*. Mémoire de master, université Amar Thladji, Laghouat, 2013.
- [17] BOUCHELTA, Chafia. *Etude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif grain*. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2003.
- [18] MASSON, Sylvain. *Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé*. Thèse de doctorat, Université Alpes, Grenoble, 2015.
- [19] BOUNACEUR, Amaria. *Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse*. Mémoire de master, université Abou Bekr, Tlemcen, 2015.
- [20] ZHAO, Lulu. *Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate*. Thèse de doctorat, Université, Limoges, 2016.
- [21] BERNARD, Legube. *Production d'eau potable*.
- [22] CRINI, Grégorio et BADOT, Pierre-Marie. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Toulouse, presses universitaires de Franche-Comté, 2007.

BIBLIOGRAPHIE

- [23] Patrick Atheba. *Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide*. [Image en ligne] < https://www.researchgate.net/figure/6-Types-fondamentaux-disothermes-dadsorption-gaz-solide-73_fig16_324436218 >. (Décembre 2009).
- [24] BOUZIANE, Nouzha. *Elimination de 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*. Magister, Université Mentouri, Constantine, 2007.
- [25] *la cinétique en phase hétérogène*. [Image en ligne] < http://uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/images/Chap_9_12_images/fig_12_15.gif >. (Consultée le 18 janvier 2019).
- [26] BIRECH, Abir et HAFFAR, Hadjer. *Adsorption dynamique de Bleu de méthylène sur charbon actif commercial*. Mémoire de master, université Kasdi Merbah, Ouargla, 2016.
- [27] DJELLOUL, Chawki. *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [28] HUMPHREY, Jimmy I et KELLER II, George e. *procédés de séparation. Techniques, sélections, dimensionnement*. Paris, Dunod, 2001.
- [29] BOUAZIZ KARIME, Ines. *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*. Thèse de doctorat, Université, Toulouse, 2014.
- [30] Wikipédia. *Tamis moléculaires*. [En ligne]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Tamis_mol%C3%A9culaire. [2018].
- [31] TS2TM. *Détoxification d'une solution*. [En ligne]. https://www.emse.fr/site/VIVIEN/res/TP_3.pdf [2009].
- [32] ETTLILI, Nabil. *Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en poste-combustion*. Thèse doctorat, l'institut national polytechnique, Lorraine, 2008.
- [33] BELLIR, Karima. *Cours de l'adsorption*, master 1, 2014.
- [34] CHEVALIER, Yves. *Dictionnaire des Sciences pharmaceutiques et biologiques de l'Académie nationale de Pharmacie* [En ligne]. <http://dictionnaire.acadpharm.org/w/C%C3%A9phalosporine>[2017].
- [35] Mohammed Nooraldeen Al-Qattan. *Cephalosporin*. [Document électronique]. http://www.philadelphia.edu.jo/academics/mqattan/uploads/beta-lactams_cephalosporins.pdf.

BIBLIOGRAPHIE

- [36] SIGMA, Aldrich Co. *Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent*. [Document électronique]. Saint-Quentin, https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/4802.pdf.
- [37] BONVALLOT, Lise. *Études préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe pour la mesure à l'émission*. Thèse de doctorat, Université, Marseille, 2013.
- [38] NWABANNE, J. T et al. « Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre », *International Journal of Applied Science and Technology*. N° 2 (5 mai 2012), pp 107.
- [39] RADHA, K.V. « Fixed-bed column dynamics of tetracycline hydrochloride using commercial grade activated carbon: comparison of linear and nonlinear mathematical modelling studies ». N° 2 (7 October 2015), pp 6-7.
- [40] KFURU, André I ET CORNELL, John A. *Responce surface designe and analyses*. [Document électronique]. New York, 1996 <https://books.google.dz/books>.

Résumé

Nombreux modèles sont disponibles dans la littérature pour décrire et modéliser les courbes de percée. Ces modèles sont utilisés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et estimer quelques coefficients cinétiques. Dans cette étude nous nous intéressons à modéliser le transport de Céphalosporine C sur la résine Amberlite-XAD et à calculer les erreurs et l'efficacité du lit. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la longueur du lit et du diamètre des particules diminuent les valeurs des coefficients cinétiques (K_{TH} , K_{YN} et K_{BA}). Par contre l'augmentation de la longueur de lit augmente ces constantes cinétiques. Les deux modèles, Bohart-Adams et Yoon-Nelson, représentent bien les données expérimentales. Les grandes valeurs de la hauteur du lit et les faibles valeurs de la vitesse d'écoulement donnent des grandes valeurs de l'efficacité du lit.

Les mots clés : Adsorption, céphalosporine C, Amberlite XAD-2, courbe de percée, efficacité du lit.

ملخص

تتوفر العديد من النماذج في الأدب لوصف منحنيات الاختراق ونموذجها. تُستخدم هذه النماذج للتنبؤ بالسلوك الديناميكي للعمود ولتقدير بعض المعاملات الحركية. في هذه الدراسة، نحن مهتمون بنمذجة نقل Céphalosporine C على راتنج Amberlite-XAD وحساب الأخطاء وكفاءة السرير.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن زيادة طول السرير وقطر الجسيمات تقلل من قيم الثوابت الحركية

(K_{TH} ، K_{YN} و K_{BA})

من ناحية أخرى، فإن زيادة طول السرير تزيد من هذه الثوابت الحركية. يمثل كل Bohart-Adams و Yoon-Nelson البيانات التجريبية بشكل جيد. القيم الكبيرة لارتفاع السرير والقيم المنخفضة لسرعة التدفق تعطي قيمًا رائعة لكفاءة السرير.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، السيفالوسبورين س، منحنى الاختراق، كفاءة السرير.

