République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et

Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés et Environnement

Thème

Elimination d'un polluant pharmaceutique par adsorption sur une argile

Présentées par :

- **M^{elle}.BOUTELDJA Samia**
- **M^{elle}. AISSOU Sarra**

Encadrée par :

Dr. SEDDARI Soumia

M^{me}. ADDOUCHE Khiera

Promotion 2020-2021

Remarciment

Nous remercions **ALLAH**, tout puissant pour la patience, la santé, la volonté et l'aide qu'il nous a donnée durant tout ces années d'étude et toutes les épreuves de la vie, en suit les membres de jury, d'avoir accepté de porter un jugement sur ce travail .

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de chimie de l'Université de Médéa.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice **Dr. SEDDARI SOUMIA** , nous avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction, de nous avoir donner des encouragements et de bons conseils, plus particulièrement nous vous remercions pour votre omniprésence durant notre projet, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente c'est grâce à vous, que nous avons pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique.

Nous souhaiter remercier chaleureusement notre Co-encadreur **M^{me}. ADOUCHE KHEIRA** pour le temps et l'attention qu'il a consacré pour le bon déroulement de ce travail.

Nous remerciements Plus également tous les enseignants et les étudiants du département de la science de Technologie A qui l'on doit toutes les personnes qui ont contribué de prés et loin l'élaboration de ce mémoire.

Dédicaces

Je tiens à remercier ***ALLAH*** *le tout puissant, qui avec son aide j'ai pu accomplir mon mémoire. Je dédie ce mémoire :*

Ma très chère mère *qui m'a protégé pendant toute ma vie, et qui a fait tout pour que je devienne ce que je suis.*

Mon père *que dieu le protège qui m'a tant aidé et encouragé .celui sacrifié pour me voir réussir*

A ma chère sœurs *: HADJER*

A mes chères frères : FATEHI .MAROUNE, YOUCEF et MERZAK, à sa femme et leur enfant LOUAI

A Toute ma famille.

A tous mes amis : SARA, YOUSSRA, ASMA, MERIEM.

Je cite particulièrement mon cher SARA.

A Tous ceux qui m'ont aide de prés ou de loin dans ma formation A Tous mes amis(es) de l'université de Médéa

. A Tous les amis(es) sans exception

SAMIA

Dédicaces

Je tiens à remercier ***ALLAH*** *le tout puissant, qui avec son aide j'ai pu accomplir mon mémoire. Je dédie ce mémoire :*

Á ma mère

Ã la mémoire de ma très chère mère qui m'a soutenu dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études,

Á toi maman

Je te dis mille fois merci.

Mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur.

***A* mes frères**

Abdoulwahabe, Ishak

A mes sœurs

Khaoula, *Roumaissa* et son mari, et leur enfant battoul A tous les membres de ma famille, petits et grands

A mon fiancé

fares et tous sa famille.

A tous ***mes amis***

Je cite particulièrement mon cher SAMIA

A toutes la promotion de génie des procédés.

SARA

Résumé

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار فعالية إزالة ملوث صيدلاني(كولوغوتيتلسيكلين)عن طريق إمتزاز أنواع مختلفة من الطين الطبيعي والاصطناعي بنسبتينى المصنوع مخبريا , وتأثير تركيز الملوثات على الإمتزاز.كولوغوتيتخسيكلين المستخدم هو عبارة عن مضاد حيوي . وقد اثبتت هذه الدراسة ان نسبة امتزاز كولوغوتيتخسيكلين تتأثر بتغير كمية الطين الطبيعي و اللاصطناعي المستعملة معدل امتصاص كولوغوتيتخسيكلين يتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الملوثات ، الطين ، كلورو تتراسيكلين

Résumé

Le but de cette étude est de tester l'efficacité de l'élimination d'un polluant pharmaceutique (chlorotétracycline) par adsorption de différents types d'argiles naturelles et synthétiques avec les deux rapports réalisée en laboratoire, et l'effet de la concentration des polluants sur l'adsorption. La chlorotétracycline utilisée est un antibiotique. Cette étude a prouvé que le taux d'adsorption de la chlorotétracycline est affecté par le changement de la quantité d'argile naturelle et synthétique utilisée. Le taux d'absorption de la chlorotétracycline est directement proportionnel à la concentration initiale.

Mots clets : Adsorption, polluants, Argile, chlorotétracycline

Abstract

The aim of this study is to test the efficiency of the elimination of a pharmaceutical pollutant (chlorotetracycline) by adsorption of different types of natural clays and synthetic with the two reports carried out in the laboratory, and the effect of the concentration of pollutants on the adsorption. The chlorotetracycline used is an antibiotic. This study proved that the adsorption rate of chlorotetracycline is affected by the change in the amount of natural and synthetic clay used. The rate of absorption of chlorotetracycline is directly proportional to the initial concentration.

Keywords: Adsorption, pollutants, Clay, chlorotetracycline

Sommaire

Sommaire **page**

Liste des Abréviations

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction Générale……..…....01

Chapitre I : pollution de l'eau

I.1 Introduction……..……...03

I.2 Pollution de l'eau……03

I.2.1 Définition……..……03

I.3 Sources de la pollution…….....03

I.3.1 Pollution domestique…….....03

I.3.2 Pollution industrielle……..…04

I.3.3 Pollution agricole…….....04

I.3.4 Phénomènes naturels…….....04

I.4 Différents types de pollution……...……05

I.4.1 Pollution organique…….....05

I.4.2 Pollution chimique…….…...05

I.4.3 Micropolluants d'origine médicamenteuse…….....05

I.5 Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques…….....06

I.6 Impact des médicaments sur l'environnement…….....07

I.6.1 Les antibiotiques……...07

I.6.1.1 Définition……...07

I.6.1.2 Effet sur l'environnement……..08

I.6.1.3 Chlorotétracycline…….....08

a) Définition…….……08
b) Définition……..….....08
c) Structure de chlorotétracycline…….....09
d) Propriétés physico-chimiques.…….....09

e) Les effets sur l'environnement……..…….....09

I.6.2 Les estrogènes et les progestatifs……10

I.6.3 Les anticancéreux…….....10

I.7 conclusion…….....11

Chapitre II : Argile naturelle et synthétique

II-1 Introduction…….....12

II-2 Génialité sur les matériaux lamellaires……..……....12

II.2.1 Les argiles cationiques……13

III.2.2 Classification des argiles……14

II.2.3 Bentonite…….....15

II.2.3.1 Origine de la bentonite…….....16

II.2.3.2 L'utilisation de la bentonite…….....17

II.2.3.3 Types de bentonites…….....17

II.2.3.3.1 Bentonites naturelles…….....18

II.2.3.3.2 Bentonites activées……18

II.2.3.4 Propriétés de la bentonite……18

a) L'hydratation interne ou gonflement…….....18

b) Cations échangeables et adsorption……18

II.2.4 La montmorillonite……..…..19

II.2.4.1 Formule chimique de la montmorillonite…….....20

II.2.4.2 Caractéristiques physiques des montmorillonites……20

a) La capacité d'échange cationique…….....20

b) La surface spécifique……20

c) La propriété de gonflement……...20

II.2.5 Argiles anioniques (HDLs)…….....21

II.2.5.1 Structure des HDL……21

III.2.5.2 Synthèse des HDL…….....22

a) Coprécipitation directe……..22

b) Echange anionique…….....23

c) Reconstruction…….23

II.2.5.3 Propriétés des HDL……..….24

a) Capacité d'échange anionique (CEA)……..….24

b) Surface spécifique…….24

II.3 Conclusion……...….....25

Chapitre III : phénomène L'adsorption

III.1 Introduction……...26

III.2 Définition……..….26

III.3 Mécanismes d'adsorption……..…26

III.4 Les type d'adsorption…….....27

II.4.1 L'adsorption physique…….…….……...27

III.4.2 L'adsorption chimique……...…….....28

III.5 Etudes cinétiques……...29

III.5.1Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)…….....29

III.5.2 Modèle cinétique du deuxième ordre…….29

III.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire…….....30

III.6Isothermes d'adsorption……..……...31

III.6.1 Isotherme de Freundlich…….....32

II.6.2 Isotherme de Langmuir……...32

III.7Les Paramètres influençant l'adsorption…….....33

III.7.1Caractéristiques des adsorbants…….....33

III.7.2 Les différents types d'adsorbants……..…..34

III.7.2.1 Les zéolithes……34

III.7.2.2 Gels de silice……..…….35

III.7.2.3 Alumines activées……..35

III.7.2.4 Argiles…….35

III.7.2.5 Charbon actif……..…….36

III.8 conclusion…….36

Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1 Introduction……...37

IV.2 Matériels et méthodes……...37

IV.2.1 Produits……..……37

IV.2.2 Matériels……..……..38

IV.3 Méthodes……...40

IV.3.1 Préparation de l'argile naturelle et synthétique…….40

IV.3.1.1 Préparation de l'argile naturelle……..…….40

IV.3.1.2 Préparation de l'argile synthétique…….40

a) Synthèse des argiles anioniques……...….41

b) Synthèse de Ca-Al-HDL……...41

IV.3.2 Elimination du chlorotétracycline (CTC) par argile naturelle et synthétique…….. 43

IV.3.3 Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact……...43

IV.3.4 Modèles et mécanisme de l'adsorption…….43

IV.3.5 Effet de la concentration de l'adsorbant……....44

IV.3.6 Effet de concentrations initial de l'adsorbat…….44

IV.3.7 Caractérisation des HDLs synthétisés et argile naturelle……..44

a) Caractérisation d'argile naturelle par IRTF……...….45

b) Caractérisation d'argile synthétique par IRTF……..…...45

IV.4 Résultats et discussions…….....45

IV.4.1 Détermination de la courbe d'étalonnage de CTC……..…...45

a) Balayage de l'OD en fonction de λ…….....45
b) Courbe d'étalonnage……..…..46

IV.4.2 Etude de la cinétique d'adsorption du CTC……...47

IV.4.3 Modélisation de la cinétique de fixation du CTC sur l'argile synthétique et……

naturell…….....48

IV.4.4 Effet de la concentration de l'adsorbant……52

IV.4.5 Effets de concentration initiale de l'adsorbat(CTC)…….....53

IV.4.6 Caractérisation des HDLs synthétisés et argile naturelle……...54

a) Argile naturelle…….54
b) Argile synthétique……...…….57

IV.5 Conclusion……61

Conclusion générale…….62

Référence bibliographique

Abréviation et Nomenclatures

Abréviation et nomenclature	**Signification**
B.E.T	Surface spécifique d'adsorption.
CE	cations échangeables.
CEC	capacité d'échange cationique.
CEA	Capacité d'échange anionique.
C_0	Concentration initiale.
CMI	concentration minimale inhibitrice.
CTC	Chlorotétracycline.
DO	Quantité adsorbé équilibre.
HDLs	les hydroxydes doubles lamellaires.
IRTF	Spectroscopique infrarouge à transformée de fourier.
M^{II}	Métaux divalents.
M^{III}	Métaux trivalents.
PH	Potentiel hydrogène.
Q_e	Quantité adsorbé équilibre.
R	représente le magnésium.
T	Température.
THS	traitement hormonal substitutif.
T-O-T	Couche tétraédrique et Couche octaédrique.
UV-Visible	Ultraviolet-visible.
V	Volume.
λmax	Longueur d'onde maximale.

Liste des figures

Figure	Titre des figures	Page
Chapitre I : pollution de l'eau		
Figure I.1	Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.	7
Figure I.2	Structure de la chlorotétracycline.	9
Chapitre II : argile naturel et synthétique		
Figure II.1	Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre.	14
Figure II.2	Représentation schématique de l'empilement des feuillets.	14
Figure II.3	la forme de bentonite.	16
Figure II.4	Représentation schématique de l'empilement de feuillets unitaires dans une montmorillonite.	19
Figure II.5	Représentation schématique des HDL.	22
Figure II.6	Dispositif expérimental de la synthèse des HDL par coprécipitation.	23
Figure II.7	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.	24
Chapitre III : phénomène de l'adsorption		
Figure III .1	Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.	27
Figure III .2	Classification de l'isotherme selon B.E.T.	31
Figure III .3	La forme des zéolithes.	34
Figure III .4	La forme de gels de silice.	35
Figure III .5	La forme des Alumines activées.	35
Figure III .6	les différentes formes de l'argile.	36
Figure III .7	Charbon actif en poudre.	36
Chapitre IV : partie expérimentale		
Figure IV.1	les étapes de préparation de l'argile naturelle.	40

Figure IV.2	Les étapes de la synthèse de la phase Ca-Al-CO_3-HDLs.	42
Figure IV.3	Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 8.	46
Figure IV.4	Courbe d'étalonnage de chlorotétracycline établie à 362 nm à pH 8.	46
Figure IV.5	Cinétique d'adsorption de chlorotétracycline par argile naturelle.	47
Figure IV.6	Cinétique d'adsorption d chlorotétracycline par HDL (ca/Al=2).	47
Figure IV.7	Cinétique d'adsorption de chlorotétracycline par HDL (ca/Al=1).	48
Figure IV.8	1 ère ordre de la réaction pour la fixation de CTC sur argile naturelle.	48
Figure IV.9	1 ère ordre de la réaction pour la fixation de CTC sur l'HDL (ca-/Al=2).	49
Figure IV.10	1 ère ordre de la réaction pour la fixation de CTC sur l'HDL (ca-/Al=1).	49
Figure IV.11	2ème ordre de la réaction pour la fixation de CTC sur argile naturelle.	50
Figure IV.12	2ème ordre de la réaction pour la fixation de CTC sur l'HDL (ca-/Al=2).	50
Figure IV.13	2ème ordre de la réaction pour la fixation de CTC sur l'HDL (ca-/Al=1).	51
Figure IV.14	effets de concentration d'absorbante argile naturelle.	52
Figure IV.15	effets de concentration d'absorbant HDL (ca/Al=2).	52
Figure IV.16	effets de concentration d'absorbant HDL (ca/Al=1).	53
Figure IV.17	effets de concentration initiale de CTC avec HDL (ca/Al=2).	53
Figure IV.18	effets de concentration initiale de CTC avec HDL (ca/Al=1).	54
Figure IV.19	spectres infrarouges de l'argile naturelle avant absorption.	54
Figure IV.20	spectres infrarouges de l'argile naturelle après absorption.	55

Figure IV.21	Spectres infrarouges de HDLs avant et après adsorption (Ca/Al=2).	57
Figure IV.22	Spectres infrarouges de HDLs avant adsorption (Ca/Al=1).	59
Figure IV.23	Spectres infrarouges de HDLs après adsorption (Ca/Al=1).	59

Liste des tableaux

Tableaux	Titre de tableau	page
Chapitre II : argile naturel et synthétique		
Tableau II.1	Classification des minéraux argileux de type T-O-T	15
Chapitre : généralité sur l'adsorption		
Tableau III.1	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	28
Chapitre IV : partie expérimentale		
Tableau IV.1	Caractéristiques des Produits utilisés.	37
Tableau IV.2	Matériels utilisés.	38
Tableau IV.3	Constantes de vitesse d'adsorption de CTC sur les déférant argiles naturelle et synthétique (Ca/Al=2, Ca/Al=1).	51
Tableau IV.4	Les fréquences de vibration caractéristiques en IR d'argile naturelle avant absorbance.	55
Tableau IV.5	Les fréquences de vibration caractéristiques en IR d'argile naturelle après absorbance.	56
Tableau IV.6	Les fréquences de vibration caractéristiques en IR de HDls avant absorbance (ca/Al=2).	58
Tableau IV.7	Les fréquences de vibration caractéristiques en IR de HDls après absorbance (ca/Al=2).	58
Tableau IV.8	**:** Les fréquences de vibration caractéristiques en IR de HDls avant absorbance (ca/Al=1).	60
Tableau IV.9	Les fréquences de vibration caractéristiques en IR de HDls après absorbance (ca/Al=1**).**	60

Introduction

Générale

Introduction

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées pollues par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, polluant pharmaceutique...) ou agricole (pesticides, engrais,…) sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé **[1]**.

Après la seconde guerre mondiale l'explosion démographique augmente les besoins maladies. Cette situation est à l'origine d'une intensification de la production des médicaments mondiale. Les produits pharmaceutiques sont des éléments essentiels de la médecine moderne qui apportent d'importants bienfaits à la société. Environ 4000 principes pharmaceutiques actifs sont administrés à l'échelle mondiale dans les médicaments sur ordonnance, les médicaments thérapeutiques en vente libre et dans les médicaments vétérinaires. Leurs principes actifs comprennent une variété de produits chimiques synthétiques fabriqués par les sociétés pharmaceutiques dans le monde industrialisé comme dans les pays en voie de développement à un rythme de 100 000 tonnes chaque année. Tandis que les produits pharmaceutiques sont strictement réglementés pour en contrôler l'efficacité et assurer la sécurité du patient, les effets secondaires nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'environnement naturel n'ont pas encore été suffisamment étudiés et ne sont pas couverts par un accord ou un arrangement international **[2].**

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produits pharmaceutiques ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Compte tenu du fait que les produits pharmaceutiques sont spécialement développés pour provoquer des effets pharmacologiques dans les organismes vivants, il n'est pas surprenant qu'un nombre croissant d'études aient démontré que les produits pharmaceutiques ont des effets secondaires sur la faune et la flore et sur la santé de l'écosystème **[2].**

Cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certain polluant. L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux usées polluées par des rejets industriels. La famille des minéraux argileux regroupe tous les aluminosilicates plus ou moins hydratés appartenant au groupe des phyllo silicates, et qui se présentent sous forme de fines particules de taille inférieure à 2µm **[1].**

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres M(OH) 6 incluant des cations divalents et trivalents, et d'inter feuillets d'anions hydratés. Ces composés suscitent l'intérêt depuis quelques années car d'une part, ils sont assez faciles à synthétiser (sous forme de poudre tout au moins), sont non toxiques et peu coûteux et d'autre part, ils présentent des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques ou bio-organiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, chimiques ou biochimiques, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière **[2].**

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination d'un polluant pharmaceutique par l'adsorption sur une argile naturelle et une argile anionique synthétisées au laboratoire par la méthode de coprécipitation.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale. La première partie consiste en une synthèse bibliographique des thèmes abordés. Chapitre I : la pollution de l'eau, Chapitre II : Argiles naturels et synthétiques, dans le chapitre III : phénomène de l'adsorption.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale, nous étudierons les cinétiques d'adsorption de chlorotétracycline sur l'argile naturelle et synthétique. Ce travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I :

Pollution de l’eau

I.1 Introduction

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluants de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajouté à l'eau. Les gens utilisent de plus en plus des matières qui polluent nos sources d'eau potable. Dans les neufs des dix dernières années, des algues bleues-verts sont apparue dans le nord du lac Winnipeg, ils ont causé un excès de phosphore dans l'eau. L'utilisation d'engrais est 15 fois plus importante qu'en 1945. La fermeture de plusieurs plages devient de plus en plus commune. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau sont évidents, mais un problème majeur reste : nous déposons des polluants dans la petite partie de la planète qui nous est bonne à boire **[3].**

I.2 Pollution de l'eau

I.2.1 Définition

La pollution de l'eau est due à sa contamination par des corps étrangers tels que des microorganismes, des produits chimiques, des déchets industriels ou autres. Ces substances et corps étrangers dégradent la qualité de l'eau et la rendent impropre aux usages souhaités. La pollution des eaux se traduit par des effets très spécifiques dus aux particularités écologiques propres aux milieux aquatiques. L'eau est capable de dissoudre peu ou prou, mais souvent avec facilité, la plupart des substances chimiques minérales ou organiques, de plus, elle met en suspension les matières entraînées par le jeu du cycle hydrologique fort loin en aval de la source de contamination **[4].**

I.3 Sources de la pollution

La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de déchet industriel. Elle peut concerner les cours d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la neige, la rosée et la glace polaire.

Cette pollution peut avoir des origines diverses :

I.3.1 Pollution domestique

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration (si elle existe).

La pollution domestique se caractérise par des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organiques, des sels minéraux (azote, phosphore) et des détergents.

En sortie des stations d'épurations, nous retrouvons les mêmes éléments en quantités moindre (50 à 90% éléments) mais concentrés au point du rejet **[5].**

I.3.2 Pollution industrielle

Les industries, en particulier chimiques, métallurgiques et même électroniques, constituent une cause essentielle de la pollution des eaux. Celle-ci prend place non seulement au niveau des usines mais aussi au niveau de l'utilisation des substances produites et au niveau des objets manufacturés, en fin de cycle du produit, avec les déchets **[4].**

Elle est caractérisée par une très grande diversité, selon l'utilisation de l'eau dans les processus (refroidissement, lavage, extraction, mise en solution…etc.). Nous pouvons donc retrouver dans l'eau, qui est un bon solvant, tous les sous-produits possibles de l'activité humaine : Des matières organiques et graisses (industries agroalimentaires, abattoirs et Chapitre I Généralités sur la pollution des eaux 4 équarrissage), Hydrocarbures (raffineries), acides, bases et produits chimiques divers (industries chimiques et pharmaceutiques) **[5].**

I.3.3 Pollution agricole

Elle dépend de plusieurs types d'activités : agricoles, d'élevages et liée à l'habitat L'agriculture est devenue une cause importante de pollution des sols et des eaux par suite de l'usage systématique des engrais chimiques et des pesticides.

L'élevage traditionnel abouti au fumier qui constitue des litières souillées de déjections animales (fertilisant naturel). Il présente de fortes charges organiques.

Aux activités précédemment décrites s'ajoutent une pollution de type domestique liée à l'habitat du monde rural **[6].**

Certaines de ces pollutions ont un effet cumulatif et retardé (cas des nitrates dans les nappes phréatiques). Ce qui ne facilite pas l'étude de ces phénomènes et la lutte contre leurs effets.

I.3.4 Phénomènes naturels

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de pollution : par exemple, une éruption volcanique, un épanchement sous-marin

d'hydrocarbures, le contact avec des filons géologiques (métaux lourd), une source thermo minérale **[5]**.

I.4 Différents types de pollution [3]

I.4.1 Pollution organique

Elle concerne les microorganismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux.

La pollution organique provient principalement des excréments, des ordures ménagères et des déchets végétaux.

I.4.2 Pollution chimique

Elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, la peinture, les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic…), les acides, ainsi que les hydrocarbures utilisés dans l'industrie.

I.4.3 Micropolluants d'origine médicamenteuse

La consommation de médicaments n'a cessé de croître depuis plusieurs décennies dans les pays industrialisés. En France, $4^{ème}$ consommateur mondial, 3300 molécules sont ainsi commercialisées.

Or, des traces de médicaments ou de leurs dérivés ont été mesurées dans tous les milieux et sur tous les continents. Leur présence est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable.

Des concentrations certes faibles, de quelques nano grammes par litre (ng/l) à quelques centaines de microgrammes par litre (µg/l). L'origine de cette pollution est double. Elle provient, d'une part, des urines et des selles humaines - ainsi que de celles des animaux de compagnie - évacuées dans les eaux domestiques, où se retrouvent aussi des médicaments non utilisés dont une partie est directement jetée dans les toilettes ou les égouts. Elle résulte, d'autre part, des rejets de l'industrie chimique et pharmaceutique, des élevages industriels d'animaux et des pisciculture (antibiotiques et hormones de croissance), mais aussi des hôpitaux.

Les rejets par les établissements de soin sont d'ailleurs particulièrement préoccupants car ils contiennent des anticancéreux et des produits radioactifs, des molécules toxiques, peu dégradées et persistantes dans l'environnement.

Or, les stations d'épuration n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques... et certains composés ne se dégradent quasiment pas. A ce jour, aucun médicament ne figure dans la liste des polluants prioritaires à analyser dans l'eau potable **[7].**

I.5 Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable.

Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles qu'une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques et des phénomènes de dé conjugaisons des métabolites médicamenteux inactifs en molécules initiales actives ont été observés **[8]**.

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie, distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excrétions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique **[9]**. On retrouve, parmi les sources diffuses :

- Le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés.
- L'excrétion métabolique par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés.
- Parles hommes et les animaux, et parmi, les sources ponctuelles.
- Le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la Fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines **[10,11].**
- L'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux,… etc.).
- La dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en

Cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture **[8]**.

- La dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture **[11]**.

La Figure I.1 résume, ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques.

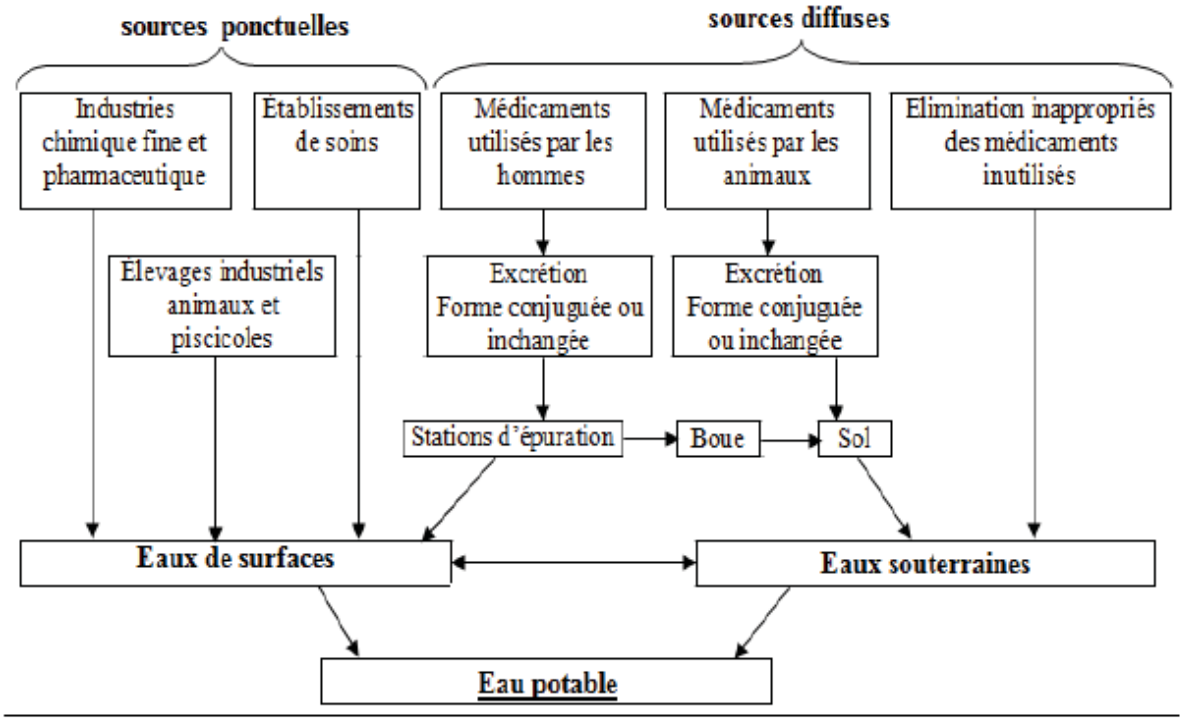


Figure I.1 : Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques **[8]**.

I.6 Impact des médicaments sur l'environnement

Concrètement, on ne sait encore que peu de choses des effets réels des médicaments sur les organismes aquatiques. Certaines classes de médicaments sont cependant identifiées comme présentant un risque pour les écosystèmes.

I.6.1 Les antibiotiques

I.6.1.1 Définition

Un des groupes de médicaments les plus importants est celui des antibiotiques. Ils ont une action spécifique avec un pouvoir destructeur sur les micro-organismes à dose thérapeutique. Ils sont censés être de moindre toxicité pour les autres cellules. Les travaux qui concernent la détection des antibiotiques dans l'environnement sont de plus en plus nombreux en raison de leur grande consommation et de leur effet toxique sur le système écologique **[12].**

Un antibiotique se définit comme une substance, d'origine naturelle ou synthétique, utilisée contre les infections causées par les bactéries. Les antibiotiques présentent deux grands modes de fonctionnement. Certain attaque le peptidoglycane de la paroi bactérienne ce qui cause une déstabilisation de la bactérie et entraine sa mort. Il s'agit de l'action bactéricide, autrement dit qui tue les bactéries. D'autres agissent sur le système protéique de la bactérie : en se fixant sur la sous unité 50s du ribosome bactérien entrainant une inhibition de la synthèse protéique. La bactérie ne meurt pas mais ne peut plus se développer ni se multiplier, l'antibiotique est donc capable d'inhiber la multiplication des bactéries sans les tuer.

L'effet bactériostatique d'un antibiotique comme l'effet bactéricide est déterminé par la mesure de sa concentration minimale inhibitrice (C.M.I.), c'est-à-dire la plus petite concentration de l'antibiotique considéré requise pour inhiber in vitro la croissance d'une souche bactérienne. On mesure cette CMI en mesurant les diamètres de diffusion de disque imbibé d'une concentration connue en antibiotique sur une boite à pétri contenant la bactérie à tester. A chaque antibiotique sa CMI **[13].**

I.6.1.2 Effet sur l'environnement

Les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Les antibiotiques de la classe des macrolides présentent quand à eux une toxicité importante envers les algues vertes.

Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés algales et, par conséquent, sur d'autres organismes dépendant de ces algues. Par ailleurs, la présence de résidus d'antibiotiques dans l'environnement pose la question plus vaste de la sélection de souches bactériennes résistantes. Divers projets au niveau national et européen commencent à s'intéresser à cette problématique **[14]**.

I.6.1.3 Chlorotétracycline

a) Définition

La chlorotétracycline est un antibiotique appartenant au groupe des tétracyclines. Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques, incorporés dans la bactérie via un transport actif et dont l'activité repose sur une inhibition de la synthèse protéique des bactéries.

Les tétracyclines se fixent à la sous-unité 30S du ribosome bactérien et bloquent-la synthèse des protéines en empêchant la fixation de l'aminoacyl-tarn au site accepteur **[15].**

b) Structure de chlorotétracycline

La structure moléculaire de la chlorotétracycline (CTC) est constituée de quatre anneaux à six membres en alternance de double liaison (Figure II.2). La formule moléculaire de la CTC est $C_{22}H_{23}ClN_2O_8$. Elle a un poids moléculaire de 478,89 g/mol.

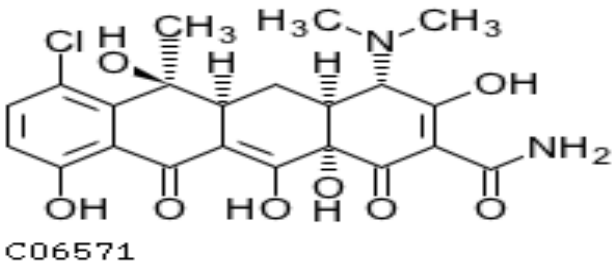


Figure I.2 Structure de la chlorotétracycline **[15].**

c) Propriétés physico-chimiques

La chlorotétracycline est caractérisée par trois pKa : 3.3, 7.4 et 9.3 à 25°C. Les molécules ont hydrosolubles et non volatiles. La faible solubilité diminue les risques de bioaccumulation dans les organismes.

Chimiquement, la chlorotétracycline peut rester stables dans les milieux acides, mais instables dans les milieux alcalins, elles forment aussi des sels dans les deux conditions ioniques. D'autre part, elles ont une certaine stabilité à travers une large gamme de températures. Le maximum d'adsorption dans le sol se trouve à un pH de 4,3. Elle diminue fortement à des pH au-dessus de 7. Il a d'ailleurs été observé que la sorption de l'oxydation Chlorotétracycline sur les solides de rivière était plus faible à pH 8,3 qu'à pH 6,1.

- Solubilité dans l'eau 8.6 g/l.
- Point de diffusion 168-169°C **[16,18].**

d) Les effets sur l'environnement

Les antibiotiques sont utilisés à faible dose dans l'alimentation animale pour améliorer des performances zootechniques des animaux d'élevage. Mais l'un des reproches qui est fait à cette supplémentassions - et qui a conduit la plupart des pays à en limiter l'emploi **[19].** Est qu'elle risque d'augmenter la résistance aux antibiotiques des bactéries intestinales des animaux **[20].** Le seul moyen de démontrer une action de l'antibiotique utilisé comme additif, est de soustraire les animaux de leur environnement microbien, c'est-à-dire de les maintenir en isolateur **[21]**. Parmi les antibiotiques qui ont été utilisés en alimentation animale, les

tétracyclines sont ceux qui, dans les expérimentations sur le terrain, ont entraîné le plus régulièrement une augmentation du niveau de résistance de la microflore digestive **[22].**

Afin de démontrer l'action de faibles doses d'antibiotiques sur le niveau de résistance des populations d'Escherichia coli du tube digestif, des microflores fécales de veau, de porcelet et/ou de nouveau-né ont été inoculées à des souris axéniques. Celles-ci ont ensuite reçu de façon continue 20 µg de chlorotétracycline/ml d'eau de boisson. Chez les animaux holoxéniques de départ, qui n'ont jamais reçu d'antibiotique, le nombre de E. coli résistants à la chlorotétracycline est élevé, et égal environ au 1/l0e du nombre de bactéries sensibles. Sous l'influence de l'antibiotique le nombre de E. coli résistants a augmenté de 1,5 à 3 puissances de 10 chez nos trois modèles qui, maintenus en isolateur, ne pouvaient pas être contaminés par les bactéries extérieures. Malgré l'administration continue d'antibiotique le nombre de E. coli sensibles n'a pas été modifié, et il est resté toujours supérieur au nombre de résistants **[23]**.

I.6.2 Les estrogènes et les progestatifs

Les estrogènes naturels et synthétiques et notamment le 17-a-éthinylestradiol (EE2) sont une classe de substances pour lesquelles le risque pour les organismes aquatiques est avéré.

L'EE2 est capable d'induire des modifie cations dans le développement et le comportement sexuels pour des concentrations très faibles : féminisation de poissons mâles pour des concentrations d'exposition de 3 ng/L par exemple.

L'EE2 est l'une des rares molécules clairement identifiée comme polluant à risque et qui a déjà fait l'objet de nombreuses études. Curieusement, très peu de données sont disponibles sur les effets et les concentrations dans les eaux des progestatifs ; pourtant, en France, pas moins de 18 molécules différentes (noréthistérone, lévonorgestrel, drospirénone...) sont utilisées dans la contraception ou pour le traitement hormonal substitutif (THS).

Les résidus de ces molécules pourraient donc se retrouver en faibles concentrations dans l'environnement et entraîner des effets sur les fonctions et les comportements de reproduction des organismes aquatiques. Ces atteintes des fonctions de reproduction peuvent conduire à une diminution, voire à la disparition de certaines populations d'organismes aquatiques **[14].**

I.6.3 Les anticancéreux

Le risque lié aux anticancéreux n'est pas encore défini mais ce sont des molécules très actives. Jusqu'à présent, elles ne sont que peu détectées dans les eaux de surface, mais elles

sont potentiellement dangereuses pour l'environnement de par leur propriétés carcinogènes, mutagènes et génotoxiques particulières **[14]**.

I.7 conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude approfondie de la pollution de l'eau, et parmi ses types se trouve la pollution pharmaceutique, qui contient plusieurs polluants tels que le chlorotétracycline, qui diffère par ses caractéristiques.

Chapitre II :

Argiles naturels et synthétiques

II.1 Introduction

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

I. Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
II. Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu couteuses à synthétiser **[24].**

II.2 Généralités sur les matériaux lamellaires

Il existe une grande variété de structures hôtes lamellaires, leur caractère bidimensionnel présente comme principal avantage, par rapport à des réseaux hôtes tridimensionnel telles que les zéolites, de posséder une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles qui offre la possibilité d'ajuster la séparation inter lamellaire en fonction de la géométrie de la molécule insérée et ainsi d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation. Certains composés présentent des liaisons fortes seulement dans une ou deux directions de l'espace. Ils apparaissent alors constitués, à l'échelle microscopique, de fibres ou de feuillets.

Les matériaux lamellaires sont des composés ou la cohésion cristalline est très forte dans deux directions et beaucoup plus faible dans la troisième. Ils sont ainsi constitués de feuillets en interaction par des liaisons faibles de type électrostatique, VAN der WAALS, ou liaison hydrogène. Ces feuillets peuvent ne comprendre qu'une seule sorte d'atomes comme dans le cas du graphite, ou comporter des atomes de nature différente.

Les exemples les plus typiques sont les disulfures de métaux de transition, les oxydes doubles Lamellaires, chalcogénures, phosphorâtes, les argiles ainsi que les HDL. La faible intensité des forces qui lient les feuillets entre eux est à l'origine d'une propriété spécifique l'intercalation. Ces matériaux peuvent en effet servir de matrice d'accueil à un grand nombre d'ions ou molécules, venant prendre place entre les feuillets, avec conservation du caractère bidimensionnel de la matrice. Leur morphologie et leur structure cristalline leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques dont l'étude apparaît particulièrement intéressante tant d'un point de vue fondamental **[25].**

S.Solin à établi une classification des composés lamellaires qui fait apparaître trois classes de composés en fonction de l'épaisseur des feuillets de constitution, en tenant compte de la rigidité des feuillets, sur une famille entière de matériaux :

Groupe I *:* Les composés de ce groupe ont la particularité d'avoir des feuillets d'une seule couche d'atomes, ce qui, leur confère une grande flexibilité quant aux distorsions. Ainsi, il sera relativement aisé de provoquer des perturbations intra feuillet. On peut citer les exemples du graphite et du nitrure de bore.

Groupe II *:* Les composés de ce groupe sont souvent constitués de feuillets avec 3 couches d'atomes. Cette structure sera plus résistante aux distorsions. On peut citer comme exemples les dichalcogénures MS2, l'oxy-chlorure de fer (FeOCl) et les argiles anioniques ou hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).

Groupe III *:* On peut compter dans ce groupe des composés avec une épaisseur de feuillet allant jusqu'à 7 atomes, ce qui leur confère une grande rigidité. On peut citer en particulier l'exemple des argiles cationiques ou phyllosilicates, constituées de feuillets octaédriques condensés en sandwich entre deux feuillets tétraédriques **[26]**.

En prenant en compte la rigidité des feuillets, et les particularités structurales ou chimiques nous allons présenter brièvement les argiles cationiques en les différenciant des hydroxydes doubles lamellaires également appelé argiles anioniques.

II.2.1 Les argiles cationiques

L'argile est une matière première **[27],** composée d'un mélange de minéraux argileux et D'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllo silicates, c'est-a-dire se pressentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaitre des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique **[28].**Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lie à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est forme par un cation trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+} ou Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles disperses aux sommets de l'édifice (Figure II.1). L'espace entre deux feuillets parallèles S'appelé l'espace interfoliaire.

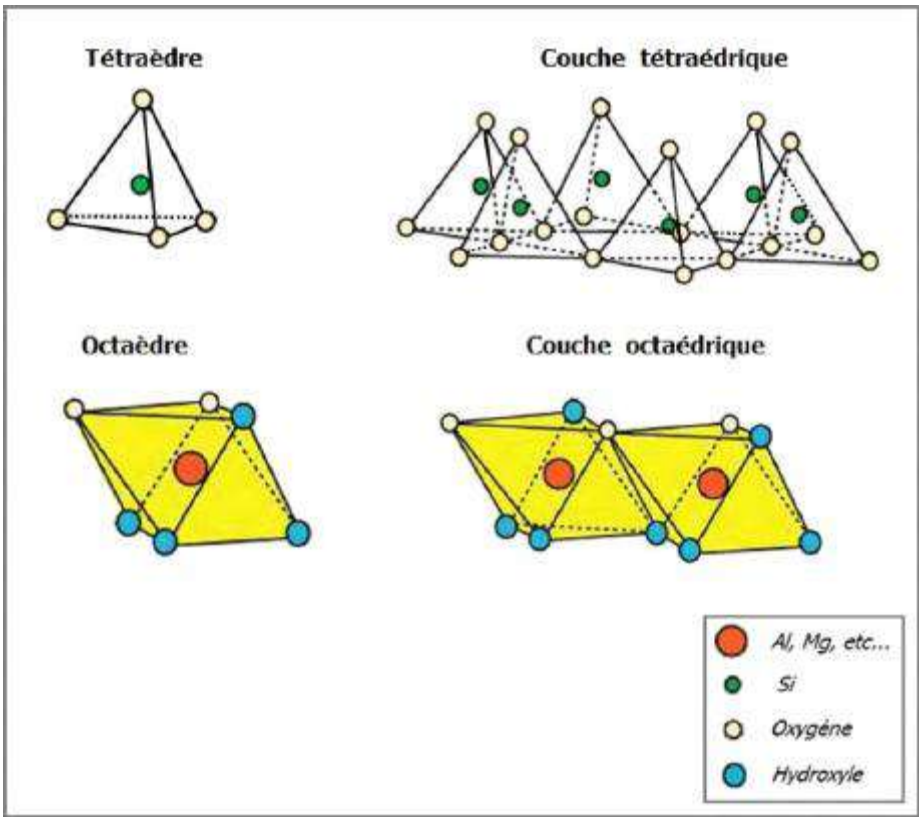


Figure II.1 : Représentation schématique du tétraèdre et d'octaèdre **[29].**

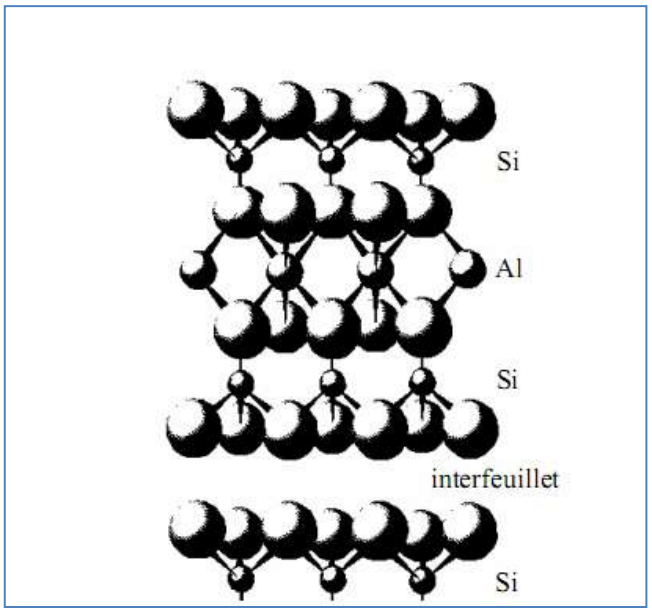


Figure II.2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets **[29].**

III.2.2 Classification des argiles

Les minéraux argileux sont classés en fonction de différents paramètres :

- Le type de feuillets, soit T-O ou T-O-T.

- La nature des cations inter foliaires, qui va influer sur la capacité d'hydratation/gonflement du minéral argileux ainsi que sur la propriété d'échange cationique.
- La charge du feuillet, dépendant du nombre de substitutions dites « iso morphique» qui peuvent intervenir dans la couche tétraédrique (ex : $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ou Fe^{3+}) ou dans la couche octaédrique (ex : $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, Mg^{+}) contrôlant directement la capacité d'échange cationique du matériau.
- Le type de substitutions, soit des substitutions majoritairement dans la couche tétraédrique, dans ce cas-là l'argile est tri octaédrique, ou des substitutions principalement dans la couche octaédrique avec des argiles dites di octaédriques.
- Ces paramètres contrôlent donc la classification des argiles de type T-O-T, telle que définie par les travaux de l'AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) **[30],** voir Tableau II.1.

Tableau II.1 : Classification des minéraux argileux de type T-O-T **[27].**

Charge par maille	DIOCTAEDRIQUE	TRIOCTAEDRIQUE
# 0	Pyrophyllite	Talc
	$(Al_4)\ (Si_8)O_{20}(OH)_4$	$(Mg_6)\ (Si_8)O_{20}(OH)_4$
	SMECTITES	
0,4 à 1,2	Montmorillonite	Hectorite - Stevensite
	$M^{+}_y\ (Al_{4-y}Mg_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$	$M^{+}_y\ (Mg_{6-y}Li_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$
	Beidellite / Nontronite	Saponite
	$M^{+}_y(Al_4/Fe_4)(Si_8\text{-}xAl_x)O_{20}(OH)_4$	$M^{+}_x(Mg_6)(Si_8\text{-}xAl_x)O_{20}(OH)_4$
1,2 à 1,8	Illites	Vermiculites
	$K^{+}_{x+y}(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$	$M^{+}_{x+y}(Mg_{6-y}M^{3+}_y)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
	MICAS	
2	Muscovite	Phlogopite
	$K^{+}_2(Al_4)(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$	$K^{+}_2(Mg_6)(Si_6A_{l2})O_{20}(OH)_4$
4	Margarite	Clintonite
	$Ca^{2+}_2(Al_4)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_4$	$K^{+}_2(Mg_6)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_4$

II.2.3 Bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

Si_4 ($Al_{(2-x)}$ R_x) (O_{10}, H_2O) (Cex, nH_2O) ou Si_4 ($Al_{(2-x)}$ Rx) (H_2O) n

Avec :

R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni.

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'sila) avec des réserves de deux millions de tonnes **[31].**



Figure II.3: la forme de bentonite

II.2.3.1 Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite, l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situe près de Fort Benton (Wyoming, Etats -Unis).

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de Montmorillon dans la vienne, en France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75%de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à

dire friable, Les argiles 40 onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune.

Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. **[32].**

II.2.3.2 L'utilisation de la bentonite [32]

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes…, etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable démoulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

II.2.3.3 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- ✓ Bentonite sodique naturelle.
- ✓ Bentonite calcique naturelle.
- ✓ Bentonite activée Les argiles.

II.2.3.3.1 Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- ✓ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ✓ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont Un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont Simplement broyées avant leur commercialisation.

II.2.3.3.2 Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées, on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

II.2.3.4 Propriétés de la bentonite [32]

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes :

a)L'hydratation interne ou gonflement

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

b) Cations échangeables et adsorption

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les actions échangeables les plus communs sont par ordre décroissant :$Ca^{2+,}$ $Mg^{2+,}$ H^{+}, K^{+}, NH^{4+}et

Na^+.Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+}, en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces inter foliaires Ainsi qu'à la surface des feuillets.

Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico - chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile : sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTONcités par MARCHAL [**33].** Classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

II.2.4 La montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été donnée pour la première fois par Marshall **[34].** Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont de type 2 :1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (CE) **[31,35].**

La formule de la montmorillonite est $(Si_4O_{10})(Al_{(2-x)})R^{2+}{}_x)(OH)_2.CE_x.nH_2O$.

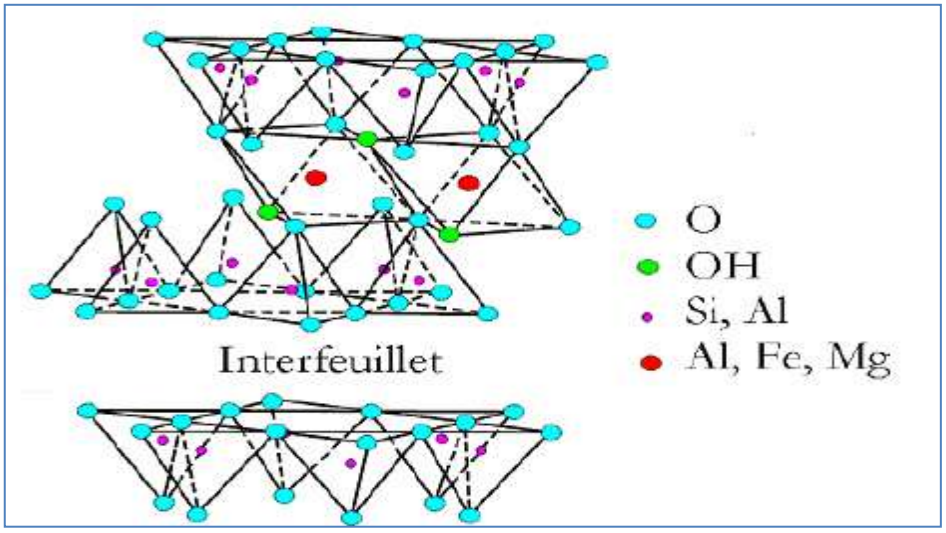


Figure II.4 : Représentation schématique de l'empilement de feuillets unitaires dans une montmorillonite **[33]**.

II.2.4.1 Formule chimique de la montmorillonite :

La formule générale pour la demi maille est : $(Si_4O_{10})(Al_{(2-x)}\ R_x)(OH)_2.CE_x.nH_2O$.

Où :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents.

II.2.4.2 Caractéristiques physiques de la montmorillonite

Pour définir une montmorillonite de façon très précise. Il faut passer au plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, et le gonflement.

a) La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, donc il est possible d'occuper les sites négatifs de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100grammes d'argile (meq/100g). Comme il apparait dans la plupart des publications. En générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et120 meq / 100 gramme.

b) La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules **[36].**La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. Les propriétés principales des argiles sont contrôlées par leur surface externe et interne. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire **[37].**

Les montmorillonites possèdent une surface très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement de montmorillonites.

c) La propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence de l'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, la nature des cations compensateurs jeun rôle

important sur le gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croit dans l'ordre des cations suivant :

$K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^{2+} < Li^+$ **[38]**.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle .Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les montmorillonites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement **[39].**

II.2.5 Argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs))

Dans les dernières années, les HDLs (les hydroxydes doubles lamellaires) sont l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques et leurs utilisations dans plusieurs domaines. C'est pourquoi les efforts de recherche ont élargi notre compréhension de la préparation et de la caractérisation des HDLs **[40].**

II.2.5.1 Structure des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont, en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Dans la nature ces argiles sont très rares, on y trouve les hydrotalcites ayant une composition chimique : $Mg_6Al_2OH_6CO_3.4H_2O$ **[41,42].** L'hydrotalcite est constituée d'une couche de brucite chargée positivement. La neutralité des feuillets brucitiques est assurée par un anion placée dans l'espace inter lamellaire, comme les carbonates **[43]**.

Les feuillets des HDL sont constitués de cations métalliques entourés des six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles, formant des octaèdres $M(OH)_6$. Ces octaèdres s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable dans le feuillet. Pour compenser l'excès de charge positif, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électro neutralité de l'édifice.

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est $[M^{II}_{1-x}\, Mx^{III}(OH)_2]^{x+}[X^{m-}_{x/m-}\, nH_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents et trivalents et X est l'anion assurant la neutralité de l'édifice. Dans la figure II.5 nous donnons un schéma de la structure des HDL.

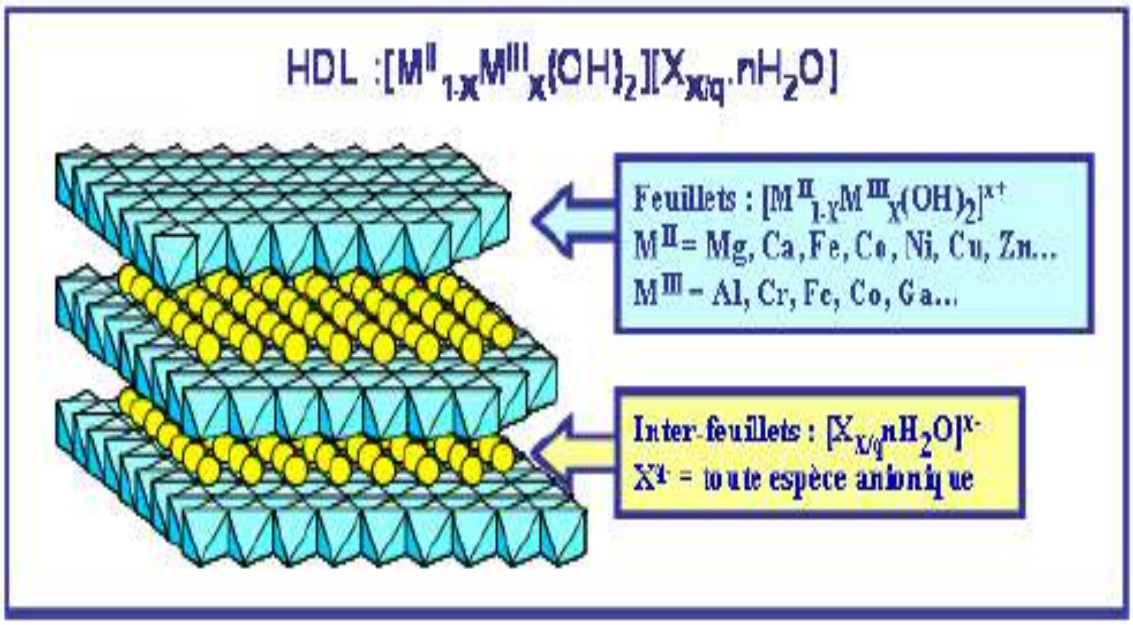


Figure II.5 : Représentation schématique des HDL **[44]**.

III.2.5.2 Synthèse des HDL

a) Coprécipitation directe

Les HDLs ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitations, ainsi que la nature l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet.

Parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées pour ces matériaux, il y a la coprécipitation qui est une méthode de synthèse de chimie douce **[45]**. Elle se fait par l'addition dans un réacteur contenant de l'eau d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé (Figure II.5). Une solution basique (NaOH, KOH) est ajoutée afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la coprécipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDLs tel que la température, le pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation.

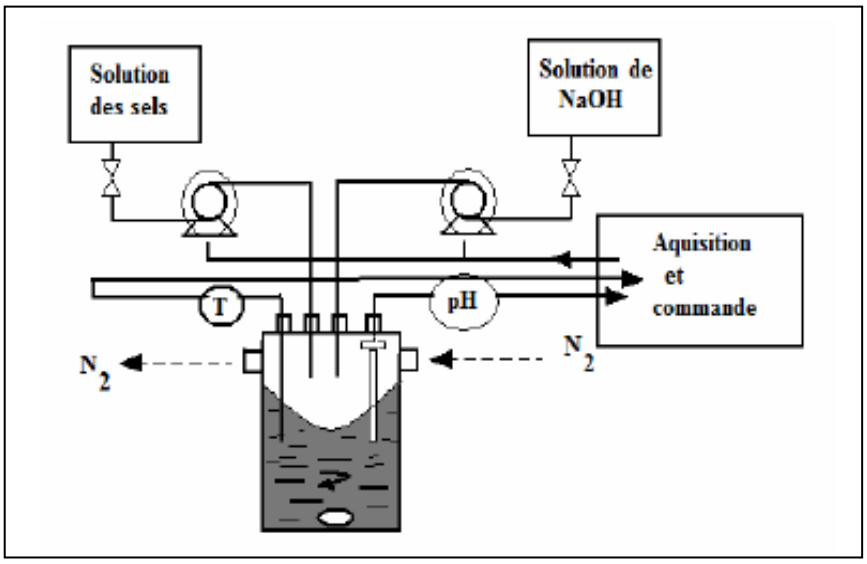


Figure II.6 : Dispositif expérimental de la synthèse des HDLs par coprécipitation **[44]**.

b) Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDLs. La réaction d'échange est une réaction topo tactique, ou autrement dit, la structure ion-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont-elles changées.

Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement, puis sont difficilement échangeables.

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^-. Cette affinité diminue en effet dans la série : $CO_3^{2-} >> Cl^- > NO^{3-}$**[46]**.

c) Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDLs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2, se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de

calcination. Pour la phase Mg Al-CO_3, CARLINO **[47]**, préconise une calcination lente avec une montée en température de 1°C/min jusqu'à500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisé.

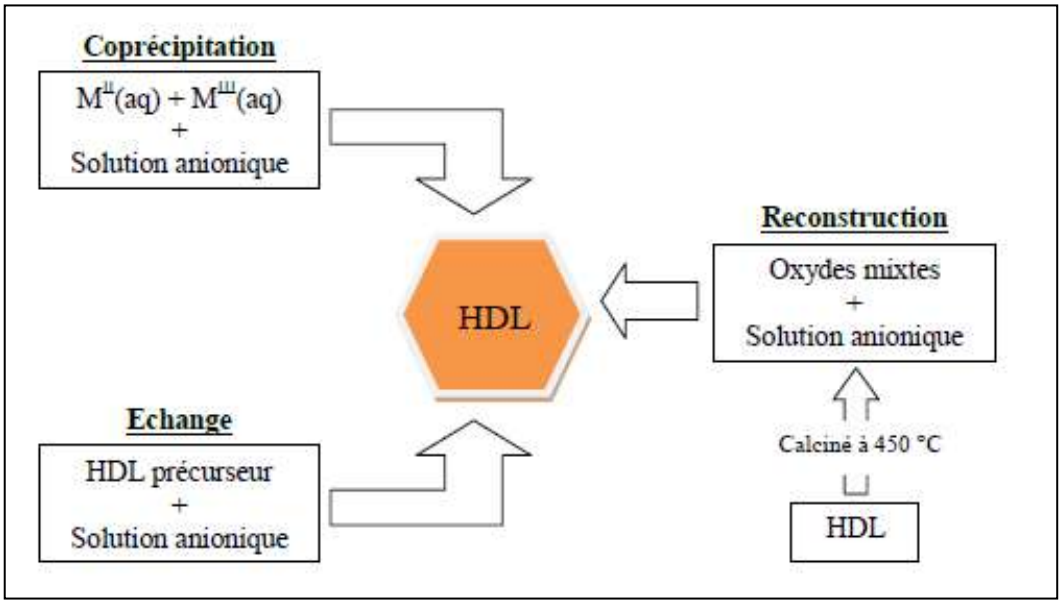


Fig. II.7: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs **[48].**

II.2.5.3 Propriétés des HDL

Plusieurs propriétés caractérisent les HDLs parmi lesquelles :

a) Capacité d'échange anionique (CEA)

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne CE **[24].** Elle est définit comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5mmole/g.

b) Surface spécifique

La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m^2/g **[49].**

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé les différences de structure et de composition qui existent entre les argiles cationiques et les argiles anioniques, c'est une étude un peu plus détaillée sur la montmorillonite et les hydroxydes doubles lamellaires qui sont utilisés dans ce travail.

Les HDLs sont utilisés dans différents domaines d'application grâce à leurs propriétés variées. Leur faible cout souplesse, leur capacité de recyclage, leur faibles toxicité et leur surface spécifique élevée. Pour ces raisons, ils constituent une grande tendance dans le domaine médical.

Dans le chapitre II, nous avons aussi présenté la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires 1, 2, aussi leur caractérisation et de faire étude de pouvoir d'adsorption.

Phénomène de l'adsorption

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'adsorption du chlorotétracycline sur argile et l'HDL. On décrit alors le phénomène d'adsorption, les différents types d'isothermes existants, les coefficients influençant, étude cinétique ainsi que les types d'adsorption.

III.2 Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxique dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organique, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique **[50,51].**

III.3 Mécanismes d'adsorption [52]

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

- ✓ Liaisons de fortes énergies (<80KJ/mol) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- ✓ Liaisons de faibles énergies (>80KJ/mol) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interaction hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

- ✓ Adsorptions par liaisons ionique ou échange d'ions.
- ✓ Adsorption par liaisons hydrogène.
- ✓ Adsorption par les forces de Van Der Waals.
- ✓ Rétention hydrophobe.

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure III.1) :

Etape 1 : Transfert de la particule ⟶ Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide ⟶ Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration ⟶ Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore ⟶ Très rapide.

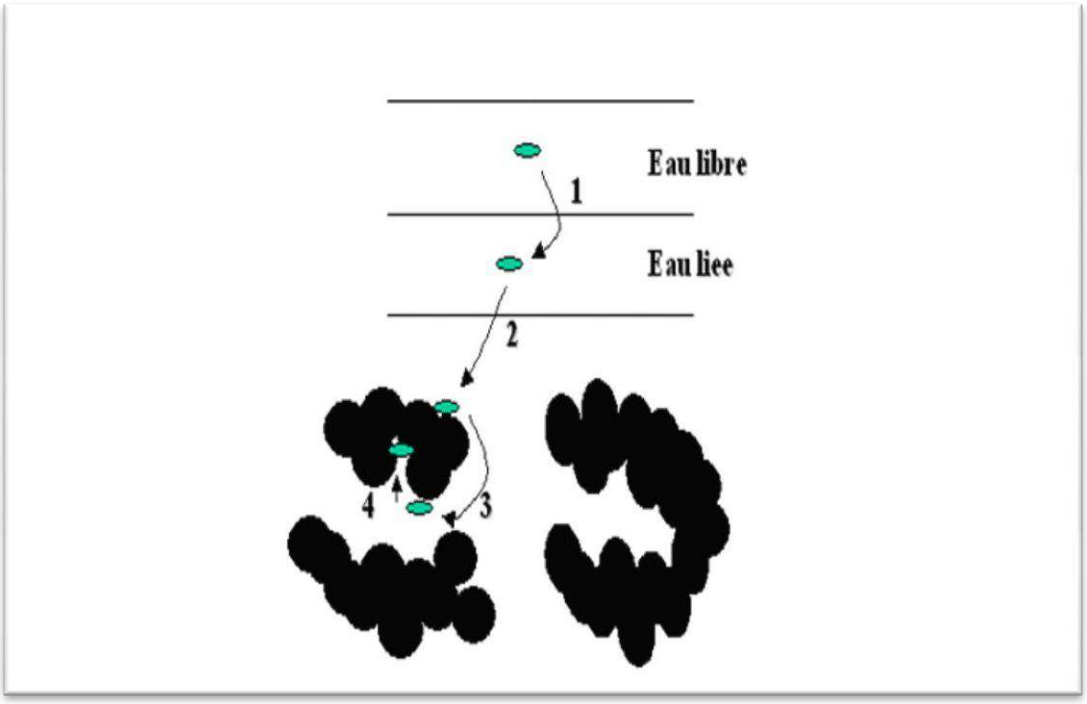


Figure III.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption **[53].**

III.4 Les types d'adsorption

III.4.1 L'adsorption physique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Vander Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales **[54**,**55].**

III.4.2 L'adsorption chimique [56,58]

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques.

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche mono moléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares, généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées. Le Tableau III.1 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau III.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et chimique **[56].**

Propriété	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
-Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
-Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
-Liaison entre gaz-solide	Physique	Chimique
-Spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
-Les énergies de liaison	0 et 40KJ/mol	>40KJ/mole
-Prise de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouche
-Nature de sorbat	La quantité d'adsorbat enlevée dépend de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et l'adsorbat

III.5 Etudes cinétiques [59]

Le mécanisme d'adsorption sur les solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren du pseudo premier ou second ordre et la diffusion intra particulaire est également un phénomène que l'on retrouve fréquemment.

III.5.1 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre est traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \qquad \text{(III.1)}$$

q_t et q_e (g/g) : sont respectivement les quantités du polluant adsorbé à un temps **t** et à l'équilibre.

K_1 (min^{-1}) : constante de vitesse du premier ordre.

Par intégration de l'équation (III.1) entre les instants t = 0 et t = t on obtient l'expression suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \qquad \text{(III.3)}$$

En se basant sur la méthode de régression linéaire on peut déduire les valeurs de laconstante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e.

Avec :

k_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1}).

T : temps de contact (min).

Qe : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche.

Qt : quantité adsorbée (g/g) unité de masse du solvant à l'instant t.

III.5.2 Modèle cinétique du deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \qquad \text{(III. 3)}$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(III. 4)}$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse apparente du second degré (g. g^{-1}. min^{-1}).

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (g/g).

q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (g/g).

Le tracé de t/qt en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e.

III.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

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

- Transport dans la solution.
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite.
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites

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

A partir de la seconde loi de Fick**,** Weber et Morris, (1963) ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat q_t varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \qquad \text{(III.5)}$$

Où :

k_i : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (g/g.$mn^{1/2}$) L'ordonnée à l'origine.

C renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de C correspond à une couche limite épaisse.

III.6 Isothermes d'adsorption [60]

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre

($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités, on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir. La grande majorité des isothermes peut classé en six types selon leur allure.

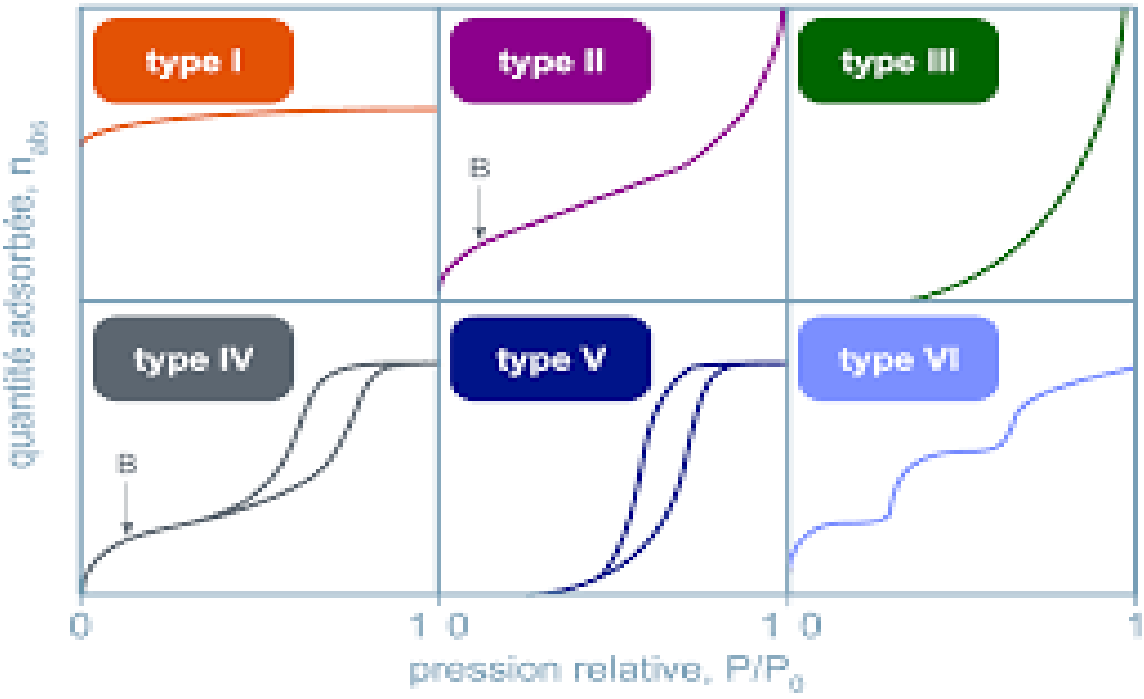


Figure III.2: Classification des isothermes selon B.E.T **[53].**

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un

remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

- Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

III.6.1 Isotherme de Freundlich [61]

En 1894 Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur 1 / n d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad \text{(III.6)}$$

Où :

(Q_e) : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

(C_e) : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

k_f est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de adsorption du adsorbant.

1 / n : est le facteur d'hétérogénéité.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente :

$$\text{Ln } Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \qquad \text{(III.7)}$$

III.6.2 Isotherme de Langmuir [62]

En 1916 lrving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour

interpréter l'adsorption des gaz sur une surface. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

a. La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène).
b. Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur les autres. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées).
c. Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme.
d. À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées.
e. Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
f. Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
g. La réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \qquad \text{(III.8)}$$

Où (Qe) : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

(Ce) : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$Q_{max.}$: est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g).

III.6 Les Paramètres influençant l'adsorption

III.7.1 Caractéristiques des adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes **[63]** :

- Haute capacité d'adsorption.
- Sélectivité élevée.
- Aptitude à être facilement régénérés.
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulaires élevées des adsorbants sont liées à leur :

- ✓ Porosité

La classification de l'UPAC définit trois types de porosité

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macrospores.
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésorpe.
- Les pores de largeur inférieur à 2 nm appelés micropores.

- ✓ Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné.

III.7.2 Les différents types d'adsorbants

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants **[64] :**

III.7.2.1 Les zéolithes

Les zéolithes ne sont pas coûteuses, elles ont une large répartition géographique. L'une des premières applications de la zéolithe naturelle dans l'élimination des métaux lourds de la solution aqueuse remonte à la fin des années 70**.** Dans la dernière décennie, on a eu un intérêt croissant dans l'utilisation de zéolithes naturelles comme échangeur de cations dans le traitement des effluents contenant des métaux lourds. L'adsorption sur les particules zéolithiques est un processus complexe en raison de leur structure poreuse, présence d'ions échangeables, les surfaces intérieures et extérieures chargées, l'hétérogénéité minéralogique **[63].** Les zéolithes permettent la séparation des molécules d'un mélange selon leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaine linéaire et à chaine ramifiée **[64].**



Figure III.3 : La forme des zéolithes **[53].**

III.7.2.2 Gels de silice

Les gels de Silice (SiO_2, nH_2O) se présentent sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m²/g, dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Ils s'obtiennent par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Ils sont utilisés pour ôter Léau de divers gaz, mais aussi, parfois, pour la séparation d'hydrocarbures **[64]**.



Figure III.4: La forme de gels de silice **[53].**

III.7.2.3 Alumines activées

Les alumines activées disposent d'une surface de 200 à 500 m²/g avec des pores de 20 à 140 Å **[53].** Elles sont obtenues par déshydratation thermique du tri hydraté d'alumine. Elles sont très hydrophile et ont une affinité réelle pour l'eau et sont souvent utilisées pour sécher différents gaz **[64].**



Figure III.5 : La forme des Alumines activées **[53].**

III.7.2.3 Argiles

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite. On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de Fuller…), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un

lavage et séchage. Ils sont généralement utilisés pour la décoloration et la purification des huiles minérales **[63]**.



Figure III.6: les différentes formes de l'argile **[53].**

III.7.2.4 Charbon actif

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface, c'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent les caractéristiques les plus essentielles d'un charbon actif. La fixation des impuretés dépend de la grosseur des pores de charbon actif. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores de trop petites tailles par rapport à leur grosseur. Les qualités d'adsorption du charbon actif sont fonction des matières premières et des procédés d'activation. Ce type d'adsorbant peut être produit à partir de différents matériaux comme le bois, le charbon, les noyaux de fruits **[64].**



Figure III.7 : Charbon actif en poudre **[53].**

III.8 Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes et étude de cinétique. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines **[65].**

Chapitre IV :

Partie expérimentale

IV.1 Introduction

Ce chapitre est présenté en trois parties. La première partie présente les produits et les deux protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et la préparation d'argile naturelle. La deuxième partie est consacrée à l'étude l'adsorption de CTC par l'argile naturelle et synthétique (HDL). L'effet de la masse initiale d'adsorbant sur la quantité d'adsorbat adsorbée a été étudié. La troisième partie est dédiée à la caractérisation des matériaux : synthétiques avec les deux rapports et naturels par la Spectroscopie Infrarouge (IRTF).

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Produits

Les produits utilisés ainsi que leurs propriétés sont représenté sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits utilisés **[66].**

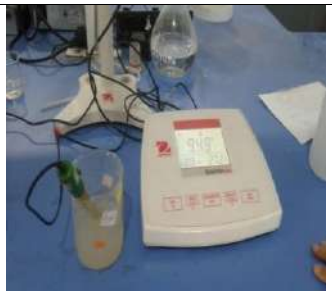
Nom usuel	Formule chimique	Aspect	Propriété physique
Carbonate de Sodium	Na_2CO_3	Poudre blanche Hygroscopique (anhydre)	M : 105.99 g/mol Pureté : 98% Densité : 2.53 g/cm^3
Hydroxyde de Sodium	NaOH	Solide de forme variables, blanc, déliquescent	M : 40 g/mol Pureté : 98% Densité : 2.1 g/cm^3
Chlorures d'aluminium hexahydraté	$AlCl_3.6H_2O$	Solide Jaune pâle	M : 241.43 g/mol Pureté : 99% Densité : 2.44 g/cm^3
Chlorure de Calcium Dihydraté	$CaCl_2.2H_2O$	Cristaux très hygroscopiques, incolores, inodores	M : 147.01 g/mol Pureté : 99% Densité : 1.85 g/cm^3
Nitrates d'argent	$AgNO_3$	Cristaux inodores, incolores, transparents ou blancs	M : 169.87 g/mol Pureté : 70% Densité : 4.35 g/cm^3
Acide chlorhydrique	HCl	Transparents, très légèrement jaunâtre	M : 36.46 g/mol Pureté : 36% ; Densité : 1.19 g/cm

IV.2.2 Matériels

Le matériel utilisé dans notre étude expérimentale est présenté dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Matériels utilisés.

Matériel	photo
Agitateur magnétique	
Bain-marie	
Etuve	
Agitateur secoueur	
Spectrophotomètre UV-Visible	

Centrifugeuse	
Tamisage	
pH-mètre	
conductimètre	
Spectrophotomètre FTIR	

IV.3 Méthodes

IV.3.1 Préparation de l'argile naturelle et synthétique

IV.3.1.1 Préparation de l'argile naturelle

Les étapes de la préparation de l'argile naturelle sont illustrées sur la figure IV.1.

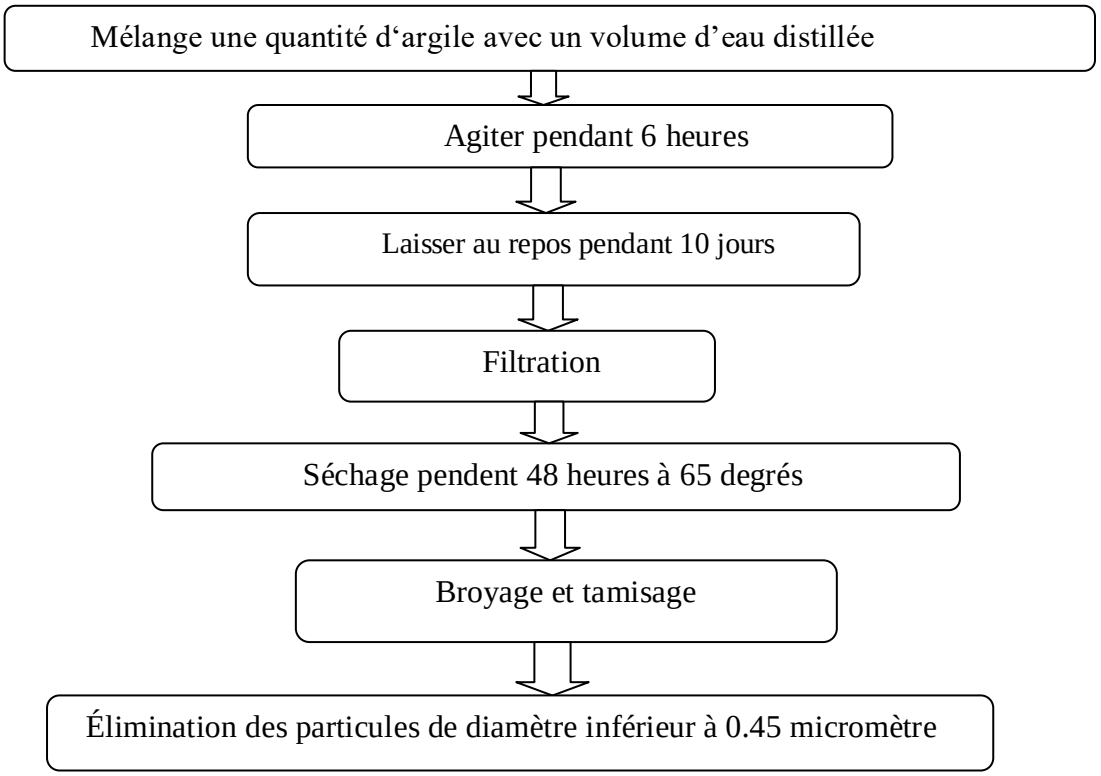


Figure IV.1: Etapes de préparation de l'argile naturelle.

IV.3.1.2 Préparation de l'argile synthétique [67,68]

Lors de la présentation de phase (Ca-Al-Na_2CO_3) les paramètres suivants ont été respect :

- Les rapports malaires : R_1= Ca/Al=1, R_2=Ca/Al=2.
- Le pH de la solution est ajusté à 10.
- L'agitation vigoureuse continuelle.
- La température ambiante.
- La température de cristallisation, lors de l'étude de la méthode de co-précipitation égale à 70°C pendant 18h.
- Le séchage à 60°C pendant 24h suivi d'un broyage.

a) Synthèse des argiles anioniques

Les argiles anioniques nommées également hydroxydes doubles lamellaire (HDL) sont facilement synthétiser au laboratoire, le plus souvent par des réactions de Co-précipitation à pH solution de sels divalents Ca^{2+} par exemple et trivalent comme le Al^{3+} et d'une solution basique de ($NaOH+Na_2CO_3$**) [69].** Nous préparons un type HDLs à base de cation trivalente Al^{3+} et de cation divalent Ca^{2+} avec un rapport molaire égal à 2 et rapport égal à 1 mais nous présentons la synthèse détaillée d'une seule argile anionique qui est Ca-Al-CO_3.

a) Synthèse de Ca-Al-HDL

La synthèse de HDL a été réalisée par la co-précipitation d'une solution de sel de Ca^{2+} et Al^{3+} et une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3l **[70**,**71]** (Figure IV.2).

La synthèse consiste à mélange deux solution :

- ✓ **Solution de sel** : dans 500ml d'eau distillée, on met une solution de $CaCl_2$ de concentration 0,66M et une solution d'$AlCl_3H_2O$ de concentration 0,33M.
- ✓ **Solution basique** : 500ml d'eau distillée contenant NaOH de concentration 2M, et de Na_2CO_3 de 1M.

L'addition de la solution basique dans la solution du sel se fait goutte à goutte sous agitation pendant 3h à température ambiante afin de faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du bécher (précipité amphore blanc) a été chauffé à 70C° dans un bain marié durant 18 heure.

Par la suite, le précipité obtenu a été lavé et filtré plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures et contenu en sodium jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate d'argent des eaux de lavage.

Après purification, le produit obtenu sous forme de gel a été séché à l'étuve à 60°C pendant 24 heure, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'un poudre blanche homogène qui sera stockée dans flacons fermés à l'abri de toutes les contaminations.

La réaction qui a eu lieu pendant la formation de notre HDL est :

$0,66\ CaCl_2\ 2H_2O+AlCl_3.6H2O+2Na_2OH+NaCO_3 \rightarrow Ca_{0.66}2H_2O\ Al_{0.33}(OH)_2\ (CO_3).6H_2O.$

La formule chimique de notre HDL synthétique est :

$Ca_{0.66}\ 2H_2O\ Al_{0.33}(OH)_2(CO_3).6H_2O$

La même procédure de synthèse est employée pour la préparation des autres HDLs :

Ca-Al-CO_3-HDL.

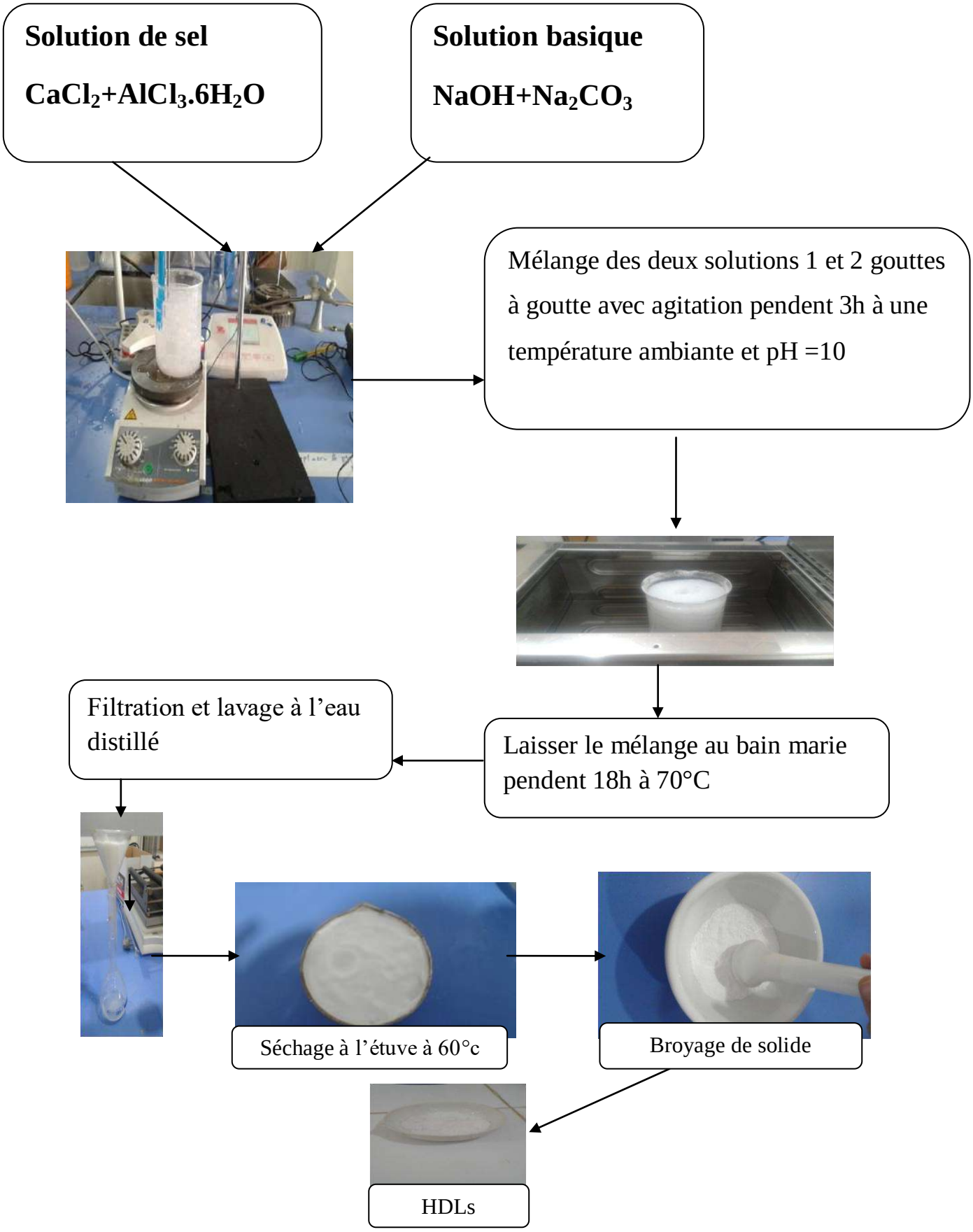


Figure IV.2 : Les étapes de la synthèse de la phase Ca-Al-HDLs.

IV.3.2 Elimination du chlorotétracycline (CTC) par argile naturelle et synthétique

La solution mère de CTC est préparée à des concentrations connues dans l'eau distillée dans le but de l'utilisée dans les dilutions successives nécessaires (0, 5, 10, 20, 30 .40.50mg/l) Ces solutions sont utilisées pour établir la courbe d'étalonnage et pour l'étude de la cinétique d'adsorption. La solution mère de CTC est de concentration massique 1g/l est préparée en faisant dissoudre 40 mg de CTC avec 10 ml d'éthanol. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendent 45 min. On ajoute l'eau distillé jusqu'à 40 ml ainsi sous agitation pendant 5 min.

IV.3.3 Cinétique d'adsorption en fonction du temps de contact

Les cinétiques d'adsorption du CTC sur l'argile naturelle et HDL ont été suivies et les paramètres déterminants sont déduits. L'étude de ce processus est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales et au bout du quel instant l'équilibre d'adsorption est atteint.

C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, la variation de la concentration de CTC avec le temps de contact a été étudiée conformément au protocole opératoire suivant :

Dans une série des Erlenmeyers de 50 ml, on met une masse de 1g d'adsorbant avec une solution de concentration égale à 50 mg/L de CTC à température ambiante, sous une agitation de vitesse 100 tr/min.

Après chaque 5 min d'agitation, une solution est filtrée, jusqu'à 180 min. La densité optique (DO) de chaque solution la du CTC résiduel a été déterminée par spectrométrie UV-Visible à $\lambda = 362$ nm, sa valeur a été trouvée à partir des courbes d'étalonnage.

La quantité adsorbée est calculée en utilisant l'équation suivante : **[72]**

$$q = = \frac{C0 - Ce}{m} v \qquad \text{(IV.1)}$$

C_0 et C_e : concentration initiale et à l'équilibre respectivement de CTC exprimées en mg/l.

m: la masse de l'adsorbant en g.

V : le volume de la solution en l.

IV.3.4 Modèles et mécanisme de l'adsorption

Afin de déterminer l'étape limitant l'adsorption du CTC sur l'argile, deux modèles cinétiques ont été appliqués à nos résultats : le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle

du pseudo second ordre. La conformité entre les résultats expérimentaux et le modèle appliqué est exprimée en fonction du facteur de corrélation empirique R^2. Un facteur de corrélation relativement élevé (égale à l'unité) indique que le modèle décrit bien les résultats empiriques.

Le pseudo premier ordre est décrit par la relation suivante **[73]** :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K1}{2.303} t \qquad \text{(IV.2)}$$

Où q_t et q_e représentent les quantités de CTC adsorbées (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement, et k1 représente la constante vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'équation du pseudo second ordre peut être donnée par la formule suivante **[74]** :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 q_{e^2}} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(IV.3)}$$

Où k_2 représente la constante de vitesse du pseudo second ordre (g/ (mg min) et q_e est la quantité de CTC adsorbée à l'équilibre (mg/g).

IV.3.5 Effet de la concentration de l'adsorbant

L'Effet de la concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de CTC a été étudié en variant la masse adsorbant (argile naturelle ou HDL) avec une concentration de 50 mg/l de CTC.

IV.3.6 Effet de concentrations initial de l'adsorbat

L'Effet de la concentration de l'adsorbat sur la quantité adsorbée de CTC a été étudié en variant la concentration de CTC avec 0.1g d'argile naturelle ou d'HDL.

IV.3.7 Caractérisation des HDLs synthétisés et argile naturelle

Divers techniques de caractérisation peuvent être utilisées pour nous renseigner sur le matériau et particulièrement sur les feuillets et sur l'espace inter lamellaire **[75]**.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractérisées nos échantillons sont :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF).

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'investigation dont dispose les laboratoires d'analyses. Cette méthode spectroscopique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations

caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

a) Caractérisation d'argile naturelle par IRTF

La spectrophotométrie dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. L'analyse spectroscopie par infrarouges a été faite par (IRTF) de marque PEKIN ELMER. Avant de passer les échantillons dans appareil ils ont été conditionnés sous forme des pastilles constituées de 2 mg de produit dilué dans 200 mg de KBr **[76].** Avec pH=10.28 et conductivité =0.980 µs/cm.

b) Caractérisation d'argile synthétique par IRTF [77]

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation simple et rapide très utilisée pour l'étude des structures de type hydroxyde double lamellaires (HDLs). Elle permet d'identifier les groupements moléculaires présents dans ces composés : anions, et molécules d'eau.

IV.4 Résultats et discussions

IV.4.1 Détermination de la courbe d'étalonnage de CTC

a) Balayage de l'OD en fonction de λ

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}), laquelle correspond à une absorption maximale. Pour y parvenir, on a fait un balayage de 200 à 400 nm (Fig. IV.3).

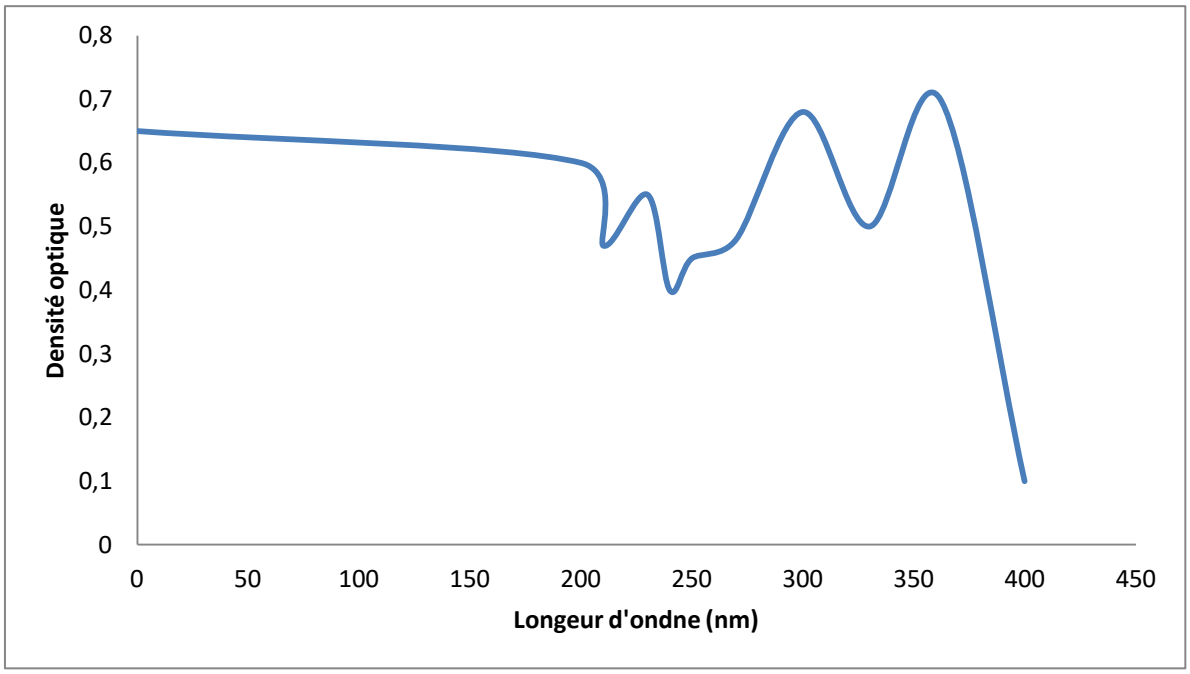


Figure IV.3 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 8.

b) Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de 5 à 50 mg L^{-1}, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Fig. IV.4), avec un coefficient de détermination, R^2, égal à 0,9978.

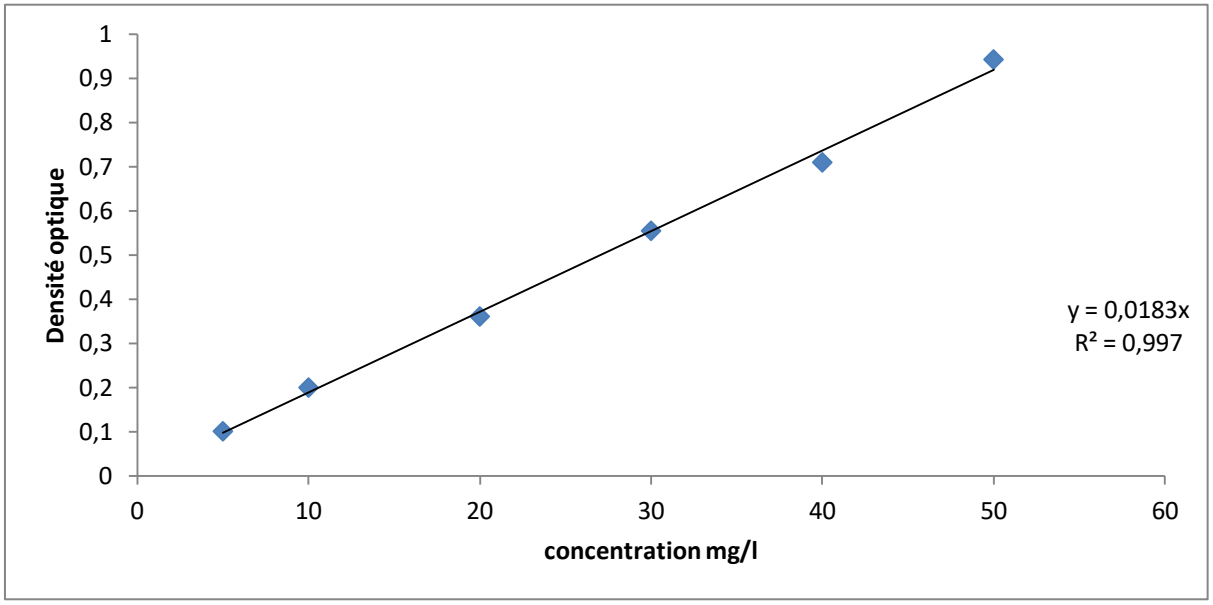


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage de CTC établie à 362 nm à pH 8.

IV.4.2 Etude de la cinétique d'adsorption du CTC

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant. La cinétique d'adsorption du CTC sur argile naturelle et sur l'HDL est représentée sur les figures IV.5, et IV6, 7 respectivement.

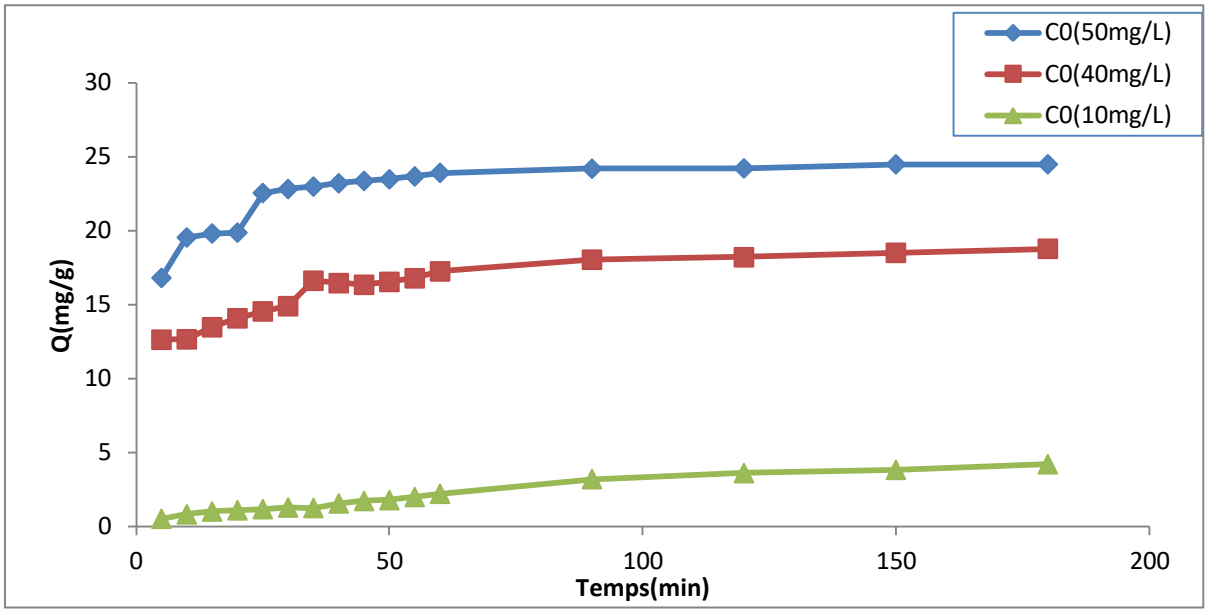


Figure IV.5 : Cinétique d'adsorption du CTC par l'argile naturelle.

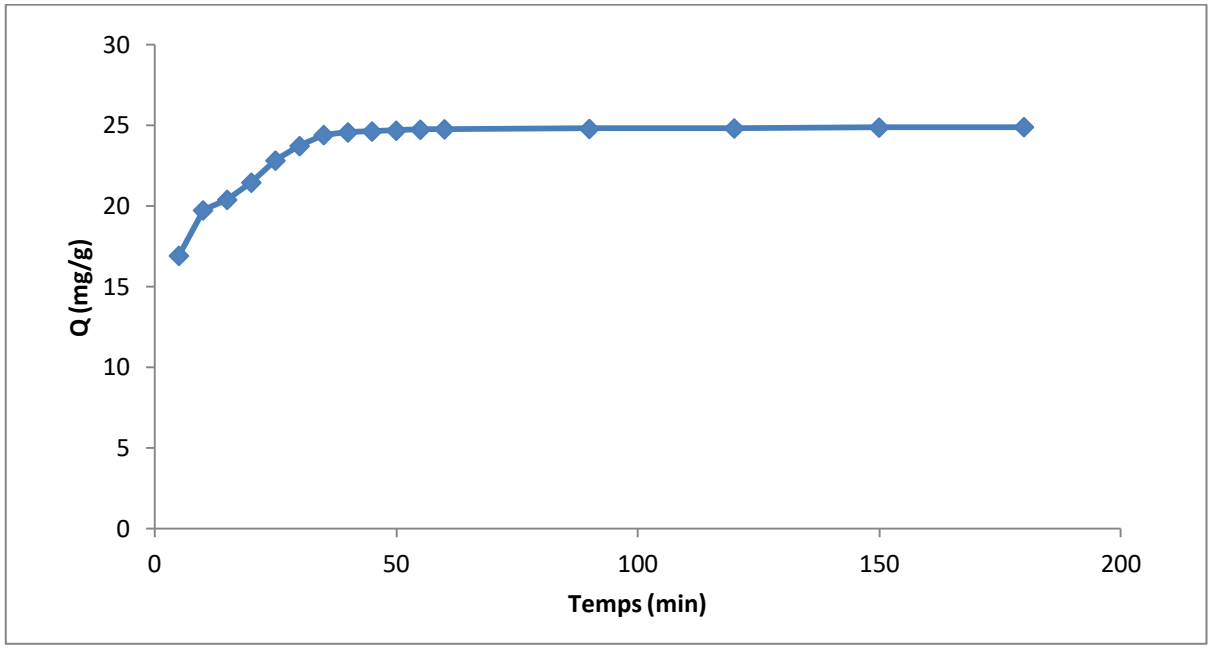


Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption du CTC par HDL (Ca/Al=2).

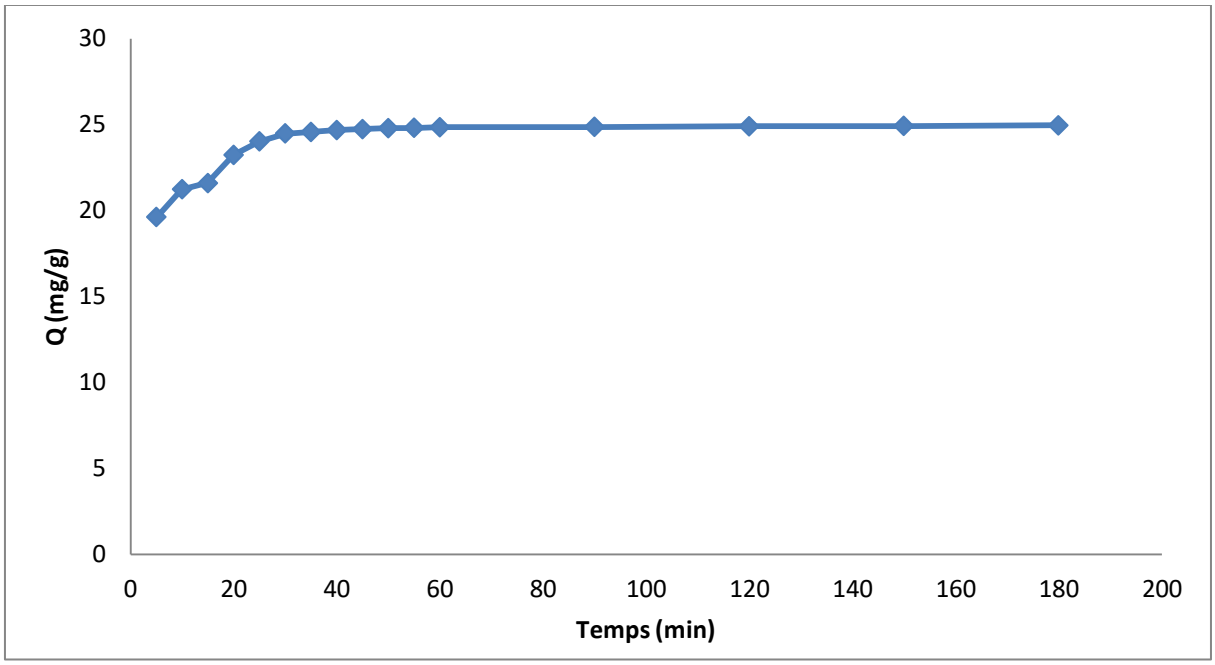


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption du CTC par HDL (Ca/Al=1).

Nous observons sur les courbes des figures IV.5 que l'augmentation de la concentration initiale du CTC entraine une augmentation de la quantité adsorbée en mg/g à l'équilibre. Les figures IV.5, IV.6 et IV.7 montre que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 90 min pour l'argile naturelle, de 40 min pour l'HDL (Ca/Al=2) et de 30 min pour (Ca/Al=1).

IV.4.3 Modélisation de la cinétique de fixation du CTC sur l'argile synthétique et naturelle

Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures IV 8, 9, 10, 11,12 et 13.

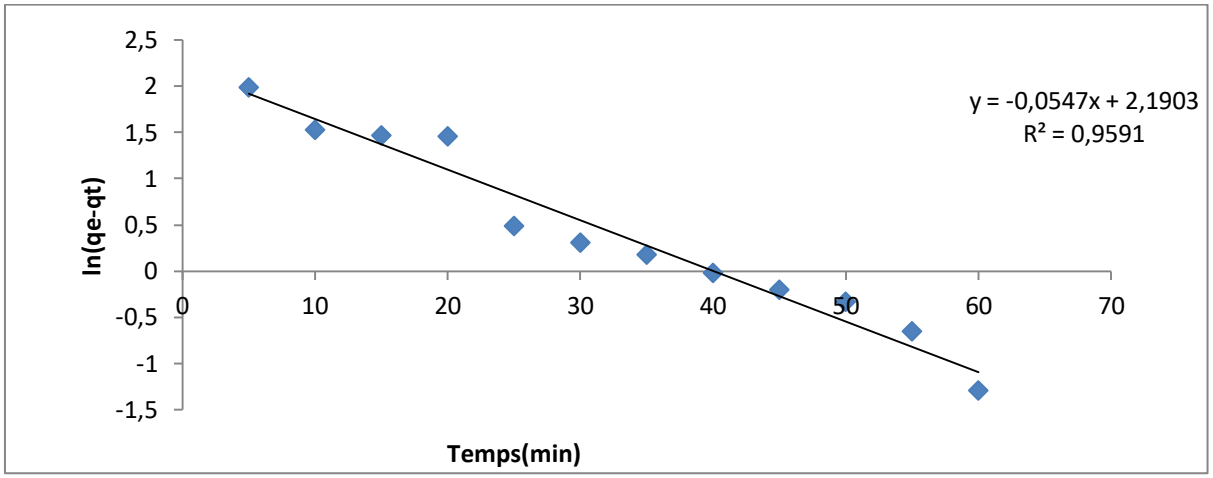


Figure IV.8 : Modèle du1 ère ordre pour la réaction de fixation de CTC sur argile naturelle.

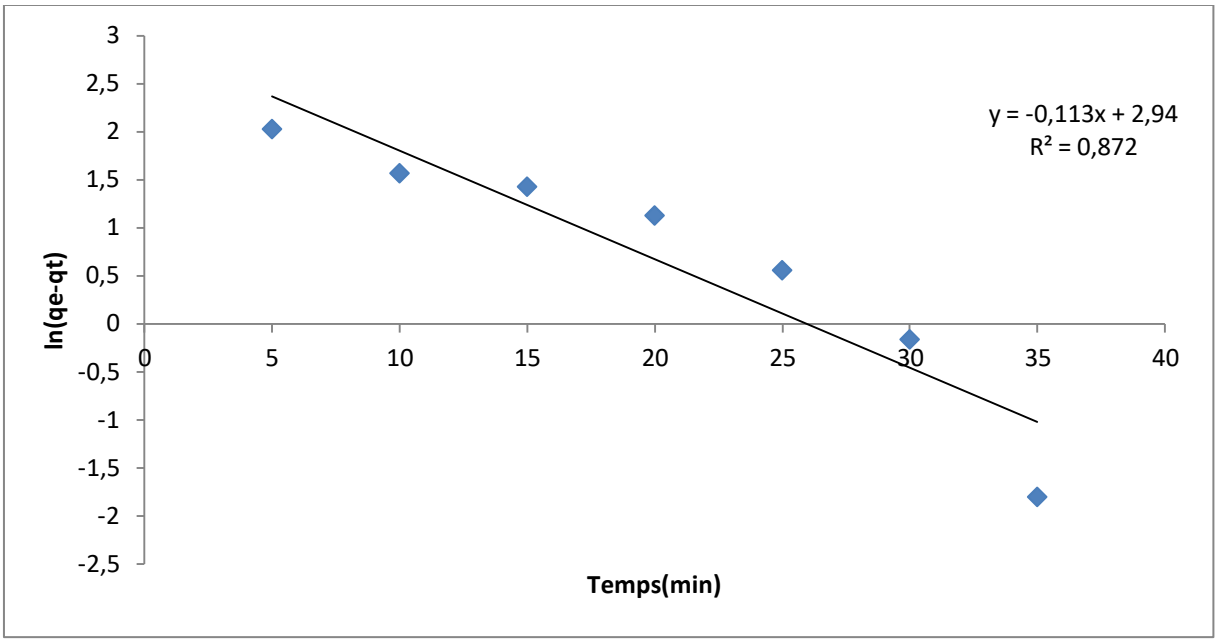


Figure IV.9: Modèle du1 ère ordre pour la réaction de fixation de CTC sur l'HDL **(Ca/Al=2).**

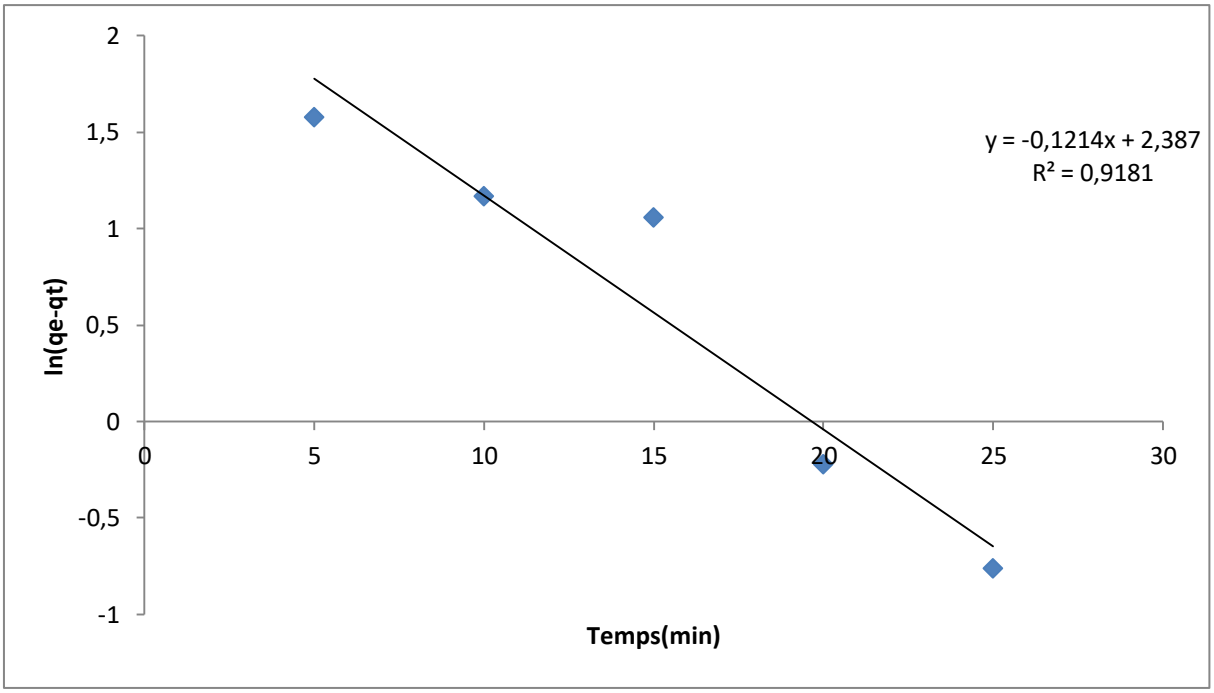


Figure IV.10 : Modèle du1 ère ordre de la réaction de la fixation de CTC sur l'HDL **(Ca/Al=1).**

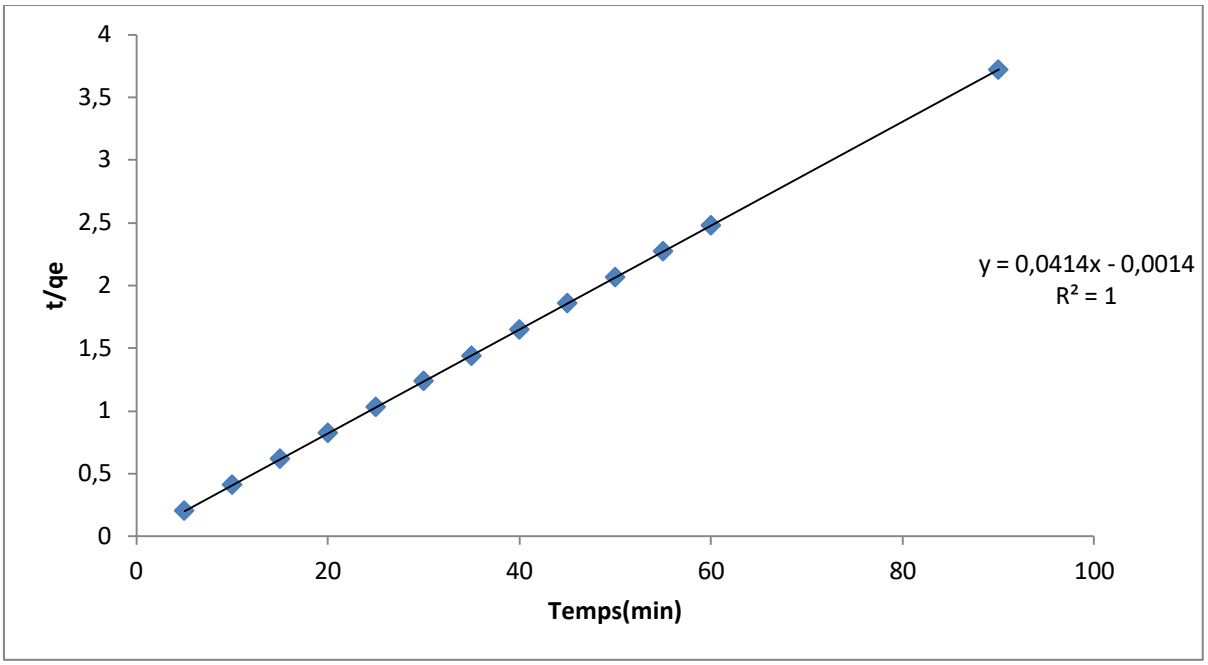


Figure IV.11 : Modèle du 2ème ordre de la réaction de fixation de CTC sur argile naturelle.

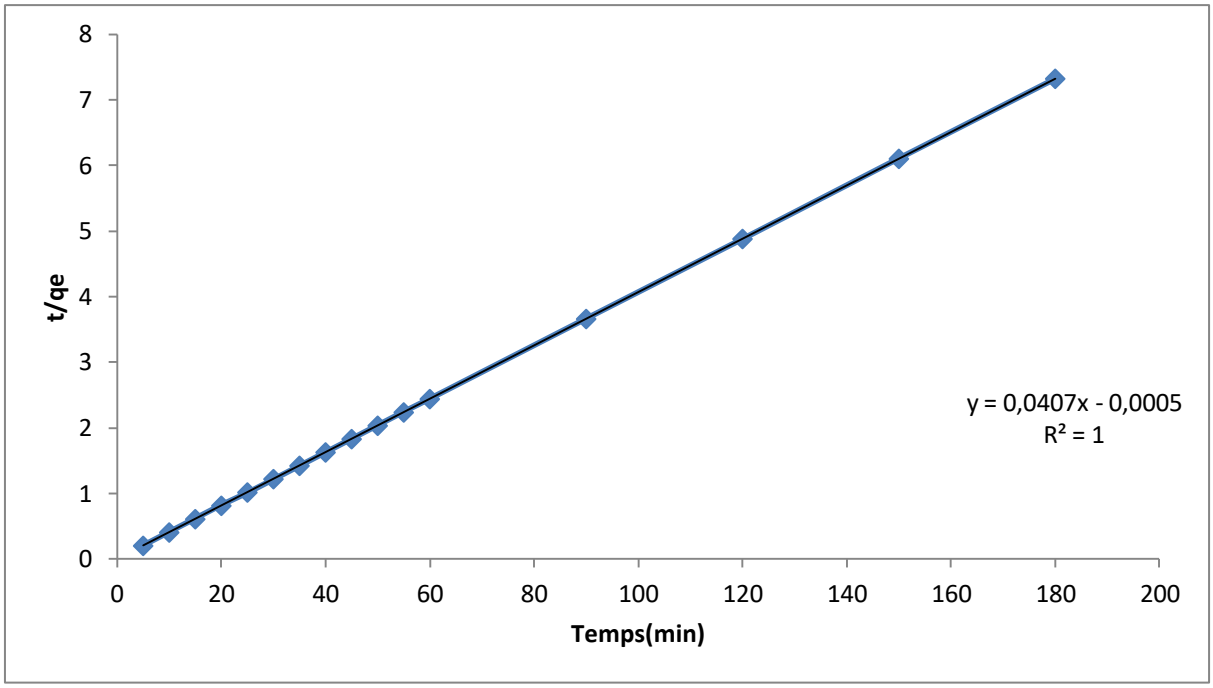


Figure IV.12 : Modèle du 2ème ordre de la réaction de fixation de CTC sur l'HDL **(Ca/Al=2).**

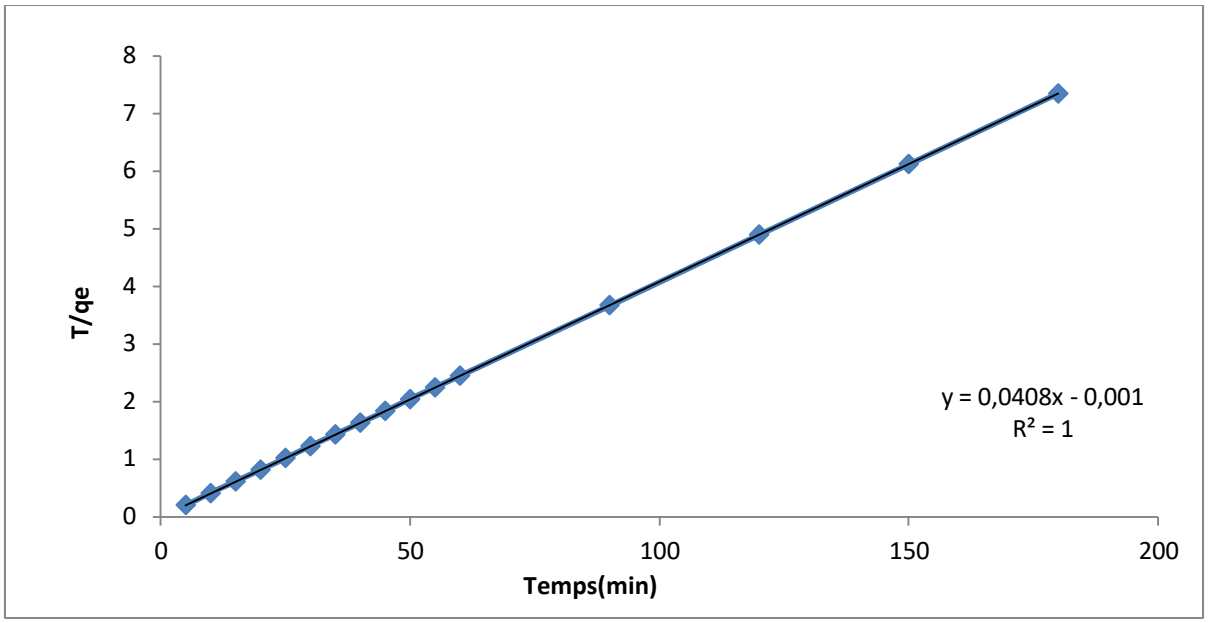


Figure IV.13 : Modèle du 2ème ordre de la réaction de fixation de CTC sur l'HDL (Ca/Al=1).

Tableaux IV.3 : Constantes de vitesse d'adsorption de CTC sur les déférant argiles naturelle et synthétique (Ca/Al=2, Ca/Al=1).

Concentration initiale	première ordre			deuxième ordre		
	K_1	Q_e (mg/g)	R^2_1	K_2	Q_e (mg/g)	R^2_2
Argile naturelle (50mg/l)	-0.1259	8.937	0.9591	-1.22	24.15	1
HDLs (Ca/Al=2) (50mg/l)	-0.260	18.915	0.872	-3.312	24.57	1
HDLs (Ca/Al=1) (50mg/l)	-0.279	10.88	0.9181	-1.66	24.509	1

Les résultats des différents modèles sont représentés sur les figures (IV.8, IV.9, IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13). Les paramètres de cette modélisation sont regroupés dans le tableau IV.3 où nous avons donné les différentes constantes des modèles adsorption à savoir les quantités adsorbées à l'équilibre, les constantes des vitesses et les coefficients de corrélation R^2.

Le meilleur modèle d'adsorption pour l'étude de la cinétique est de second ordre pour l'argile naturelle. Pour l'HDL, le modèle d'adsorption est également du second ordre et cela pour les deux rapports étudiés.

IV.4.4 Effet de la concentration de l'adsorbant

Les effets de la concentration de l'adsorbant sur la quantité de CTC adsorbée sont représentés sur les figures IV.14, IV.15 et IV.16.

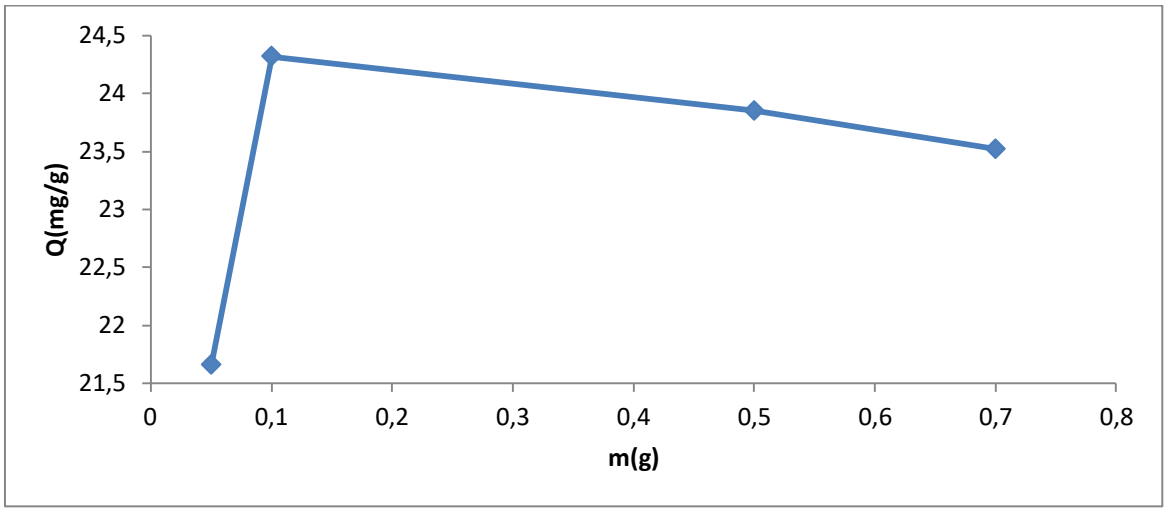


Figure IV.14: Effets de la concentration de l'adsorbant argile naturelle sur la quantité de CTC adsorbée.

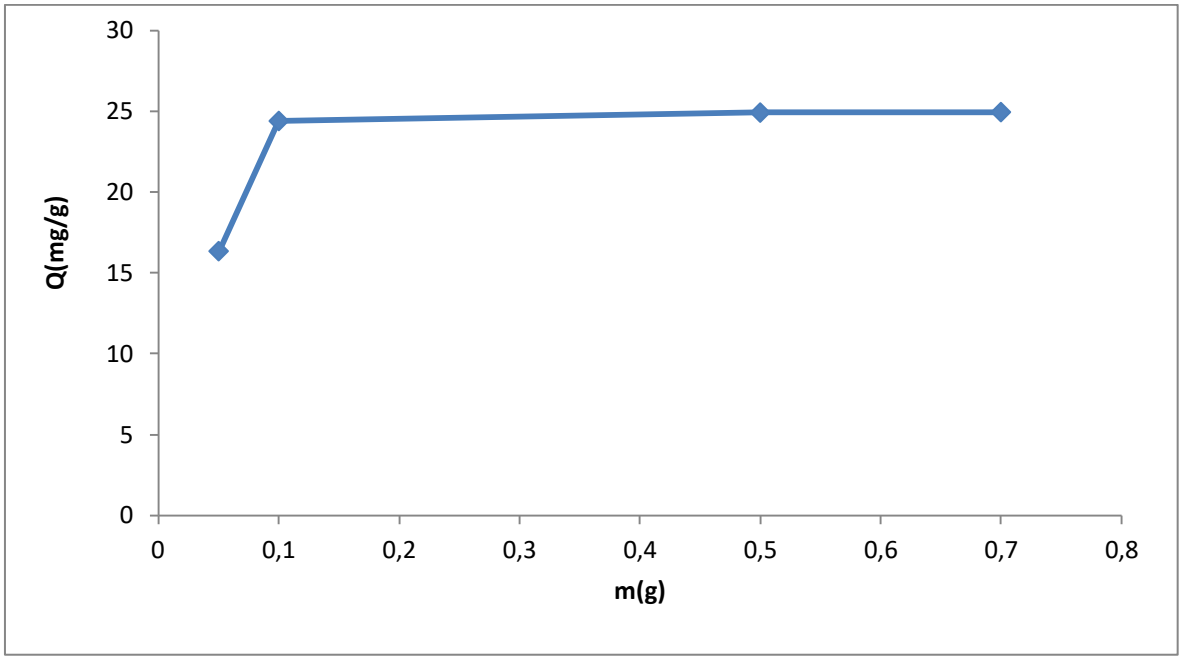


Figure IV.15: Effets de la concentration de l'adsorbant HDL (Ca/Al=2) sur la quantité de CTC adsorbée.

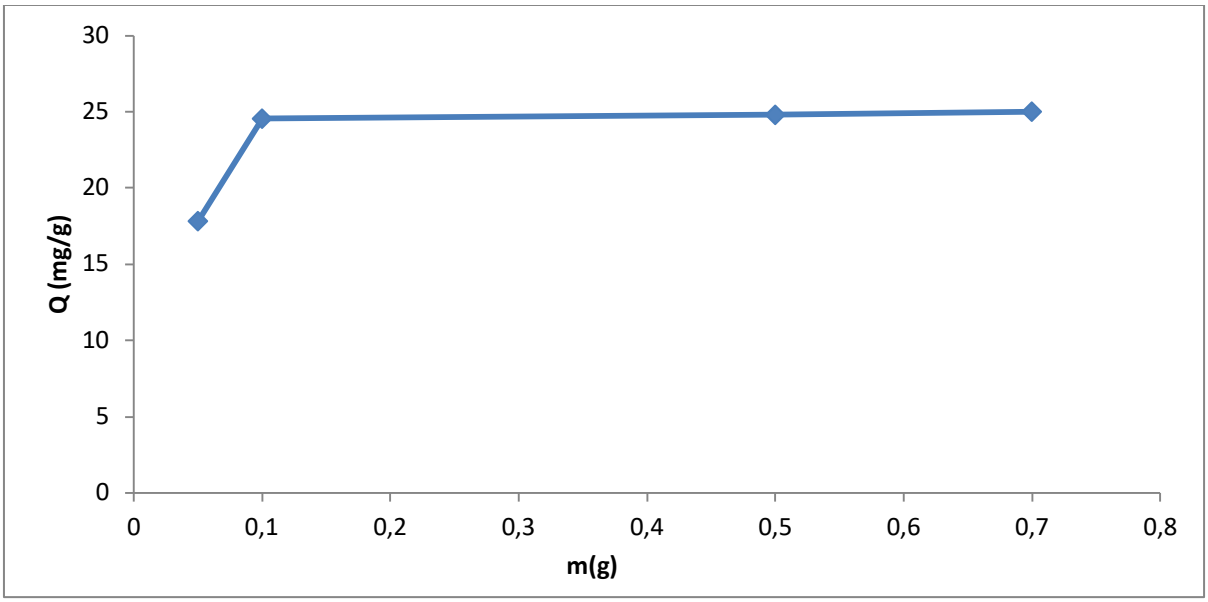


Figure IV.16: Effets de la concentration de l'adsorbant HDL (Ca/Al=1) sur quantité de CTC adsorbée.

L'analyse de ces figures IV.14, 15,16 montre que la quantité d'adsorbant argile (naturelle et synthétique) dans la masse = 0.1 g c'est la masse optimale.

IV.4.5 Effets de la concentration initiale de l'adsorbat (CTC)

Les résultats d'étude de l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la quantité adsorbée sont représentés sur les figures IV.17 et IV.18.

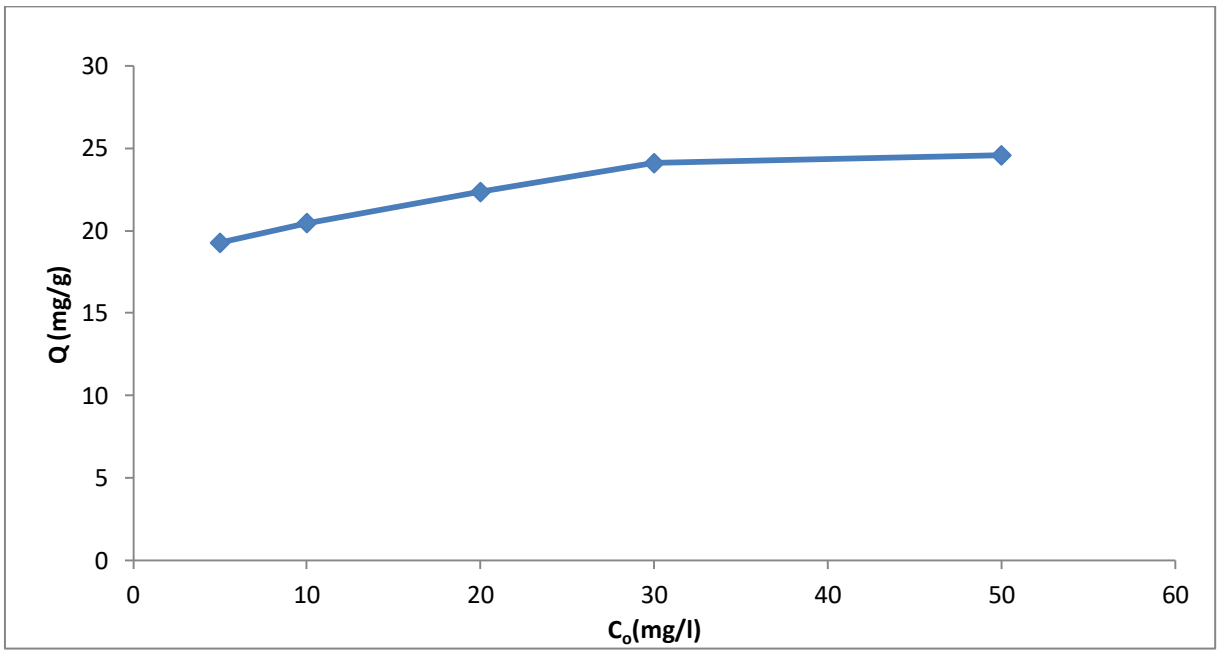


Figure IV.17 : Effets de concentration initiale de CTC avec HDL (Ca/Al=2).

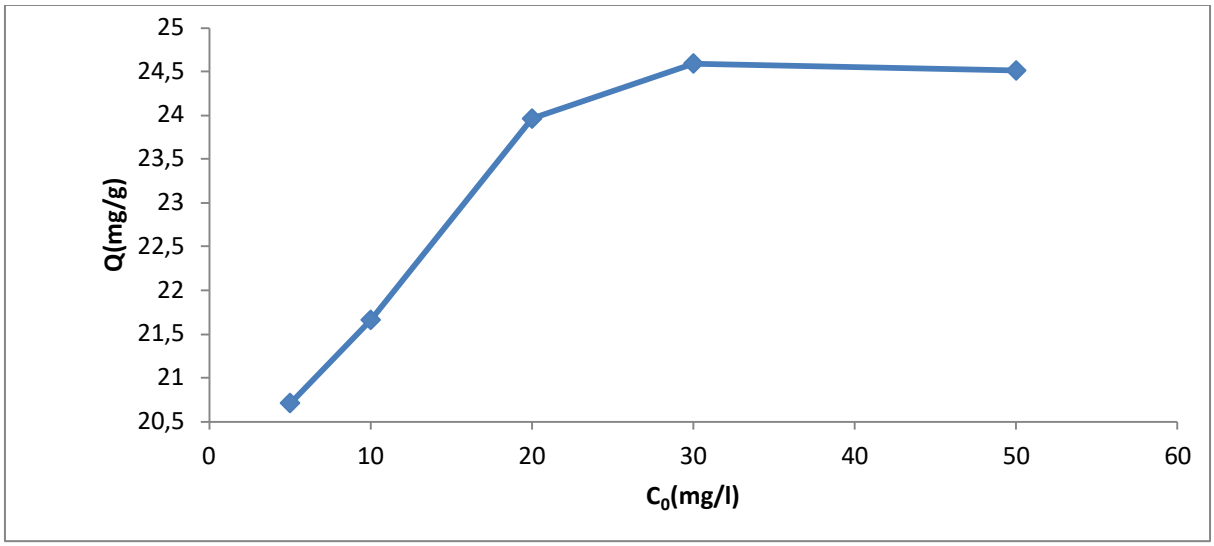


Figure IV.18: Effets de concentration initiale de CTC avec HDL (Ca/Al=1).

L'analyse de ces figures montre que L'analyse de ce figure montre que la quantité d'adsorbant argile (naturelle et synthétique) dans la masse =0.1 g c'est la masse optimale.

IV.4.6 Caractérisation des HDLs synthétisés et argile naturelle

a) Argile naturelle

Les résultats de caractérisations de l'argile naturelle avant et après adsorption sont représentés sur la figure IV.19 et IV.20 respectivement.

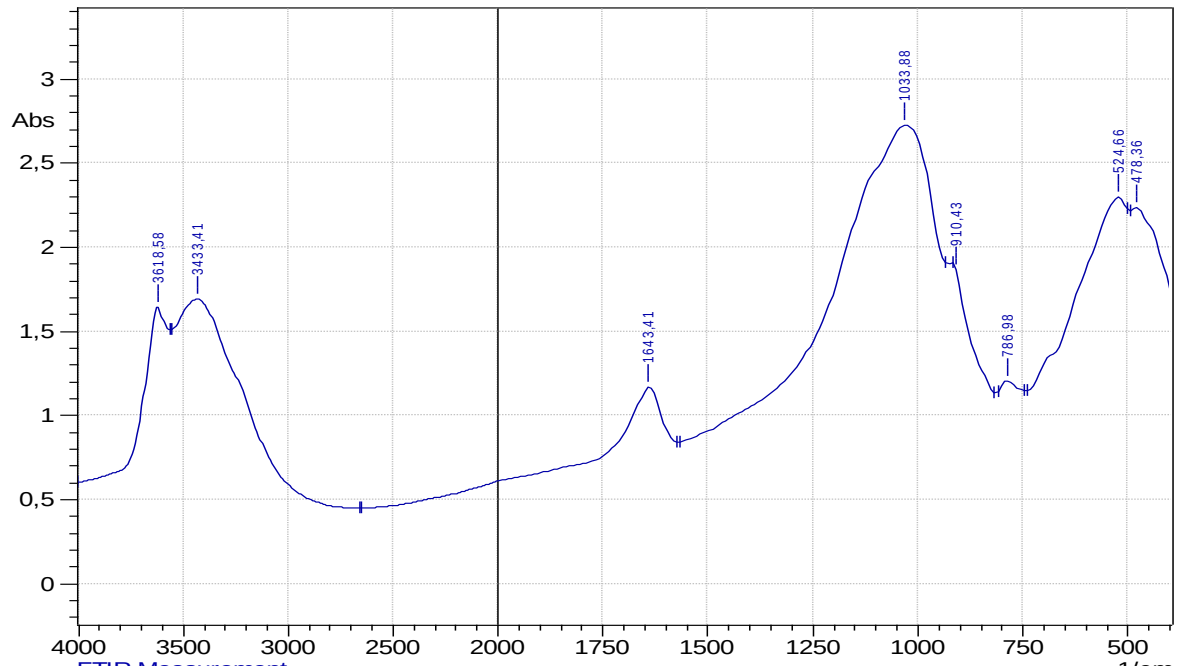


Figure IV.19: Spectres infrarouges de l'argile naturelle avant adsorption.

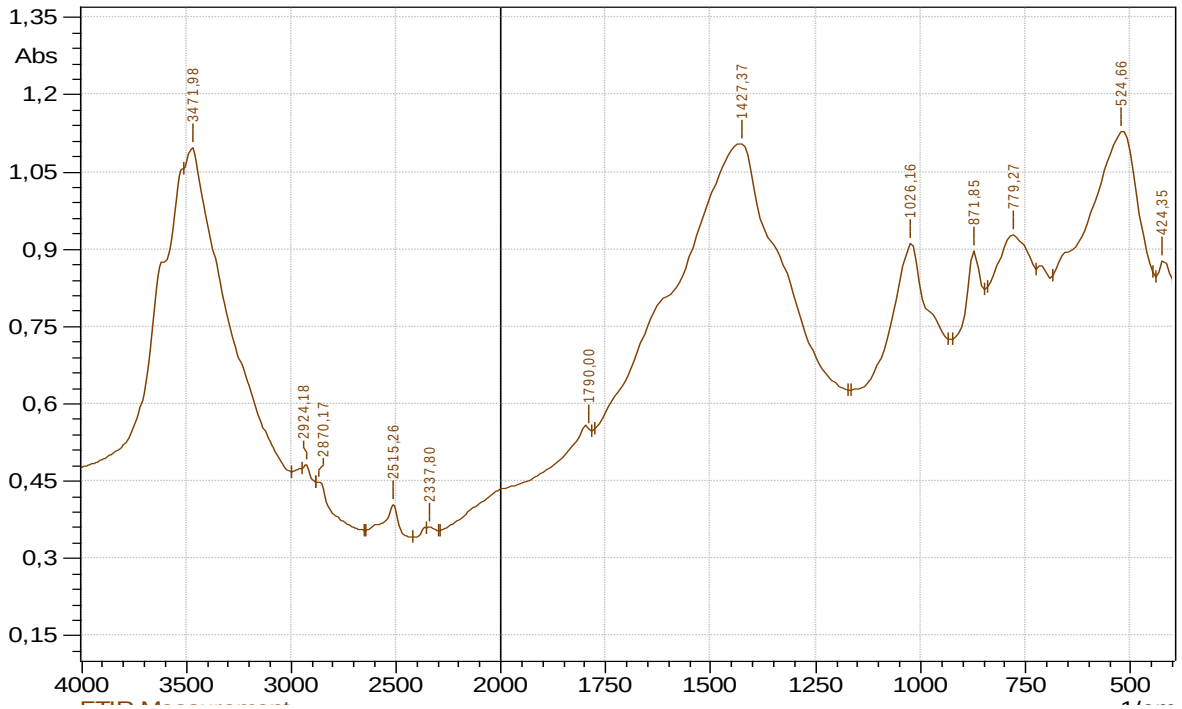


Figure IV.20: Spectres infrarouges de l'argile naturelle après adsorption.

Tableau IV.4 : Les fréquences de vibration caractéristiques en IR d'argile naturelle avant adsorption **[76].**

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Vibration
3618.88, 3433.4	O-H libre	élongation
1643	O-H	élongation
910.43-1200	Si-O	élongation
786.98	Si-O-Al	élongation
524.66	Al-OH-Al	élongation
478.36	Si-O-Al	élongation

Tableau IV.5 : Les fréquences de vibration caractéristiques en IR d'argile naturelle après adsorption **[76].**

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Vibration
3471.98	O-H	élongation
2924.18-2870.17	C-H	élongation
2515.26-2337.80	O-H	élongation
1790	O-H	élongation
1427.37	O-H	élongation
1026.16	Si-O	élongation
871.85, 779.27, 424.36	Si-O-Al	élongation
524.66	Al-OH-Al	élongation

L'examen des spectres IR des Figures IV.19, IV.20 de l'argile naturelle avant et après adsorption montre :

- Une bande d'adsorption située à 3618.88 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements OH de la couche des octaédrique (elle correspond aux mode de vibration de Al_2OH)
- Deux bandes située à 3471,98 cm^{-1} (ou 3433.4 cm^{-1}) et 1643 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration de valence des groupements OH des molécules d'eaux qui sont présent dans l'argile. La première caractérise l'eau interparticulaire et la deuxième correspond aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux.
- La bande située entre (900 et 1200 cm^{-1}) et centrée vers 1026.16 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la laissons Si-O.

- Les bandes de vibration de déformation liées avec des cations apparaissent (500 et 950 cm^{-1}), ces bandes confirment les substitutions dans la couche octaédrique [78].
  exp(Al-O-Al, Si-O-Si)
- Les bandes situées entre (2800-3000 cm^{-1}) sont attribuées aux vibration de valence des laissons C-H de l'alkyle intercalé. On observe deux bandes antisymétriques à 2924.18 cm^{-1} (ν_{as} (CH_2)) et symétrique à 2870.17 cm^{-1}(ν_{as} (CH_2)).

b) Argile synthétique

- **Caractérisation de phase [Ca-Al-CO_3]**

Les spectres IR des HDL [Ca-Al-CO_3] Avec R_1=Ca/Al=2, R2=Ca/Al=1, sont représentés sur les figures IV.21, IV.22 (a et b) respectivement.

HDL (Ca/Al=2): pH=10.30, conductivity = 0.839 µs/cm.

HDL (Ca/Al=1): pH=10.11, conductivity =1.285 µs/cm

➢ **Caractérisation de HDLs (Ca/Al=2) par IRTF**

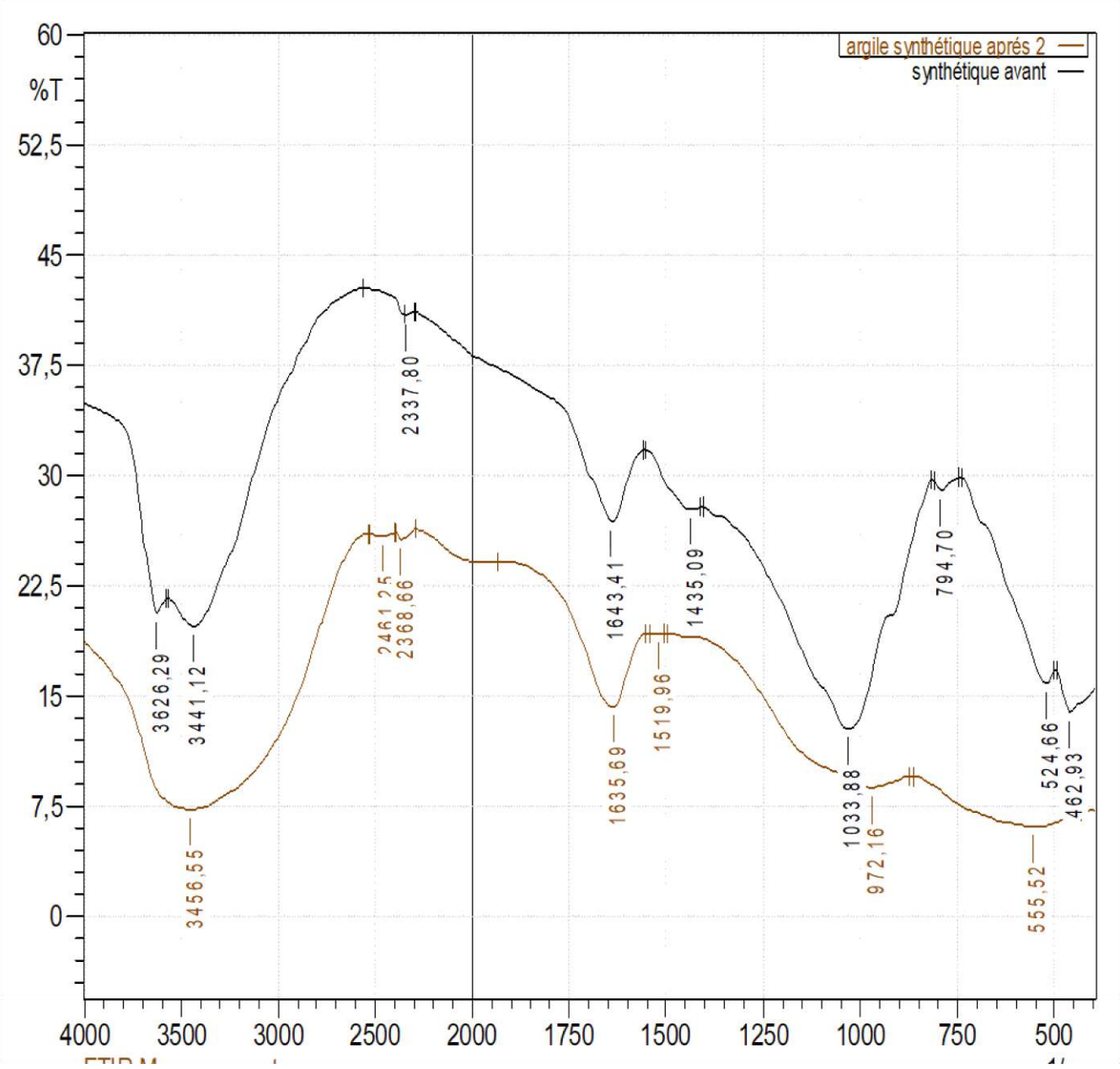


Figure IV.21 : Spectres infrarouges de HDLs avant et après adsorption (Ca/Al=2).

Tableau IV.6: Les fréquences de vibration caractéristiques en IR d'HDL avant adsorption (Ca/Al=2) **[77].**

Nombre d'onde (cm^{-1})	laissons	Vibration
4000-3000 3441.12, 3626.29	O-H	élongation
3300-2500 2337.80	O-H libre	élongation
2000-1200 1643.41 1453.09	H_2O CO_3^{2-}	élongation
1200-500 1033.88,524.66	O-M	élongation

Tableau IV.7 : Les fréquences de vibration caractéristiques en IR de HDls après adsorption (Ca/Al=2) **[77].**

Nombre d'onde (cm^{-1})	laissons	Vibration
4000-3000 3456.55	O-H	élongation
3300-2000 2461.25.2368.66	O-H libre	Déformation de plan
2000-1200 1635.69 1519.96	H_2O CO_3^{2-}	élongation
1200-500 972.16 555.52	M-O-M O-M	élongation

➢ **Caractérisation de HDLs (Ca/Al=1) par IRTF**

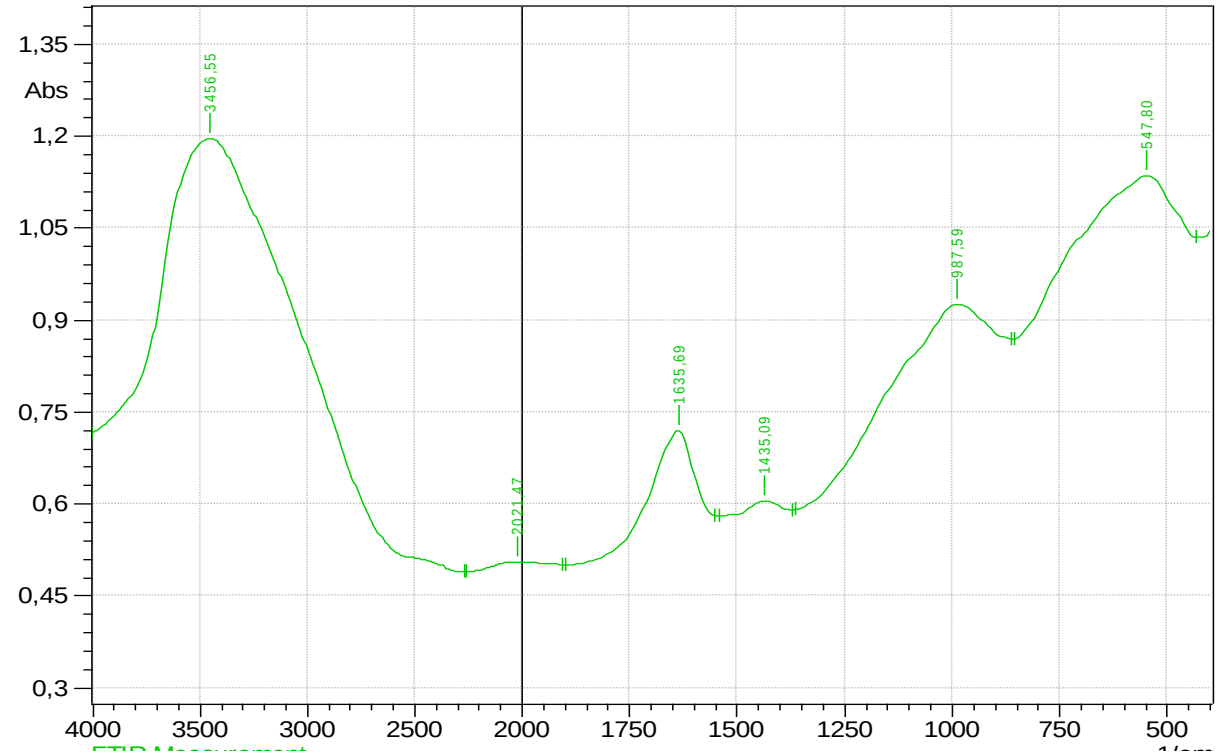


Figure IV.22 : Spectres infrarouges de HDLs avant adsorption (Ca/Al=1).

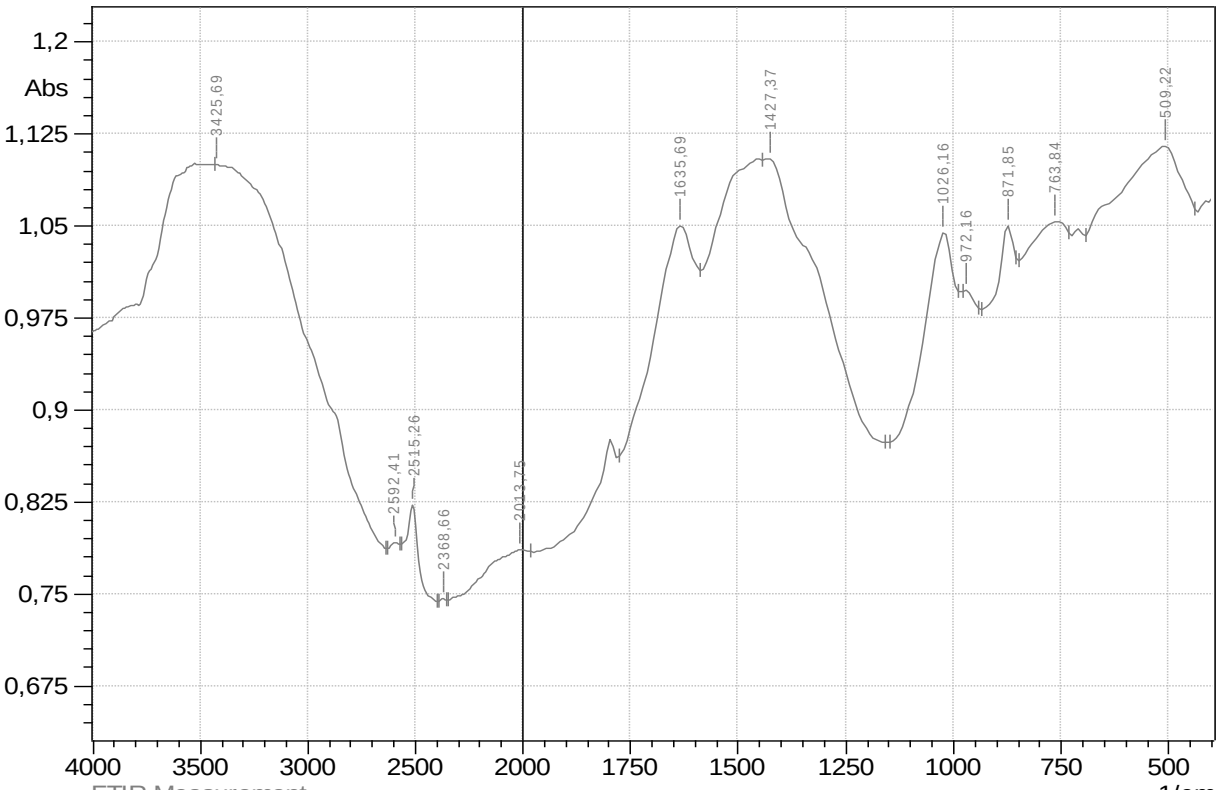


Figure IV.23 : Spectres infrarouges de HDLs après adsorption (Ca/Al=1).

Tableau IV.8: Les fréquences de vibration caractéristiques en IR de HDls après adsorption (Ca/Al=1**) [77].**

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Vibration
3456.55	O-H	élongation
2000-1200 2021.47 ,1635.69, 1435.09	H_2O CO_3^{2-}	élongation
1200-500 987.59, 547.80	M-O-M O-M	élongation

Tableau IV.9 : Les fréquences de vibration caractéristiques en IR des HDls avant adsorption (Ca/Al=1) **[77].**

Nombre d'onde (cm^{-1})	laissons	Vibration
4000-3000 3425.69	O-H	élongation
2000-3300 2592.41, 2515.26. 2368.66, 2013.75	O-H libre	Déformation de plan
2000-1200 1635.69, 1427.37	H_2O CO_3^{2-}	élongation
1200-500 1026.16, 972.16 871.85, 763.84 509.22	M-O-M O-M	élongation

L'examen des spectre IR des HDLs **de la (Ca/Al=2)et (Ca/Al=1)**, avant et après adsorption montre [77]:

- **Domaine de 4000-2500**

Les bande d'adsorption apparait vers 3626. cm^{-1} 3425.69 cm^{-1} 2337.80 cm^{-}2592.41cm^{-1} pour les phases Ca-Al-CO_3 non calcinées correspondant à la vibration des groupements OH existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet liée aux carbonates par des laissons hydrogène**.**

- **Domaine de 2000-1200**

Les bande d'adsorption apparait vers 1643.41 cm^{-1} 1453.09 cm^{-1} pour les phases Ca-Al-CO_3 non calcinées correspond aux modes de vibration des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaires.

Un pic environ à 1453.09 cm^{-} non calcinés correspondant à l'étalongation antisymétrique du carbonate interlamellaires (CO_3^{2-}).

Domaine de 1200-500

Les bande d'adsorption apparait vers 1033.88 cm^{-1}871.85 cm^{-1}, 763.84 cm^{-1} ,524.66 cm^{-1} pour les phases Ca-Al-CO_3 non calcinées correspond aux modes de vibration des oxyde métallique M^{II}/M^{III} M-O et M-O-M (M=Mg ou Al).

IV.5 Conclusion

Cette étude nous a permis de faire une étude comparative d'adsorption du CTC sur deux matrices, une naturelle et l'autre synthétique. Les résultats obtenus montrent que pour l'argile naturelle le temps optimale d'adsorption est 90 min. Le modèle qui décrit cette cinétique est le modèle du second ordre. La masse optimale d'argile c'est dans 0.1 g. La quantité adsorbée du CTC augmente également avec l'augmentation de sa concentration initiale, c'est une relation proportionnelle.

Pour l'argile synthétique le temps d'équilibre est atteint au bout de 30 min pour Ca/Al=1 et de 40 min pour Ca/Al=2. Le modèle qui décrit la cinétique d'adsorption pour les deux rapports, est le modèle du second ordre, La masse d'argile c'est dans 0.1 g donne la quantité adsorbée de CTC élevée par rapport les masses argiles utilisé. Les effets de la concentration initiale d'adsorbat sur la quantité adsorbée sont les même que pour l'argile naturelle.

On conclusion les HDLs synthétisés ont présenté le meilleur temps d'équilibre par rapport à l'argile naturelle.

Conclusion Générale

Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en w d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Nous avons étudié les propriétés d'adsorption d'une argile naturelle et de matériau HDLs, vis - à - vis du polluant pharmaceutique (chlorotétracycline). A cet effet, nous avons utilisé l'argile cationique préparée par la méthode de purification et des matériaux cristallisés de type argile anionique [Ca-Al-CO_3] préparé par la méthode de Co-précipitation en milieu basique (pH=10) constant avec un rapport molaire R= 2, R=1.

Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, Les résultats de ces analyses ont pu confirmer la structure de l'argile naturelle :

- 3471.98, 2515.26, 2337.80 ⟶ liaisons OH.
- 700-900, 400-500⟶ Si-O-Al.
- 524.66 ⟶ Al-OH-Al.

et HDLs dans les deux rapport, la bande de vibration entre[1427.37-1500]cm^{1-} nous a permis de détecter la présence d'anions carbonates (CO_3^{2-}).

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge nous a permis de montrer les bandes d'adsorption caractéristiques des argiles naturelle et synthétique ainsi que le polluant pharmaceutique (chlorotétracycline). Montre l'absence nouvelle laissons.

Les cinétiques d'adsorption par argile naturelle et synthétique montre que le temps d'équilibre d'adsorption est attient au bout de 90 min pour l'argile naturelle, de 40min pour HDLs (Ca/Al=2) et de 30 min pour (Ca/Al=1).

La modélisation de la cinétique d'adsorption montre que le modèle d'adsorption est de second ordre pour l'argile naturelle, et la même chose pour l'argile synthétique et cela pour les deux rapports étudiés.

Cette étude a montré que la quantité d'adsorbant (argile naturelle) dans la masse =0.1 g c'est la masse optimale et l'augmentation de la masse d'argile (synthétique) permet d'augmenter la quantité de CTC adsorbée, c'est une relation directe. La quantité adsorbée du CTC augmente également avec l'augmentation de sa concentration initiale, c'est une relation proportionnelle.

Les cinétiques d'adsorption des polluants utilisés sur l'argile naturelle et argile synthétique, ont permis de sélectionner les HDls comme meilleur adsorbant vis-à-vis du polluant étudié car le temps d'équilibre d'adsorption pour les HDLs est inférieur au temps d'équilibre d'adoption pour l'argile naturelle.

L'HDL synthétisé avec un rapport (Ca/Al=1) a présenté un temps d'équilibre plus rapide que pour l'HDL synthétisé avec un rapport (Ca/Al=2). L'HDL synthétisé avec un rapport (Ca/Al=1) a également permet d'éliminé une quantité de CTC plus élevé que pour l'HDL synthétisé avec un rapport (Ca/Al=2).

A l'issue de cette étude, on peut faire les recommandations suivantes :

- Varier les autres paramètres opératoires : la température, le pH……
- Elimination d'autres polluants par ces matrices
- Utiliser des effluents réels……

Références Bibliographiques

[1] L rajab abdul jabbar A.,impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate approche modélisation en condition contrôlées et naturelles; thèse doctorat d'université NANCY; 29 /06/2007.

[2] www pharmaceuticals-in-the –environment.org. 20-6-2021-13:21

[3] www.actu- Environnement.com-8-6-2021-10 :00.

[4] Ramade F., 1984 : Eléments d'écologie-écologie fondamentale. Ed Mac Graw-Hill. Paris, 397p.

[5] Gaujous D., 1995 : La pollution des milieux aquatique : Aide mémoire 2éme éditiLavoisier TEC & DOC, 220p.

[6] Viala A. & Botta A., 2005 : Toxicologie. 2éme édition TEC & DOC. p248, 1096p.

[7] Association Santé Environnement France. Synthèse 2010

[8] Soufan M, Thèse de l'Université de POITIERS, (2011).

[9] Académie nationale de Pharmacie (2008) "medicaments et environnement".

[10] Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R, The Lancet, 355 (2000)1789-1790.

[11] Halling-Sørensen B.,Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten LützhøftH.C., Jørgensen S.E, Chemosphere, 36 (1998) 357-393.

[12] Alighardashi A (2007). Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines. *Thèse doctorat*. École Nationale Supérieure des Industries Chimiques. École Doctorale RP2E. Institut National Polytechnique de Lorraine, université de Nancy.

[13] Hervé J. Mécanismes de résistance des bactéries aux antibiotiques - Conférence internat - Paris Luxembourg. 2011.

[14] actualité pharmaceutique n°463 mai 2007.

[15] Elizabeth Parent Détermination Quantitative D'antibiotique C(Chlortétracycline, Oxytétracycline, Tylosine) Dans Quelques Types de Fumiers de Ferme EnrichisArtificiellement. Edition TECHNIP 2009, Page: 17.

[16] Clarke's Isolation and Identification of Drugs, 2nd ed., Moffatt, A.C., Ed.,(Pharmaceutical Press, 1988), p: 463,

[17] Berger, H. (1990). American Cyanamid Company Report FD 38: Report No .68.Experiment P:-89-27.

[18] Xuju (Sherry) Xie, Qiang Liu, Steve W. Cui, Food Research International 39(2006) P :332-341.

[19] Swann M. A., Joint Committee on the use of antibiotics in animal husbandry and veterinary medicine. Her Majesty's Stationnery Office, London, 1969

[20] Kiser J. S., A perspective on the use of antibiotics in animal feeds. Anim. Sci J., 1976, 42, 1058-1072.

[21] Ducluzeau R., Bellier M. &, Raibaud P., Effet de l'ingestion de doses variées d'antibiotiques sur la microflore de souris gnotoxéniques. Ann. Inst. Pasteur, 1971, 121, 161-179.

[22] Linton A. H., Howe K. & Osborne A. D., The effects of feeding tetracycline, nitrovin and quindoxin on the drug resistance of Coli-aerogenes bacteria from calves and pigs. J. appl. Bact., 1975, 38, 255-275.

[23] Corpet, Ann.Microbiol. (Inst.Pasteur) 1980 – Author's version.

[24] .Vaccari A, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, CatalysisToday 41 (1998) 53-71.

[25] Mostarih R, Thèse de l'Université BLAISE PASCAL, (2006).

[26] Solin S. A**,** MolecularCatalysis, 27 (1984) 293.

[27] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., 1982. Minéralogie des argiles. Masson.

[28] Daniel T, Etude experimentale de l'organisation des materiaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours dans de la dessication et de la rehumectation, (1984). P33-34

[29] Helene,Viallis T, Interaction des Silicates de Calcium Hydrates, principauxconstituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins.Analogie avec les argiles, these doctorat,universite de Bourgogne (2000).

[30] Bailey S.W., Alietti A., Brindley G.W., Formosa M.L.L., Jasmund K., Konta, J**.,** Mackenzie R.C., Nagasawa K., Rausell-Colom R.A., Zvyagin B.B., 1980**.** Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. Clays Clay Miner. 28, 73–78.

[31] Abdelouahab C.,Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions

métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.

[32] Guerram A, ,Laouini S, , Boudouh I.**,** Elimination de polluant organique(phénol) par adsorption sur argile naturelle.

[33] Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physic chimiques d'une bentonites et son pouvoi r d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995, 29,1, 27-40.

[34] Masshall CE. Z Kristalloger, soilphysics, (1935) 91-433.

[35] Bouchet A,.Meunier A,.Sardini P, Minéraux argileux, Edition Eyrolles, (2000).

[36] Velde B, Clays and the environment, Springer (1995).

[37] Eslinger E, Peaver D, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N°22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tul USA (1988).

[38] Bultel F, Thèse de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées, (2001).

[39] Wiboon Lertwimolnum M**,** Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, (2006).

[40] Christophe V , Caracterisation structurale d'hydroxydes doubles lamellairescontenant des anions oxometallates (Mo, W) ou acrylate intercales, these de doctorat,universite de BORDEAUX I, (2001).

[41] Frondel C., American Mineralogist, 26 (1941) 295.

[42] Gastuche M.C., Brown G. and Mortland M. M., Clay Mineral, 7 (1967) 177.

[43] Rives V, Nova Science Publishers, (2003) 139.

[44] Charradi Kh, Thèse de l'Université de Grenoble, (2010).

[45] De Roy A., Forano C., El Malki M. and Besse J.-P., New York**,** (1992) 108.

[46] Mendiboure A., schöllhom R., Chimecal Minerals, 23 (1986) 819.

[47] Carlino S., Solid State Ionics, 98 (1997) 73.

[48] Brian gregoire, Thèse de l'Université de Lorraine, (2012).

[49] li F, Y. wang Y, yang Q,. evans D. G.C. forano, duan X, Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in

aqueous solution, J. of Hazardous Materials B125 (2005) 89-95.

[50] Desjardins R. Le traitement des eaux 2 ème édition revue (1990).

[51] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere (2002).

[52] Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau (1999).

[53] http://WWW.lenntch.fr/adsorption.htm 8-6-2021-12:05

[54] Tomlin C. D. S. (1997).The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition.

[55] Laffranque J. P. Pollet, N. Garforth, B. (1993) Phytoma, 449, 49-51.

[56] Chitoure S.E. (1981)."Chimie des surfaces introduction a la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface".

[57] Slasli M.A. (2002) . "Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ". Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel.

[58] Beckman-C, (1999). "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", Chitoure S.E. (1979)."Chimie physique des phénomènes de surface".

[59] Kharafallah A,les caractéristiques cinétiques,thermosynamique et d"équilibre de l'adsorption du bleu de méthyléne sur le sable de mer,mémoire de master ,université larbi ben m'hidi-oum el bouaghi,2003.

[60] Brunauer S. Emmet P.H and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.

[61] Langmuir L (1918). The adsorption of gass, mica and platinium. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403.

[62] Freundlich H. (1926). Colloid and capillary chemistry. Metheum. London.

[63] Yhayoui N, << Etude de ladsorption des composes phénoliques des margines dolive sur carbonate de calcium ,hydroxypatite et charbon actif ≫,mémoire de magister,université Mouloud Maamri Tizi ouzou ,département de chimie ,2012.

[64] Bellir K , Lehocine M.B et Meniai A.H, 2013 «Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite», Desalination and Water Treatment,

[65] Sakr F**,** 2015 « Etude de l"adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus », Mater J. Environ. Sci. 6 (2), p397-406.

[66] Ramond C.Rowe, Paul, Sheske J, Mariane E, Quinn, Handbook of pharmaceutical Excipient, Sixth Hdition.

[67] Rives V, Dubey A,kannan S, Synthesis, characterization and catalytic hydroxylation of phenol over CuCoAl ternary hydrotacites, Phys.Chem.chem phys, 3(2001).4826-4836.

[68] Cheng H,Y.Huang, Wanga A,Li L.Wanga X,T.Zhang "N_2O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite- precursors», Environ ,89391-397.

[69] You Y, Hongting Zhao, George F.Vance,Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides .Coll and surf A:physicochemical & Engineering Aspects 2002,205:161-172 .

[70 You Y.Zaho, Vance G.F ,Materials Chemistry ,2002 12:907-912.

[71] You Y, Zaho H, Vance G.F, Physicochemical and Engineering Aspects,205 (2002) 161172.

[72] Kinniburgh D.G, Environ. Sci. Tech., 20, 895-904, 1986.

[73] Lagergren S, About the threory of so-called adsorption of the soluble substances.

[74] Bhattacharyya K.G, Sharma A, Hazard J,Mater B 113, 97–109, 2004.

[75] Prévôt V ,Thèse de doctorat en Sciences, Université Blaise Pascal,1999.

[76] Kalloum S, Nasri B, Benatilla A, Berchid A, Etude de caractérisation d'une argile et son pouvoir d'adsorption des nitrates.

[77] Aissou M, Seddari S, Préparation d'pansement gastrique à base d'argile synthétique <<Hydroxyde Double Lamellaire>>.

[78] Chitro Ch, physico-chimie des vsurface, les interface gaz-solide et liquide, volume 2 (1992).