REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Thème

Etude expérimentale et numérique de l'adsorption d'un polluant organique par l'argile

Présenté par :

- SEGDI Kaouther
- IGHRIZANE Bessma

Proposé et Dirigé par :

- Dr. BELHADJ Abd-Elmouneïm
- Mr. TAHRAOUI Hichem

Promotion juin 2020.


بسم الله الرحمن الرحيم
١٤٢٠

Remerciements

Avant tout, nous remercient **Dieu** pour tout le courage et la force et la patience qu'il nous a donné pour finir ce travail.

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos profonde gratitude à notre cher professeur et encadrant **Dr.BELHADJ Abd-Elmouneim** pour son suivi et son énorme soutien et pour les qualités scientifiques et humaines qu'il a mises en service de ce travail. On le remercie pour le choix du sujet très approprié à notre spécialité.

A **Mr**.**TAHRAOUI Hichem** pour son aide et surtout ses corrections du manuscrit, ses remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au laboratoire, et surtout ses critique judicieuse, On le remercie pour son soutien moral, pour sa disponibilité sa patience lors de la réalisation de ce mémoire. On a trouvé auprès de lui compétence, rigueur, générosité et sympathie.

Nous voudrions exprimer nos sincères remerciement à **Mlle. Abdellatif Hayet** qui a été à nos côtés tout au long de nos études et qui nous a beaucoup aidés, je lui souhaite beaucoup de succès.

Nous exprimons également notre gratitude à notre ingénieur de laboratoire Hall de technologie **Mlle. Fergani radhia** et **Mlle**. **Benheoua Meriem** pour elles n'a cessé de nous aider tout long de la période de travail pratique.

Adressons nos remerciements à **Mr. Hantabli** pour ces efforts. Durant notre travail.

Notre respect aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce modeste travail, d'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques. Nos plus vifs remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire ·

Nous témoignons notre reconnaissance à nos **familles** qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'étude, et nos **amis** pour nous ont encouragés.

Finalement, nous aimerions exprimer notre gratitude a tous les employeurs et administratifs de notre université **Dr. YAHIA FARES**.

A toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu du prés ou du loin durant la

Réalisation de ce travail.

Dédicace

Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail,

A ***Mes très chers parents et ma grand-mère*** *qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un Magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce Travail toute ma reconnaissance et tout mon amour*

A mes chers frères ***Oussama, Othmane et Mohamed*** *pour leur appui et leur encouragement. Qu'ALLAH les protège et leur offre le bonheur et la réussite.*
A tous mes enseignants et toutes mes enseignantes : je saisis cette occasion pour leur exprimer mes respects et ma considération.

A mon fiancé ***walid*** *et toute sa famille*
A mes copines ***leila ,khaoula et imen***

A mon cher binôme ***Bessma*** *: je suis très contente de travailler avec toi, tu étais une sœur pour moi, qu'ALLAH te réalise tes rêves et te protège.*

A toutes mes amies et collègues
A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment
Je dédie ce modeste travail .

Kaouther .

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui

Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de Tous ceux que je leurs dois :

***A** la femme qui a souffert sans me laisse souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse* ***mon adorable mère**.*

A** l'homme, mon précieux offre d'ALLAH, qui doit ma vie, ma réussite* ***mon cher père.

Et au grand amour que je leurs porte.

A** mon cher* ***frère*pour tout le soutien et l'amour qu'il me porte depuis mon enfance et jusqu'à ce moment-là.*

***A** mes famille pour leurs prières,mes proches et a ceux qui me donnent de l'amour, spécialement mes belles dina,nada et kaouther pour tout l'amour que me donnent*

***A** tous mes enseignants et toutes mes enseignantes : je saisis cetteoccasion pour leur exprimer mes respects et ma considération.*

***A** mon cher binôme* ***Kaouther**: je suis très contente de travailler avec toi, tu étais une sœur pour moi, qu'ALLAH te réalise tes rêves et te protège.*

***A** toute mes amis et mes collègues*

***A** tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

BESSMA.

ملخص:

الغرض من هذه الدراسة هو بحث امكانات الطين لازالة الملوثات من المحاليل المائية . يعتبر التخلص من الديكلوفيناك ملوثا عضويا، يؤخذ كمركب نموذجي عن طريق الامتزاز باستخدام الطين المكلس. كانت آثار هذه المعلمات المختلفة مثل وقت الاتصال ، ودرجة الحموضة ، ودرجة الحرارة وجرعة ديكلوفيناك موضوع هذه الدراسة. تم اختبار نماذج مختلفة من متساوي الحرارة الامتزاز لاول مرة لمعلمة كتلة الطين . تم العثور لاحقا على ان الانسب مع بياناتنا التجريبية تم تو فيره من خلال نموذجي
Langmuir و Freundlich peterson (R = 0.8661 و R=0.9004) على التوالي . الامتصاص الاقصى

للسعة التي تم الحصول عليها هو 0.3876 مجم/جم تحت الظروف المثلى. ، تم إجراء دراسة عددية تم استخدام دعم ناقلات الماكينة لها لنمذجة امتزاز العملية من خلال التنبؤ بقدرة امتصاص ديكلوفيناك وكذلك تأثير االمعلمات المختلفة. القيم المتوقعة متشابهة جدًا مقارنة بالنتائج التجريبية ، و معامل التحديد (R=0.998) ومتوسط الخطأ التربيعي. (RMSE) يساوي 0.2353 مجم / جم.

كلمات مفتاحية :

الطين ، الملوثات العضوية ، الامتزاز الديناميكي ، Diclofenac ، Langmuir ،نمذجة Freundlish ،دعم ناقل الماكينة .

Résumé :

Le but de cette étude était d'étudier le potentiel de l'argile pour éliminer les contaminants des solutions aqueuses. Élimination du diclofénac considéré polluant organique ,pris comme composé modèle par adsorption à l'aide d'argile calcinée. Les effets de divers paramètres tels que le temps de contact, le pH, la température et la dose de diclofénac ont fait l'objet de cette études . Différents modèles d'isothermes d'adsorption ont été testés pour le paramètre de masse d'argile dans un premier temps. Il a été constaté dans un second temps que le meilleur ajustement avec nos données expérimentales est fourni par les modèles de Langmuir et Freundlich Peterson (R = 0,8661 et R = 0,9004 respectivement). L'adsorption maximale de la capacité obtenue est de 0,3876 mg / g dans des conditions optimales. Dans un dernier temps une études numérique a été faites dont le support des vecteurs machine a été utilisé pour modéliser l'adsorption du processus en prédisant la capacité d'adsorption du diclofénac ainsi que l'effet des différents paramètres. Les valeurs prévues sont très similaires par rapport aux résultats expérimentaux dont le coefficient de détermination (R = 0,998) et d'une erreur quadratique moyenne (RMSE) égale à 0,2353 mg / g.

Mots-clés :

Argile, Polluant organique, Adsorption dynamique, Diclofénac, Langmuir, Modélisation de Freundlich, Support vecteur machine.

Abstract :

The purpose of this study was to investigate the potential of clay to remove contaminants from aqueous solutions. Elimination of diclofenac considered as an organic pollutant, taken as a model compound by adsorption using calcined clay. The effects of various parameters such as contact time, pH, temperature and dose of diclofenac were the subject of this study. Different models of adsorption isotherms were first tested for the clay mass parameter. It was subsequently found that the best fit with our experimental data is provided by the Langmuir and Freundlich Peterson models (R = 0.8661 and R = 0.9004 respectively). The maximum absorption of the capacity obtained is 0.3876 mg / g under optimal conditions. Lastly, a numerical study was made of which the support of the machine vectors was used to model the adsorption of the process by predicting the adsorption capacity of diclofenac as well as the effect of the different parameters. The predicted values are very similar compared to the experimental results whose coefficient of determination (R = 0.998) and of a mean square error (RMSE) equal to 0.2353 mg / g.

Keywords:

Clay, Organic pollutant, Dynamic adsorption, Diclofenac, Langmuir, Freundlich modeling, Machine vector support.

Sommaire :

Résumé.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des abréviations.

Nomenclature.

Introduction Générale…..... **01**

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les différentes techniques de traitement de l'eau …..... **04**

I.1.1. Les traitements biologiques…..... **04**

I.1.2. Les traitements physico-chimiques …..... **05**

I.1.3. Les traitements thermiques…..... **07**

I.2. Généralité sur les argiles:…..... **07**

I.2.1.Définition des Argiles…..... **07**

I.2.2.Minéralogie des argiles…..... **08**

I.2.3. Les minéraux argileux…..... **09**

I.2.3.1. Les types des minéraux argileux…..... **11**

I.2.3.2.Les minéraux les plus communs dans les argiles…..... **14**

I.2.4.Les Principales Familles des argiles …..... **15**

I.2.4.1. Les montmorillonites (1/1, d=10A°) …..... **15**

I.2.4.2.les illites (2/1, d=10A°)…..... **16**

I.2.4.3. les argiles fibreuses…..... **17**

I.2.4.4. La kaolinite (1/1, d=7A°)…..... **18**

I.2.4.4.1. Structure du kaolin…..... **19**

I.2.4.4.2. Domaines d'application des kaolins …..... **19**

I.2.4.4.3. Complexes d'intercalation dans les kaolinites …..... **19**

I.2.5. les Sméctites …..... **20**

I.2.6.Charge des surfaces argileuses…..... **21**

I.2.6.1. La charge permanente …..... **21**

I.2.6.2. La charge variable …..... **21**

I.2.6.3. Capacité d'échange cationique …. ……... **22**

I.2.6.4. Surface spécifique…..... ……..... **23**

I.2.7.Phénomène de gonflement…..... **23**

I.2.7.1.Gonflement inter foliaire …..... **24**

I.2.7.2. Gonflement inter particulaire …..... **24**

I.2.8.Domaines d'utilisations des Argiles…..... **24**

I.2.8.1. Les Produits Pharmaceutiques…..... **24**

I.2.8.2. Produit cosmétique …..... **25**

I.2.8.3. Utilisation des Argiles dans le domaine de l'Environnement **25**

I.2.9. Classification Des Médicament …..... **27**

I.2.9.1.Les anti-inflammatoires …..... **27**

I.2.9.2. Les effets des anti-inflammatoires…..... **28**

I.2.9.3. Les principaux AINS…..... **28**

I.2.10.Les autres AINS..... **29**

I.3 Généralités sur l'adsorption **29**

I.3.1. Définition de processus d'adsorption…..... **29**

I.3.2. Types d'adsorption…..... **31**

I.3.2.1. L'adsorption physique (physisorption) …..... **31**

I.3.2.2.Adsorption chimique (chimisorption)…..... **32**

I.3.3. Mécanismes de l'adsorption en phase aqueuse …..... **33**

I.3.4. Caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant…..... **33**

I.3.5. Cinétiques d'adsorption …..... **34**

I.3.5.1. Modèle de cinétiques d'adsorption…..... **35**

I.3.5.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre …..... **36**

I.3.5.1.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre …..... **36**

I.3.5.1.3. Modèle d'Elovich …..... **37**

I.3.5.1.4. Modèle de diffusion intra particule …..... **38**

I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption…..... **38**

I.3.6.1. Modèles d'isotherme…..... **39**

I.3.6.1.1. Modèle de Langmuir…..... **40**

I.3.6.1.2. Modèle de Freundlich…..... **42**

I.3.6.1.3. Modèle de Temkin …..... **42**

I.3.6.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevish…..... **43**

I.3.7. Paramètre influençant l'adsorption …..... **44**

I.4. Support vecteur machine…..... **45**

I.4.1.Présentation générale des SVM…..... **45**

I.4.2.Le principe des SVR…..... **46**

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1.Produits et matériels utilisés…..... **49**

II.1.1. Produits chimiques…..... **49**

II.1.2. Matériels utilisées…..... **50**

II.1.3. Les substances utilisées…..... **51**

II.1.3.1 L'argile…..... **51**

II.1.3.2.Le Diclofénac sodique…..... **51**

II.2.Préparation de charbon…..... **52**

II.2.1. Préparation de matière première…..... **52**

II.2.2 Le Lavage…..... **53**

II.2.3 Le séchage…..... **53**

II.2.4 Le broyage…..... **53**

II.2.5 Le tamisage…..... **54**

II.2.6. Etape de calcination ou carbonisation(ou pyrolyse) …..... **54**

II.2.7 Activationchimique…..... **55**

II.3. Spectrophotométrie UV-Visible…..... **57**

II.3.1. Méthode de dosage …..... **59**

II.3.2. La courbe d'étalonnage…..... **59**

II.4.Mode de préparation …..... **59**

II.4.1 Elimination diclofénac par adsorption …..... **59**

II.5 Optimisation des conditions opératoires d'adsorption …..... **61**

II.5.1 Effet du Temps de contact …..... **62**

II.5.2 Effet de la Masse du charbon actif …..... **62**

II.5.3 Effet du Rapport volume du liquide / masse du solide …..... **62**

II.5.4 Effet de la Vitesse d'agitation …..... **62**

II.5.5 Effet de la température …..... **63**

II.5.6 Effet du PH …..... **63**

II.5.7 Effet de Concentration …..... **63**

II.6 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)…..... **64**

II.7 Modélisation…..... **65**

II.7.1 Base de données…..... **65**

II.7.2 Modélisation des données…..... **65**

II.7.3 Isothermes d'adsorption…..... **66**

II.8 Modèle d'isotherme d'adsorption…..... **66**

II.8.1 Modèle Langmuir…..... **66**

II.8.2 Modèle de Freundlich…..... **67**

II.9 Support Vecteur Machines (SVM) …..... **68**

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Analyse de dosage par spectrophotométrie UV-Visible …..... **69**

III.2 Choix de type d'adsorbant …..... **70**

III.3 Etude des paramètres influençant sur l'adsorption des ions de diclofénac sur charbon actif …..... **71**

III.3.1 Détermination du temps de contact …..... **71**

III.3.2 Effet de la masse du charbon actif …..... **72**

III.3.3 Effet du Rapport volume du liquide / masse du solide…..... **73**

III.3.4 Effet de la vitesse d'agitation …..... **74**

III.3.5 Effet de la température …..... **75**

III.3.6 Effet du pH …..... **76**

III.3.7 Effet de concentration …..... **77**

III.4 Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant par spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)…..... **78**

III.5 Modélisation des résultats d'adsorption de diclofénac sur charbon actif à température ambiante …..... **79**

III.6 SVM …..... **80**

Conclusion générale…..... **83**

Références bibliographique…..... **85**

Liste des figures :

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure (I.1) : Structure phillitеuse schématisée des argiles…..... **09**

Figure (I.2) : Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2/1 **10**

Figure (I.3) : Représentation cristalline de la kaolinite…..... **11**

Figure (I.4) : Représentation cristalline de la smectite selon…..... **12**

Figure (I.5) : Structure cristalline du chlorite…..... **13**

Figure (I.6) : Structure multi-échelle de la montmorillonite selon référence (Grim et al) …..... **16**

Figure (I.7) : Modèle structurale l'illite…..... **17**

Figure (I.8) : Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite…..... **17**

Figure (I.9) : Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de Kaolinite…..... **18**

Figure (I.10) : Structure d'une plaquette de kaolinite…..... **19**

Figure (I.11) : Vue sur MEB d'une smectite. ……..... **21**

Figure (I.12) : Représentation de mécanisme de gonflement…..... **23**

Figure (I.13) : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide selon…..... **30**

Figure (I.14) : Mécanisme d'adsorption d'un liquide sur un solide poreux…..... **35**

Figure (I.15) : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.. **41**

Figure(I.16) Hyperplan linéaire séparant avec la marge Δ les exemples positifs des exemples négatifs…..... **47**

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure (II.1) : La structure chimique du Diclofénac…..... **51**

Figure (II.2) : Etat brut de l'argile…..... **52**

Figure (II.3) : Les étapes de fabrication du charbon actif…..... **53**

Figure (II.4) : Les tamis utilisés…..... **54**

Figure (II.5) : L'argile après calcination…..... **55**

Figure (II.6) : L'activation chimique par H_3PO_4…..... **56**

Figure (II.7) : Rinçage de l'argile avec l'eau distillé …..... **56**

Figure (II.8) : L'argile après l'activation chimique…..... **56**

Figure (II.9) : Principe du spectrophotomètre UV-Visible…..... **58**

Figure(II.10) : Spectrophotomètre UV-Visible…..... **58**

Figure (II.11) : Adsorption de diclofinac par l'argile……..... **61**

Figure (II.12) : Schéma de la spectroscopie IRTF…..... **65**

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure (III.1) : Spectre d'absorption du diclofénac…..... **69**

Figure (III.2) : Absorbance maximale de diclofénac…..... **69**

Figure (III.3) : Courbe d'étalonnage de diclofénac…..... **70**

Figure (III.4) : La cinétique d'adsorption de diclofénac…..... **71**

Figure (III.5) : Influence de la masse du charbon actif de diclofénac…..... **72**

Figure (III.6) : Effet du rapport volume du liquide / masse du solide…..... **73**

Figure(III.7) : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption…..... **74**

Figure (III.8) : Effet de la température sur l'adsorption de diclofénac…..... **75**

Figure (III.9) : Effet de pH sur l'adsorption de diclofénac…..... **76**

Figure(III.10) : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de diclofénac….. **77**

Figure(III.11) : Spectre Infrarouge (abs) d'adsorbant…..... **78**

Figure(III.12) : Isotherme d'adsorption des ions de diclofénac…..... **80**

Figure(III.13) : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption…..... **80**

Figure(III.14) : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption…..... **81**

Figure(III.15) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées…..... **82**

Liste des tableaux :

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau (I.1) : Classification des principaux groupes de minéraux argileux selon la littérature…..... **14**

Tableau (I.2) : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques…..... **22**

Tableau (I.3) : L'importance de l'argile et leur application et utilisation dans déférentes secteurs selon…..... **26**

Tableau (I.4) : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique…..... **32**

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau (lI.1) : liste des produits chimiques utilisés…..... **49**

Tableau (lI.2) : Liste des équipements…..... **50**

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau(III.1): Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de diclofénac sur charbon activé..... **81**

Tableau(III.2): Performance des modèles à l'a ide de valeurs optimales des paramètres des fonctions de noyau, de pénalité et de perte…..... **82**

Liste des abréviations :

ABS : Absorbance.

AINS : Anti-inflammatoire non stéroïdiens.

C.E.C : Capacité d'échange cationique.

CO : Couche octaédrique .

CT : Couche tétraédrique .

DFC :Diclofénac·

DO :Densité optique .

D–R :Dubinin-Radushkevish .

Int.Sp : Interfoliare space.

IR : Infrarouge.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

O :Octaédrique.

RMSE :Erreur quadratique moyenne.

SVM : Support Vecteur Machines.

SVR : Support Vecteur Régression .

T : Tétraédrique.

UV-Visible : Ultra-violet-visible.

Nomenclature :

C : Concentration (mg/l).

$\boldsymbol{C_0}$: Concentration initiale mg/L.

$\boldsymbol{c_e}$: la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

K : Constante de vitesse de diffusion inter particulaire mg/g $min^{1/2}$.

$\mathbf{k_1}$: Constante de vitesse de pseudo-premier ordre min^{-1}.

$\mathbf{k_2}$: Constante de vitesse de pseudo-second ordre g/ (mg min).

$\mathbf{K_c}$: Constante d'adsorption.

$\boldsymbol{k_f}$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

$\boldsymbol{k_l}$: Constantes de Langmuir caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant (L/mg).

M : masse molaire (g/mol).

M : la masse (g).

N : Coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.

Q : Capacité d'adsorption mg/g.

$\boldsymbol{q_e}$: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$\boldsymbol{q_m}$: Capacité maximale d'adsorption mg/g.

$\boldsymbol{q_t}$: Capacité d'adsorption à l'instant t mg/g.

R : Constante des gaz parfaits $J\ mol^{-1}K^{-1}$.

T : température (C°)ou (K).

T : le temps (min).

Tx : taux d'élimination (%).

V : volume (ml).

V : vitesse (tr/min).

λ : langueur d'onde (cm^{-1}).

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Le potentiel de polanyi (J/mol).

$\boldsymbol{\alpha}$: La vitesse initiale d'adsorption (mg/g min).

B : La constante de désorption (g/mg).

INTRODUCTION GENERALE

« CELUI QUI CHERCHE LA VRAIE SCIENCE DOIT LA PÊCHER LÀ OÙ ELLE SE TROUVE. »

Montaigne

Introduction générale :

La pollution industrielle par les rejets liquides ou gazeux est devenue ces dernières années une préoccupation majeure de la part des scientifiques et des décideurs. Cette pollution industrielle présente de nos jours un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur toxicité, stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs techniques de traitements sont utilisées pour réduire les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés classiques utilisés, tels que les procédés de traitement biologique, ne semblent pas très efficaces dans le cas où les rejets sont composés de en matières toxiques. Le procédé d'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à appliquer sur l'ensemble des rejets industriels. L'élimination par la technique d'adsorption sur différents matériaux solides, des polluants contenus dans différents rejets, a fait l'objet de beaucoup de travaux de recherche.

Les argiles sont des matériaux qui suscitent de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des industriels dans différents domaines d'applications vu leur caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés physico chimiques remarquables. Parmi ces propriétés, on peut citer leur stabilité thermique, élasticité, capacité d'absorption élevée, surface spécifique, propriétés catalytique, gonflement.....), ces propriétés intéressantes très remarquables attirent de plus en plus l'attention des scientifiques en vue de leurs applications dans les domaines industriels, pétrochimiques…….Elles sont généralement utilisées dans les constructions, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux.

Dans un autre coté, les anti-inflammatoires tels que le Diclofénac sont efficaces pour le traitement symptomatique des affections rhumatismales et l'arthrose, les douleurs articulaires, migraines et la fièvre. Depuis quelques années, plusieurs études ont attiré l'attention des prescripteurs sur l'augmentation du risque d'accidents cardiovasculaires avec la prise au long cours de ce médicament.

Le choix de ce médicament a été motivé d'une part par leur caractère nocif pour la santé humaine, par exemple ; leur utilisation trop limitée en raison de leurs effets indésirables et agressive qui influent sur le tractus gastro-intestinal qui provoque dans certain cas des

ulcères gastriques, et d'autre part, le risque de mortalité cardiovasculaire par rapport à d'autres anti-inflammatoires quand il est pris à hautes doses et à long terme. Des travaux pionniers dans le domaine médicinal montrent que ce médicament provoque aussi certains effets secondaires qui se traduisent par une diminution de globules blancs…….etc. et une augmentation de la coagulation du sang.

Donc, il serait très intéressant de réduire les effets secondaires nocifs de ce médicament en contrôlant leurs doses pré conseillés par le médecin ainsi que le type des pansements digestifs capables d'éliminer les effets secondaires non négligeables après ce traitement.

L'objectif de notre travail consiste de vérifier que cette classe d'argiles modifiées peut être capable d'adsorber effectivement un polluant organique qui s'appelle le Diclofénac. Ceci consiste à étudier les différents paramètres qui maitrisent cette procédure.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Chapitre I présente l'étude bibliographique qui décrit des généralités sur les argiles et les phénomènes d'adsorption.

Chapitre II motionne le matériel et les produits utilisés ainsi que le mode opératoires et les techniques expérimentales utilisées tout au cours de ce travail.

Chapitre III rassemble l'ensemble des résultats et discussions relatifs aux manipulations réalisées.

Enfin, la conclusion résume l'essentiel de notre travail.

Chapitre I
Etude bibliographique

« CE N'EST PAS DANS LA SCIENCE QU'EST LE BONHEUR, MAIS DANS L'ACQUISITION DE LA SCIENCE. »

Edgar Allan Poe

La pollution de l'eau connait différentes origines : Naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entrainent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, les commerces etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures…Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne cesse de s'accroitre et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des eaux de rejets. Sont tout particulièrement vises les effluents issus des activités industrielles **[1].**

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de micropolluants notamment les produits pharmaceutiques dans les rejets des eaux usées. En effet, les principales classes pharmacologiques détectées dans l'enivrement à l'échelle mondiale sont les antibiotiques, les hypolipidémies, les analgésiques, les anti-inflammatoires, hormones naturelles et synthétiques et les anticancéreux.

Les procèdes conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants néanmoins, certains substances peuvent être qualifiées de <<réfractaires>> au (x) traitement(s).

Ainsi un certain nombre de micropolluants (environ 15% des substances prioritaires) est encore présent dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées a des concentrations significatives (>0.1g/L).

Des traitements complémentaires sont donc envisageables pour ces substances réfractaires ainsi que pour ramener les niveaux de concentration des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur **[2]**.

I.1.Les différentes techniques de traitement de l'eau :

I.1.1.Les traitements biologiques :

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Dans leur configuration de base, ils sont essentiellement employés pour l'élimination des composes carbones présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les solutions par voie physico-chimique sont souvent peu efficaces, couteuses ou difficiles à mettre en œuvre. Ces composés organiques sont nocifs pour l'environnement puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans l'eau et nécessaire à la survie des animaux aquatiques. Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, bactéries principalement. Les micro-organismes hétérotrophes, qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie, ont une double action :

- La matière organique est en partie éliminée sous forme gazeuse lors de la minéralisation du carbone avec production de CO_2 dans les procédés aérobies et de biogaz (CO_2 + CH_4) dans les procédés anaérobies.

- Et en partie transformée en particules solides constituées de micro-organismes issus de la multiplication bactérienne. Ces particules peuvent être facilement séparées de la phase liquide par des moyens physico-chimiques tels que la décantation par exemple.

Si nécessaire, la transformation des ions ammonium (NH^{4+}) en nitrate (NO^{3-}) ou nitrification peut être réalisée simultanément.

Ces procédés peuvent aussi permettre d'éliminer l'azote et le phosphore par voie biologique moyennant la mise en œuvre d'étapes supplémentaires dans la filière de traitement : mise en place d'un bassin d'anoxie, d'un bassin d'anaérobie ...

I.1.2. Les traitements physico-chimiques :

Les filières physico-chimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation, filtres et membranes) et/ou des produits chimiques, notamment des coagulants (Chlorure ferrique, Sulfate d'aluminium…) et des floculant. On les utilise pour certains effluents industriels (toxiques) ou lorsque l'on doit gérer des variations rapides des flux à traiter (cas des stations d'épuration de communes touristiques, ou lorsqu'avec un réseau unitaire on veut faire face à l'arrivée d'eau de pluie).

Dans l'état actuel des technologies, les membranes de microfiltration, ultrafiltration et nano filtration sont réservées à la potabilisation de l'eau.

Dans les installations complexes devant traiter plusieurs situations ou types de pollutions, on peut rencontrer les deux filières simultanément.

Classiquement une station d'épuration urbaine à boues activées comprend les étapes suivantes :

- Prétraitement : dégrillage, dessablage et déshuilage.

- Traitement primaire : simple décantation avec récupération des boues et écrémage des flottants.

- Traitement secondaire : aération et brassage, décantation secondaire (dite aussi clarification). A partir de ce dernier élément, l'eau clarifiée est rejetée (sauf traitement tertiaire) et les boues décantées sont renvoyées en plus grande partie vers le bassin d'aération, la partie excédentaire étant dirigée vers un circuit ou un stockage spécifique.

- Eventuellement traitement tertiaire de coagulation-floculation ou de désinfection par le chlore ou l'ozone (pour éliminer les germes pathogènes).

Le traitement secondaire peut comporter des phases d'anoxie (ou une partie séparée en anoxie) qui permet de dégrader les nitrates.

Les filières de traitement de l'eau peuvent comporter une étape finale, dite "traitement tertiaire", incluant un ou plusieurs des processus suivants :

- Désinfection par le chlore ou l'ozone (pour éliminer les germes pathogènes).

- Les métaux en solution dans l'eau peuvent être neutralises : en faisant varier le pH de l'eau dans certaines plages, on obtient la précipitation puis la décantation de ces polluants.

Chaque étape produit à son tour des sous-produits qu'il faut également éliminer : déchets grossiers, sables et surtout les boues constituées de bactéries excédentaires.
Donc, en parallèle du circuit de traitement de l'eau, les usines de dépollution comportent également une chaine de traitement des boues. Le but du traitement des boues est de stabiliser ces boues (les rendre inertes) par un moyen qui peut-être physico-chimique avec par exemple de la chaux, ou biologique en laissant séjourner la boue dans des "digesteurs" (gros stockeur chauffe et brasse en mode anaérobie).

Le traitement comprenant ensuite des étapes de décantation (on parle alors d'épaississement), de stockage et de déshydratation (presse, filtre-presse, centrifugeuse), voire de séchage, la valorisation en biogaz, ou même d'incinération. La digestion des boues produit du méthane (CH_4), communément appelé biogaz, qui lorsqu'il est produit en assez grande quantité est utilisé comme énergie (production électrique, chaudière, etc.), et de l'hydrogène sulfure (H_2S), qui peut provoquer des asphyxies en milieu confine.

Lorsque les boues d'épuration sont exemptes de produits toxiques, on peut les recycler en agriculture moyennant un conditionnement propre à faciliter leur manutention et leur entreposage sur site (traitement à la chaux). Lorsqu'elles sont polluées, il est nécessaire de les mettre en décharge. Une solution élégante pour les collectivités locales est de les composter avec les résidus verts ou de réaliser une méthanisation pour produire du biogaz.

Enfin, un troisième circuit (facultatif) assure le traitement de l'air pollue et surtout malodorant. Il peut être lui aussi biologique ou chimique.

I.1.3. Les traitements thermiques :

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limites au traitement d'effluents fortement concentres en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises.

Nous nous sommes proposé de tester des adsorbants compétitifs au charbon actif à base d'argiles disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse.

I.2. Généralités sur les argiles :

I.2.1. Définition des Argiles :

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Agros » ou du latin « Argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2µm) **[03,04]** qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption.

Ces dernières années, de nombreux laboratoires dans le monde ont réalisé des études sur les argiles et ça se justifie par leur abondance dans la nature, et leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique etc...).

L'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeable des cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles **[05]**.

I.2.2 Minéralogie des argiles :

Les argiles sont des phyllo silicates d'aluminium hydratés **[06]**. Elles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne trois catégories :

- **Les plans (planes)** : sont constitués d'atomes.

- **Les couches (sheets)** : tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans.

- **Les feuillets (layers)** : correspondent à des combinaisons de couches, la zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfolliaires et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers….

Ce type de matériaux présente une structure en feuillets indépendants les uns des autres, comme illustré sur la figure (I.1).

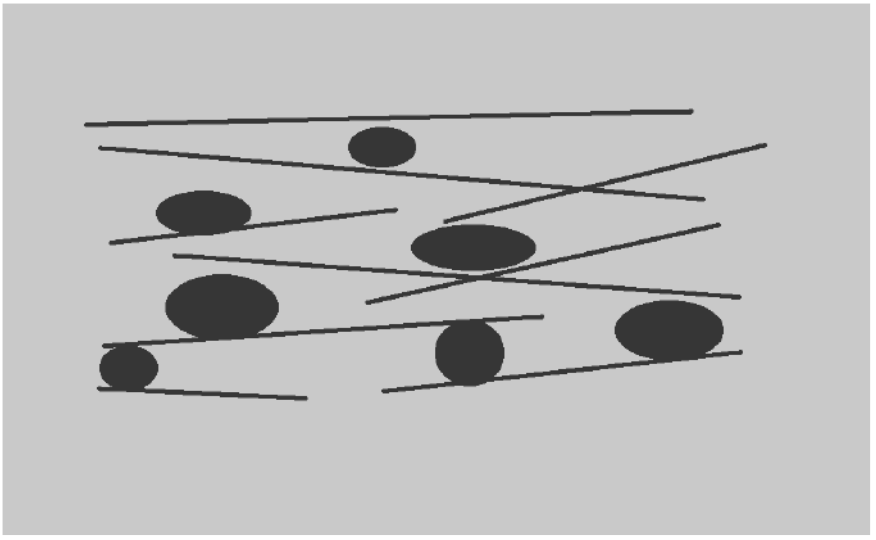


Figure (I.1) : Structure phillitеuse schématisée des argiles.

1- En trait : les feuillets.

2- Boules noires : différents types des cations.

I.2.3. Les minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique, ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres. $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les ions O^{-2} et OH^- mis en commun. La distance inter-réticulaire sépare deux feuillets successifs. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux.

L'édifice cristallin peut être désorganisé, ce qui conduit à une diminution de cristallinité. Les substitutions d'atomes, fréquentes dans les feuillets, constituent les déséquilibres au niveau des charges, ces déséquilibres sont compensés par l'adsorption de cations dans l'espace interfoliaire, ceci traduit la capacité d'échange des argiles. Les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formules chimiques sont de la forme suivante **[07]** : (SiO_2) m (Al_2O_3) n (H_2O) p.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois types :

- Les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique/1 couche octaédrique).
- Les argiles 2/1 (2 tétraédrique pour 1 octaédrique).
- Les argiles 2/2(2tétraédrique/ 2 octaédrique) **[08]**.

La figure qui suit montre une représentation schématique d'une couche 2/1.

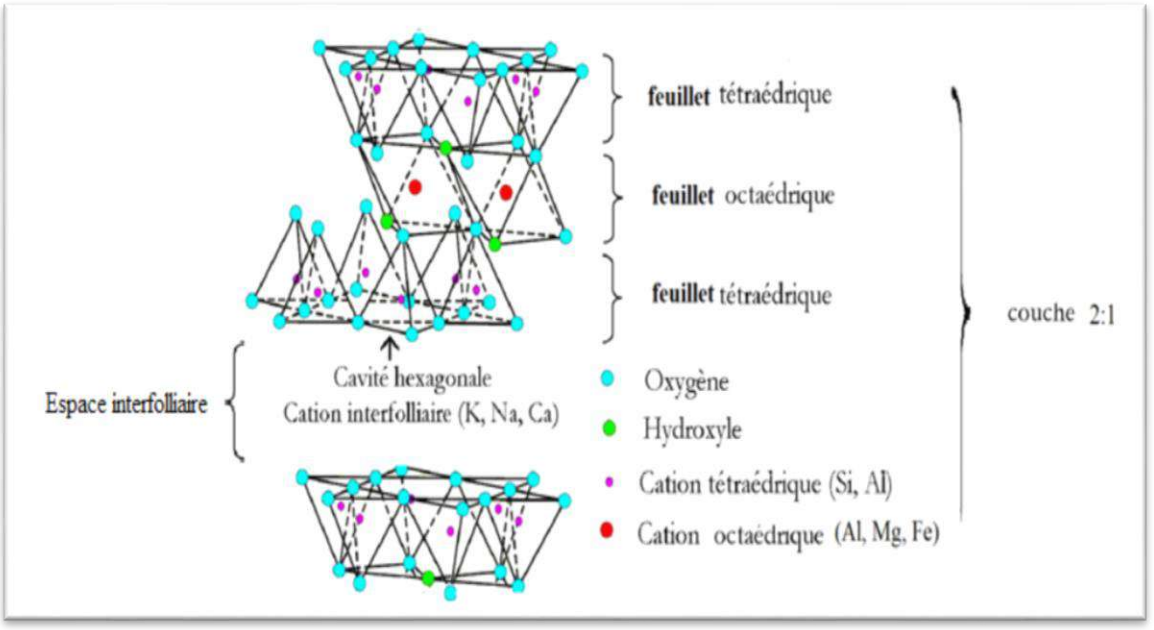


Figure (I.2) : Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2/1 **[09].**

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

I.2.3.1. Les types des minéraux argileux :

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois argiles selon la littérature **[08]** :

- **Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :**

Ces minéraux constitués de feuillets comprenant une couche d'octaèdres(O) et une couche de tétraèdres(T). La distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.

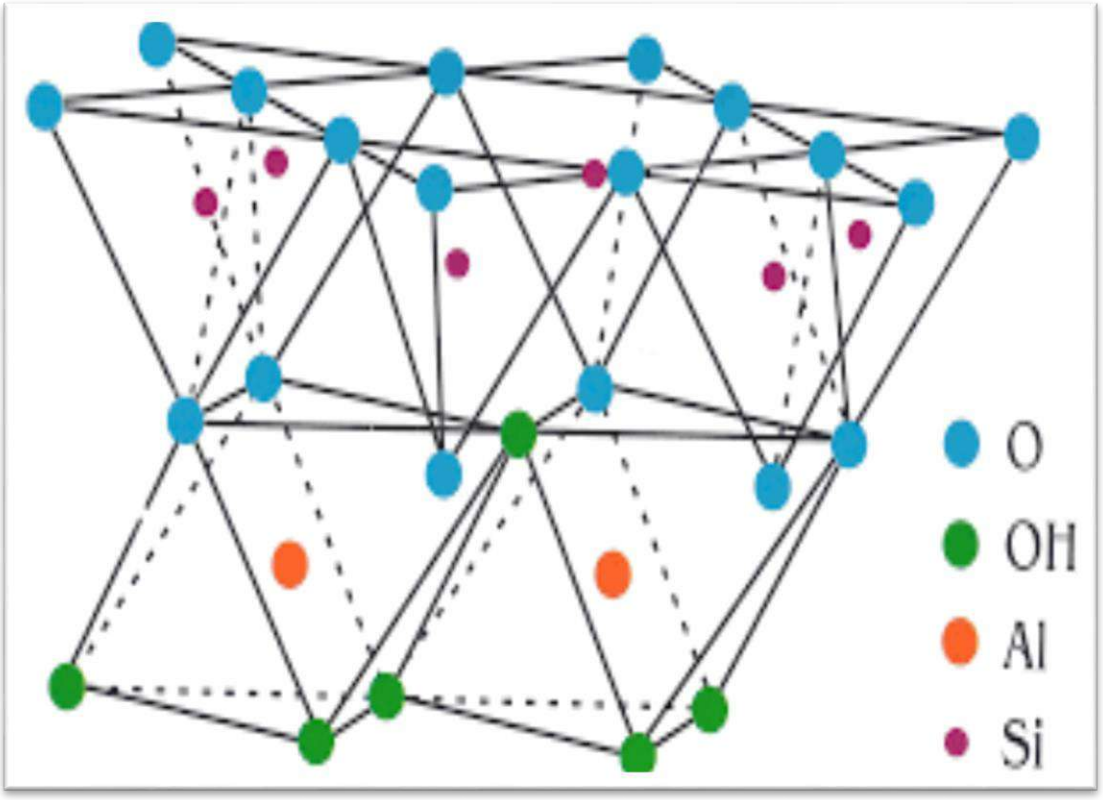


Figure (I.3) : Représentation cristalline de la kaolinite **[10].**

- **Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :**

Leurs feuillets sont formés par 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'inter feuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectite, et celui des micas.

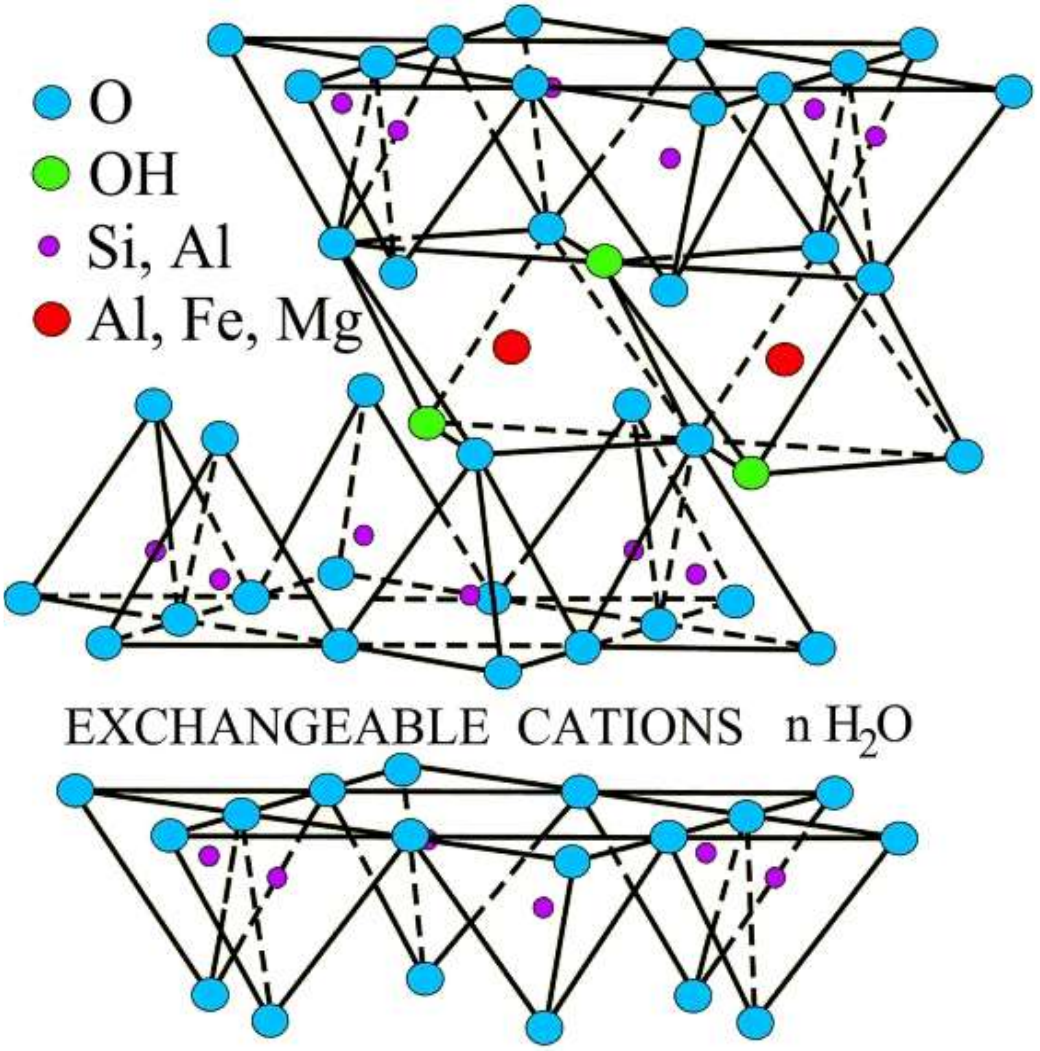


Figure (I.4) : Représentation cristalline de la sméctite selon **[11]**.

❖ **Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) :**

Ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres.

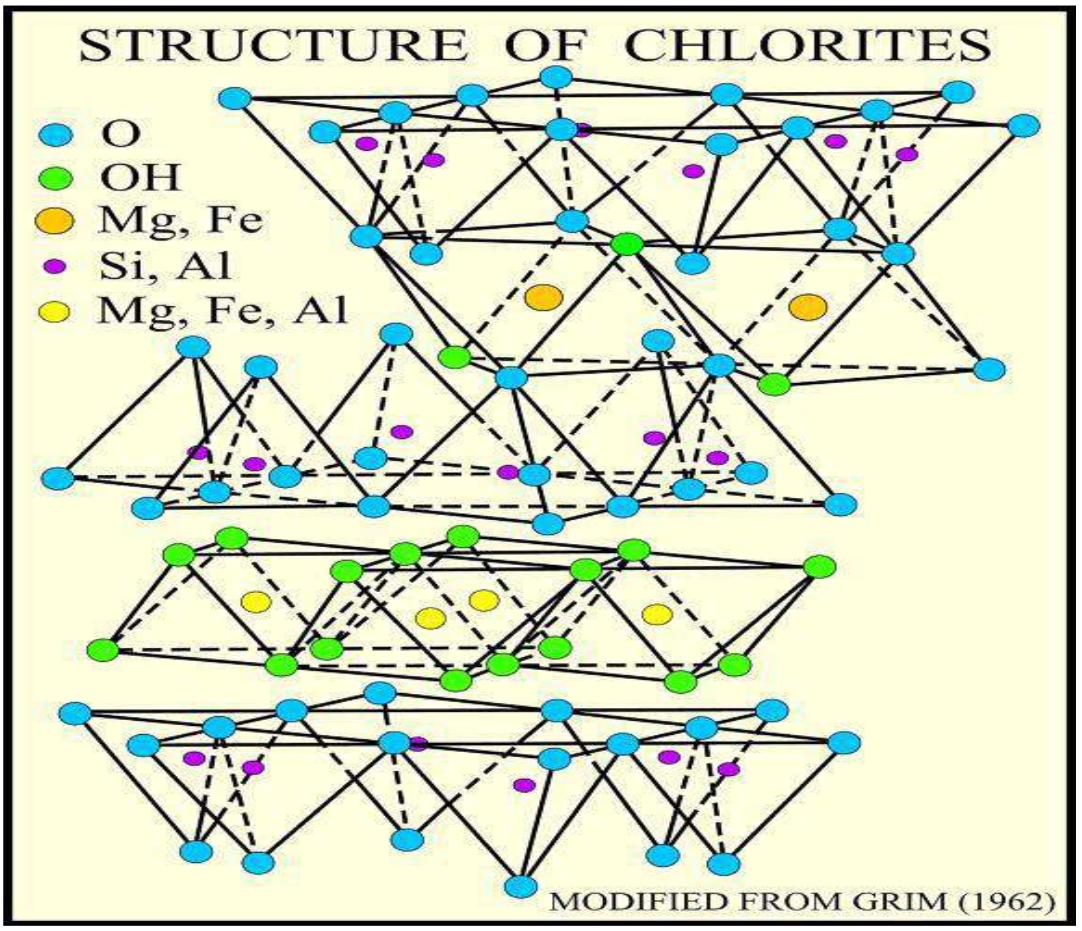


Figure (I.5) : Structure cristalline du chlorite **[12].**

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

- **Minéraux Interstratifiés :**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus :

I.2.3.2. Les minéraux les plus communs dans les argiles :

Tableau (I.1) : Classification des principaux groupes de minéraux argileux selon la littérature **[13,14]**.

Minéraux Dioctaédrique	Minéraux Trioctaédrique	Caractéristiques des minéraux
1:1 Minéraux		
Kaolinite Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (7 or 10Å)	**Serpentine** Amesite, berthierine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite, . . .	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+Int.Sp.=7Å
2:1 Minéraux		
Pyrophyllite	Talc	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+1T+Int.Sp. = 9 Å
Smectites		
Al: montmorillonite, beidellite Fe: nontronite	Mg: saponite, stevensite, hectorite	Electrique charge de la couche = -0.2 to -0.6 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→ 18 Å
Vermiculites		Electrique charge de la couche = -0.6 to -0.9 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→15Å
Illite, glauconite		Electrique charge de la couche = -0.9 to -0.75 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Micas		
Al: muscovite, phengite, paragonite, Fe:celadonite	Mg-Fe: phlogopite, biotite, lepidolite	Electrique charge de la couche = -1 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Brittle micas Al: margarite, clintonite		Electrique charge de la couche = -2 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
2:1:1 Minéraux		
Dioctahedral chlorites Donbassite	**Trioctahedral chlorites** Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, sheridanite	1T+1O+1T+1O(Int.Sp)=14Å électrique charge variable

T : tétraédrique.

O : octaédrique.

Int.Sp : espace interfoliaire.

I.2.4. Les Principales Familles des Argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes **[15]**.

I.2.4.1.Les montmorillonites (1/1, d=10A°) :

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux D'organisation, nous présentons dans cette partie les différentes caractéristiques de cette multi échelle. Ces différentes unités structurales sont schématisées sur la figure (I-6).

Le feuillet :

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante.
Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille.

La particule primaire :

Elle est constituée de cinq à dix feuillet empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entres les ions compensateurs et feuillet. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliare est augmenté et y a moins de feuillet dans une plaquette.

L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

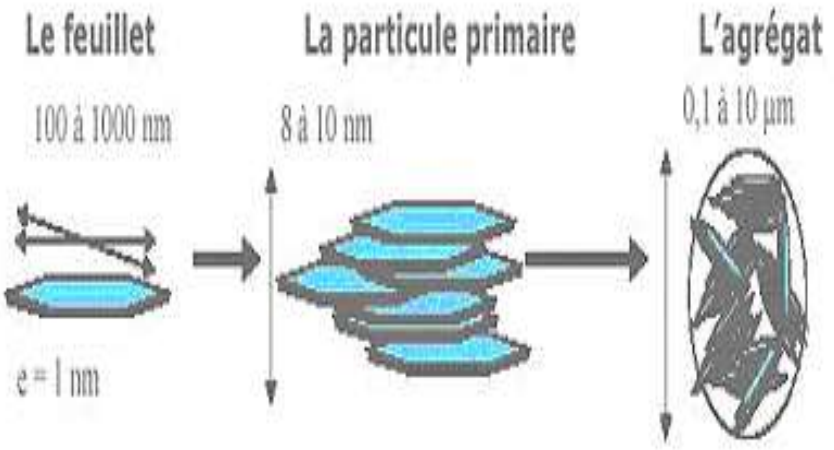


Figure (I.6) : Structure multi-échelle de la montmorillonite selon référence (Grim et al) **[16]**.

I.2.4.2.Les illites (2/1, d=10A°) :

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches ; au-dessus et en dessous de chaque couche d'Al(OH) 6 octaédrique se trouve une couche de SiO4 tétraédrique.

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace inter-foliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

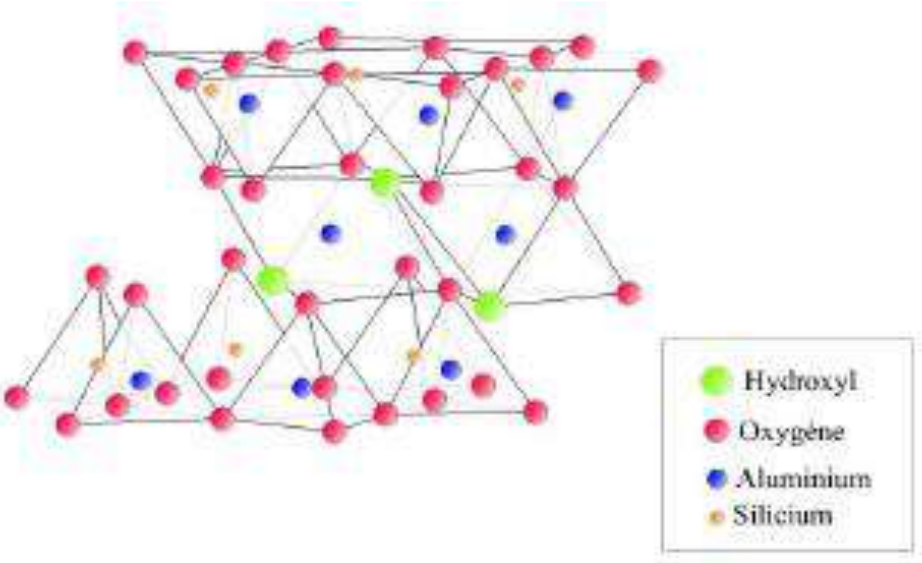


Figure (I.7) : Modèle structurale l'illite **[17].**

I.2.4.3.Les argiles fibreuses :

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés figure(I.8), elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite oupaligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

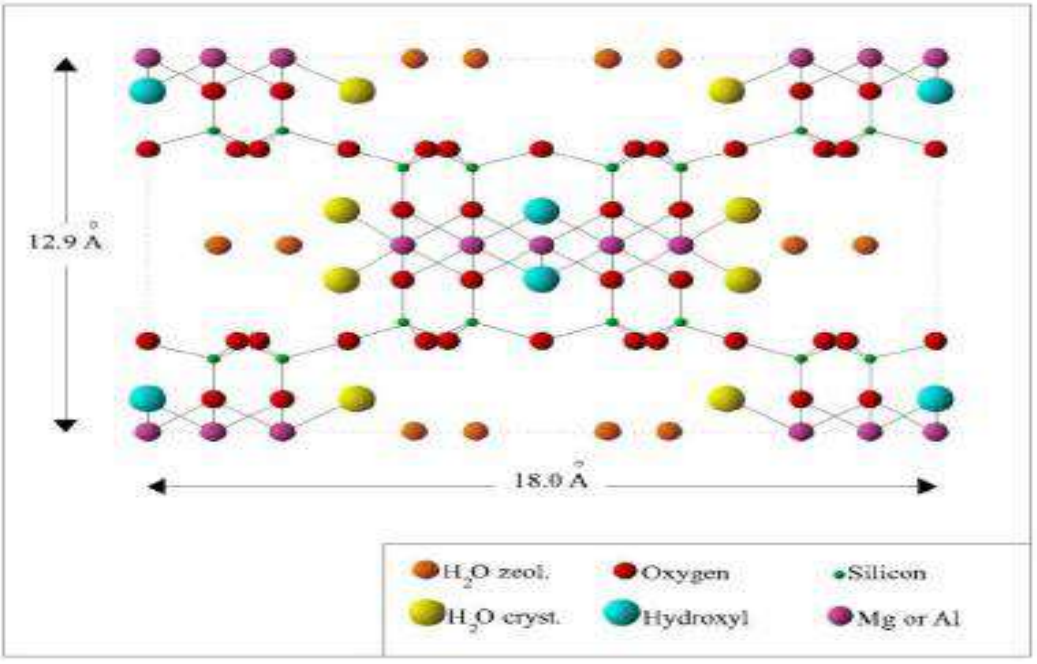


Figure (I.8) : Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite **[18]**.

I.2.4.4.La kaolinite (1/1, d=7A°) :

De formule de base : $2SiO_2$ Al_2O_3 $2H_2O$, la plus pauvre en silice à deux couches, dans le feuillet élémentaire, une couche d'Al $(OH)_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont à peu près fixes les unes par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles , les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits.

Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15 µm).

L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme Al^{3+} est comme suit :

$$Al_2Si_2O_5\,(OH)_4 + 6H^+ \quad \leftrightarrow \quad 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$$

La kaolinite de couleur blanche neigée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

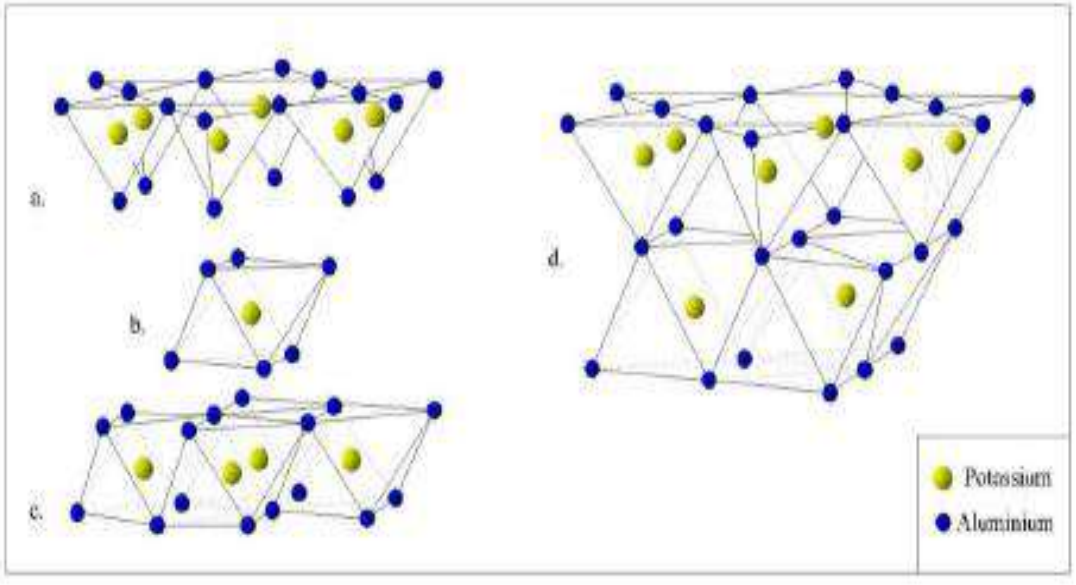


Figure (I.9) : Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de Kaolinite **[17]**.

I.2.4.4.1.Structure du kaolin :

Le kaolin est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres, et leurs sommets pointent dans la même direction.

La couche octaédrique est formée par des octaèdres d'$AlO_2(O_4)_4$, L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite.

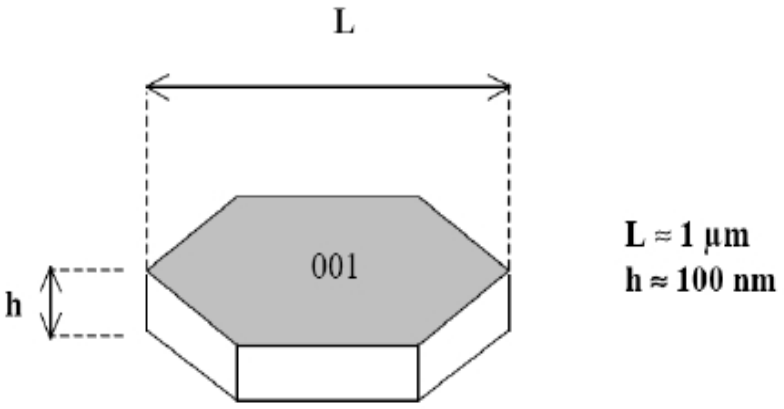


Figure (I.10) : Structure d'une plaquette de kaolinite **[19]**.

I.2.4.4.2.Domaines d'application des kaolins :

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses **[20, 21]** :
Parmi les industries qui utilisent les kaolins sont l'industrie papetière, l'industrie céramique et le domaine pharmaceutique.

I.2.4.4.3. Complexes d'intercalation dans les kaolinites :

Les kaolinites et d'autres minéraux du sous-groupe des argiles TO bien qu'étant non gonflantes, peuvent intercaler certains composés organiques et inorganiques **[22]**.

Les composés pénètrent dans l'espace inter-foliaire des feuillets de kaolinite et l'espace Inter-feuillet augmente en passant de 0,72 nm à 1,0 -1,05 nm. Les espèces ayant pénétré qui ont brisé les fortes forces d'interaction électrostatiques et de type Van Der Waals qui retiennent les feuillets TO pourraient former des liaisons H avec les hydroxyles et oxygènes des surfaces internes.

Les hydroxydes basaux sont de pauvres donneurs de protons. Ils ne peuvent former de liaisons hydrogène qu'avec des bases très fortes comme les groupements NH_2 de l'hydrazine, le groupement C=O (et dans une certaine mesure aussi les groupements NH_2) de l'urée ou de plusieurs amides, le groupement NO de l'oxyde-N-pyridine, et le groupement S=O du diméthyle sulfoxyde (DMSO). Le groupement S=O peut se lier aux hydroxyles de la surface interne soit par le S ou par O. Dans tous les cas, la paire d'électrons seuls du groupement fonctionnel accepteur de proton pointe vers les hydroxyles et la liaison H est obtenue.

De forts donneurs de proton comme le groupement NH_2 dans l'urée ou les amides, peuvent former des liaisons H avec des oxygènes localisés sur le plan des oxygènes. Comme le plan des oxygènes est un très pauvre donneur de pair d'électrons, ces liaisons hydrogène sont très faibles.

I.2.5.les Sméctites :

Cette famille d'argile connue pour sa capacité de piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, leur volume peut s'augmenter jusqu'à 30%. En piégeant l'eau elles fixent aussi des cations permettant les échanges par adsorption. Elles prennent une texture de type gel, pouvant transporter des ions ou des molécules actives, cette propriété est à la base des technologies de pansements pour le tube digestif **[23]**.

Leur forme est : $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ ou $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$.

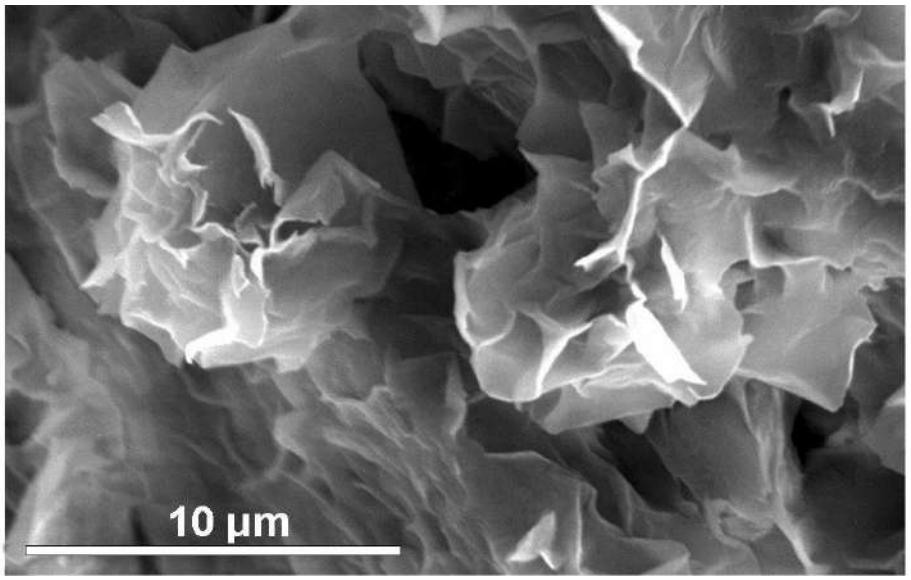


Figure (I.11) : vue sur MEB d'une smectite. **[24].**

I.2.6.Charge des surfaces argileuses :

La plupart des argiles, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions iso morphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes.

I.2.6.1.La charge permanente :

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions iso morphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+, Na^+, Ca^{2+}, K^+ ou Mg^{2+}.

I.2.6.2. La charge variable :

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution.

En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.2.6.3. Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+, Ca^{2+}, K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

Tableau(I.2) : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Echantillons	***CEC (meq/100g)***
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite Vermiculite	80-150 100-150

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution Isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique **[25]**.

I.2.6.4.Surface spécifique :

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.

- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité **[26],** lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à furia mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

I.2.7.Phénomène de gonflement :

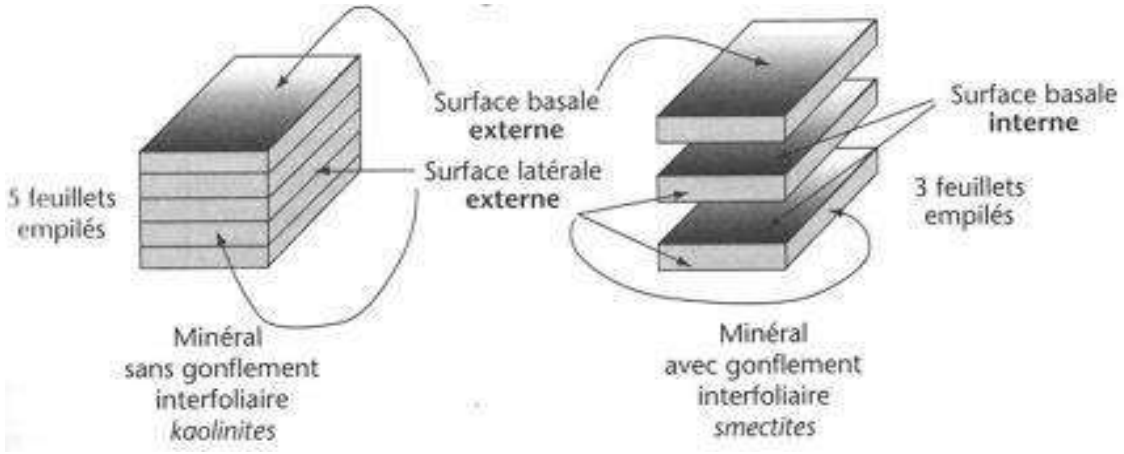


Figure (I.12) : Représentation de mécanisme de gonflement **[27].**

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement **[28]**.

I.2.7.1.Gonflement inter foliaire :

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.

I.2.7.2.Gonflement inter particulaire :

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contres ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : Ba2+ Ca2+ Mg^{2+} Cs^{+} NH^{4+} Rb^{+} K^{+} Na^{+} Li^{+} **[29]**.

I.2.8. Domaines d'utilisations des Argiles :

I.2.8.1. Les Produits Pharmaceutiques :

Plusieurs types d'argiles sont utilisés comme lubrifiants, émulsifiant, gélifiants et épaississants pour éviter la ségrégation des composantes de l'industrie pharmaceutique en raison de leurs propriétés qui rendent utile est telles que : forte capacité d'adsorption, la surface interne élevée, haute capacité d'échange cationique, inertie chimique faible ou nulle en toxicité.

On prend par exemple Smécta qui est utilisé comme stabilisants dans les produits pharmaceutiques **[30]**. Leur grande capacité d'adsorption de substances telles que les graisses, les toxines pour diminuer les douleurs d'estomac. Dans le cas de brulures, on plonge la partie brulée dans un bain de boue argileuse (argile verte).

Et aussi comme un agent anti-inflammatoire qui améliore la solubilité dans l'eau et la biodisponibilité des médicaments.

I.2.8.2. Produit cosmétique :

Les argiles sont riches en éléments alimentaires dont la peau et les cheveux ont besoin, pour la peau les argiles sont utilisées comme masque qui élimine les taches et les rides du visage et aussi comme protecteur dermatologique en protégeant la peau contre les agents affectant Les argiles ont des effets magnifiques sur la croissance des cheveux parce qu'elles sont riches en minéraux essentiels.

I.2.8.3. Utilisation des Argiles dans le domaine de l'Environnement :

Les argiles jouent un rôle considérable dans la réduction de la pollution de l'environnement et leurs applications se découvrent sans cesse. On cite parmi celles–ci **[31,32]** :

• Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (Rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl).

- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.

- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

Le Tableau (I.3) : L'importance de l'argile et leur application et utilisation dans déférentes secteurs selon **[33].**

Secteurs d'utilisation	*Exemple d'application*
Industrie de forage.	Liant et enrobage du forage. Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire.	Clarification et purification des vins. Décoloration des huiles. Filtration des bières.
Industries pharmaceutique set cosmétiques.	Liant des pommades .adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie.	Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants.	Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique.	Support des pesticides.
Engrais.	Additif d'engrais.
Production végétale.	Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction.	Ingrédient du ciment.
Pétro chimie.	Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier.	Papier pour impression et production spéciale.

I.2.9. Classification Des Médicament :

Afin de faciliter leur application thérapeutique les médicaments ont été classés en différents familles subdivisés en groupes et sous-groupes les critères de classification sont :

- 1 le mode action.
- 2 l'origine.
- 3 la nature chimique.
- 4 la modalité d'action.
- 5 le spectre d'action.

Les médicaments peuvent aussi être classés selon leur catégorie thérapeutique comme suit :

1. Les analgésiques (agissant contre la douleur).
2. les antibiotiques (antimicrobiennes ayant une activité bactériostatique et/ou bactéricides).
3. les antidépresseurs (qui traitent la dépression).
4. les anti-inflammatoires (agissant contre l'inflammation).

I.2.9.1.Les anti-inflammatoires :

L'inflammation ou réaction inflammatoire est définie comme une réponse des tissus vivants, vascularisés, à une attaque. Ce processus comprend :

- **Des phénomènes généraux :** exprimés biologiquement par le syndrome inflammatoire et cliniquement de façon variable, le plus souvent par de la fièvre et éventuellement une altération de l'état général.

- **Des phénomènes locaux :** l'inflammation se déroule dans le tissu conjonctif vascularisé **[34],** Les substances chimiques luttant contre les phénomènes inflammatoires sont appelées des anti-inflammatoires ou d'un autre terme ce sont des médicaments antagonistes des processus inflammatoires qui peuvent être généraux et secondaires.

I.2.9.2. Les effets des anti-inflammatoires :

- **Effet Analgésique :**

L'action analgésique des AINS s'exerce à la fois au niveau périphérique et au niveau central, mais l'effet périphérique prédomine, leur effet analgésique est habituellement associé à leur effet anti-inflammatoire et résulte de l'inhibition de la synthèse des prostaglandines dans les tissus inflammés **[35]**.

- **Effet Antipyrétique :**

Qui est susceptible d'abaisser la température jusqu'à des valeurs proches de la normale en cas de fièvre **[36]**.

- **Effet Anti-inflammatoire :**

Le rôle des prostaglandines dans l'inflammation est de produire une vasodilatation et d'augmenter la perméabilité vasculaire. L'effet anti-inflammatoire relativement modeste des AINS donnés à la plupart des patients présentant une arthrite rhumatoïde, soulage par fois la douleur, la raideur et le gonflement, mais ne modifie pas la cause de la maladie **[37]**.

I.2.9.3. Les principaux AINS :

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens AINS comprennent :

- **Les dérivés salicylés** :

Sont généralement des analgésiques et des antipyrétiques et sont prescrits pour les maladies rhumatismales, exemple :
Aspirine (acide acétylsalicylique) : est plus fréquemment utilisé comme calmant de douleurs d'origines diverses.
Aspégic (l'acétyle salicylique de lysine) : il fait partie des antipyrétiques et antalgiques.

- **Les dérivés de l'acide propénoïque et de l'acide butyrique :**

Ces anti-inflammatoires sont probablement moins efficaces que les autres médicaments anti inflammatoires, mais ils ont une bonne tolérance, dans ce type on trouve : Ibuprofène, Fénoproféne, Naproxen, Kétoproféne.

- **Les dérivés de l'acide anthranilique ou fénamates :**

Classe d'*AINS* peu différente des précédentes, donnant plutôt davantage d'incidents et d'accidents digestifs, le Diclofénac (VOLTARENE) étant l'un des *AINS* les plus vendus en France, l'acide méfénamique (PONSTYL) et l'acide niflumique (NIFLURIL) **[38]**.

I.2.10.Les autres AINS :

Dérivé acéto-indoliques et apparentés (indométacine) : utilisés pour le traitement chronique des affections rhumatismales, ses effets toxiques sont nombreux.
Oxicams : piroxicam, tonoxicam, méloxicam **[39]**.

Le Diclofénac sodique est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien dérivé de l'acide anilino-phénylacétique $C_{14}H_{10}C_{l2}NNaO_2$ ayant des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et antipyrétiques. Il existe sous forme de comprimés, granules, suppositoires, collyres, gels et emplâtres.

I.3 Généralités sur l'adsorption :

I.3.1. Définition de processus d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène qui désigne l'accumulation d'espèces chimiques (molécules de gaz ou de liquides) sur la surface solide de l'adsorbant suivant divers processus (la chimisorption forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons et la physisorption lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques).

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide y compris solvant aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide, Il y a donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer.

Ce phénomène dépond à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat **[40].**

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de force non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de van der waals.

- L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

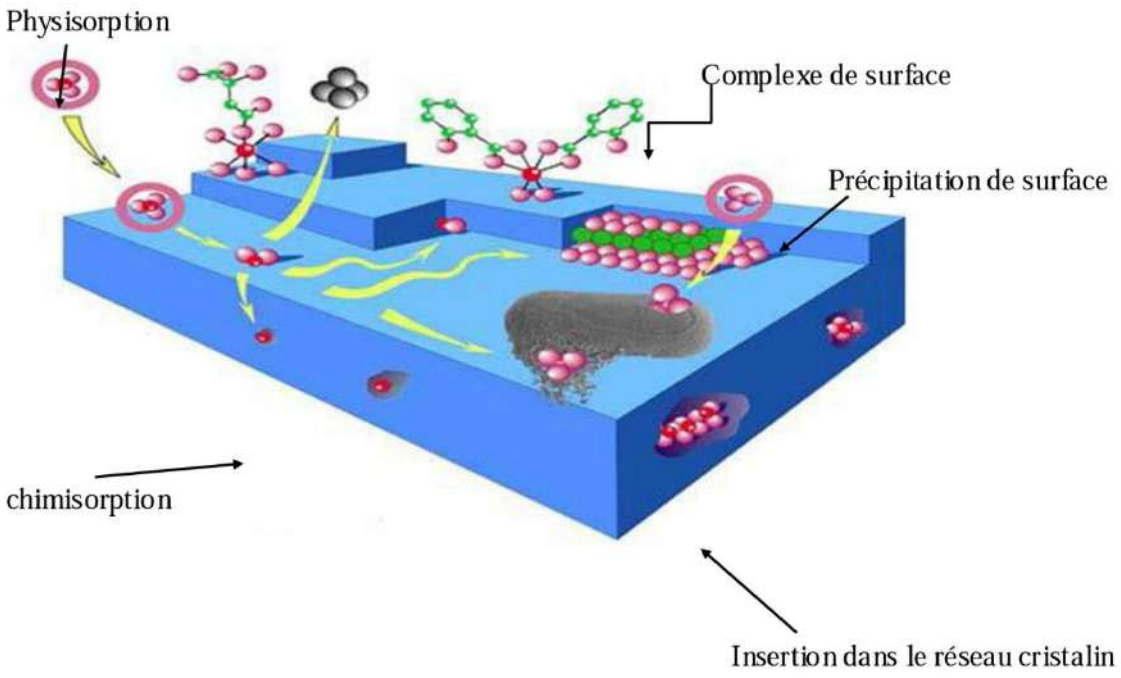


Figure (I.13) : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide selon **[41]**.

I.3.2. Types d'adsorption :

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique **[42]**.

I.3.2.1. L'adsorption physique (physisorption) :

Ce type d'adsorption est réversible se produit sans modification de la structure moléculaire (les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) **[43]**.

Ce processus physique qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, ces forces intermoléculaires relativement faibles qui se divisent en deux catégories :

Les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient les molécules adsorbables et le solide (forces de Van Der Waals et forces de polarisation) **[44]**.

Les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (forces électrostatiques).

Ce type d'adsorption se caractérise par quatre propriétés **[45]** :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.

- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.

- Une réversibilité relativement facile.

I.3.2.2.Adsorption chimique (chimisorption) :

Cette adsorption est irréversible et lente, les molécules directement liées au solide **[46]**. Par une liaison chimique forte de type covalente, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption. Ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif). Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche.

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes **[47]**.Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau (I.4) : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **[48]**.

Propriétés	***Adsorption physique***	***Adsorption chimique***
Types de liaison.	Liaison de Van Der Waals.	Liaison chimique.
Température de processus.	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat. Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
Individualité des molécules.	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules.
Désorption.	Facile.	Difficile.
Cinétique.	Rapide, indépendante de la température.	Très Lente.
Chaleur d'adsorption.	Inférieur à 10 Kcal/mol.	Supérieur à 10 Kcal/mol.
Energies de liaison.	0 et 40 KJ/mol.	> 40 KJ/mol.
état de surface.	Adsorption en plusieurs couches possible.	Adsorption en monocouche.

I.3.3. Mécanismes de l'adsorption en phase aqueuse :

C'est un transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface d'un matériau appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes principales :

- Transfert de la particule (très rapide).
- Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon (rapide).
- Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Adsorption dans un micropore (très rapide).

L'efficacité de l'adsorption est en fonction de la concentration, de la polarité de la substance dans l'eau est plus favorables aux substances polaire, moins efficace contre les solvants apolaires et les chlorés à faible poids moléculaire **[49]** l'adsorption en phase aqueuse est un phénomène de surface.

I.3.4. Caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant :

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques. L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité qui est l'ensemble des interstices (espaces) pouvant contenir des fluides.

Les propriétés physiques d'un adsorbant peuvent être résumées ainsi :

- La forme (poudres, granulés…).
- Les dimensions.
- La surface spécifique ($m^2 \, . \, g^{-1}$) qui désigne la surface réelle (surface totale) par unité de masse.
- La distribution des diamètres des pores.
- Le volume poreux.
- Les densités (apparente, réelle…).
- La tenue mécanique et tenue en température, etc.

- Les tailles de pores sont reparties en trois groupes :
    - les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
    - les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50nm.
    - les macrospores de diamètre supérieur à 50 nm.

Les micropores constituent les sites de l'adsorption et déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption.

Quant aux propriétés chimiques, elles concernent :

- Les affinités polaires (hydrophile/hydrophobie).
- Teneur en eau.
- Teneur en composés solubles.
- Taux de cendres.
- Désorbabilité.
- Propriétés catalytiques, etc.

I.3.5. Cinétiques d'adsorption :

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption. L'ensemble de la littérature sur le sujet considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs...), comprend cinétiquement trois étapes importantes suivantes :

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- La réaction d'adsorption elle-même.

Une (ou plusieurs) de cas étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitant).par ailleurs, pour chacune des trois étapes, il est possible d'évaluer les paramètres liés à la cinétique d'adsorption du transfert de matière à l'aide de modèles classiques basés sur les lois de fick. La répartition de l'adsorbat sur le réseau poreux est schématisée sur la Figure(I.14) :

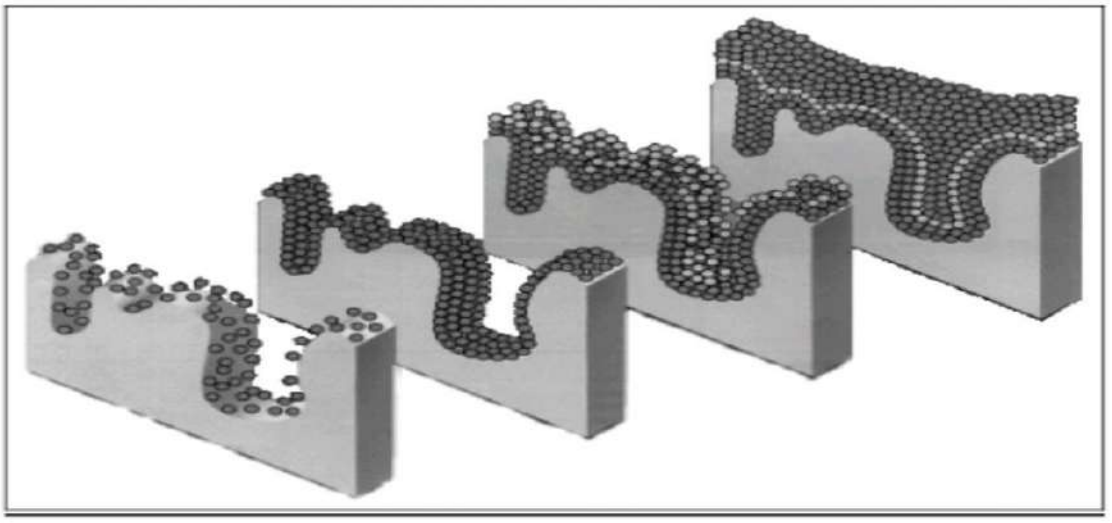


Figure (I.14) : Mécanisme d'adsorption d'un liquide sur un solide poreux **[50].**

La réaction d'adsorption implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert).

Elle est régie par :

- Le régime de turbulence.
- La concentration de la solution.
- La quantité et les caractéristique de l'adsorbant (surface spécifique, porosité).
- Le nombre de sites actifs disponible.

I.3.5.1. Modèle de cinétiques d'adsorption :

Le modèle cinétique permet de déduire le mécanisme d'adsorption et les étapes contrôlant la vitesse d'adsorption. Les principaux modèles cinétiques rapportés dans la littérature pour l'évaluation des données cinétiques expérimentales sont : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion interarticulaire **[51,52].**

I.3.5.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :

Lorsque l'adsorption est précédée par une diffusion à travers une couche limite, la cinétique suit l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre ayant pour forme **[53]** :

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(I.1)}$$

L'intégration de l'équation (I.1) avec les conditions aux limites : t = 0 $\rightarrow$t et q_e= 0 $\rightarrow q_t$ donne :

$$q_t = q_e\left(1 - \frac{1}{e^{k_1 t}}\right) \qquad \text{(I.2)}$$

La transformation en forme logarithmique donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \qquad \text{(I.3)}$$

Où

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1}).

k_1: La constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : temps (min).

Les coefficients du modèle de pseudo-premier ordre (q_e et k_1) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de log (q_e-q_t) en fonction de t.

I.3.5.1.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :

Selon Putra et al. **[53]**, le modèle de pseudo-second ordre est un modèle cinétique couramment utilisé dont la forme générale est donnée par :

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(I.4)}$$

L'intégration de l'équation (I.4) avec les mêmes conditions aux limites que l'équation (I.5) donne :

$$q_t = \frac{k_2 {q_e}^2 t}{1+k_2 q_e t} \qquad \text{(I.5)}$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(I.6)}$$

Où

t : temps (min).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t ($mg.g^{-1}$).

k_2: La constante de vitesse de pseudo-second ordre ((g/mg min)).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

Les coefficients du modèle de pseudo-second ordre ($q_e$et k_2) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de t/q_t en fonction de t.

I.3.5.1.3. Modèle d'Elovich :

Ce modèle qui a été envisagé pour décrire une cinétique de second-ordre en assumant que les sites d'adsorption sont énergétiquement hétérogènes est donné par **[54]** :

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-\beta q_t) \qquad \text{(I.7)}$$

L'intégration de l'équation (I.7) donne :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + (\beta \ln t) \qquad \text{(I.8)}$$

Où

β : La constante de désorption (g/mg).

α : La vitesse initiale d'adsorption (mg/g min).

Les coefficients du modèle d'Elovich (α et β) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de q_t en fonction de ln(t).

I.3.5.1.4. Modèle de diffusion intra particule :

Selon Weber et Morriss **[55]**, la diffusion interarticulaire contrôle la plupart des processus d'adsorption. Dans ce cas, l'élimination varie presque proportionnellement avec la racine carrée du temps et peut être représentée comme suit :

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \qquad \text{(I.9)}$$

Où

k_{di} : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g $min^{1/2}$)

C : épaisseur de la couche limite.

Les coefficients de ce modèle (k_{di} et c) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de $q_t$en fonction de $t^{1/2}$. Ainsi, la résistance au transfert de masse externe augmente avec l'augmentation de l'ordonnée à l'origine. Lorsque cette dernière s'annule, la diffusion intra particulaire sera la seule étape limitant la vitesse d'adsorption **[56]**.

I.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les études d'adsorption liquide/solide des polluants organiques, ou inorganiques sur les charbons actifs en phase aqueuse servent à déterminer le temps de contact adsorbant/adsorbat nécessaire à établir un équilibre d'adsorption. La performance d'une adsorption dépond en grande partie de l'équilibre entre les deux phases.

Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique par les isothermes. Les isothermes d'adsorption qui permettent de déterminer la capacité ultime d'adsorption du charbon actif (mode batch), qui sont représentés la quantité d'adsorbat fixé, a température constante, par unité de passe d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Chaque adsorbant a sa propre isotherme d'adsorption, et dans le traitement des eaux, cette fonction est souvent modélisée par les équations de Freundlich **[57],** ou de Langmuir modifiée **[58]**.

La quantité de l'espace adsorbée peut s'exprimer aussi par le rapport de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la quantité maximale adsorbable q_m ; ce qui définit le taux de recouvrement la relation obtenue par un bilan de matière appelée « isotherme d'équilibre » s'écrit de la manière suivante :

$$q_e = \frac{(Co - C_e)\, v}{m} \qquad \text{(I.10)}$$

Où

Les paramètres suivants représentent :

Co : la concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg^{-1})

C_e : La concentration résiduelle en soluté dans la phase liquide ($mg.L^{-1}$).

V : le volume de solution (L).

m : la masse du solide adsorbant (g).

I.3.6.1. Modèles d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre est l'une des données les plus importantes pour comprendre le mécanisme des systèmes d'adsorption puisque le modèle d'isotherme d'adsorption permet la compréhension globale de la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'analyse des données d'isothermes au moyen de différents modèles est une étape importante afin de trouver le modèle adapté qui peut être utilisé à des fins de conception.

Plusieurs modèles ont été proposés et appliqués pour expliquer les caractéristiques de l'équilibre d'adsorption. **[59]**.nous présenterons ci-dessous les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques.

I.3.6.1.1. Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir suppose que les forces d'interaction adsorbat/adsorbant sont négligeables et que l'adsorption se produit au niveau de sites spécifiques homogènes jusqu'à la formation d'une monocouche **[60]**. La forme linéaire de ce modèle s'écrit :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{Ce}{q} \qquad \text{(I.11)}$$

Où

k_l : La constante de Langmuir (L/mg).

Les coefficients du modèle ($k_l$etq_m) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire du Ce/q_e en fonction de Ce. Ceci permet l'estimation du paramètre adimensionnel (R_l) considéré comme indicateur d'adsorption et définie par **[61]** :

$$R_l = \frac{1}{K_l Co} \qquad \text{(I.12)}$$

- Pour une adsorption défavorable, R_l> 1.
- Pour une adsorption linéaire, R_l= 1.
- Pour une adsorption favorable, 0 <R_l< 1.
- Pour une adsorption irréversible, R_l = 0.

Pour l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

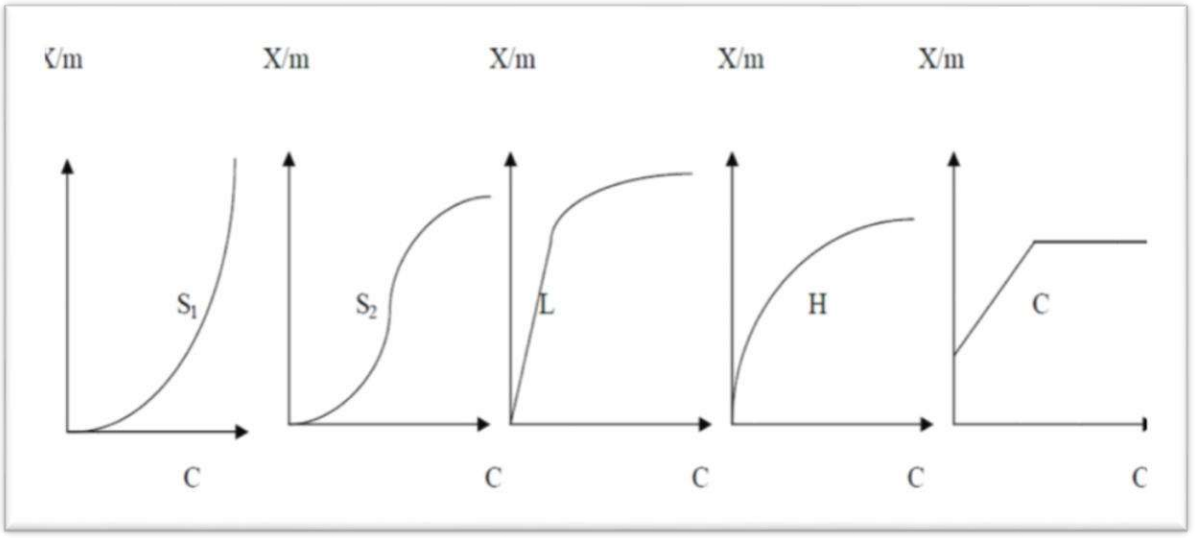


Figure (I.15) : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

Type S :

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Dans ce cas, il y'a une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L :

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H :

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C :

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

I.3.6.1.2. Modèle de Freundlich :

Ce modèle est une expression empirique qui décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes suivant un mécanisme d'adsorption en monocouche **[62]**.

L'isotherme de Freundlich est donnée sous sa forme linéaire par :

$$ln\, q_e = ln\, k_F + \frac{1}{n} ln\, Ce \qquad (I.13)$$

Où

k_F : Coefficient de Freundlich représentant la capacité d'adsorption ((mg/g).$(L/mg)^{1/n}$).

n : Coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.

Les coefficients de Freundlich (k_F et n) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de $ln(qe)$ en fonction de $ln(Ce)$. Ainsi, Il a été reporté qu'une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 correspond à une adsorption favorable **[63]**.

I.3.6.1.3. Modèle de Temkin :

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante **[64]** :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln a_T C_e \qquad (I.14)$$

Où :

a_T Et b_T : constantes d'isotherme de Temkin.

R : la constante des gaz parfaits (J $mol^{-1}K^{-1}$).

T : la température absolue (K).

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

I.3.6.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevish :

L'isotherme de Dubinin-Radushkevish est plus générale que celle de Langmuir car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant. La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante **[65]**.

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR}\varepsilon^2 \qquad \text{(I.15)}$$

Où

q_m: Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_{DR} : La constante de Dubinin-Radushkevish (mol^2/KJ^2).

ε : Le potentiel de polanyi (J/mol), déterminé par :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{Ce}\right) \qquad \text{(I.16)}$$

Les coefficients du modèle de Dubinin-Radushkevish (q_m et K_{DR}) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de ln (q_e) en fonction deε^2. L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) peut être obtenue à partir des valeurs de K_{DR}en employant l'équation suivante :

$$E = \sqrt{\frac{1}{2K_{DR}}} \qquad \text{(I.17)}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés **[66]** :

- E < 8 kJ/mol : la physisorption qui domine.
- 8 < E < 16 kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- E > 16 kJ/mol : la sorption est dominée par diffusion intra particule.

De nombreuses études relatant la détermination des isothermes d'adsorption décrivant l'adsorption des antibiotiques sur différents adsorbants ont été rapportées dans la littérature.

I.3.7. Paramètre influençant l'adsorption :

L'efficacité d'adsorption des solutés dépond d'une part des paramètres de fonctionnement du procédé, et d'autre part de la nature de l'adsorbat.

Les facteurs principaux qui influencent ce phénomène dans les solutions aqueuses peuvent être présentés comme suit :

- PH de la solution est une variable importante. Des autres ont montré que la valeur de PH pour obtenir la meilleure adsorption est située entre 4 et 7,1 selon l'adsorbant étudié. **[67].**

- Nature de l'adsorbant : les caractéristiques des adsorbants (origine, volume poreux, surface spécifique, distribution poreuse, granulométrie et réactivité de surface) jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption.

- Nature de l'adsorption : le point d'ébullition, la solubilité, la polarité, le poids moléculaire ainsi que le structure moléculaire ont une influence notable sur le Phénomène d'adsorption. En effet, les composés qui ont un poids moléculaires élevé et une faible solubilité sont mieux adsorbés.

Aussi, plus la concentration de l'adsorbat est élevée, plus la consommation de charbon augment **[68]**. Les composés avec une grande hydrophobicité sont mieux adsorbé que les composés hydrophiles **[69].**

- Structure chimique de la molécule et la place des groupes fonctionnels vont influencer l'adsorption. lorsqu'une molécule n'est pas symétrique, l'adsorption sera moins bonne qu'avec une molécule symétrique. On peut regrouper les différences structurelles selon leur influence sur l'adsorption.

- Les groupements fonctionnels comme(COOH), et (NH_2), (OH) diminuent la capacité d'adsorption.
- Les groupements de (NO_2), NOH, COOR, X augmentent la capacité d'adsorption.

- Température : l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

- Surface spécifique : la surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

I.4. Support Vecteur Machine :

I.4.1.Présentation générale des SVM :

Les SVM (ainsi que les SVR) sont une classe d'algorithmes d'apprentissage supervisé. Les SVM sont basés sur les mêmes principes d'apprentissage que les réseaux de neurones. Toutefois, ils possèdent l'avantage d'être plus simple sa configurer.

Le modèle du classifier est construit à partir d'un ensemble d'apprentissage de N exemples étiquetés (x_i, y_i) avec $x_i \in R$, P et $y_i \in \{1 ; -1\}$ selon la classe (représente la dimension des vecteurs d'entrée ou encore le nombre de caractéristiques dans les exemples d'entrées). Il est à remarquer que la version originale des SVM traite uniquement le cas binaire à deux classes, mais des extensions existent pour la multi-classe.

L'apprentissage permet de construire la fonction f de décision appelée aussi hyper plan séparateur.

$$f(x) = \text{signe}(\langle w, x \rangle + b) \qquad (I.18)$$

Avec w ∈ R, p et b les paramètres permettant de déterminer dans quelle partie de l'hyper plan se trouve l'exemple x. La figure (I .16) présente le cas linéairement séparable, où la marge Δ est définie par la distance minimale entre les deux points des différentes classes.

I.4.2.Le principe des SVR :

Le principe des SVM est repris et adapté par les SVR pour modéliser un problème de régression .Le but est d'approximer une n semble de données (xi, yi) par une fonction f :

$$f(x)=<w, x>+b \qquad (I.19)$$

Telle que

$$|f(xi) - yi| \leq \in \qquad (I.20)$$

Avec :

i∈{1,..,N}.

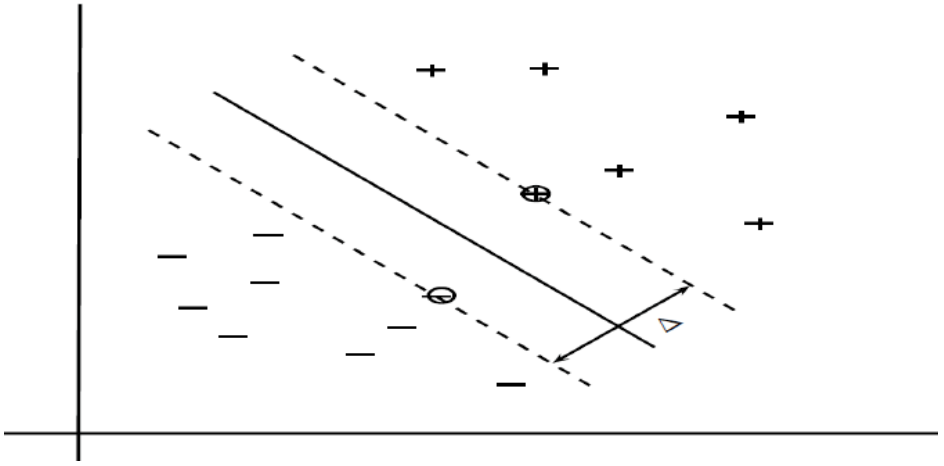
L'idée consiste à minimiser le terme w tout en étant sous la contrainte de ne pas dépasser un taux d'erreur.

De point de vue graphique, ceci revient à trouver une zone du plan qui contient tous les exemples xi de largeur 2 appelé tube, (voir Figure I.16).Si on considère la minimisation de $||w||^2$ on obtient le problème quadratique suivante :

Minimiser $\|W\|^2$:

Tel que :

$$\begin{cases} Y_i - \langle w, X_i \rangle - b \leq \epsilon \\ \langle w, X_i \rangle + b - y_i \leq \epsilon \end{cases} \qquad (I.21)$$



Figure(I.16) : Hyper plan linéaire séparant avec la marge Δ les exemples positifs et des exemples négatifs.

En passant par la formulation du a les et les équations de Lagrange, la fonction obtenue peut être écrite sous la forme :

$$f(x) = \sum_{i=1}^{N}(\alpha_i - \alpha_i^*)\langle X_i, X\rangle + b \qquad \text{(I.22)}$$

Où

α_i et α^*sont les multiplicateurs de Lagrange issus de la formulation du a le et à déterminer. Il est à noter qu'en pratique, il est difficile de satisfaire la contrainte stricte du tube.

Afin de résoudre ce problème, il est possible d'assouplir les contraintes comme le montre la Figure (I.16).

L'idée fondamentale des SVM est de trouver la fonction objectif tout en minimisant un certain risque .Théoriquement le risque peut être défini en fonction de la fonction perte et de la fonction f trouvée comme le montre l'équation (I.23) .On peut voir dans la Figure (I.16) que les exemples à l'intérieur du tube posse dent une valeur de la fonction perte nulle. Pour les exemples en dehors du tube, la valeur de la fonction perte est positive et linéairement croissante.

$$R[F] = \int l\big(x, y, f(x)\big)dP(x, y) \qquad \text{(I.23)}$$

Où

l(x, y, f(x)) représente la fonction perte. En pratique, comme la distribution est inconnue, on se contente de minimiser le risque empirique définit par l'équation :

$$R_{emp}[F] = \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N} l(x, y, f(x)) \qquad \text{(I.24)}$$

Cependant, dans un espace assez riche en caractéristiques, utiliser un petit nombre de donnée pour définir le risque n'est pas adapté et peut Mener à un sur apprentissage.

L'idée est d'utiliser une version régularisée du risque en y intro du i Sant un terme de contrôle. Le risque régularisé peut ainsi être défini par l'équation (1.25) :

$$R_{reg}[F] = R_{emp}[F] + \frac{\lambda}{2}\|w\| \qquad \text{(I.25)}$$

Où

λ>0 est appelée constante de régularisation.

Afin de résoudre le problème non linéaire, l'idée consiste à passer par l'intermédiaire d'une fonction de mappage vers une espace de caractéristiques de plus grande dimension. Une régression linéaire est alors appliquée dans ce nouvel espace. Le problème est que le calcul dans cet espace peut être long voire même impossible. Pour cela, la fonction de mappage doit être choisie de manière à transformer le produit scalaire de l'espace des caractéristiques en un produit dans l'espace d'origine .Si on considère comme exemple la fonction de mappage Φ.

Φ : $R^2 \to R^3$

$$(x_1, x_2) \to (x_1^2, \sqrt{2x_1, x_2, x_2^2}) \qquad \text{(I.26)}$$

On peut facilement vérifier la propriété suivante :

$$\langle (x_1^2, \sqrt{2x_1x_2, x_2^2}), (x'^2_1, \sqrt{2x'_1, x'_2, x'^2_2}) \rangle = \langle x, x' \rangle^2 \qquad \text{(1.27).}$$

Chapitre II
Partie Expérimentale

La science sans religion est boiteuse, la religion sans science est aveugle. »

Albert Einstein

Au cours de ces dernières années, les argiles ont attiré beaucoup d'attention dans les différentes disciplines de la chimie en raison de leurs propriétés chimiques et physiques et par leur utilisation dans des domaines variés. Le principal centre d'intérêt est l'utilisation des matériaux qui ne présente aucune toxicité pour l'environnement et la santé humaine, et spécialement qui respecte les douze principes de la chimie verte.

Dans ce chapitre, nous avons préparé le charbon actif à partir de l'argile par l'activation chimique, ainsi l'étude l'adsorption de diclofénac sur ces charbons par l'influence de différents paramètres. Cette étude permet l'obtention des isothermes qui résultent la cinétique d'adsorption.

II.1.Produits et matériels utilisés :

II.1.1. Produits chimiques :

La réalisation de la partie expérimentale de cette étude a nécessité l'emploi des produits chimiques listés ci-dessous tableau (II.1).

Tableau (II.1) : Liste des produits chimiques utilisés.

Produits	***Propriétés***
H_3PO_4	Densité : 1.68-1.71g/cm^{-3} . Pureté : 85 %. Masse molaire : 98 g/*mol*.
NaOH	Densité : 2.13 g/cm^3. Pureté : 98 %. Masse molaire : 40 *g/mol*.
HCl	Densité : 1.83 g/cm^{-1}. Pureté : 36-37 %. Masse molaire : 34.46 g/mol.

II.1.2. Matériels utilisées :

Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé les équipements ci-dessous et qui sont disponibles au niveau du hall de technologie de notre université.

Tableau (II.2) : Liste des équipements.

Equipements	***Références***
pH mètre	Marque : OHAUS. Modèle : STARTER3100.
Etuve	Marque : Memmert. Modèle : UNB.
Four à moufle	Marque : Nabertherm. Modèle : L-151T3RN LT.
Agitateur chouffant	Marque: OVAN / HELDOLPH. Modèle: MCG15E / MR Hei-Standard.
Agitateur secoueur va-et-vient	Marque : GFL. Modèle : 3006.
Balance	Marque : Sartorius. Modèle : ED124S.
Thermomètre	Marque : HANNA. Modèle : Checktemp °C.
Spectrophotomètre UV-visible	Marque : UV mini -1240 Modèle : UV-1240.
FTIR	Marque : SHIMADZU. Modèle : RTIR 8400.

II.1.3. Les substances utilisées :

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les deux matériaux cités ci-après :

II.1.3.1. L'argile :

Le charbon actif produit par l'argile de cheffa à une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer le diclofénac de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique, EI Nemer et aI. (2007). Leur processus a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption.

II.1.3.2.Le Diclofénac sodique :

C'est un anti-inflammatoire qui provoque une augmentation de l'acidité gastrique Ci-dessous est représentée la structure chimique de ce composé :

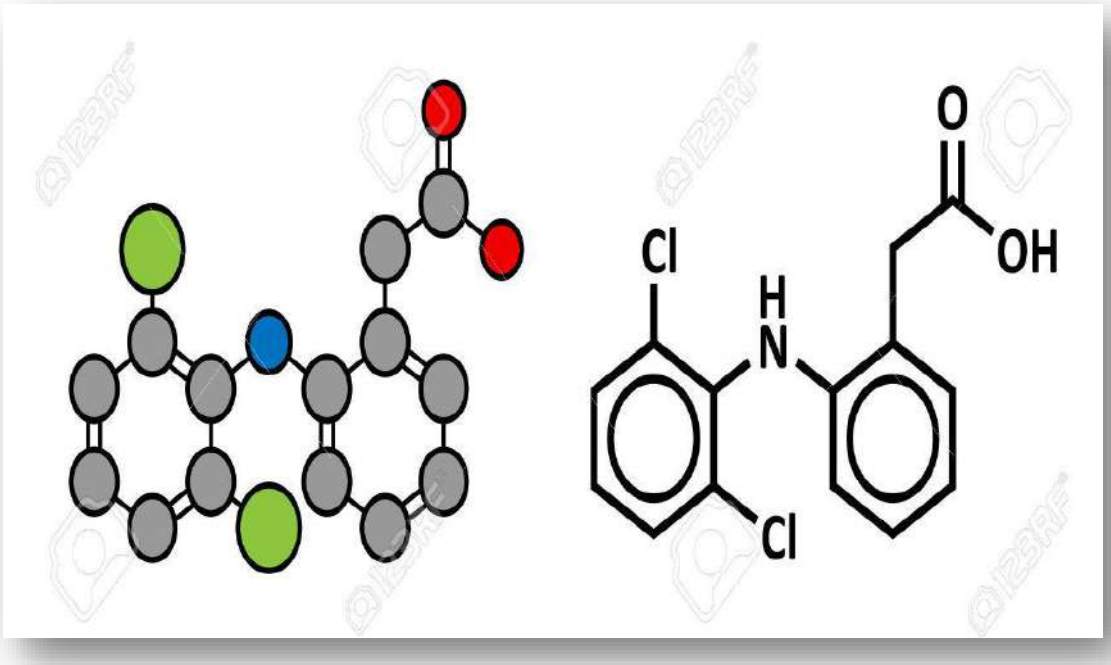


Figure (II.1) : La structure chimique du Diclofénac.

- **Les propriétés physico-chimiques de diclofénac :**

La structure chimique de diclofénac est acide 2-[2-(2,6-dichlorophenyl) Amin phényle] éthanoïque $C_{14}H_{11}Cl_3NO_2$ qui est caractérisée par des faibles propriétés acides (pka environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu.

- Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1.1.
- Faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8.
- Soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et pratiquement.
- Insoluble dans l'éther.

Il se décompose vers 280°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de 276 ± 2 nm. **[70,71]**.

II.2.Préparation de charbon actif :

II.2.1. Préparation de matière première :

Nous présentons ci-dessous une photo de l'état brut de l'argile utilisée dans notre étude (Figure II.2).



Figure (II.2) : Etat brut de l'argile.

Pour la préparation de la poudre de l'argile qui sera utilisée pour la préparation du charbon actif, nous avons suivi les étapes ci-dessous qui sont présentées dans la figure (II.3).

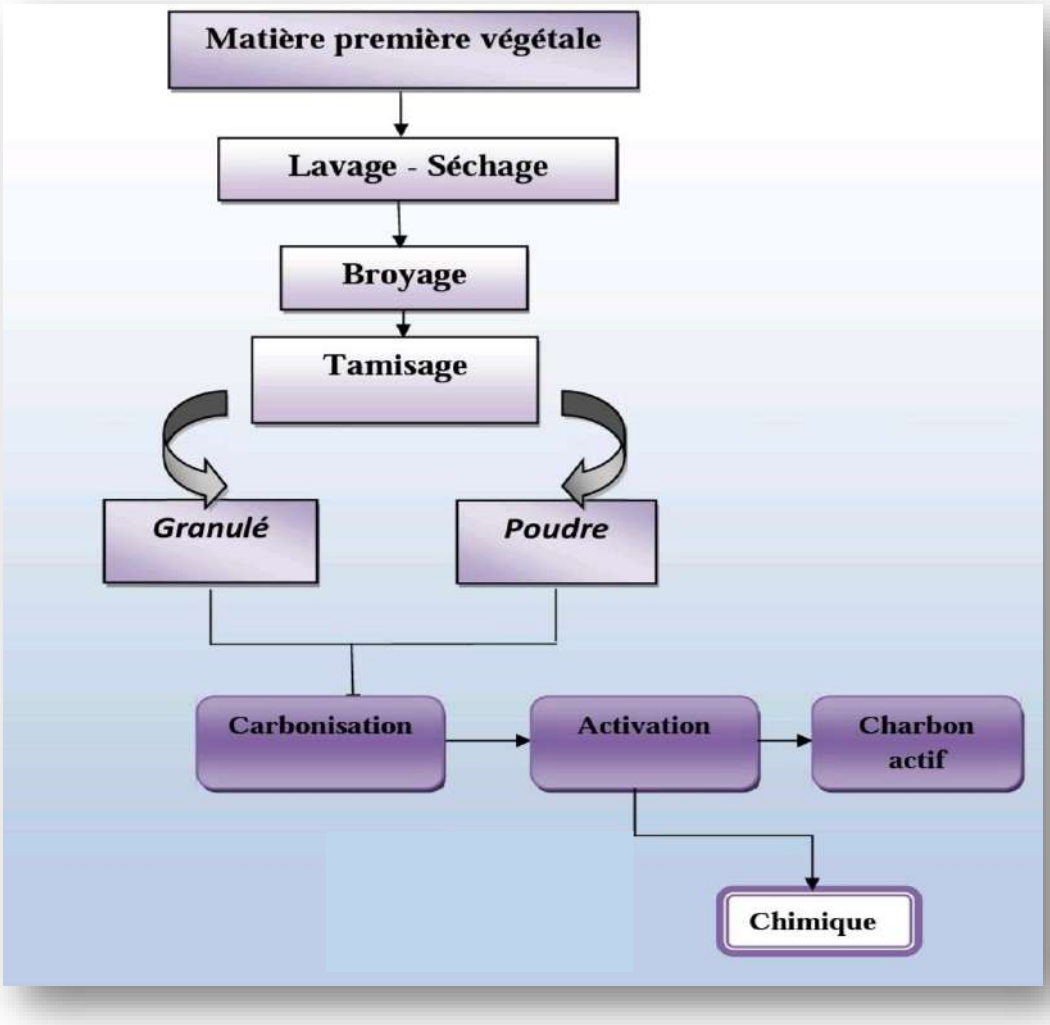


Figure (II.3) : Les étapes de fabrication du charbon actif.

II.2.2. Le Lavage :

L'argile obtenu est lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.

II.2.3. Le séchage :

Le séchage de l'argile a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 105 °C.

II.2.4. Le broyage :

Le broyage a été effectué manuellement dans un mortier puis dans un broyeur pour l'obtention des grains de déférentes tailles.

II.2.5. Le tamisage :

Ces grains obtenus ont été tamisés dans une série des tamis de diamètre (0.63, 0.88, 1.2 mm) avec une agitation manuelle afin d'obtenir des particules de diamètres 0.63 mm comme le montre la figure(II.4) :



Figure(II.4) : Les tamis utilisés.

II.2.6. Etape de calcination ou carbonisation(ou pyrolyse) :

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présentes une infinité de pores (quelques angströms) obstrués par de la matière organique.

Pour être transformée activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques pour cela on chauffe à haute température. De cette raison on introduit une quantité de la matière (l'argile) dans un four à moufle à 600°C, 700 °C ,800 °C et 900°C une montée en température de 1heure pendant 4 heures. Nous récupérons l'argile lorsque le four devient complètement froid comme le montre la figure(II.5) :



Figure(II.5) : L'argile après calcination**.**

II.2.7. Activation chimique :

L'activation acide a été réalisée en utilisant une masse de 100 g de l'argile. Cette dernière a été mise dans un bécher et imprégnée par un volume de 300 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%. Le mélange obtenu a été agité pendant 24 h. et lavé avec l'eau distillé jusqu'à atteindre un pH =7 cette opération prend environ 72h.

Enfin, nous mettons dans une étuve à 105 °C pendant 24h. Le charbon actif a obtenu a été conservé dans un flacon bien fermé.



Figure (II.6) : l'activation chimique par H_3PO_4.



Figure(II.7) : rinçage de l'argile Avec l'eau distillée.

Ainsi, on peut dire que l'argile se présente sous forme de charbon actif prêt à expérimenter.



Figure (II.8) : l'argile après l'activation chimique.

II.3. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV- visible est une technique d'analyse quantitative, qui permet de mesurer la concentration d'une solution, selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique.

Cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée ou état excité (celui d'une orbitale anti- liante σ* *ou* π*).

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons ∂ ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule **[70,72]**.

En effectuant un balayage d'un échantillon étudié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (de 200 à 800nm), ce dernier indique l'absorbance à la longueur d'onde spécifique à cet échantillon, ensuite la concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.Qui suit l'équation de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log (I_0/I) = \varepsilon.l.C \qquad \text{(II.1)}$$

Où

A(λ) : Absorbance.

I_0: Intensité incidente.

I : Intensité transmise.

ε : Coefficient d'extinction molaire (mol. $L^{-1}cm^{-1}$).

l : épaisseur de la cuve [cm].

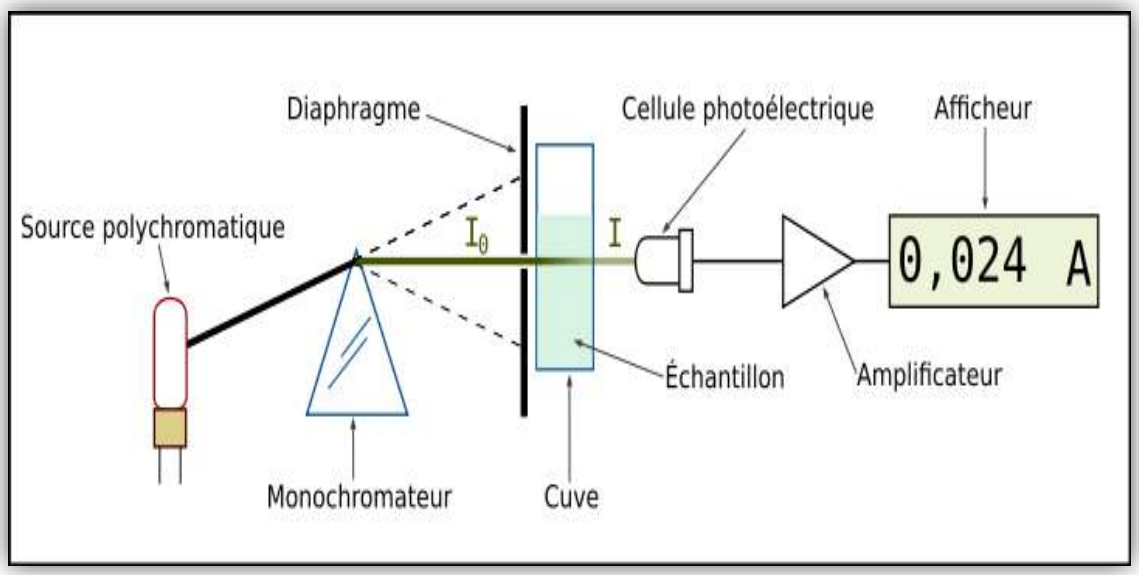


Figure (II.9) : Principe du spectrophotomètre UV-Visible.

Dans le cadre de ce travail l'analyse effectuée était quantitative au domaine de l'UV (200 à 400 nm) avec un spectrophotomètre UV-Visible de marque UV mini -1240 Comme la montre figure (II.10) :



Figure (II.10) : Spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.1. Méthode de dosage :

Une solution de diclofénac a été préparé , un prélèvement a été effectué de 5ml à partir de solution de diclofénac pour faire une balayage dans le but avoir la langueur d'onde optimal pour dosage de diclofénac par spectrophotométrie UV-Visible.

II.3.2. La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage a été préparée par différents concentration (0 jusqu'à 30 PPM) après fixé longueur d'onde de dosage.

II.4.Mode de préparation :

Après séparation l'argile a les pierres, ils sont lavés, puis mis à four à moufle à différents température 600°C , 700 °C, 800 °C et 900°C pendant 24 heures dans le but avoir meilleure température de calcination puis broyés jusqu'à l'obtention des particules dont le diamètre est compris entre 0,68 et 1.2 mm Le broyat retenu et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement **[73]**.

Ensuite, Les échantillons sont traités chimiquement avec l'acide phosphorique. 100 g de broyat a été mixé avec 300 ml de solution de H_3PO_4 (85%) sous agitation **[73]**.

Finalement les échantillons qui ont été récupéré par activation chimique sont lavé par l'eau distille jusqu'à obtention pH=7.

II.4.1. Elimination diclofénac par adsorption :

Le support solide utilisé dans cette étude, est testé de point de vue capacité de rétention de diclofénac dissous dans l'eau. Pour ce faire nous avons testé 5 types d'adsorbants :

Charbon brut et quatre charbons carbonisé et activé.

Le protocole expérimental suivi dans cette étude comporte les étapes suivantes :

- Une quantité de 0,5g de charbon est mélangée avec un volume de 25 ml de la solution contenant diclofénac à concentration de 100 ppm.

- L'ensemble est agité à une température ambiante (18 ± 2 °C) avec une vitesse de 500 tr/min pendant un temps de contact égal à 6 heures. Aucun ajustement de pH n'a été effectué.

- A la fin d'adsorption la solution était filtrée par centrifugation à vitesse de 500 tr/min pendant 10 minutes pour assurer la séparation des particules fines de charbon.

L'analyse de diclofénac contenus dans les filtrats a été faite par spectrophotométrie UV-Visible Pour quantifier le phénomène d'adsorption un taux d'adsorption a été calculé en pourcentage (T_x %). Ce taux a été calculé par le rapport de la quantité adsorbée à la quantité initiale :

$$Tx\ (\%) = (C_0 - C_e).100\ /C0 \qquad \text{(II.2)}$$

Où

C_0 : Les concentrations de diclofénac initiale.

C_e : Les concentrations de diclofénac à l'équilibre.

Il est à noter que pendant les expériences d'adsorption le volume de solution n'a pas changé.



Figure (II.11) : Adsorption de diclofinac par l'argile .

II.5. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption :

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon actif vis-à-vis à diclofénac, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes :

- Temps de contact.
- masse du solide.
- Rapport (volume du liquide / masse du solide).
- vitesse d'agitation, température.
- pH et concentration initiale du diclofénac.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été filtrée par centrifugation à vitesse de 500 tr/min pendant 10 minutes ensuite analysé par spectrophotométrie UV-Visible.

II.5.1 Effet du Temps de contact :

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur charbon actif, un volume de 25 ml d'une solution de diclofénac à concentration initiale de 100 ppm est mélangé avec une masse de 0,5g du solide.

L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant différents temps de contact variant de 5 minutes jusqu'à 360 minutes.IL est à noter que l'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (18 ± 2 °C).

II.5.2. Effet de le Masse du charbon actif :

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on a introduit différentes masses (0,1g ; 1,1g) de ce charbon dans 25 ml d'une solution de diclofénac contenant concentration égale à 100 ppm.

L'agitation est assurée durant 180 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 500 tr/min et à une température de (18 ± 2°C). Aucun ajustement de pH n'a été fait.

II.5.3. Effet du Rapport volume du liquide / masse du solide :

Pour étudier l'effet du rapport, volume du liquide / masse du solide, on a mélangé une masse de 0,7 g de charbon actif avec différents volumes (25 mL, 50 mL, 75 mL et 100 mL) de solution de diclofénac à concentration initiale 100 ppm.

- L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant 180 minutes.
- L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution et à température ambiante (18±2°C).

II.5.4. Effet de la Vitesse d'agitation :

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses de charbon actif (0,7g) dans des volumes (75mL) de solution de diclofénac dont la concentration initiale égale à 100 ppm et en agitant à différentes vitesses (60, 100, 300, 500, 700 et 900 tr/min) pendant 180 minutes. Aucun ajustement de pH n'a été effectué et la température a été maintenue à 18 ± 2 °C.

II.5.5. Effet de la température :

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption de diclofénac, nous avons mélangé une masse de 0,7 g de charbon actif avec un volume de 75 mL de diclofénac dont la concentration initiale est égale à 100 ppm.

L'adsorption a déroulé à des températures variées, 18°C, 30°C, 40 °C, 50°C et 60 °C, sous une vitesse d'agitation de l'ordre de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre qui vaut 180 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution.

II.5.6. Effet du pH :

Pour l'optimisation du pH, une masse de charbon actif (0,7g) a été introduite dans un volume (75mL) de solution de diclofénac dont la concentration initiale est de 100 ppm.

L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH : 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7, et sous une agitation de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre équivalant à 180 minutes. L'adsorption a été effectuée à deux températures (18°C et 30°C) ± 2 °C.

II.5.7. Effet de Concentration :

Augmentation de la concentration a été mise au point en faisant varier la concentration initiale du diclofénac dans la solution à traiter et ce dans le but de tester l'efficacité du charbon activé.

Pour ce faire nous avons réalisé les cinq manips suivantes :

Manip (1) : 0,7 g du charbon activé + 75 ml de solution (100 ppm de DFC).

Manip (2) : 0,7 g du charbon activé +75 ml solution diclofénac (200 ppm de DFC).

Manip (3) : 0,7 g du charbon activé + 75 ml solution diclofénac (300 ppm de DFC).

Manip (4) : 0,7 g du charbon activé + 75 ml solution diclofénac (400 ppm de DFC).

Manip (5) : 0,7 g du charbon activé + 75 ml solution diclofénac (500 ppm de DFC).

La vitesse d'agitation lors de l'adsorption a été fixée à 500 tr/min pendant 180 minutes. Toutes ces manipulations ont été déroulées à deux températures (18°C et 30°C) ± 2 °C et à pH=6.

II.6.Analyse l'adsorbant par infrarouge (IRTF) :

L'investigation spectroscopique infrarouge est une technique d'analyse plutôt rapide et simple qui permet d'identifier la présence des différents groupements fonctionnels. La spectroscopie IR est basée sur les interactions de radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure les absorptions dans l'intervalle entre 4000-500 cm^{-1}.

La partie la plus importante d'un spectromètre IRTF est l'interféromètre, basé sur le modèle réalisé par Michelson en 1891, il est constitué par **[71-74]** :

- Une source IR.
- Deux miroirs l'un fixe, et l'autre mobile.
- Une lame séparatrice placée au centre du montage.
- Un indicateur.

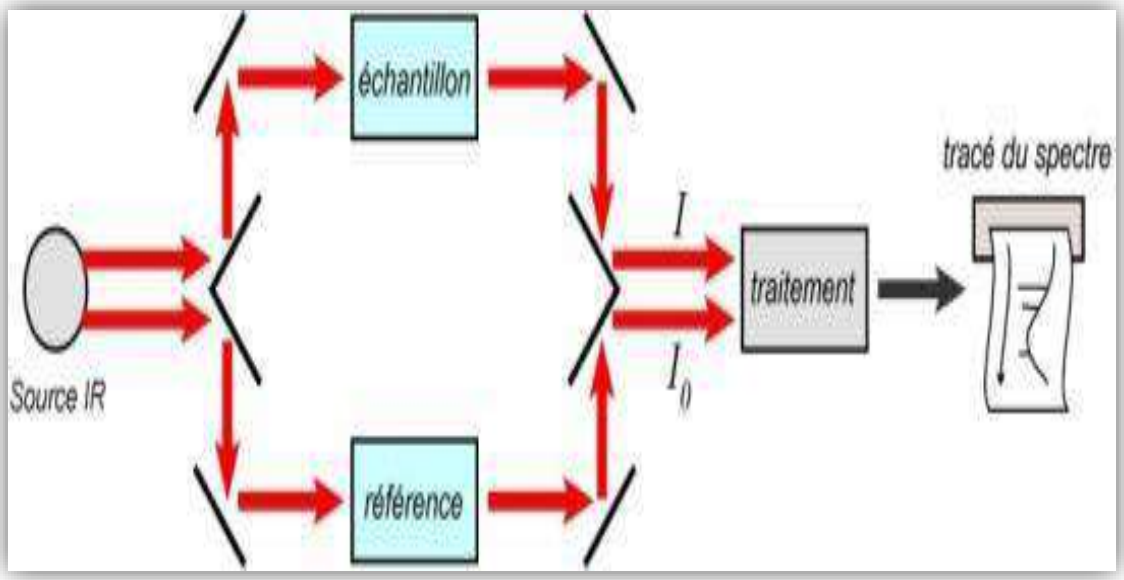


Figure (II.12) : Schéma de la spectroscopie IRTF.

Le faisceau IR provenant de la source frappe une lame séparatrice semi-réfléchissante. Il est divisé en deux, une moitié est déviée sur un miroir fixe, l'autre sur miroir mobile. Ces deux faisceaux sont réunis sur la séparatrice, impose au faisceau une différence de marche connue, puis ils entrent en interférences. Après avoir traversé l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur, son intensité est fonction de la différence de marche x, l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération dite transformation de Fourier **[71,75]**.

Dans cette étude les analyses IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRTF) de marque SHIMADZU RTIR 8400 piloté par un microordinateur. L'échantillon analysé est l'argile qui a été récupéré après adsorption.

II.7. Modélisation :

II.7.1. Base de données :

Les données utilisées dans cette étude sont celles liées aux résultats obtenus en optimisant la masse d'argile pour adsorber le diclofénac.

Les variables dépendantes étaient la capacité d'adsorption de l'argile. Les variables indépendantes étaient les paramètres : concentration initiale, concentration d'équilibre, masse d'adsorbant et taux d'élimination.

II.7.2. Modélisation des données :

Le coefficient de corrélation (R) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Les valeurs correspondent sont calculées à l'aide des équations (II.3) et (II.4) :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{exp}-\overline{y}_{exp}\right)\left(y_{pred}-\overline{y}_{pred}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{exp}-\overline{y}_{exp}\right)^{2}\sum_{i=1}^{N}\left(y_{pred}-\overline{y}_{pred}\right)^{2}}} \qquad \text{(II.3)}$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right)\left(\sum_{i=1}^{N}\left[\left(y_{exp}-y_{pred}\right)\right]^{2}\right)} \qquad \text{(II.4)}$$

II.7.3. Isothermes d'adsorption :

Un processus d'adsorption peut être décrit en utilisant une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant qe ou X / m et la concentration de soluté dans la solution Ce. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats des tests de laboratoire effectués à température constante. Pour ce faire, des quantités connues d'adsorbant sont introduites dans les volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, la concentration est mesurée en soluté résiduel en solution.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation (II.5) :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \qquad \text{(II.5)}$$

II.8.Modèle d'isotherme d'adsorption :

II.8.1.Modèle Langmuir :

L'équation de Langmuir est donnée par la relation (II.6) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bc_e}{1+bc_e} \qquad \text{(II.6)}$$

La relation précédente peut être linéarisée sous deux formes :

• En passant aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan(II.7) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b*q_m}.\frac{1}{C_e} \qquad \text{(II.7)}$$

• Selon la représentation de Weber (II.8) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m}.C_e \qquad \text{(II.8)}$$

II.8.2. Modèle de Freundlich :

Freundlich avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration Ce pour un corps dissous est donnée par l'équation (II.9) :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha.c_e^{1/n} \qquad \text{(II.9)}$$

Soit :

$$\sigma = f(c_e)$$

En dérivant cette équation, nous obtenons $d\sigma/dCe$ que nous puissions porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = k'.(C_e/R.T).\alpha.C_e^{[(1/n)-1]} \qquad \text{(II.10)}$$

D'où :

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} = \frac{X}{m}$$

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e \qquad \text{(II.11)}$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, on obtient une droite de pente 1 / n et d'ordonnée d'origine égale à ln K_F.

Selon Halsey:

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{\frac{1}{n}}} \qquad \text{(II.12)}$$

II.9. Support Vecteur Machines (SVM) :

Dans ce travail, le SVM est employés pour modélisation le taux d'élimination diclofénac par argile à l'aide des différentes fonctions du noyan. Car, il n'y a aucune garantie pour un noyau pour mieux fonctionner que les autres sur des données spécifiques. C'est pour ça, il faut optimiser des différentes fonctions du noyau et tester leurs performances. Sachant que, ces fonctions de noyan se trouvent dans la boîte à outils de Matlab R 2018a.

Les fonctions du noyau qui ont été sélectionné dans cet article sont les suivant :

$k(X_i, X_j) = (\alpha x^T + C)^d$ (Polynomial) (II.13)

$k(X_i, X_j = x^T y + c$ (Linear) (II.14)

$k(X_i, X_j) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left\{\frac{-X_i - X_j^2}{2\sigma^2}\right\}$ (Gaussian) (II.15)

Avec :

C : BoxConstraint.

ε : Epsilon.

d : PolynomialOrder.

σ^2 : Sigma.

Où

d, c, ε et σ^2 : sont des paramètres de noyau définis par l'utilisateur.

Chapitre III Résultats et discussions

« CE QUI FAIT LE PRIX DE LA SCIENCE, DE LA CONNAISSANCE ABSTRAITE, C'EST QU'ELLE EST COMMUNICABLE. »

SCHOPENHAUER

Comme nous avons déjà mentionné dans l'introduction générale, l'objectif de notre travail consiste à vérifier que cette classe d'argiles modifiées peut être capable d'adsorber effectivement un polluant organique qui s'appelle le Diclofénac. Ceci consiste à étudier les différents paramètres qui maitrisent cette procédure.

III.1.Analyse de dosage par spectrophotométrie UV-Visible :

Après balayage des intervalles 200-400 nm, on constate que la longueur d'onde vaut 276nm, le diclofénac présente une absorbance maximale figure (III.1 et III.2).

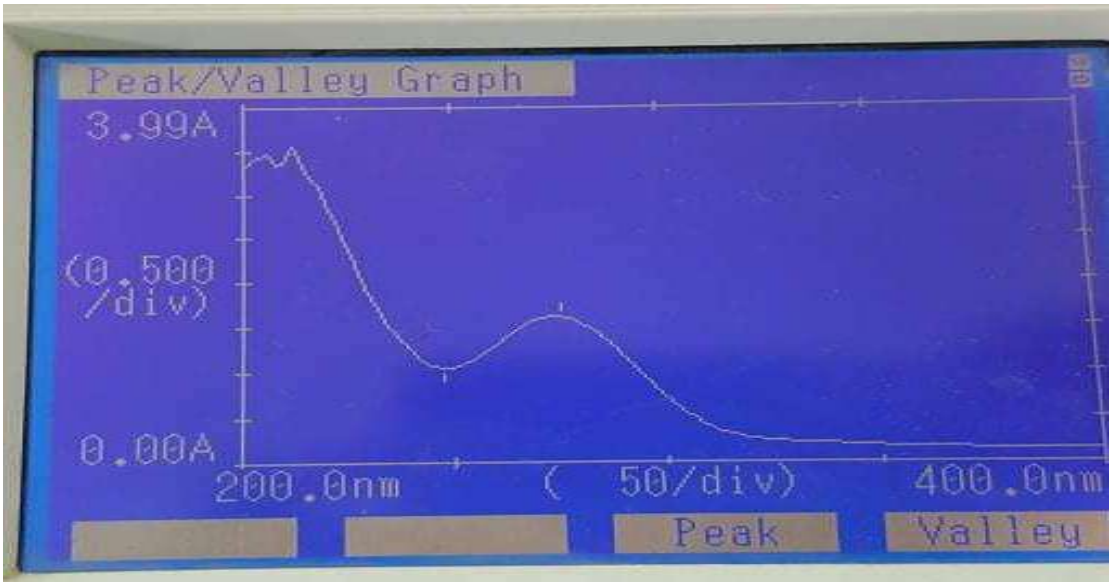


Figure (III.1) : Spectre d'absorption du diclofénac.

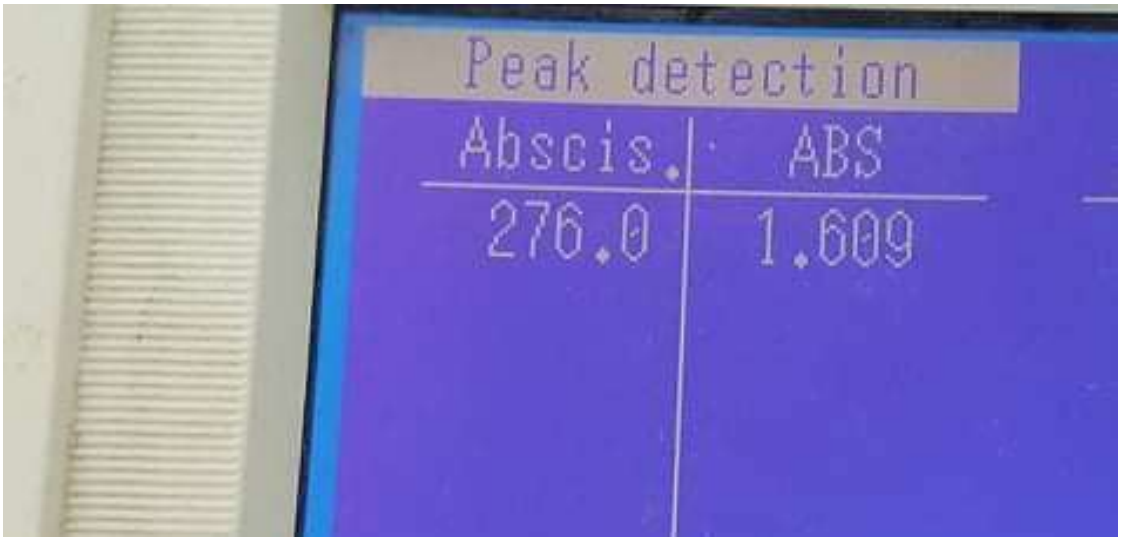


Figure (III.2) : Absorbance maximale de diclofénac

A cette longueur d'onde nous avons mesuré l'absorbance de différents concentrations de diclofénac qui a été varié (0 à 30 ppm) afin de mesurer la densité optique de chaque concentration où nous avons obtenu un bon coefficient de corrélation d'après tracer les valeurs de densité optique en fonction de leurs concentration de diclofénac figure (III.3).

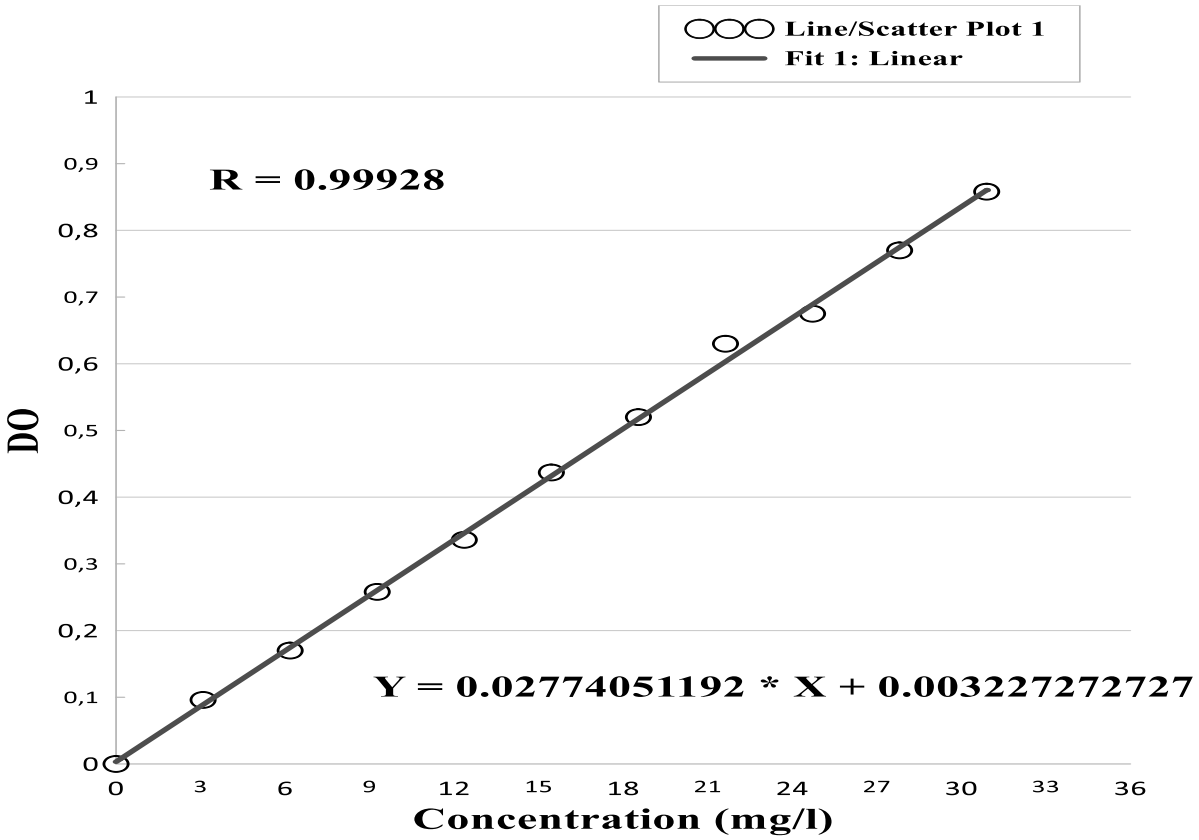


Figure (III.3) : Courbe d'étalonnage de diclofénac.

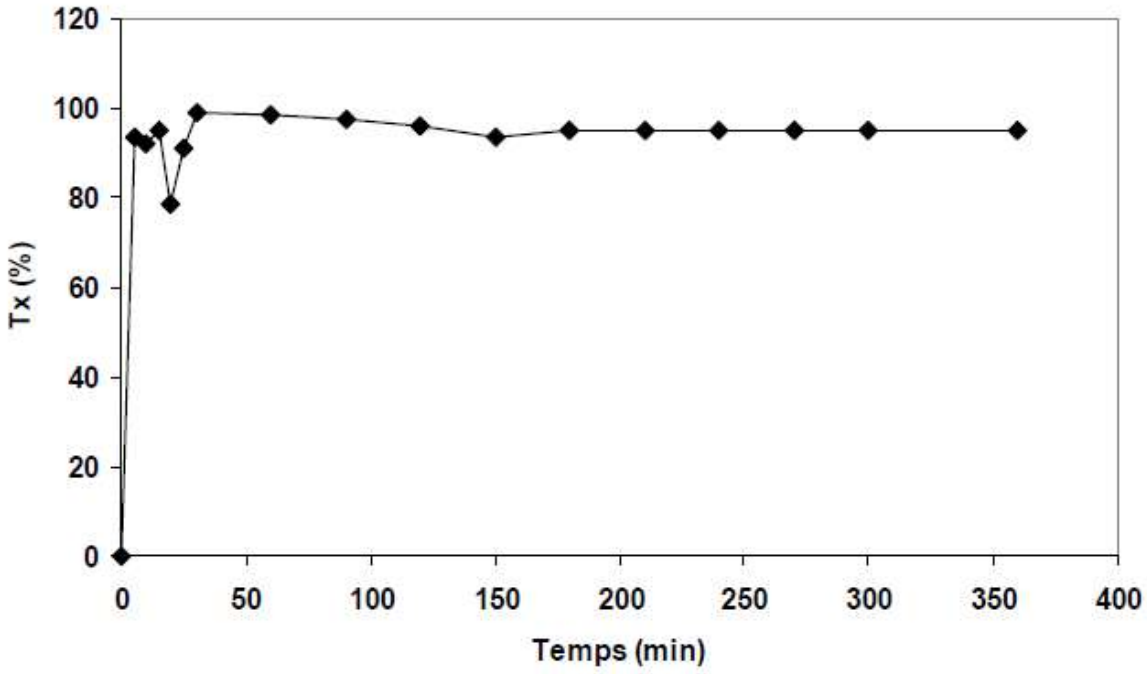
III.2 Choix de type d'adsorbant :

Les essais d'adsorption portés sur 0,5 g de charbon préparé à base de l'argile et une solution de diclofénac à concentration initiale de 100 ppm, montrent que le diclofénac a été adsorbés à 77.97% sur charbon activé à température 600 °C, 12.07.% pour 700°C, -18.35% pour 800°C, -31.9% pour 900°C. Ces résultats sont très logiques vu que les deux processus de carbonisation et d'activation améliorent la surface spécifique du charbon et lui confèrent plus de sites actifs pour l'adsorption. En se basant sur ces tests, notre choix a été penché sur le charbon activé pour température 600°C.

III.3 Etude des paramètres influençant sur l'adsorption des ions de diclofénac sur charbon actif :

L'étude effectuée pour l'évaluation de la capacité d'absorption du matériau choisi à savoir le charbon actif préparé à partir de l'argile nous a permis d'aboutir à des valeurs optimales dans telles conditions de travail.

III.3.1 Détermination du temps de contact :



Figure(III.4) : La cinétique d'adsorption de diclofénac.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de diclofénac (Tx(%)) augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis de diclofénac (figure III.4).

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention de diclofénac consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, en suite elle devient stable au bout de 180 minutes où le régime permanent est atteint.

III.3.2 Effet de la masse du charbon actif :

Nous remarquons d'après la figure (III.5) que pour une concentration initiale constante de diclofénac et pour un temps d'équilibre égal à 180 minutes, une augmentation de la masse du charbon de 0,1 à 1,2g entraîne une variation plus ou moins significative de la concentration résiduelle. En effet le taux de fixation de l'élément étudié passe d'environ 53**%** pour une masse de 0,1g à un taux d'environ 93% pour une masse de 0,7g. Au-delà de cette masse le taux d'adsorption est devenu stable.

En effet la capacité d'adsorption augmente avec la masse de l'adsorbant bien que le charbon actif atteint la saturation à une masse optimale de 0,7g.

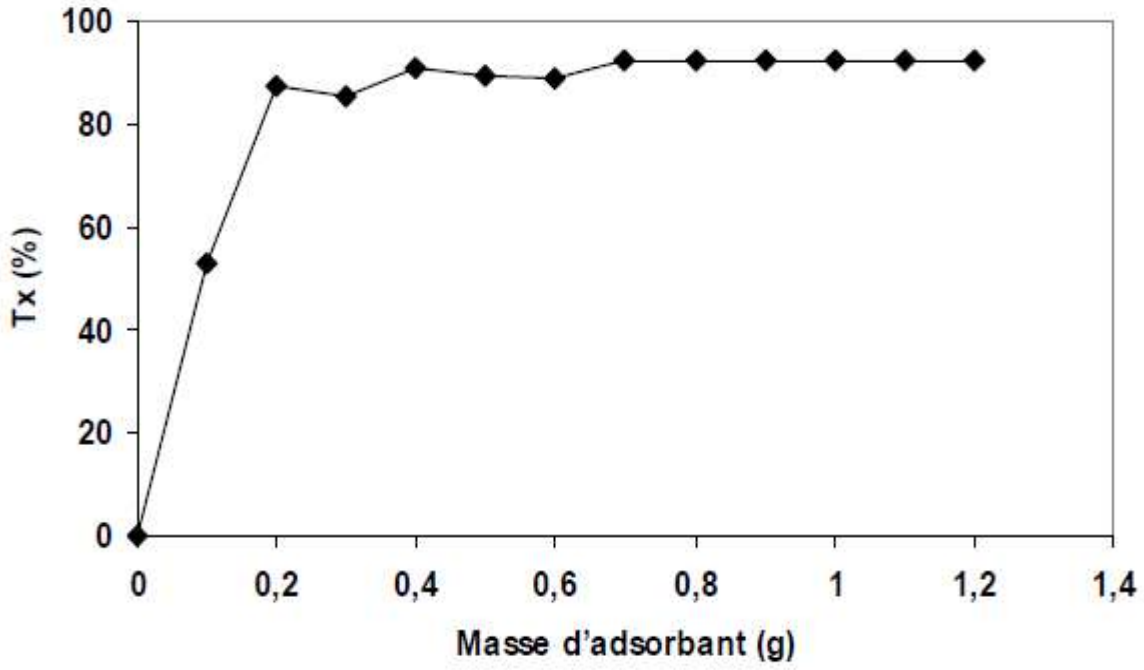


Figure (III.5) : Influence de la masse du charbon actif de diclofénac.

III.3.3 Effet du Rapport volume du liquide / masse du solide :

En faisant augmenter le volume de la phase liquide contaminée par diclofénac, nous avons pu examiner l'effet du rapport, volume du liquide / masse du solide, sur la capacité d'adsorption du charbon actif (figure III.6).

Le taux d'adsorption optimal (~ 97%) est obtenu pour un rapport égal à 107,15. Un volume de solution de l'ordre de 75 ml.

Dans ces essais la masse d'adsorbant utilisée étant constante (0,7g) par contre la quantité de diclofénac augmente en terme de masse par augmentation du volume de la solution de diclofénac de 25 ml à 100 ml pour la même concentration du diclofénac (100ppm). En effet l'optimum obtenu traduit une saturation complète du charbon actif.

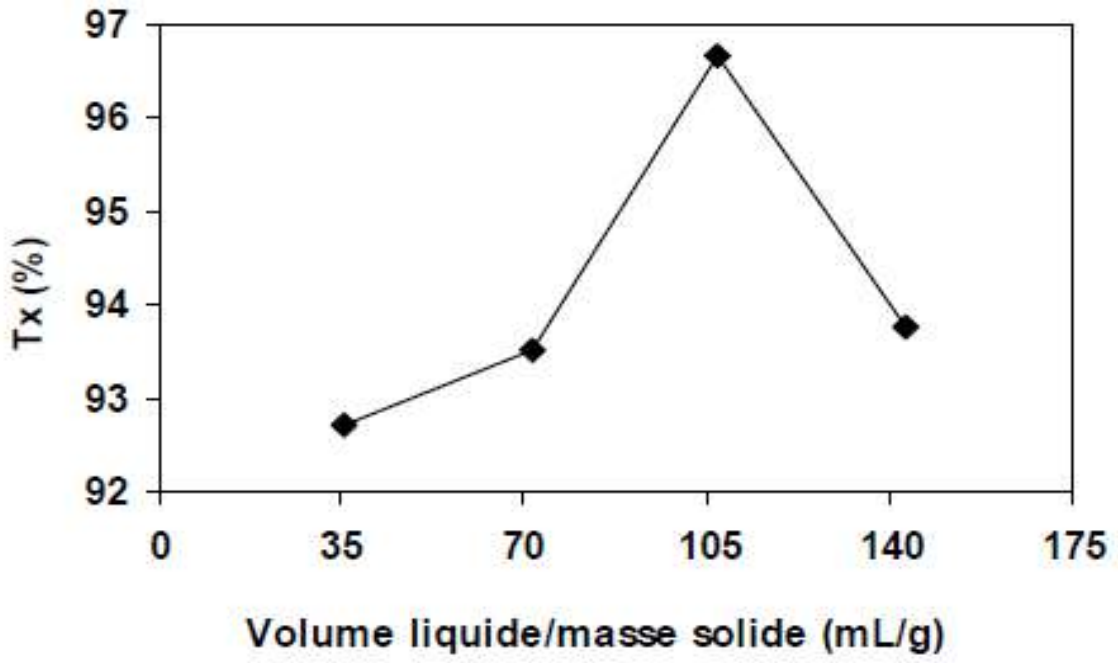


Figure (III.6) : Effet du rapport volume du liquide / masse du solide.

III.3.4 Effet de la vitesse d'agitation :

Les résultats sont montrés sur la figure (III.7) où il a été constaté que la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse optimale égale à 500 tr/min. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion de diclofénac vers le support est assurée, contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible. Dans le cas des vitesses d'agitation très élevées, les particules du support vont s'agglomérer et le diclofénac ne disposera pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

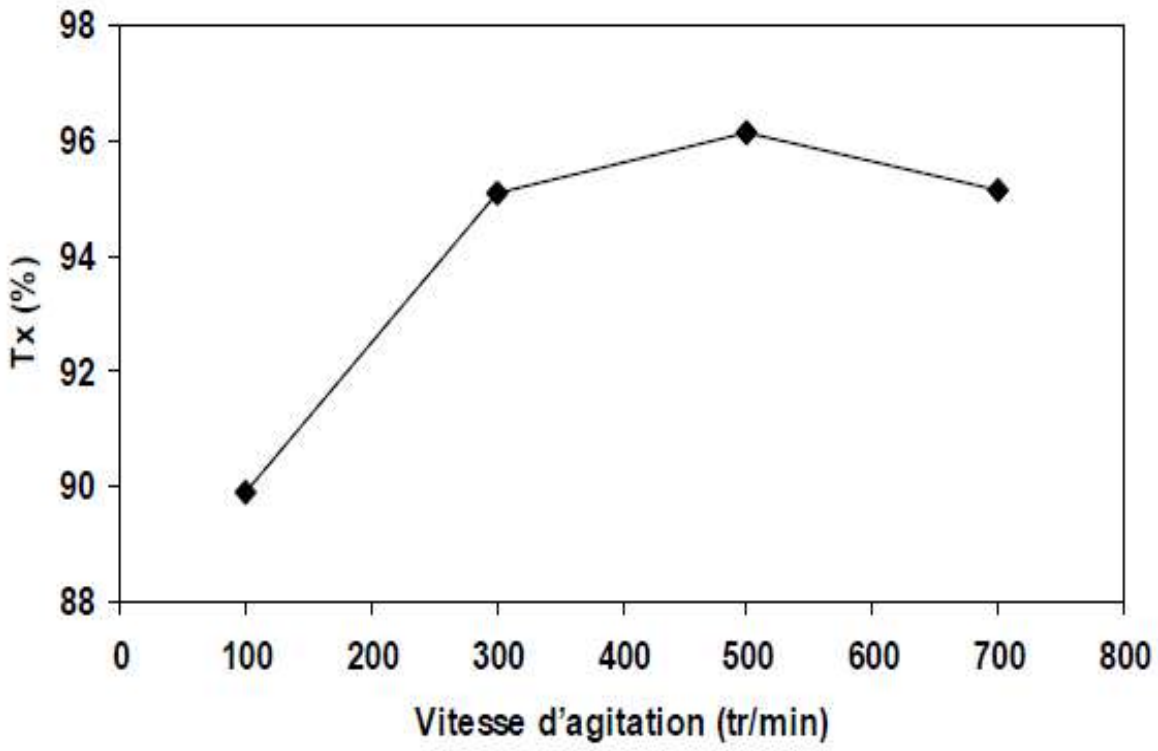
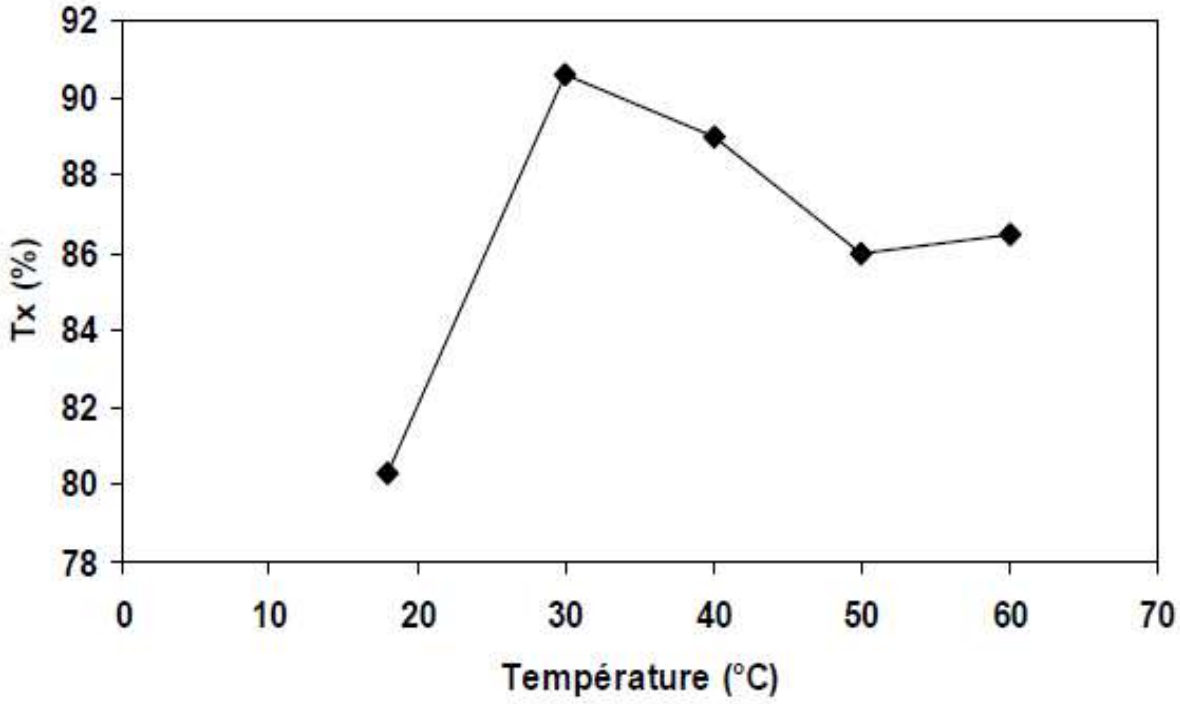


Figure (III.7) : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.

III.3.5. Effet de la température :

La figure suivante regroupe l'effet de la température sur l'adsorption du diclofénac :

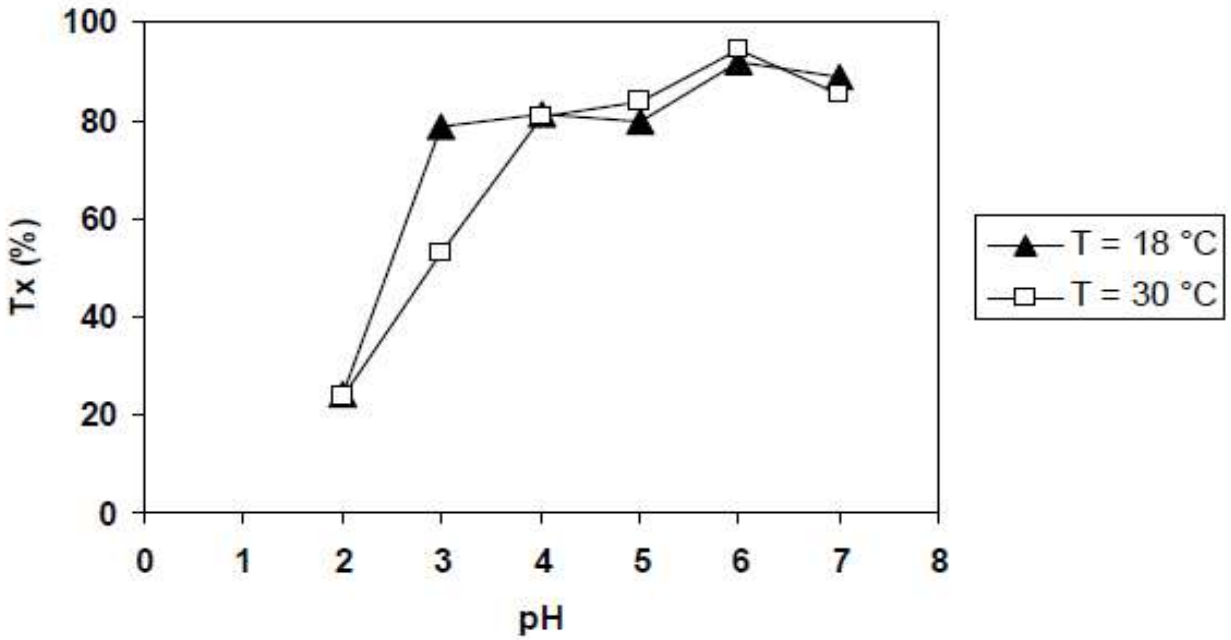


Figure(III.8) : Effet de la température sur l'adsorption de diclofénac.

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par augmentation de la température jusqu'à 30°C d'où un taux d'adsorption égale à 90,61% (figure III.8). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique de diclofénac et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon.

En revanche une augmentation de la température au-delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption.

III.3.6. Effet du pH :



Figure(III.9) : Effet de pH sur l'adsorption de diclofénac.

L'élimination de diclofénac par adsorption dépend grandement du pH c'est pourquoi l'influence de ce paramètre a été examinée en détail. Au cours de l'étude expérimentale, le pH a été varié de 2 à 7. Les résultats montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité de rétention est décelée. Les résultats obtenus pour les différentes valeurs de pH sont comme suit (figure III.9) :

- A pH fortement acide (pH=2) : l'adsorption est négligeable, elle est de l'ordre de 20%. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des protons H+ est élevée en solution ce qui induit leur compétition avec le diclofénac pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant supposée chargée négativement. Donc il y a eu une répulsion électrostatique entre le diclofénac et la surface qui a acquis une charge positive.

- A pH=3, 4 et 5 : la concentration des protons H+ diminue par contre celle de diclofénac reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption jusqu'à 84%.

- A pH=6 : à ce pH, le support est très efficace pour la décontamination et les courbes d'adsorption passent à travers un maximum (~ 92% à 18 °C et ~ 95% à 30°C).

- A pH=7 : à ce pH, le taux d'adsorption diminue car on commence à s'approcher du pH de précipitation de diclofénac.

D'après ces résultats, le pH 6 est considéré comme un pH optimal donnant les meilleurs résultats d'adsorption de diclofénac.

III.3.7 Effet de concentration :

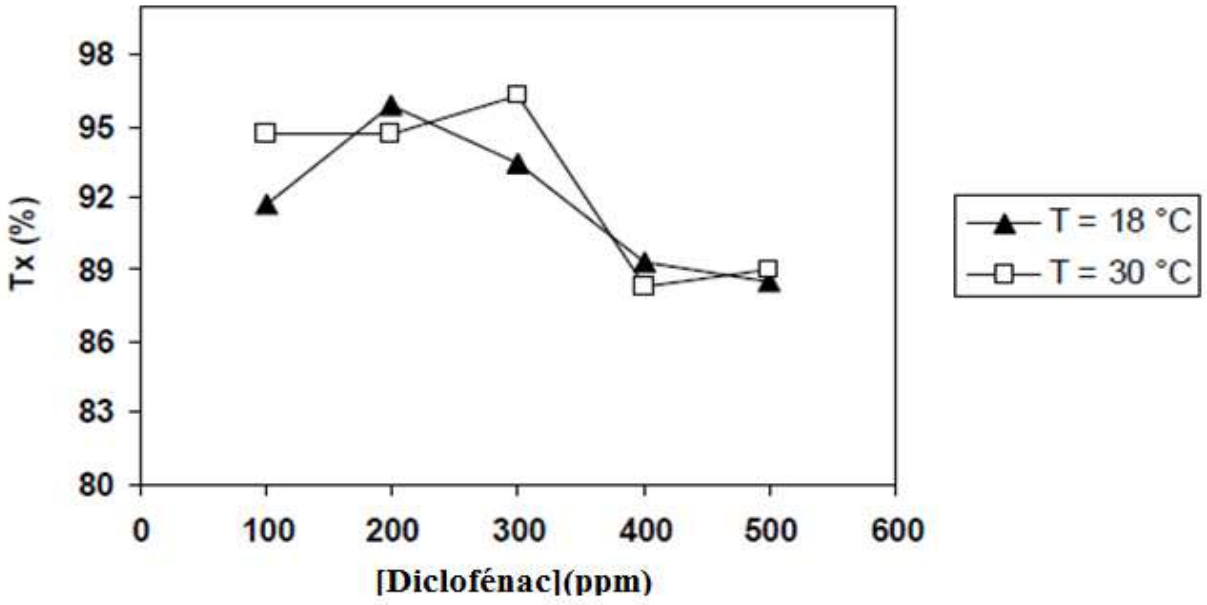


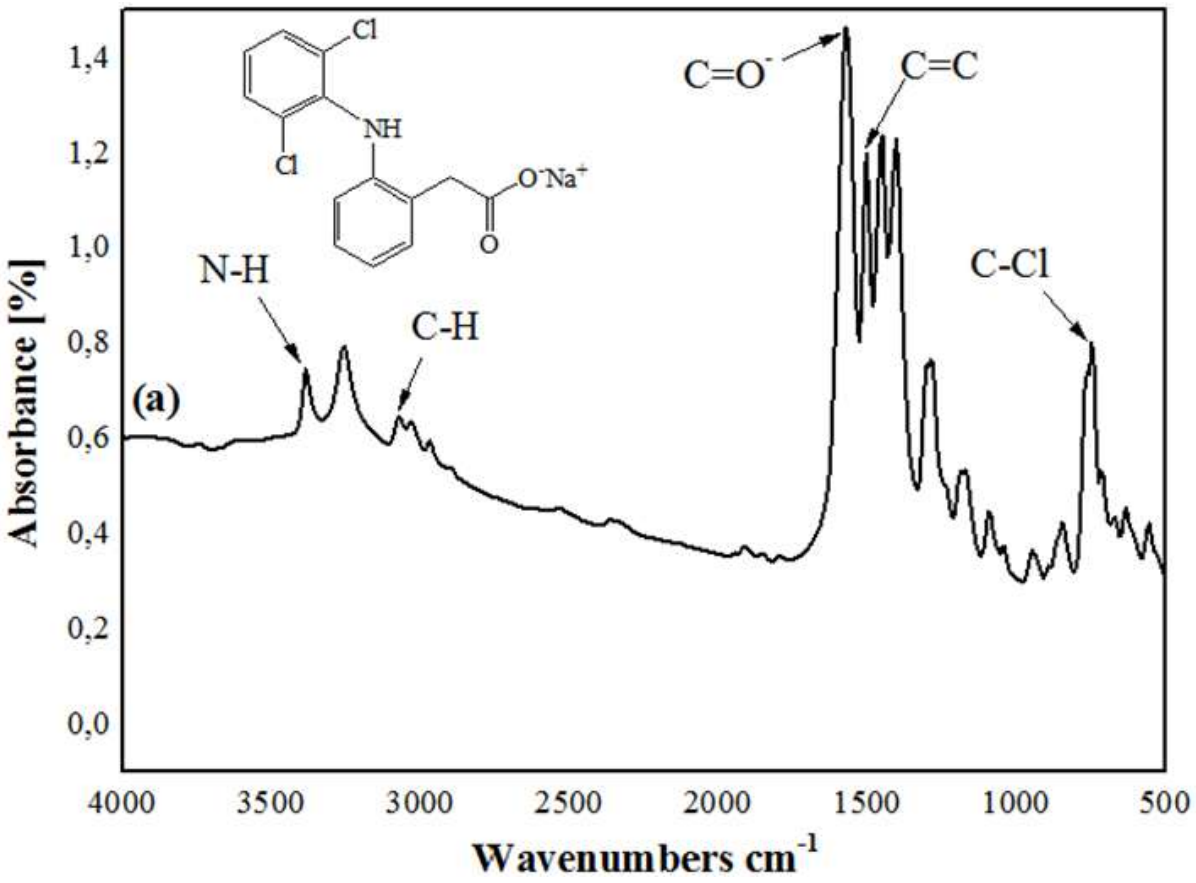
Figure (III.10) : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de diclofénac.

Le processus d'adsorption du diclofénac sur charbon activé est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'espèce métallique figure (III.10)**.**

La capacité d'adsorption augmente pour les premières valeurs de la concentration initiale (un taux d'adsorption maximal de l'ordre de 95.81% est atteint à 18 °C pour diclofénac=200 ppm et de l'ordre de 96,21% à 30 °C pour diclofénac =300 ppm).

III.4. Caractérisation physico-chimique du adsorbant par spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres infrarouges pour le adsorbant utilisé pour l'adsorption de l'adsorbât (diclofénac).



Figure(III.11) : Spectre Infrarouge (abs) d'adsorbant.

Dans les spectres (figures III.11), les pics à 3388,45 cm-1 correspondaient à l'étirement des amines secondaires NH, le pic à 3072,76 cm-1 correspondait à l'étirement symétrique du CH et le pic à 1573,63 cm-1 était en raison du C = O de l'étirement des ions carboxyle. Le pic à 1506 cm-1 correspondait à l'étirement C = C (aromatique) et à 747,35 cm-1 à l'étirement C-Cl.

D'après ce spectre on remarque que tous les composants de diclofénac ont été identifiés, donc on peut conclure que l'argile activé a adsorbé diclofénac.

III.5. Modélisation des résultats d'adsorption de diclofénac sur charbon actif à température ambiante :

L'adsorption est effectuée à température ambiante (18 ± 2°C). La modélisation de ces résultats montre que la variation du rapport X/m en fonction de la concentration à l'équilibre Ce donne une courbe figure (III.12) de concavité tournée vers le bas ce qui la rend compatible avec l'isotherme "type L" (Langmuir normal). Ce résultat peut être expliqué par l'existence de faibles interactions latérales entre le diclofénac du aux faibles concentrations utilisées au départ (100 ppm). La comparaison des paramètres équationnels apparaissant dans les figures (III.13) et (III.14) représentant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous donne une estimation de la compatibilité de l'isotherme d'adsorption de diclofénac de nos échantillons avec ces modèles.

Ces modèles prévoient une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Dans le cas de Langmuir, ces sites sont énergétiquement équivalents, dans le cas de Freundlich il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption.

Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que le coefficient de corrélation R2 sont rassemblés dans le tableau (III.1) La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir est égale à 38,76 mg/g tandis que la pente (1/n) calculée à partir de l'équation de Freundlich est égale à 0,6777, ce qui justifie le type d'isotherme trouvé.

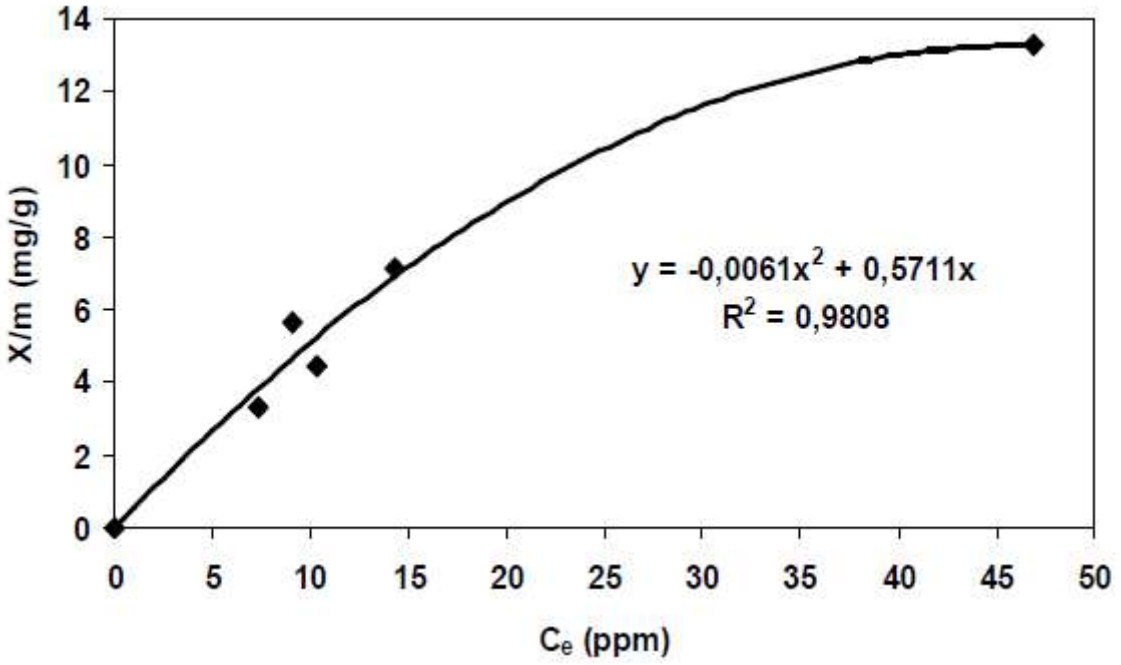


Figure (III.12) : Isotherme d'adsorption des ions de diclofénac.

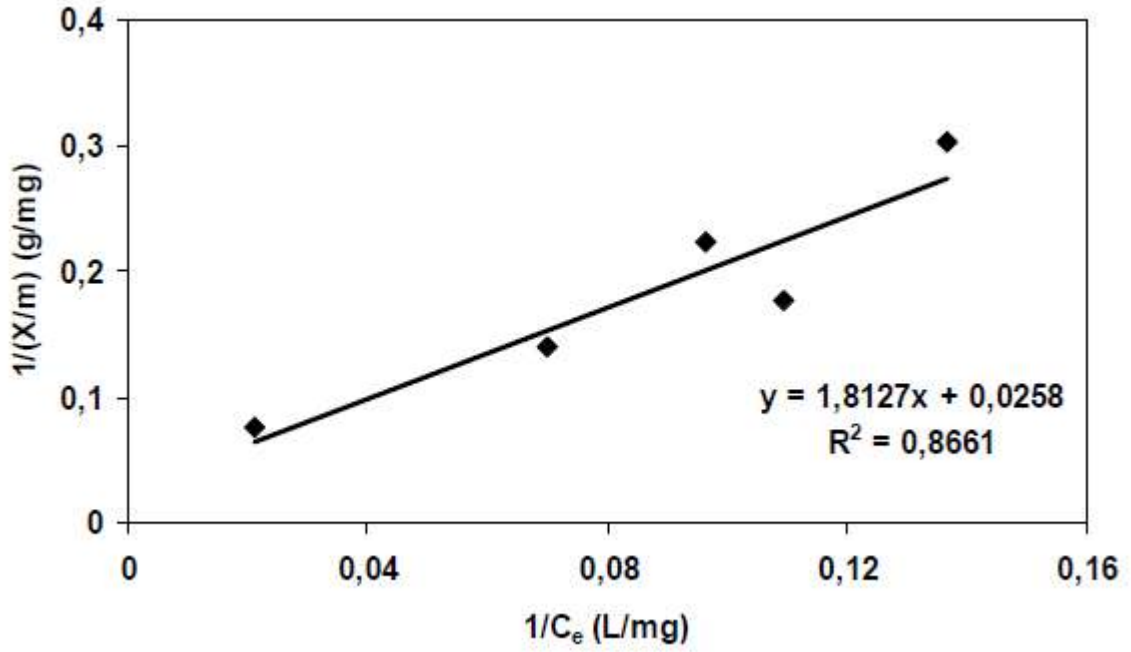


Figure (III.13) : Linéarisation du modèle de Langmuir appliquée à l'isotherme d'adsorption.

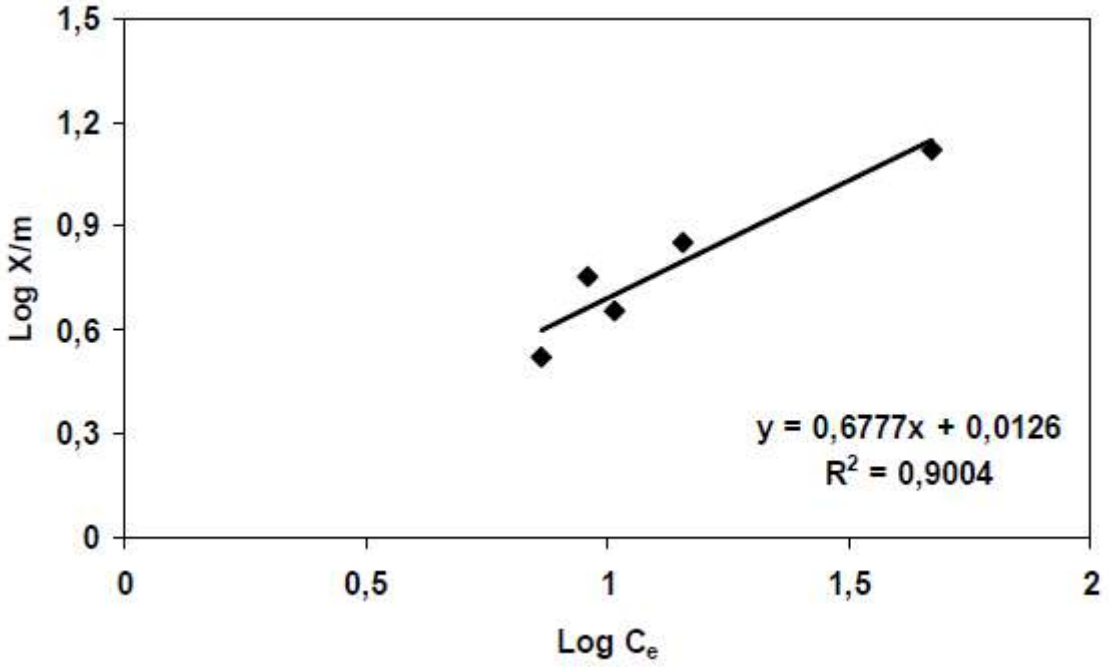


Figure (III.14) : Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption.

Tableau(III.1) : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de diclofénac sur charbon activé.

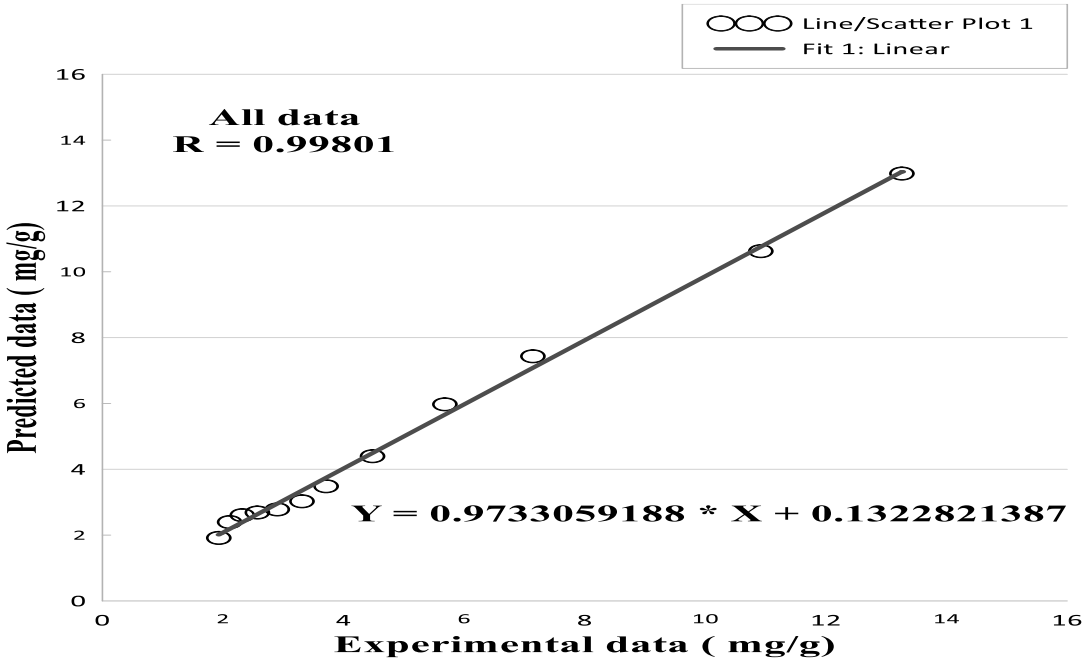
LANGMUIR			**FRUNDLICH**		
b (1/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	1/n	R^2
0.014	38.760	0.8661	1.029	0.6777	0.9004

III.6. SVM :

Le vecteur de support de machine est développé pour prédire la capacité d'adsorbant dans le but d'éliminer le diclofénac par adsorption. Le résultat montre un meilleur coefficient de corrélation (R) avec une très petite erreur quadratique moyenne (RMSE). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.2) et sur la figure (III.16).

Tableau (III.2) : Performance des modèles à l'a ide de valeurs optimales des paramètres des fonctions de noyau, de pénalité et de perte.

Kernel function	C	E	Sigma	R (global)	RMSE
Gaussian	2.93	0.2939	3.965	0.99801	0.2353



Figure(III.15) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées.

CONCLUSION GENERALE

« La prédiction est un exercice très compliqué, spécialement quand elle Concerne le futur. »

Niels Bohr

Conclusion générale :

L'objectif de ce mémoire, est l'étude de la capacité de charbon actif à base de l'argile pour l'élimination de diclofénac.

Notre première contribution, a porté sur l''optimisation des conditions opératoires (temps, pH, masse, volume, concentration, température, masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation) pour l'amélioration du pouvoir adsorbant du charbon.

Notre deuxième contribution, a porté sur une modélisation par des modèles isothermes (Freundlich et Langmuir).

Finalement 3éme contribution, consiste de créer un modèle mathématique par machine Learning (support vecteur machine) en fonction (la masse adsorbant, concentration initial, concentration finale et le taux d'élimination) pour avoir la capacité maximum d'adsorbant (argile) dans le futur sans les modèles isotherme.

- Les conditions optimales obtenus durant 1 ère contribution, nous a emmené à éliminer à 96% diclofénac contenus à concentration initiale égale à 300 ppm dans un volume de 75 ml, sur une masse de charbon actif base d'argile équivalente à 0,7 g et sous une température de 30 °C à pH 6. La vitesse d'agitation est de l'ordre de 500 tr/min tandis que le temps de contact vaut 3 heures.

- Par contre dans 2éme contribution, Les isothermes d'adsorption diclofénac sur le charbon actif préparé à l'origine d'argile : sont de "type L" et sont bien décrites par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

La capacité maximale d'adsorption (mg/g) selon modèle **(Langmuir (q_m) et Freundlich (1/n))** est 38,76 et 0,6777, avec coefficient de détermination 0,8661 et 0,9004 respectivement.

- Finalement, modèle mathématique a base support vecteur machine donne un coefficient de corrélation très élevés **R= 0.99801** et erreur très faible RMSE=**0.2353.** Ce qui signifie l'efficacité de ce modèle.

A la lumière des résultats obtenus au cour de notre travaille on peut tirer les points suivants :

- Le charbon actif préparé à l'origine d'argile est un bon candidat aussi efficace pour l'élimination de diclofénac. L'optimisation des conditions opératoires constitue un facteur important pour l'amélioration du pouvoir adsorbant du charbon.

- Support vecteur machine sont des outils statistiques, qui permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points comme toute méthode statistique.

Notre contribution, ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir l'argile ou autres, en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées ,par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution, et aussi dans la purification des effluents industriels , et de protection de l'environnement d'une manière générale,

Nous pouvons aussi étendre l'idée de ce travail à d'autres techniques récentes de modélisation et d'optimisation telle que réseaux de neurones.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

“Le monde repose sur trois bases : l'étude, le travail, la charité.”

De Guillaume Apollinaire

Références-bibliographique :

[1] : (Suwanprasop, 2005) ·

[2] : Quintana, J.B. ?Weiss, S., Remtsma, t. 2005. Pathways and metabolites of microbialdegradation of selectedacidicpharmaceutical and their occurrence in muninipalwastewatertreated by à membrane bioreactor. Water Res .39, 2654-2664.

[3] : S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, ouvrage : «Minéralogie des argiles » 2ème Edition, Tome-1, Masson-Paris (1982).

[4] : M.L. Occelli and H.E. Robson, ouvrage: "ExpandedClays and OtherMicroporousSolids", Synthesis of MicroporousMaterials Volume II, Edition: Van Nostrand Reinhold-New-York (1992).

[5] : A.Chauvel, G.Monnier,Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972 (1967).

[6] : C. PLUMELLE, B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris – GEOTECHIQUE.

[7] : Hafsi, A. (1993). " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées ".Euromechcolloquium N°209 : Mechanics of swelling, Rhodos ,Greece, August 23-27.1993.

[8] : Dandurand, G. (2011). Cavités et remplissages de la nappe karstique de Charente (bassin de la Touvre, La Rochefoucauld). Spéléogenèse par, archives pléistocène et holocène, rôle de l'effet de site (Doctoral dissertation, Université Michel de Montaigne-Bordeaux III).

[9] : Luckham, P. F. and S. Rossi, Adv. Colloi. Inter. Sci. 82, 43-92 (1999).

[10] : http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/

[11] : https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm .

[12] : Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrierproperties of poly (e-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057 (1995).).

[13] : S. Ouidri, C. Guillard, V.Caps, H. Khalaf, Appl.ClaySci., 48 (2010) 431–437.

[14] : H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, MicroporousMaterials, 8 (1997), 141-150.

[15] : C.Guillard,H.Lachheb, A.Houas, M.Ksibi, E.Elaloui, J-M. Herrmann, J. Photochem.Photobio. A, Chem., 158, 27-36, 2003.

[16] : A. Szücs, Z. Király, F. Berger, I. Dékány, Colloids and Surfaces A: Physisicochemicaland Engineering Aspects 139 (1998) 109-118.

[17] : J.Q.Jiang, C.Cooper, S.Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbentsPart I, preparation, characterization and phenoladsorption.Chemosphere, 47, 711-716,2002.

[18] : E.Shaaya, M. Kostjukovski, J. Eilberg et C. Sukprakarn, J. Sto. Pro. Res., 33, 7-15,1997.

[19] : V.C. Farmer, Differingeffects of particle size and shape in the infrared and Ramanspectra of kaolinite, Clay Minerals, 33, 601-604, 1974.

[20] : G.Gerard, J. Herbillon, Infraredstudies of Ni-bearingclayminerals of the kerolitepimeliteseries,Clays et Clay Miner, 31, 143-15, 1983.

[21] : A.Bendjama, Etude des bentonites Algériennes : Application à la décoloration deshuiles, Thèse de magister, E.N.Polyt. ALGER, 1981.

[22] : M. Ghoshc, A. K. Meikapb, S. K. Chattopadhyayb, S. Chatterjeea, J. Physics et Chem. Sol., 62 ,475-484,2001.

[23] : Grim, W.F. Bradley, G.L .Carck, Z.F.Krist, 97, (1933) 216 .

[24] : http://www.minersoc.org/photo.php?id=117

[25] : E. T. Kang, K. G. Neoh, T. C. Tan, S. H. Khor, Macromolecules, 23, 29-18, 1990.

[26] : T. K. Rout et al, Surface and CoatingTechnology, 167, 16-24, 2003.

[27] : http://www.supagro.fr/resspepites/Opale/ProcessusEcologiques/co/RecreerPorosite.html

[28] : B.Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2001.

[29] : S.Swartzen,Chem. Rev., 74, 385-400, 1974.

[30] : Sposito, G., "The Surface Chemistry of Soils." Oxford Univ. Press,Oxford, 1984.

[31] : Nagendrappa, G. (2011). Organicsynthesisusingclay and clay-supportedcatalysts. Applied Clay Science, 53(2), 106-138.

[32] : Elmore, A.R., 2003. Final report on the safetyassessment of aluminumsilicate, calcium silicate, magnesiumaluminum silicate, magnesium silicate, magnesiumtrisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller'searth, hectorite, kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. Int. J. Toxicol.22 (Suppl 1), 37–102.

[33] : Didier G. (1972). Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.

[34] : Besq A. (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France.

[35] : F.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara-Boumerdes-Algérie, 2006/2007.

[36] : La réaction inflammatoire. Les inflammations ; Collège Français des Pathologistes (CoPath) ; 2011-2012.

[37] : M. Neal; pharmacologie médicale; 2eme édition française (1999) 70-71.

[38] : J. P. Grunfeld; Dictionnaire médecine Flammarion; 7eme édition (2002) 66.

[39] : M. Moulin, A. Coquerel; pharmacologie connaissances et pratique; 2eme édition (2002) 393-406.

[40] : Lamri NAIDJ. 2010<<ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE, PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE ET PAR ADSORPTION>> Mémoire de magister. P23.

[41] : BOUNACEUR, A. (2015). ADSORBTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE (Doctorat soutenu 12-oct-2015 le Université de Tlemcen).

[42] : El Azzouzi., 1999; Rachidi, 1994; Mechrafi, 2002.

[43] : T.VERMULIN et M.D LEVARI, adsorption and ion echange, in Perry'schemicalengineers 'Hand book: section 16 .6éme editions, NEW YORK, Mc Graw.HI 11,1984. Chapitre II : Formation des matrices Polluant-Argile et phénomènes d'adsorptions 36.

[44] : Magnoux, P., Boucheffa, Y., Guisnet, M., Joly, G., & Jullian, S. (2000). Mise en évidence de l'adsorption de l'isopentane dans les pores de la zéolithe 5A. Oil&Gas

Science and Technology, 55(3), 307-314.

[45] : BenguellaB. (2009). « Valoriasation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

[46] : Jean Cos. Et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .Ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».

[47] : Aipea.1996 « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ».

[48] : Millot G.1964 « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris ».

[49] : FERRANDON O., BOUABANE H.2001. Influences d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acide aminés sur charbon actif. Comptes rendus de l'Académie des sciences paris, chmie/chemistry, 4 879-883 .

[50] : Nedjma KHALIFA – BENSEBAA. 2006. <<Adsorption de composés organiques et minéraux sue des matrices à base de diatomite-carbone >> Thèse de magister USTHB.

[51] : Fakhri A., Adami S., (2013), Adsorption and thermodynamicstudy of cephalosporinsantibioticsfromaqueous solution onto Mgonanoparticles, Journal of the Taiwan Institute of ChemicalEngineers, 45: 1001–1006.

[52] : Visa M., Chelaru A. M., (2014), Hydrothermallymodifiedflyash for heavymetals and dyesremovalinadvancedwastewatertreatment, Applied Surface Science, 303: 14–22.

[53] : Putra E. K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S., (2009), Performance of activatedcarbon and bentonite for adsorption of amoxicillinfromwastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, Water Research, 43: 2419–2430.

[54] : Bajpai S. K., Bajpai M., Rai N., (2012),Sorptiveremoval of ciprofloxacinhydrochloridefromsimulatedwastewaterusingsawdust: Kineticstudy and effect of pH, Water SA, 38-5: 673-682.

[55] : Weber W.J., Morris J.C., Sanit J., (1963), Kinetics of adsorption on carbonfrom solution, Engineering Division-American Society of Civil Engineers, 89: 31 – 60.

[56] : Khenifi A., Bouberka Z., Bentaleb K., Hamani H., Derriche Z., (2009), Removal of 2,4-DCP fromwastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, Chemical Engineering Journal, 146: 345–354.

[57] : FREUNDLICH H. 1906, adsorption in solution. Zeitschrift fur physickalischechemie, 57, 385 – 470.

[58] : KIFINI K.M., NOKI V., MUSIBONO E., NDELO6 DI6 PHANZU, NZUZI P, kunyima b, 2004. Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif. Revue congolaise de science nucléaire, 209-214.

[59] : Ugurlu M. and Karaoglu M. H., (2011), Adsorption of ammonium from an aqueous solution by flyash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamicanalysis, Microporous and MesoporousMaterials, 139: 173-178.

[60] : Yang S., Gao M., Luo Z., (2014), Adsorption of 2-Naphthol on the organomontmorillonitesmodified by Gemini surfactants withdifferentspacers, Chemical Engineering Journal, 256: 39–50.

[61] : Zha S.X., Zhou Y., Jin X., Chen Z., (2013), The removal of amoxicillinfromwastewaterusingorganobentonite, Journal of Environmental Management 129: 569-576.

[62] : Malekbala M. R., Khan M. A., Hosseini S., Abdullah L. C., Choong T. S.Y., (2014), Adsorption/desorption of cationicdye on surfactant modifiedmesoporouscarboncoatedmonolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamicstudies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21: 369-377.

[63] : Lin J., Zhan Y., (2012), Adsorption of humicacidfromaqueous solution onto unmodified and surfactant-modifiedchitosan/zeolite composites, Chemical Engineering Journal 200–202: 202–213.

[64] : Sawalha M. F., Peralta-Videa J. R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J. L., (2007), Thermodynamic and isothermstudies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplexcanescens), Journal of Chemicalthermodynamics, 39: 488–492.

[65] : Sureshkumar M.V., Namasivayam C., (2008), Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modifiedcoconut coir pith, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 317: 277–283.

[66] : Hamdaoui O., Naffrechoux E., (2007), Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granularactivatedcarbon, Journal of HazardousMaterials, 147: 381–394.

[67] : ABUZAID N. S., NAKHLA G. 1996. Effect of solution pH en the kinetics of phenolicsuptake on granularactivatedcarbon. Journal of HazardousMaterials, 49, 217-230.

[68] : KNAPPE D.R.U., MATSUI Y., SNOEYINK V.L. 1998. Predicting the capacity of PowderedActivatedCarbon for trace organic compounds in natural waters, Environmental science &technology, 32(11), pp.1694-1698.

[69] : QUINLIVAN O.A., LI L., KNAPPE D.R.U. (2005). Effects of activatedcarboncharacteristics on the simultaneous adsorption of aqueousorganicmicropollutants and naturalorganicmetter, Water Research, 39, pp.1663-1673.

[70] : M. Kincl, M. Meleh, M. Veber, and F. Vrecerd; study of physicochemicalparametersaffecting the release of diclofenac sodium fromlipophilic matrix tablets; Acta Chim. Slov 51.

[71] : S.K. Mehta, N. Bala, S. Sharma; Thermodynamics of aggregation of Tweens in thepresence of diclofenac sodium, Colloids and Surfaces; Physicochem. Eng. Aspects 268 (2005)90-98.

[72] : H. H. Willard, L. L. Jr. Merritt, J. A. Dean, F. A. Jr. Settle, (1981) Instrumental MethodsofAnalysis. 6th Ed, Belmont, CA: WadworthPublishing.

[73] : J. C. Goudeau, Valorisation énergique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2éme Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20recueil des séminaires. Novembre (1985).

[74] : F. Rouessac, C. Rouessac, (1996) Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Ed. DUNOD.

[75] : Silverstein, F. Webster, (1998) Spectrometric identification of organic compounds.6ème éd. John Wiley.