

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**ADSORPTION D'UN POLLUANT PHARMACEUTIQUE SUR
BENTONITE MODIFIEE ET PHOTOCATALYSE**

Melle Amina HADID

Melle Karima GAHFIF

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI, Pr

Mme Fairouz KIES, MCA

Présenté et soutenu publiquement le (18/Juin /2017)

Composition du jury:

Président	Mr Rabah BOUARAB	Pr	(ENP)
Rapporteuses/Promotrices	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	(ENP)
	Mme Fairouz KIES	MCA	(ENP)
Examineur	Mr Ammar SELATNIA	Pr	(ENP)
Examinatrice	Mme Saliha HADDOUM	MCB	(ENP)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**ADSORPTION D'UN POLLUANT PHARMACEUTIQUE SUR
BENTONITE MODIFIEE ET PHOTOCATALYSE**

Melle Amina HADID

Melle Karima GAHFIF

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI, Pr

Mme Fairouz KIES, MCA

Présenté et soutenu publiquement le (18/Juin /2017)

Composition du jury:

Président	Mr Rabah BOUARAB	Pr	(ENP)
Rapporteuses/Promotrices	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	(ENP)
	Mme Fairouz KIES	MCA	(ENP)
Examineur	Mr Ammar SELATNIA	Pr	(ENP)
Examinatrice	Mme Saliha HADDOUM	MCB	(ENP)

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères que je possède au monde :

- *A Mes parents*
- *A Mon frère: Zakaria Mohamed*

- *A tous mes amis,*
- *A celle qui a réalisé avec moi ce mémoire dans la bonne ambiance,
Karima,*
- *A tous ceux qui me sont chers.*

AMINA

Dédicaces

*Je dédie ce mémoire aux personnes les plus proches
de mon cœur :*

Mes chers parents

Mes sœurs Fethia, Yasmine et Amina,

Mon frère Mohamed,

et ma nièce Imène,

A toute ma famille et à mes amis,

*A celle qui a accompli avec moi ce modeste travail
dans la bonne ambiance, Amina*

A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

KARIMA



REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné la patience et le savoir pour accomplir et réaliser ce modeste travail.


Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique, sous la direction de Pr F. MOHELLEBI et Dr F. KIES. Nous les remercions d'avoir dirigé notre travail et d'avoir su créer les conditions qui nous ont permis de mener à bien ce projet.

Nos remerciements s'adressent également au Pr R. BOUARAB qui nous fait l'honneur de présider le jury, au Dr S. HADDOUM et au Pr A. SELATNIA pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous tenons également à remercier le Pr F. BENTAHAR pour avoir mis gracieusement à notre disposition le réacteur de photocatalyse et la lampe UV et le Dr D. TASSALIT pour son aide quant au montage expérimental et à la mise à disposition du catalyseur TiO_2 .

Nos remerciements vont également aux enseignants et techniciens des départements de Génie Chimique, Génie Minier et Génie Mécanique pour leur aide.

Enfin, nous ne serions jamais aussi reconnaissantes envers ceux qui nous ont soutenues moralement et matériellement afin de mener à terme ce travail.



ملخص: دراسة امتزاز ملوث دوائي على بنتونيت مفعلة و التحفيز الضوئي.

الهدف من هذا العمل هو القضاء على تواجد ملوث دوائي مجهري (أوكسيتيترا سيكلين) في البيئة المائية عن طريق استخدام تقنيتين للمعالجة، الأولى تعتمد على الامتزاز على البنتونيت المفعلة و الثانية تعتمد على تقنية المعالجة المزدوجة: الامتزاز- التحفيز الضوئي. من أجل دراسة الامتزاز، تم تفعيل البنتونيت باستخدام كلوريد الصوديوم ثم تمييزها باستخدام تقنيات التحقيق المختلفة.

تم أيضا دراسة تأثير عدة عوامل (مدة الاحتكاك، التركيز الأولى للملوث، درجات الحرارة و الحموضة للوسط) على قدرة الامتصاص للبنتونيت المفعلة.

بغاية تحسين نسبة القضاء على الملوث، تم استخدام تقنية المعالجة المزدوجة: الامتزاز- التحفيز الضوئي، و التي ساهمت في خفض تركيز الأوكسيتيترا سيكلين في المياه بنسبة جد ملحوظة.

كلمات مفتاحية: أوكسيتيترا سيكلين، بنتونيت مفعلة، امتزاز، التحفيز الضوئي، معالجة المياه.

Abstract: Adsorption of a pharmaceutical pollutant on modified bentonite and photocatalysis.

The objective of this study is to eliminate a pharmaceutical micropollutant from the aquatic environment (oxytetracycline) by two treatment processes, the first being a batch adsorption on modified bentonite and the second is a combined process adsorption-photocatalysis. To study the behavior of the adsorption, the bentonite was activated by NaCl and then characterized by various techniques. The influence of several parameters (contact time, initial pollutant concentration, temperature and pH) on the sorption capacity of sodic bentonite was studied. In order to improve the elimination rate of the pollutant, a combination of adsorption and photocatalysis was employed. This combination has significantly reduced oxytetracycline residual concentrations.

Key words: Oxytetracycline, Activated bentonite, Adsorption, Photocatalysis, Water treatment.

Résumé : Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur bentonite modifiée et photocatalyse.

L'objet de ce travail est l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique de l'environnement aquatique (l'oxytétracycline) par deux procédés de traitement, le premier étant l'adsorption en batch sur bentonite modifiée et le second est le couplage adsorption-photocatalyse. Pour l'étude de l'adsorption, la bentonite a été activée par NaCl puis caractérisée par diverses techniques. L'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en polluant, la température et le pH du milieu) sur la capacité sorptionnelle de la bentonite sodique a été étudiée. Dans un souci d'amélioration du taux d'élimination du polluant, un couplage adsorption-photocatalyse a été réalisé.

Ce dernier a permis de réduire significativement la concentration résiduelle en oxytétracycline.

Mots clés : Oxytétracycline, Bentonite activée, Adsorption, Photocatalyse, Traitement des eaux.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des nomenclatures

Liste des abréviations

Introduction générale	16
Partie 1 : Revue bibliographique.....	20
Chapitre 1 : Pollution pharmaceutique.....	21
1.1. Polluants pharmaceutiques.....	22
1.2. Constat de la contamination.....	22
1.3. Consommation mondiale	23
1.3.1. Les médicaments à usage humain	23
1.3.2. Les médicaments à usage vétérinaire	24
1.4. Les antibiotiques	24
1.4.1. Définition	24
1.4.2. Origine.....	24
1.5. Les tétracyclines.....	25
1.6. L'oxytétracycline.....	25
1.6.1. Définition	25
1.6.2. Structure et propriétés physicochimiques	25
a. Structure.....	25
b. Propriétés physico-chimiques.....	26
c. Activité bactérienne et mode d'action	28
Chapitre 2 : Généralités sur la bentonite.....	29
2.1. Les argiles	30
2.1.1. Classification des minéraux argileux	30
2.1.2. Structure cristallographique des minéraux argilux	30
2.2. La Bentonite.....	31
2.2.1. Généralités.....	31
2.2.2. Définition	32
2.2.3. Description des bentonites	32
2.2.4. Structure de la montmorillonite.....	32
a. Structure selon Hoffmann.....	32

b. Structure selon Edelman	33
c. Structure selon Mc Conald	34
2.2.5. Utilisations de la bentonite	34
2.2.6. Autres minéraux des bentonites	35
Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption	36
3.1. Définition de l'adsorption	37
3.2. Les types d'adsorption	37
3.2.1. Adsorption physique	37
3.2.2. Adsorption chimique	38
3.3. Mécanisme d'adsorption	39
3.4. Facteurs influençant l'adsorption	39
3.4.1. Nature de l'adsorbat	39
3.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant	40
3.4.3. Caractéristiques du milieu	40
3.5. La cinétique d'adsorption	40
3.5.1. Modèles cinétiques	41
3.6. Isothermes d'adsorption	42
3.6.1. Les différentes isothermes d'adsorption	42
3.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	43
a. Isotherme de Langmuir	43
b. Modèle de Freundlich	43
c. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	44
Chapitre 4 : Photocatalyse hétérogène	45
4.1. La photocatalyse	46
4.2. Les domaines d'application de la photocatalyse	46
4.3. Les avantages de la photocatalyse	47
4.4. Les inconvénients de la photocatalyse	47
4.5. Processus photocatalytique	47
4.6. Mécanisme réactionnel de la formation des radicaux hydroxyles	48
4.7. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique	49
4.7.1. Le choix du photocatalyseur	49
4.7.2. La source lumineuse	49
4.7.3. Influence du flux lumineux	50
4.7.4. Influence du pH	50

4.7.5. Influence de la température	51
4.7.6. Influence de l'oxygène dissous	51
Partie 2 : Les résultats expérimentaux	52
Chapitre 5 : Activation et caractérisation de la bentonite	53
5.1. Préparation de la bentonite	54
5.1.1. Opérations préliminaires	54
a. Concassage et broyage	54
b. Tamisage	54
c. Séchage	54
5.1.2. Activation de la bentonite par NaCl	55
5.2. Caractérisation physico-chimique de la bentonite	56
5.2.1. Détermination du taux d'humidité	56
5.2.2. Détermination du pH	56
5.2.3. Détermination de la Colloïdalité	57
5.2.4. Détermination de l'indice d'adsorption	58
5.2.5. Détermination de la porosité	58
5.2.6. Détermination de la masse volumique	59
5.2.7. Détermination du pH de la charge nulle	60
5.2.8. Détermination de la surface spécifique	61
a. Description de la méthode d'analyse	61
b. Etablissement de la courbe d'étalonnage	62
c. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène	64
d. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	65
Chapitre 6 : Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée.	68
6.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	69
6.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée par NaCl	70
6.2.1. Etude de l'influence du temps de contact	70
a. Modélisation de la cinétique d'adsorption	71
a.1. Le modèle cinétique de pseudo premier ordre	71
a.2. Le Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre	72
6.2.2. Isotherme d'adsorption	74
a. Modèle de Langmuir	75
b. Modèle de Freundlich	75
6.2.3. Influence du pH	77

6.2.4. Influence de la température	80
Chapitre 7 : Couplage adsorption-photocatalyse.....	83
7.1. Couplage adsorption-photocatalyse	84
7.1.1. Réacteur de Photocatalyse.....	85
7.1.2. Résultats du couplage.....	86
7.2. Comparaison entre les techniques de traitement.....	86
Conclusion générale	88
Références bibliographiques	90

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde en 2005 et 2006 (IMS Health, 2008).	23
Tableau 1.2 : Utilisation de médicaments vétérinaires en Europe en 2004.	24
Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.	38
Tableau 5.1 : Taux d'humidité des deux bentonites.	56
Tableau 5.2 : pH des deux bentonites.	57
Tableau 5.3 : Colloïdalité des deux bentonites.	57
Tableau 5.4 : Indice d'adsorption des deux bentonites.	58
Tableau 5.5 : Porosité des deux bentonites.	59
Tableau 5.6 : Masse volumique des deux bentonites.	59
Tableau 5.7 : pH_{pzc} des deux bentonites.	61
Tableau 5.8 : Absorbance pour différentes concentrations en bleu de méthylène.	63
Tableau 5.9 : Conditions opératoires de l'adsorption du bleu de méthylène.	64
Tableau 5.10 : Conditions opératoires de l'isotherme du bleu de méthylène.	65
Tableau 5.11 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour le bleu de méthylène.	67
Tableau 5.12 : Surface spécifique des deux bentonites.	67
Tableau 6.1 : Absorbance pour différentes concentrations en oxytétracycline.	69
Tableau 6.2 : Conditions opératoires de l'adsorption de l'oxytétracycline.	70
Tableau 6.3 : Paramètres cinétiques des deux modèles.	74
Tableau 6.4 : Conditions opératoires de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée par NaCl (1M).	74
Tableau 6.5 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.	77
Tableau 6.6: Conditions opératoires de l'étude de l'influence du pH.	77
Tableau 6.7 : Evolution de l'efficacité d'adsorption en fonction du pH.	79
Tableau 6.8 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la température.	80
Tableau 6.9 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'argile.	81
Tableau 6.10 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique.	82
Tableau 7.1 : Conditions opératoires du traitement combiné.	84
Tableau 7.2 : Efficacité des trois techniques de traitement.	86

Liste des figures

Figure 1.1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline.	26
Figure 1.2 : Différents pKa de la molécule d'oxytétracycline.	26
Figure 1.3 : Réactivité chimique de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992).	27
Figure 1.4 : Les modes d'action des antibiotiques chez les bactéries (Chopra et Roberts, 2001).	28
Figure 2.1 : Structure cristallographique des minéraux argileux (Tucker, 1981).	31
Figure 2.2 : La bentonite de Maghnia.	31
Figure 2.3 : Structure de la montmorillonite selon Hoffmann.	33
Figure 2.4 : Structure de la montmorillonite selon Edelman.	34
Figure 3.1 : L'adsorption physique.	37
Figure 3.2 : Les différentes étapes de transfert de l'adsorbat (Naidja, 2010).	39
Figure 3.3 : Classification des isothermes d'adsorption (Brunauer et al., 1940).	42
Figure 4.1 : Photo-excitation d'un semi-conducteur (Zaviska et al., 2009).	49
Figure 4.2 : Comparaison du spectre d'absorbance du TiO ₂ avec le spectre d'émission solaire (Fujishima et al, 1972).	50
Figure 4.3 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique (Chatterjee, 1994).	50
Figure 5.1 : Broyeur planétaire à billes Retsch (PM 100).	54
Figure 5.2 : Tamiseuse Retsch (AS 200).	54
Figure 5.3 : Opération d'activation de la bentonite.	55
Figure 5.4 : Bentonite récupérée après activation par NaCl (1M).	55
Figure 5.5 : pH du point de la charge nulle des deux bentonites.	60
Figure 5.6 : Principe de la loi de Beer-Lambert.	62
Figure 5.7 : Balayage spectral de la solution de bleu de méthylène.	63
Figure 5.8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.	64
Figure 5.9 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux bentonites.	65
(C ₀ =50 mg/L; m=0,1 g ; w=500 tr/min ; V=50 mL ; T=21 °C).	65
Figure 5.10 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite Naturelle, (m=0,1 g ; w=500 tr/min ; V=50 mL ; t=30 min, T=21 °C).	66
Figure 5.11 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite Activée par NaCl (1M), (m=0,1 g ; w=500 tr/min ; V=50 mL ; t=30 min, T=21 °C).	66
Figure 6.1 : Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline.	69
Figure 6.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.	70

Figure 6.3 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique, ($C_0=20, 50$ et 100 mg/L ; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).....	71
Figure 6.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonite sodique, ($C_0=20 \text{ mg/L}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).	72
Figure 6.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonite sodique, ($C_0=50 \text{ mg/L}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).	73
Figure 6.6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonite sodique, ($C_0=100 \text{ mg/L}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).	73
Figure 6.7 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique,	75
($m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $t=180 \text{ min}$; $T=21 \text{ }^\circ\text{C}$).	75
Figure 6.8 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption,	76
($m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $t=180 \text{ min}$; $T=21 \text{ }^\circ\text{C}$).	76
Figure 6.9 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption,	76
($m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $t=180 \text{ min}$; $T=21 \text{ }^\circ\text{C}$).	76
Figure 6.10 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée en oxytétracycline,.....	78
($C_0=20 \text{ mg/L}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $T=22 \text{ }^\circ\text{C}$).	78
Figure 6.11 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée en oxytétracycline,.....	78
($C_0=50 \text{ mg/L}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr/min}$; $V=50 \text{ mL}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).	78
Figure 6.12 : Schéma de l'échange d'ions et l'interaction électrostatique entre l'OTC et la surface de la bentonite a) avant pH_{pzc} b) après pH_{pzc}	79
Figure 6.13 : Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.....	80
Figure 6.14 : Etude de l'effet de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline.....	81
Figure 6.15 : Variation de k_d avec la température.....	82
Figure 7.1 : Dispositif expérimental (a : Schéma de principe. b : Photographie)	85
Figure 7.2 : Efficacité du traitement par couplage adsorption-photocatalyse.....	86

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	-
A_{ads}	Indice d'adsorption	-
a_{BM}	Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène	Å^2
B	Constante de BET	-
C	Colloïdalité	%
C_{BM}	Concentration de la solution du bleu de méthylène	g/L
C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg/L
C_t	Concentration du soluté en solution au temps t	mg/L
C_0	Concentration initiale de soluté	mg/L
E	Efficacité	%
k_d	Coefficient de partage	-
k_f	Constante de Freundlich	-
k_L	Constante de Langmuir	L/mg
k_1	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième-ordre	g/mg.min
L	Longueur de la cuve	m
M	Masse molaire du bleu de méthylène	g/mole
m	Masse de l'adsorbant	g
m_B	Masse de bentonite.	g
n	Constante de Freundlich	-
N	Nombre d'Avogadro	molécule/mole
pH_{pzc}	pH de la charge nulle	-
Q_e	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	mg/g
$Q_{e,cal}$	Quantité d'adsorption calculée à l'équilibre	mg/g

$Q_{e,exp}$	Quantité d'adsorption expérimentale	mg/g
Q_m	Quantité d'adsorption maximale en monocouche	mg/g
Q_M	Quantité de bleu de méthylène adsorbée à la monocouche	g/g
Q_t	Quantité de soluté adsorbé à un instant t	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	J/mol.K
S_B	Surface spécifique de la bentonite	m ² /g
T	Température	°C ou K
t	Temps	min
V_L	Volume de méthanol	cm ³
V_T	Volume du pycnomètre	cm ³
W	Vitesse d'agitation	tr/min
ε	Porosité	%
ε'	Coefficient d'extinction molaire	L/mole.m
ΔG°	Enthalpie libre	J/mole
ΔH°	Enthalpie standard	kJ/mole
ΔS°	Entropie standard	J/mole.K
λ	Longueur d'onde	nm
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm

Liste des abréviations

BET	Modèle de Brunauer, Emmett et Teller
BM	Bleu de méthylène
COV	Composés Organiques Volatils
EXP	Expérimental
OTC	Oxytétracycline
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
STEP	Station d'Épuration
UV	Ultraviolet

Introduction Générale

Introduction générale

De nombreux scientifiques de différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des polluants de l'environnement ou des rejets toxiques qui sont à la base de la morbidité et mortalité chez l'homme ou chez les animaux. A l'échelle mondiale, le traitement des eaux usées constitue le premier enjeu de la santé publique. Les eaux usées sont en effet chargées de différentes substances nocives provenant des activités industrielles, agricoles et domestiques.

Depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement : leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, dans le milieu aquatique et dans les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1977 (Hignite et Aznaroff, 1977). De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines (Miège, 2006). Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques ont ainsi été détectées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface (Heberer, 2002). L'utilisation croissante et la disposition inadéquate des médicaments engendrent des apports continuels à l'origine de leur présence et de leur « persistance » dans les milieux écologiques.

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

La raison pour laquelle les substances médicamenteuses présentent un intérêt dans le contexte environnemental est qu'elles sont isolées ou synthétisées pour induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain (Halling-Sorensen et al., 1998). Citons, par exemple, les antibiotiques qui sont des médicaments anti-bactériens d'origine naturelle, produits à partir de champignons ou de bactéries ou obtenus par synthèse ou semi-synthèse. Pour pouvoir pénétrer dans le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, ces médicaments doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles. De plus, ils doivent être assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés (Halling-Sorensen et al., 1998). Après avoir cheminé et provoqué leurs effets sur l'Homme ou l'animal, les antibiotiques sont éliminés des organismes en étant plus ou moins transformés. Ils ont en principe une toxicité sélective, c'est-à-dire qu'ils sont toxiques pour les bactéries mais non pour l'organisme ; ce qui n'est cependant pas toujours vrai.

Malheureusement, en raison d'un usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques (Saye et al., 1990 ; Ashelford et al., 1997), l'espoir apporté par ces nouvelles substances a fait progressivement place à une constatation préoccupante. Cet emploi inconsidéré contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie (Cohen, 1992). Un exemple inquiétant concerne l'émergence et la propagation de souches multi-résistantes de *Mycobacterium tuberculosis*, rendant le traitement de la tuberculose difficile.

Déversées dans l'environnement, les substances médicamenteuses peuvent provoquer des effets indésirables, sans que n'en soient encore suffisamment évaluées les conséquences. De nombreux médicaments, dont les antibiotiques, possèdent plusieurs propriétés leur permettant d'occasionner des impacts et des effets néfastes chez des organismes terrestres et aquatiques. Les connaissances actuelles sont limitées mais il importe de prendre en compte la problématique des résidus médicamenteux détectés dans les ressources en eau à des concentrations du même ordre de grandeur que de nombreux produits phytosanitaires.

Les connaissances actuelles sur ce sujet préoccupant demeurent très fragmentaires. En se référant au principe de précaution, les États-Unis et l'Union européenne ont élaboré des exigences réglementaires pour le contrôle des rejets et l'évaluation des médicaments. Le Canada est actuellement en train d'élaborer un tel projet de règlement.

Dans ce contexte d'actualité, le présent travail vise à évaluer les possibilités de rétention d'une substance pharmaceutique appartenant à une catégorie de produits très utilisés, à savoir, les antibiotiques et plus précisément l'oxytétracycline par une argile algérienne connue sous le nom de bentonite dont la capacité sorptionnelle a été modifiée chimiquement. Dans un souci de comparaison et d'amélioration du taux d'élimination de l'oxytétracycline obtenu par adsorption sur bentonite activée, nous avons aussi procédé d'une part, au montage en laboratoire d'un réacteur de photocatalyse et d'autre part, à son utilisation dans la dépollution de solutions aqueuses d'oxytétracycline en mode séquentiel et en couplage à la technique d'adsorption.

Ce travail est structuré en deux parties principales suivant une introduction générale.

La première partie de cette étude est composée de quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les argiles en termes de modification chimique et d'impact sur la capacité sorptionnelle.

Le troisième et le quatrième chapitres sont consacrés à la technique d'adsorption proprement dite et à la photocatalyse et à leurs apports dans la dépollution des eaux.

La seconde partie de cette recherche est principalement expérimentale et se compose de trois chapitres.

Le premier chapitre porte non seulement sur l'activation de l'argile utilisée par un agent chimique qu'est le NaCl mais aussi sur la caractérisation physico- chimique de la bentonite à l'état naturel et sous forme sodique.

Le deuxième chapitre a trait aux essais de purification en mode batch, par adsorption sur bentonite modifiée, de solutions aqueuses chargées en oxytétracycline à diverses concentrations. A ce niveau, divers paramètres pouvant influencer le contact argile-solution d'oxytétracycline ont été étudiés et discutés.

Le troisième chapitre, de cette partie expérimentale, a porté sur le couplage adsorption - photocatalyse. L'idée phare de ce couplage porte sur l'amélioration du taux d'élimination du polluant pharmaceutique obtenu par la technique d'adsorption seule.

Ce document se termine par une conclusion où sont donnés les résultats majeurs de cette recherche et d'éventuelles pistes pour assurer la continuité de ce travail.

Partie 1 :

Revue bibliographique

Chapitre 1 :

Pollution pharmaceutique

Chapitre1 : Pollution pharmaceutique.

1.1. Polluants pharmaceutiques

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles.

Des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux usées de plusieurs municipalités américaines et européennes. Plusieurs effluents municipaux présentaient des concentrations de produits pharmaceutiques variant du nanogramme (ng) au microgramme (μg) par litre. L'utilisation croissante et sans préoccupation des médicaments et la disposition inadéquate de ces derniers sont sans aucun doute à l'origine de leur présence dans des écosystèmes.

La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils ont généralement été développés pour occasionner des effets biologiques. Ces effets, généralement bénéfiques pour l'humain, sont susceptibles d'avoir des impacts nocifs chez les organismes terrestres et aquatiques. Malgré les connaissances limitées à ce sujet, la prise en compte du principe de précaution est nécessaire afin de gérer adéquatement cette problématique récente.

1.2. Constat de la contamination

Grâce aux progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires, dans les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et dans les sols. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement telles que les produits phytosanitaires, les détergents, les hydrocarbures, les métaux, etc.

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du nanogramme par litre dans les eaux superficielles douces ou marines, les eaux souterraines et les eaux destinées à la consommation humaine, jusqu'au microgramme, voire à plusieurs centaines de microgrammes par litre dans les effluents et les eaux résiduaires, avec des variations spatio-temporelles dépendantes des activités humaines. La situation est très inégale selon les pays en fonction de leur développement socio-économique, de l'accès de leurs populations aux soins et de leurs réglementations (Académie nationale de Pharmacie, 2008).

Deux catégories de sources d'émission peuvent ainsi être identifiées :

- les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers,

- les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs (Académie nationale de Pharmacie, 2008).

1.3. Consommation mondiale

1.3.1. Les médicaments à usage humain

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80% du marché mondial pour moins de 15 % de la population comme le précise le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde en 2005 et 2006 (IMS Health, 2008).

ACHAT DE MEDICAMENTS PAR LES PHARMACIES DE DETAIL				
	Année 2006 en millions USD	Année 2005 en million USD	% de croissance en USD	% de croissance à taux constant d'échange
Monde (sélection)	388 281	370 015	5	5
AMERIQUE NORD	211 521	196 190	8	7
USA	197 802	184 196	7	7
Canada	13 719	11 994	14	7
EUROPE	95 535	91 587	4	3
Allemagne	27 668	26 733	3	2
France	25 630	24 520	5	4
Royaume-Uni	15 666	14 985	5	3
Italie	14 942	14 496	3	2
Espagne	11 629	10 842	7	6
Japon (Hôpital compris)	56 675	60 273	-6	-1
AMERIQUE LATINE	18 747	16 277	15	11
(3 pays)	8 366	6 760	24	11
Brésil	8 096	7 481	8	8
Mexique	2 285	2 037	12	18
Argentine				
AUSTRALIE – NOUVELLE ZELANDE	5 803	5 688	2	4

1.3.2. Les médicaments à usage vétérinaire

L'utilisation de médicaments à usage vétérinaire ne fait pas l'objet de publications quantitatives. Seules des publications de revues scientifiques présentent des évaluations, en particulier l'article de Kools et al. (2008) qui fournit les tonnages d'antibiotiques, d'antiparasitaires et d'hormones utilisées en Europe avec la limite que les données réelles n'ont été toutefois obtenues que pour sept pays (Danemark, Finlande, France, Allemagne, Suède, Hollande, et Royaume-Uni) et pour trois classes de médicaments (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Utilisation de médicaments vétérinaires en Europe en 2004.

Pays	Production de viande (x 1000 t)	Antibiotiques (tonnes)	Antiparasitaires (tonnes)	Hormones (tonnes)
Danemark	2 149,0	111,0	0,24	0,03
Finlande	377,0	13,3	1,80	0,00
France	5 869,0	1 179,0	28,50	0,70
Allemagne	6 612,0	668,8	46,30	0,67
Suède	536,0	16,1	3,86	0,28
Royaume-Uni	2 321,0	453,0	11,30	0,30
Hollande	3 329,0	414,0	10,84	0,48

1.4. Les antibiotiques

1.4.1. Définition

Les antibiotiques sont les médicaments les plus connus du public. Ce sont des substances qui ont la propriété de détruire les bactéries. Les antibiotiques sont inactifs contre les **virus** et ne s'attaquent qu'aux **bactéries**. Ce sont plus que des "bactériostatiques" qui sont des substances qui empêchent la multiplication des bactéries sans pour autant les détruire, et que les "antiseptiques" qui évitent seulement le développement de germes en général (Chaine, 2015).

1.4.2. Origine

Le premier antibiotique fut découvert par Fleming en 1928. Son nom, la pénicilline, provient du fait qu'il fut découvert dans une moisissure, le penicillium. Cette substance sauva de très nombreuses vies.

D'autres antibiotiques furent découverts par la suite et furent utilisés avec succès contre la quasi totalité des bactéries. Deux problèmes subsistent malgré tout : d'une part, la toxicité de certains antibiotiques, responsable entre autres de réactions allergiques éventuelles et d'atteinte du foie, des reins, des nerfs, etc. , et d'autre part, le phénomène de résistance progressive des bactéries contre les antibiotiques. Cela oblige à prendre des antibiotiques à dose plus forte et en les associant entre eux. D'où la nécessité de la recherche médicale de

trouver sans cesse de nouveaux antibiotiques, soit naturels, soit de synthèse et de les utiliser à bon escient dans des pathologies où l'origine bactérienne est avérée (Chaine, 2015).

1.5. Les tétracyclines

Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline (Halling-Sorensen et al., 2002). Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires (Pépin, 2006). L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication (Pépin, 2006).

1.6. L'oxytétracycline

1.6.1. Définition

L'oxytétracycline est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produit par le procédé de fermentation de l'actinomycète (micro-organisme) *Streptomycesrimosus*. L'oxytétracycline possède un large spectre d'activité antimicrobienne contre un grand nombre d'organismes à gram positif et négatif (Rickettsiae, Leptospirae, mycoplasmes, Chlamydia). Son effet bactériostatique repose sur l'inhibition de la synthèse des protéines bactériennes (Gogny et al, 2003 ; Pépin, 2006).

- ✓ **Sa formule moléculaire brute est $C_{22}H_{24}N_2O_9$** (figure 1.1)
- ✓ **Sa nomenclature:** (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octanhydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2-carboxamide
- ✓ **Cet antibiotique peut être commercialisé sous deux formes**

- sous forme de chlorhydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9$, HCl.
- sous forme de dihydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9$, H_2O .

1.6.2. Structure et propriétés physicochimiques

a. Structure

L'oxytétracycline se caractérise par (Ndong- Ekorezock, 2006) :

- un squelette de base dérivé du naphhtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment :
 - un noyau phénol,
 - un enchainement bêta-dicetophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énoïque et deux fonctions cétones,
 - un hydroxyle énoïque,
 - une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
 - une fonction carboxamide.

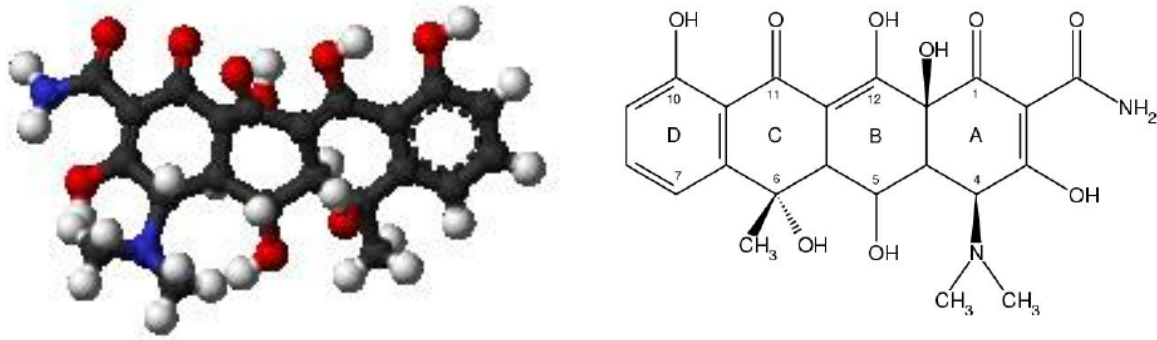


Figure 1.1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline.

b. Propriétés physico-chimiques (Delépée, 2003)

- Propriétés physiques

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune, de masse molaire 460,4 g et de point de fusion 182°C. Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais peu soluble dans les solvants organiques. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196°C dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à 0,1 mole/L. La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule à une longueur d'onde située dans l'ultraviolet et le visible. Ces doubles liaisons confèrent à l'oxytétracycline une fluorescence.

- Propriétés chimiques

- Caractère acido-basique

La présence d'un groupement diméthyl-amine est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pK_a à 3,3 (fonction phénolique, carboxamide et cétone du cycle A), à 7,3 (enchaînement dicétophénolique) et à 9,1 (groupement diméthylamine), figure 1.2.

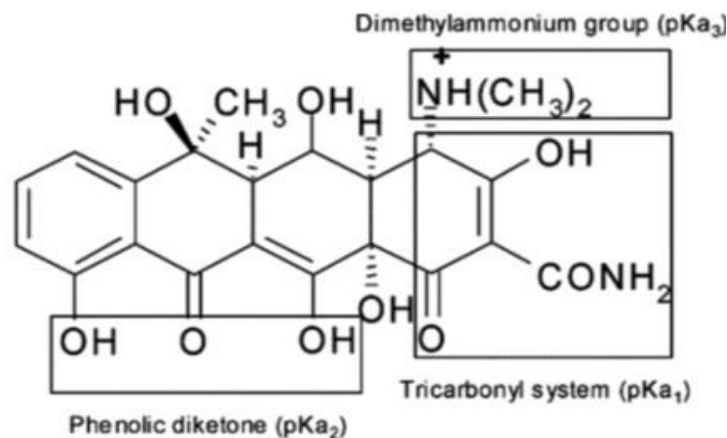


Figure 1.2 : Différents pK_a de la molécule d'oxytétracycline.

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Son point isoélectrique se situe à un pH de 5. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorhydrates. Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables.

• Caractère chiral

L'enchaînement béta-dicétophénoïque en positions 10, 11 et 12 ainsi que le groupe enolcarboxamide en positions 1, 2 et 3 du cycle A expliquent les propriétés chélatrices de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992). Cette molécule est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent de calcium, de magnésium, de fer, d'aluminium, de cuivre, de cobalt ou de zinc par molécule (Albert et Rees, 1956; Andrejak et al., 1988). Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines (Kohn, 1961). Ils expliquent également son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les mammifères.

Les principales propriétés chimiques de l'oxytétracycline et leurs conséquences pratiques sont résumées sur la figure 1.3.

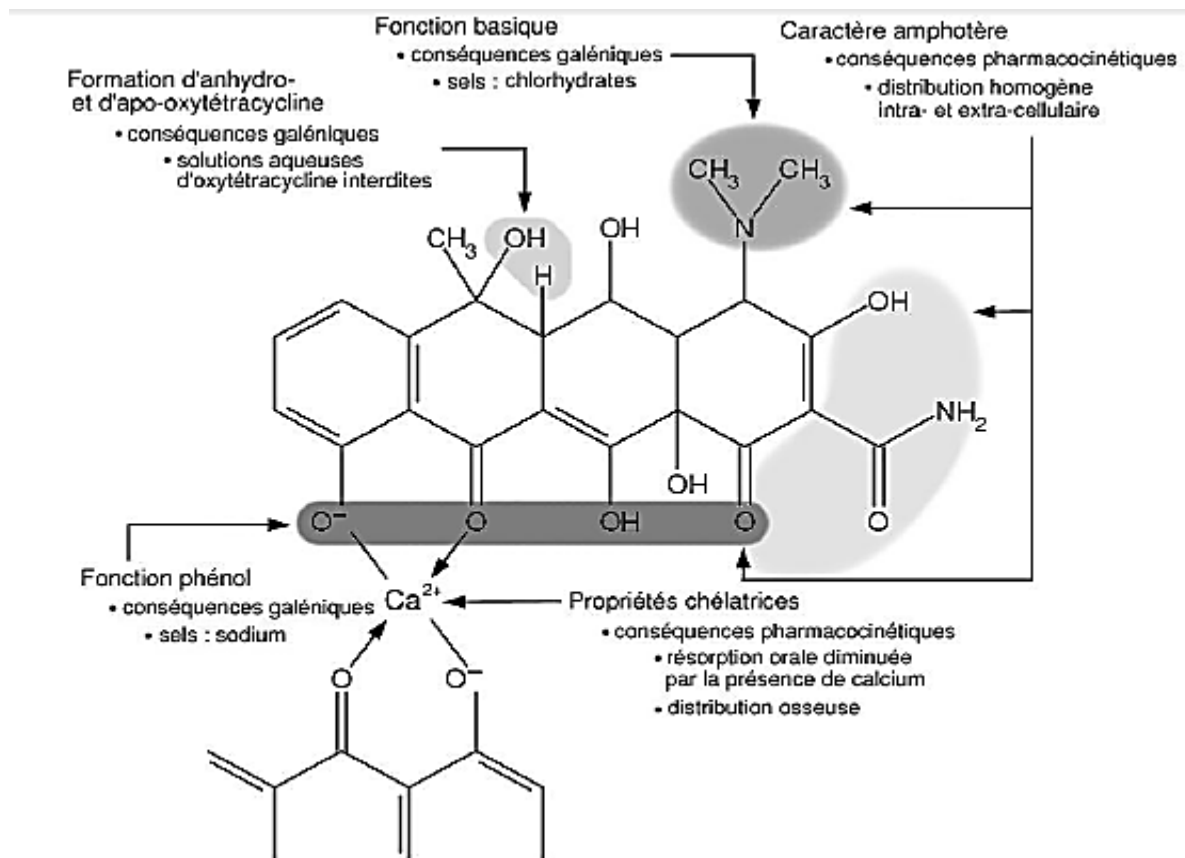


Figure 1.3 : Réactivité chimique de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992).

c. Activité bactérienne et mode d'action

La molécule d'oxytétracycline est active sur les bactéries anaérobies, les mycoplasmes, les Rickettsies, les Chlamydiae et les Leptospires. Elle possède aussi une activité sur les Amibes, les Coccidies ainsi que sur les Histomonas. L'oxytétracycline a une action bactériostatique. Le mode d'action principal réside dans l'inhibition de la synthèse protéique en empêchant la liaison de l'aminocyl-ARNt à la sous-unité 30S du ribosome bactérien. L'oxytétracycline a également pour action l'inhibition de nombreux systèmes enzymatiques microbiens par chélation des cations des métaux bivalents (figure 1.4).

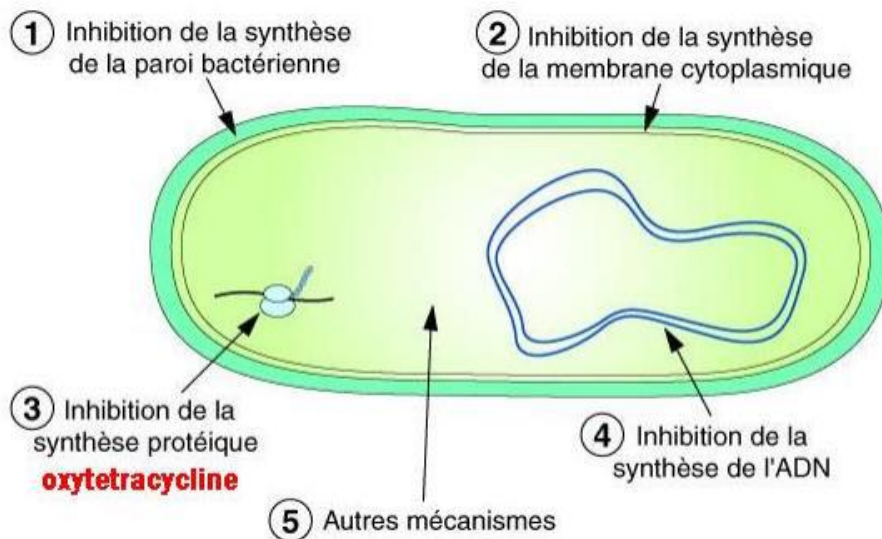


Figure 1.4 : Les modes d'action des antibiotiques chez les bactéries (Chopra et Roberts, 2001).

Chapitre 2 :

Généralités sur la bentonite

Chapitre 2 : Généralités sur la bentonite.

2.1. Les argiles

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec « Argilos » dont la racine Argos signifie blanc. Les constituants des argiles sont des minéraux, qui sont extrêmement petits. Pour en connaître la nature, la structure et la classification, il a fallu attendre les techniques raffinées qui se sont offertes aux minéralogistes au XX^{ème} siècle. Les minéraux argileux sont en forme de feuillets, d'où leur nom de phyllites. Ils appartiennent, comme les micas, au groupe des phyllosilicates. Chaque cristal est composé de quelques centaines de feuillets empilés, de taille nanométrique. C'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale. Chaque feuillet est composé de deux, de trois ou de quatre couches planes associées (Koneshloo, 2007).

Il existe deux sortes de couches, selon que les oxygènes ou hydroxyles sont associés en tétraèdres ou en octaèdres. Dans la couche tétraédrique, la cavité des tétraèdres est occupée par le cation silicium, qui peut être substitué par de l'aluminium (Koneshloo, 2007).

2.1.1. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes (Messersmith, 1995).

- Minéraux à **7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O** ou de type **1:1**. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- Minéraux à **10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O:T** ou de type **2:1**. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- Minéraux à **14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets **T:O:T** et de couches octaédriques interfoliaires,
- Minéraux **interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

2.1.2. Structure cristallographique des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont tous constitués à partir d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupé par un espace appelé espace interfoliaire (figure 2.1). Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales et sont constitués de tétraèdres d'oxygène entourant un atome de silicium (Si-O) ou d'aluminium (Al-OH). Les feuillets octaédriques sont composés d'octaèdres formés par deux plans d'oxygènes-hydroxyles encadrant des atomes plus larges tels que: Al, Fe, Mg, Li, et autres. Les cations constituants du feuillet octaédrique induisent, selon leur valence, une modification du taux de remplissage de la couche. Ainsi, pour une couche octaédrique purement magnésienne par exemple, constituée donc d'atomes de Mg²⁺, un taux de remplissage de 100 % est constitué. Tous les octaèdres sont occupés et on parle d'argile trioctaédrique. À l'inverse, pour une couche octaédrique

purement alumineuse par exemple, constituée donc d'atomes Al^{3+} , le taux de remplissage sera au 2/3, deux octaèdres sont remplis et un est laissé vide ou vacant (Njopwouo, 1984).

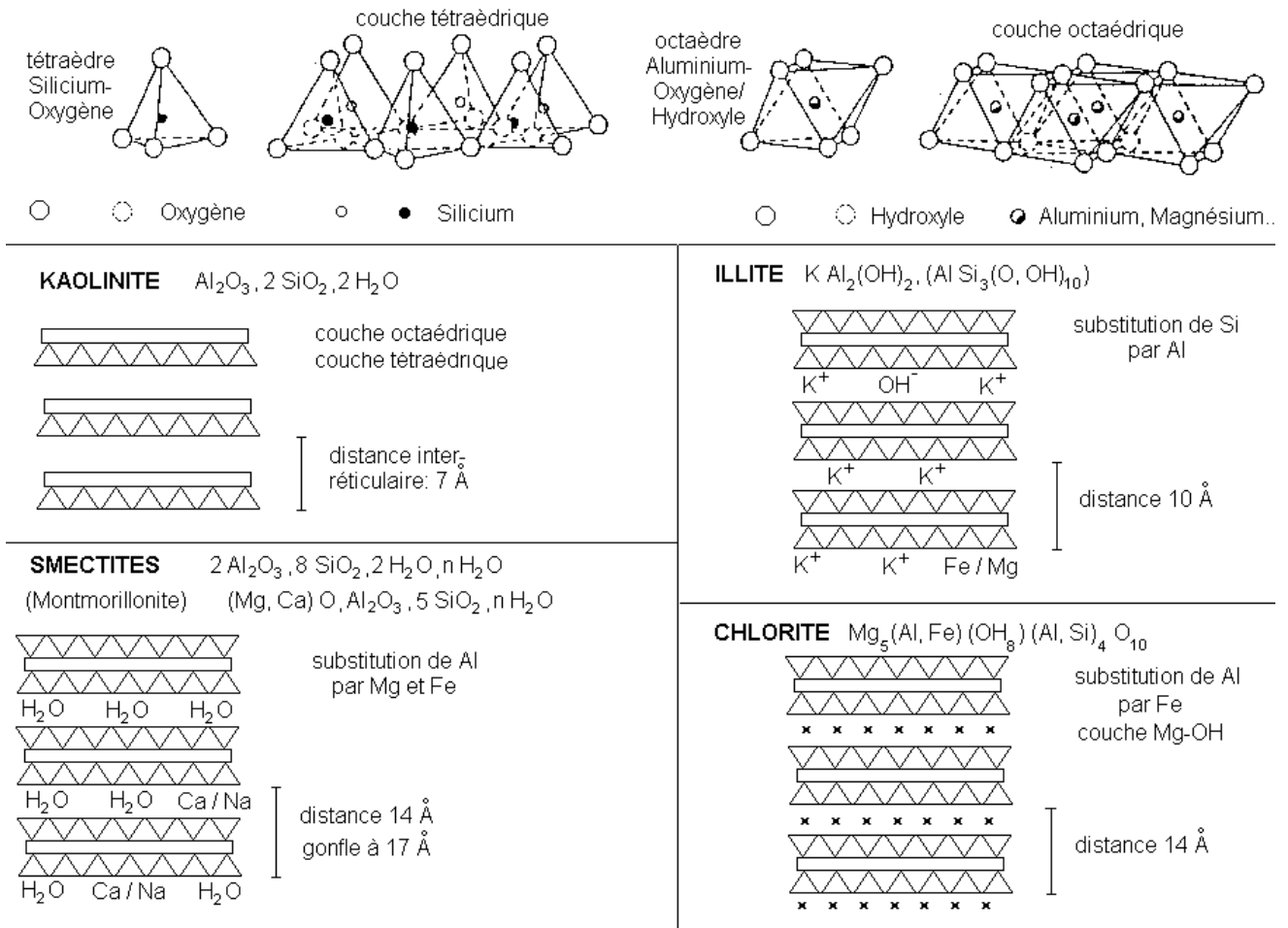


Figure 2.1 : Structure cristallographique des minéraux argileux (Tucker, 1981).

2.2. La Bentonite

2.2.1. Généralités

De nombreux travaux scientifiques récents relatifs à la purification des eaux usées par adsorption sur de nouveaux supports solides ont vu le jour (Dakiky et al, 2002). C'est ainsi qu'une grande variété de matrices adsorbantes notamment la bentonite (figure 2.2) ont été utilisées principalement dans plusieurs essais d'adsorption, aussi bien pour l'élimination des polluants organiques hydrosolubles qu'inorganiques comme les métaux lourds susceptibles de contaminer les eaux (Dakiky et al, 2002).



Figure 2.2 : La bentonite de Maghnia.

2.2.2. Définition

Les bentonites sont des matériaux argileux essentiellement composés de smectite. Elles contiennent plus de 75% de montmorillonite. Elles présentent des propriétés plastiques gonflantes qui favorisent l'introduction des molécules d'eau à cause de la présence des cations volumineux entre les feuillets.

Ces matériaux argileux sont caractérisés par la superposition de feuillets élémentaires. Entre ces feuillets, se situent des cations échangeables, principalement Ca^{2+} et Na^+ .

2.2.3. Description des bentonites

Le nom "bentonite" provient de fort Benton (Wyoming, Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois. La bentonite est un matériau naturel très diversifié dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont largement utilisées dans l'industrie. Elle est une roche constituée d'argile colloïdale et plastique composée principalement de montmorillonite appartenant au groupe des smectites. Cette argile est produite à partir de la dévitrification in situ de la cendre volcanique. La transformation de la cendre en bentonite ne peut avoir lieu que dans l'eau (eau de mer, lacs alcalins, et eau douce), Parker (1988).

2.2.4. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite, composant principal de la bentonite, est un minéral constitué d'un empilement de feuillets unitaires (Caillère et al., 1963).

Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium comprise entre deux couches tétraédriques de silicium (structure : T.O.T. ou 2:1) selon la représentation schématique suivante :

a. Structure selon Hoffmann

D'après Hoffmann et collaborateurs (Edelmanal., 1940), la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux composé d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique (figure 2.3).

Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalentes.

Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et par deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique. Les molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale. Le cristal anhydre qui la constitue présente une épaisseur de l'ordre de 9,6 Å.

Il est à noter que les ions Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans autant changer la structure du feuillet. Par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charge négative. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs Na^+ , Ca^{2+} se placent dans les intervalles entre les feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement à base de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si.

On parle ainsi de bentonite-Na, bentonite-Ca, bentonite-Mn ...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans les couches d'octaèdres. C'est le cas du groupe hydroxyle OH^- qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement.

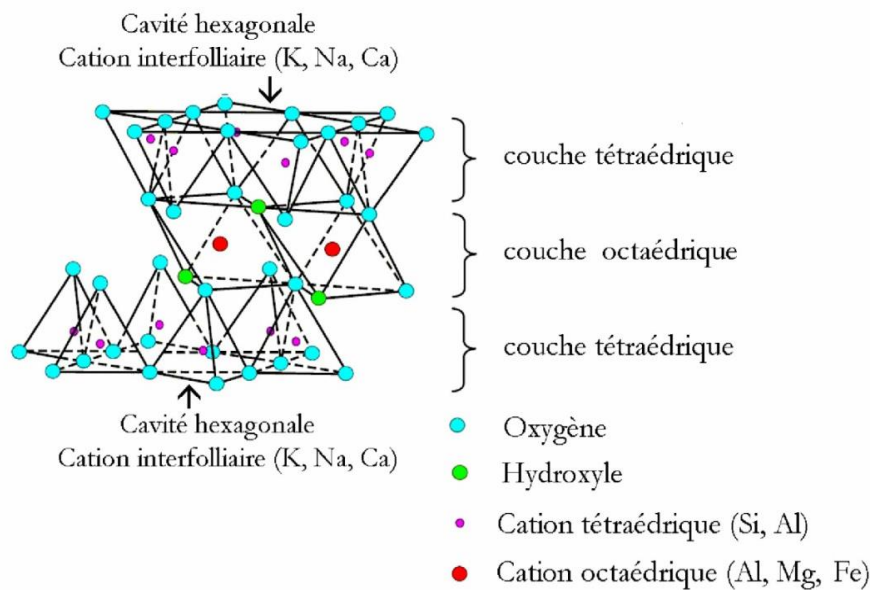


Figure 2.3 : Structure de la montmorillonite selon Hoffmann.

b. Structure selon Edelman

Une autre structure, proposée en 1940 par Edelman et ses collaborateurs, diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée (figure 2.4). Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH^- au lieu d'un atome d'oxygène.

On obtient par conséquent, une couche externe de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide.

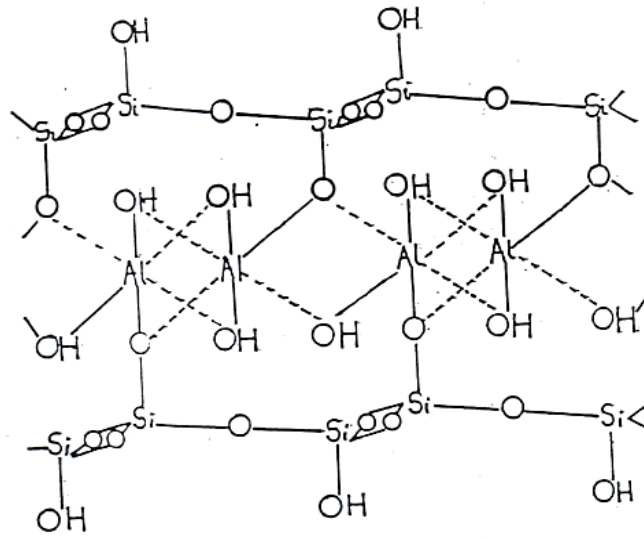


Figure 2.4 : Structure de la montmorillonite selon Edelman.

c. Structure selon Mc Conald

Mc Conald (1986) a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes d'oxygène de la couche silicique sont remplacés par des groupements OH⁻ qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre, de ces derniers, demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si⁴⁺ ou Al³⁺.

2.2.5. Utilisations de la bentonite

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour diverses utilisations et applications. Un débouché important de la bentonite que nous pouvons citer se situe dans les techniques du génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, la construction de digues, la pose de canalisations, l'édification de tunnels, l'injection de vides souterrains (ex. : carrières de Paris) que l'on souhaite combler, la réalisation de fondations spéciales (parois moulées, barrettes, pieux)... La bentonite est conditionnée pour cet usage en bâtons (ou granulés) et fournit une obturation hydrologique sûre. Les bâtons sont constitués de 99 % de bentonite et d'environ 1 % de fibres synthétiques de remplissage.

La bentonite est également utilisée dans les techniques de géothermie (pompes à chaleur) pour empêcher les tuyaux de geler. Elle sert de produit d'étanchéité dans les étangs artificiels. Elle peut être employée comme déshydratant et comme additif alimentaire (anti-agglomérant dans les colorants, au maximum 5 %). On l'utilise dans l'industrie alimentaire pour clarifier les jus de fruits et le beurre de cacao lors de leur fabrication.

Des essais ont été effectués pour utiliser la bentonite comme protection artificielle dans le stockage final des produits radioactifs.

Elle est également utilisée comme fluide de forage servant à la tenue des parois et à l'évacuation des matières forées et en obturateur d'urgence lorsqu'un forage traverse

accidentellement le plancher d'un aquifère et que des pertes non désirées importantes ont alors lieu dans les terrains sous-jacents.

Elle sert de liant dans la fabrication de moules en sable pour la fonderie (afin de coller les grains de sable entre eux).

On l'utilise également dans la conception de feux d'artifices et de divers engins pyrotechniques afin de sceller ces derniers en la compactant.

En médecine, la bentonite est employée comme antidote contre l'empoisonnement par les métaux lourds.

Cette argile a servi aussi à l'élaboration de catalyseurs pour le craquage de coupes pétrolières (Haddoum, 2014) et dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant (Boukrah, 2008).

2.2.6. Autres minéraux des bentonites

En dehors de la Montmorillonite, qui en constitue l'élément essentiel, les bentonites peuvent renfermer d'autres minéraux associés :

- Des minéraux argileux : chlorite ou sépiolite,
- Du quartz ou des résidus de silice amorphe,
- Des carbonates,
- Des sulfates (gypse).

Chapitre 3 :

Généralités sur

l'adsorption

Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption.

3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste, lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et le fluide (Wuithier, 1972).

L'adsorption, par un solide, peut être définie comme étant le phénomène d'élimination de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Dans ce cas, le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores (Papin, 1990).

L'adsorption est un phénomène de surface qu'il faut distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

3.2. Les types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption :

- ✓ l'adsorption physique ou physisorption,
- ✓ l'adsorption chimique ou chimisorption.

3.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire. Elle présente l'avantage d'être réversible. En diminuant la pression ou en augmentant la température, les molécules adsorbées peuvent être désorbées (Ruthven et al., 1994).

La physisorption est un phénomène qui donne lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (figure 3.1), (Lemaire, 2004).

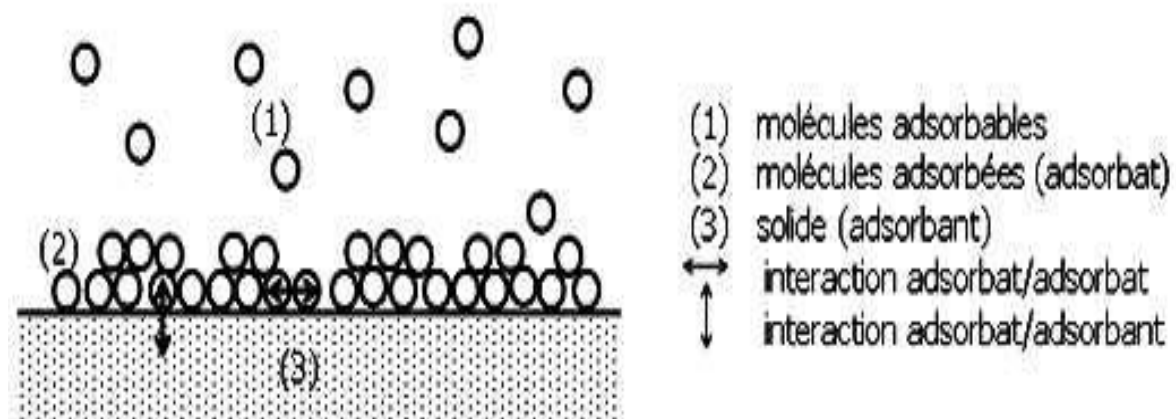


Figure 3.1 : L'adsorption physique.

Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles de l'ordre de 2 à 10 kcal/mole (Cenens et Schoonheydt, 1988).

3.2.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant (Bu et al., 1998).

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 40 et 200 kJ/mole) (Uddin et Islam, 2009) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. 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 (Rodrigues et al., 1984).

Les principales différences entre les deux types d'adsorption sont mises en évidence dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Chimisorption	Physisorption
Types de liaisons	Liaisons chimiques ioniques et covalentes (fortes)	Van der Waals (faible)
Couches d'adsorption	Adsorption en monocouche	Adsorption en plusieurs couches possibles
Individualité des molécules	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée
Température de processus	Dépend du composé	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat
Effet d'abaissement de la température	Diminution du taux d'adsorption	Augmentation du taux d'adsorption
Désorption	Impossible	Peut être partielle ou totale
Chaleur de l'adsorption	Supérieure à 40 kcal/mole	Inférieure à 40 kcal/mole

3.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption met en jeu un transfert de masse d'une phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant. Ce transfert se fait en trois étapes (figure 3.2) qui précèdent l'étape d'adsorption proprement dite :

-Le transfert au cœur de la solution : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant,

-Le transfert de masse externe : Les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion pour arriver à la surface des grains de l'adsorbant,

-La diffusion à l'intérieur des pores des particules et transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.

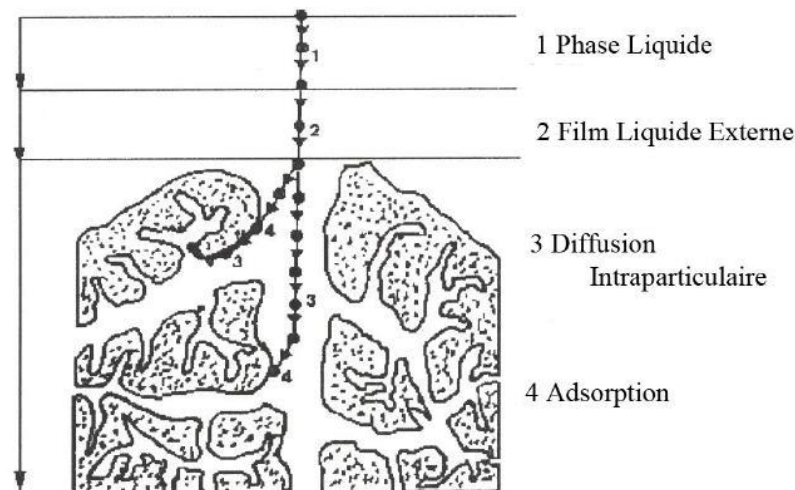


Figure 3.2 : Les différentes étapes de transfert de l'adsorbat (Naidja, 2010).

3.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs paramètres liés à la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et du milieu :

3.4.1. Nature de l'adsorbat

L'affinité entre le solide et l'adsorbat est un facteur important dans le choix de l'adsorbant. Ainsi, les solides de nature polaire, tels que l'alumine, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

3.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant

- **La surface spécifique et la taille des particules**

L'adsorption est proportionnelle à cette surface. Celle-ci étant inversement proportionnelle au diamètre des particules, il en résulte que l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant.

- **Les dimensions des pores**

Pour que la diffusion poreuse (et donc l'adsorption) soit possible il faut que la taille des pores soit supérieure à la dimension des particules (Naib, 2006).

3.4.3. Caractéristiques du milieu

- **La température**

Dans le cas de la physisorption où généralement le milieu est exothermique, l'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise alors l'adsorption (Silva 2004).

- **Le pH**

Le pH peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat. Quand le milieu est acide, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des polluants cationiques avec les sites de l'adsorbant.

3.5. La cinétique d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle peut être généralement exprimée par la relation (3.1).

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.1)$$

Avec

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

C_0 : la concentration initiale du soluté à $t = 0$ (mg/L),

C_t : la concentration du soluté à l'instant t (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g).

3.5.1. Modèles cinétiques

Les modèles mathématiques établis pour décrire la cinétique d'adsorption sont conçus afin de mieux comprendre et ainsi de mettre en évidence ce qui se passe entre l'interface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat en termes de diffusion et/ou de réaction (étape limitante, type de mécanisme,...etc).

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption les plus utilisés dans la littérature, nous pouvons citer :

- **Le modèle du premier ordre (Lagergreen, 1898)**

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

- À l'instant t , la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et celle à l'instant t (Q_t),
- L'adsorption est réversible.

La constante de vitesse k_1 est alors déduite par l'équation de Lagergreen.

L'équation de la vitesse est donnée par la relation (3.2).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3.2)$$

Avec

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t : le temps de contact (min),

k_1 : la constante de vitesse pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (3.2) donne la relation (3.3).

$$\text{Log}\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t}\right) = \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3.3)$$

- **Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre (Ho et Mckay, 1998)**

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'équation de la vitesse est donnée par la relation (3.4).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.4)$$

Avec

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t : le temps de contact (min),

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

L'intégration de l'équation (3.4) aboutit à la relation (3.5).

$$\frac{t}{Q_i} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (3.5)$$

3.6. Isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbé-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_e).

3.6.1. Les différentes isothermes d'adsorption

Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure (figure 3.3).

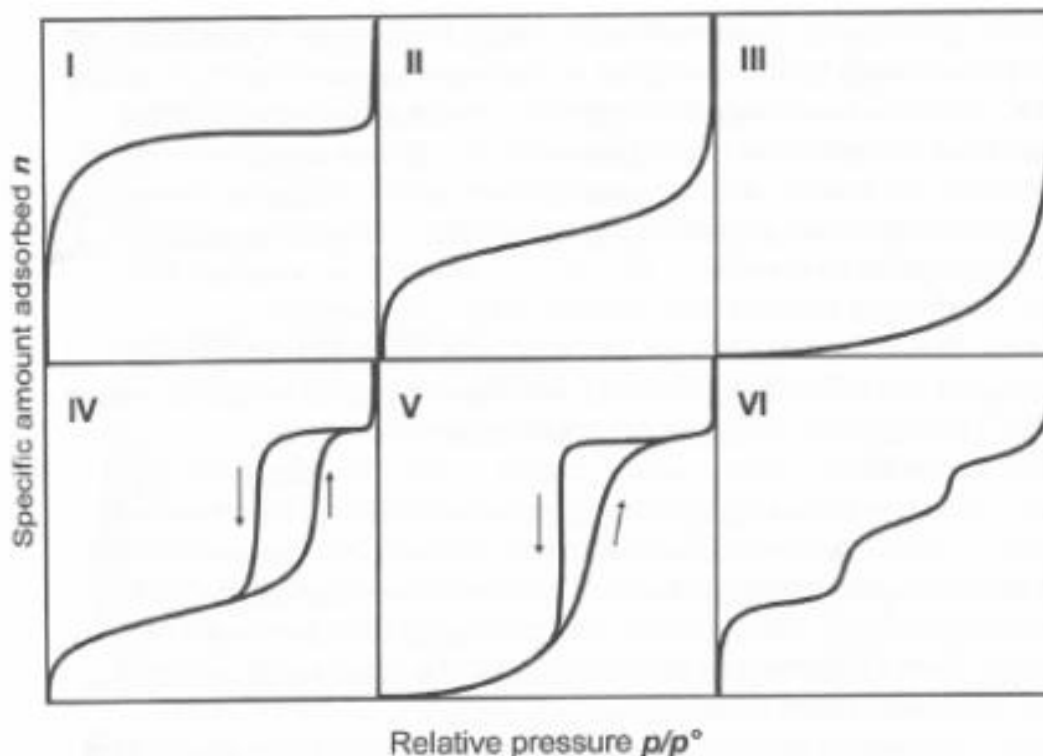


Figure 3.3 : Classification des isothermes d'adsorption (Brunauer et al.,1940).

Type I : Ces isothermes correspondent à une adsorption en monocouche correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.

Type II : Ces isothermes correspondent en général à l'adsorption multicouches sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouches sur une surface externe).

Type III : Ces isothermes reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes (cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes).

Type IV : Ces isothermes peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I et de type V (cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène).

Type V : Ces isothermes reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Type VI : Ces isothermes correspondent à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

3.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

a. Modèle de Langmuir (1918)

Ce modèle est utilisé souvent pour l'adsorption en monocouche d'un soluté à la surface de l'adsorbant. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène »,
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former,
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption),
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est donnée par la relation (3.6).

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.6)$$

Avec

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

Q_m : la Capacité maximale d'adsorption (mg/g),

k_L : la constante de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

b. Modèle de Freundlich (1926)

Ce modèle peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. Il suppose que :

- les sites d'adsorption ne sont pas identiques du point de vue énergétique,
- le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

Ce modèle est décrit par l'équation (3.7)

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3.7)$$

Avec

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

k_F et n : sont les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

La linéarisation de l'équation (3.7) aboutit à l'équation (3.8).

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.8)$$

c. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (1938)

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller considère la formation de plusieurs couches adjacentes d'adsorbat, ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals,
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante,
- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées,
- Les molécules adsorbées, formant une couche donnée, constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante,
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

La relation de BET est donnée par la formule (3.9).

$$Q_e = Q_m \times \frac{b \times C_e}{(1 - C_e) \times (C_e \times (1 - b) + 1)} \quad (3.9)$$

Avec

Q_m : la quantité adsorbée en monocouche (mg/g),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

b : la constante de BET.

Chapitre 4 :

La photocatalyse hétérogène

Chapitre 4 : Photocatalyse hétérogène.

4.1. La photocatalyse

L'industrie pharmaceutique est très polluante en termes de volume et de complexité de la composition de ses effluents. Ces derniers comportent des produits organiques qui sont généralement récalcitrants aux méthodes de traitement classiques et dans ces conditions, il est nécessaire de rechercher un mode de traitement adapté.

Ces vingt dernières années, beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement (Yoshida et al., 1993; El Azzouzi, 1999) parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) qui occupent une place importante. En effet, ces procédés s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Les POA ont été définis par Glaze et al., (1987) comme des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pression et de température ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau.

La photocatalyse, qui fait partie des POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un solide et un rayonnement solaire ou UV. Ce procédé repose sur la formation des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Il permet alors, la dégradation de molécules en phase aqueuse et il a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides, les colorants ou les produits pharmaceutiques (Lachheb, 2002).

4.2. Les domaines d'application de la photocatalyse

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses et plusieurs pistes sont actuellement explorées par des chercheurs dans ce domaine.

- Le traitement de l'air (élimination des COV, des odeurs, des gaz toxiques) en atmosphères confinées (Guillard et al., 2011),
- Le traitement de l'eau avec l'élimination des polluants organiques toxiques (Golich, 1997),
- L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau en zones isolées et semi-arides,
- La fonctionnalisation des matériaux: verres autonettoyants, céramiques auto désinfectantes, vasques pour l'éclairage des tunnels, bétons autonettoyants, textiles d'architecture,..., (Guillard et al., 2011)
- La chimie fine et la chimie verte : pour les petits tonnages, on peut mentionner des réactions ultra-sélectives, sans solvants, d'oxydation ménagée qui peuvent remplacer des réactions stœchiométriques polluantes.

4.3. Les avantages de la photocatalyse

Les effluents industriels contiennent souvent une grande quantité de contaminants organiques non biodégradables, toxiques et nuisibles pour l'environnement. L'avantage le plus important de la photocatalyse hétérogène est sa capacité de minéraliser une très large gamme de composés organiques dans l'eau. Elle présente aussi d'autres points forts parmi lesquels nous pouvons citer :

- Minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O,
- Fonctionnement à température et pression ambiantes avec une installation simple et économique,
- Utilisations de catalyseurs non toxiques et non coûteux, actifs sous différentes formes physiques,
- Efficacité pour de faibles concentrations en polluants,
- Non sélectivité et rapidité des réactions des OH[•],
- Aucun réactant nécessaire,
- Elle évite l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé,
- Capacité à traiter des molécules organiques de compositions très variables (Augugliaro, 2012 ; Malato, 2009),
- Effet bactéricide étudié depuis 1985 (Matsunag, 1985) ; lorsque le catalyseur TiO₂ est en contact avec des micro-organismes tels que : Escherichia Coli, Levures et Lactobacillus Acidophilus, une inactivation cellulaire se produit sous l'effet des espèces oxydantes générées à la surface de TiO₂. Ces espèces attaquent les composants internes de la cellule après la destruction de sa paroi.

4.4. Les inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients majeurs. Le photocatalyseur est activé par irradiation UV, ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible et pour les applications intérieures.

La recombinaison de charges photogénérées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur, peut également diminuer l'efficacité du processus.

Pour remédier à ces problèmes et augmenter l'activité photocatalytique, de nombreux travaux visent à modifier les propriétés électroniques et optiques d'oxydes photocatalyseurs par l'incorporation d'éléments dopants dans leur matrice (Zaleska, 2008).

4.5. Processus photocatalytique

La réaction n'a pas lieu dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide. La formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide.

Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes (Herrmann et Pichat, 1989) :

- 1) transfert des réactifs vers la surface du solide : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide,

- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique,
- 3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation,
- 4) Désorption des produits de la surface catalytique : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits,
- 5) Transfert des produits quittant le catalyseur.

4.6. Mécanisme réactionnel de la formation des radicaux hydroxyles

La photocatalyse fait intervenir un semi-conducteur en tant que catalyseur. Son rôle est de convertir l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction. Ceci est rendu possible par la structure électronique des semi-conducteurs qui est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation des photons d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à celle de la bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$) ($E_g=3,02$ eV pour le TiO_2), l'absorption de ces derniers crée une excitation à la surface du semi-conducteur. Un électron migre donc de la bande de valence vers la bande de conduction qui se résulte par la formation des paires électron-trou positif (e^-/h^+) qui sont des systèmes oxydo-réducteur puissants ; la réaction de formation des paires électron-trou est représentée par la relation (4.1).



Après activation du photocatalyseur, les espèces adsorbées en surface subissent donc des réactions d'oxydoréduction avec production de divers radicaux. Le radical OH^\bullet se forme via une oxydation de l'eau, ou de l'ion hydroxyde issu de son autoprotolyse, par les trous photogénérés h^+ (relations 4.2 et 4.3) ;



Le radical anion superoxyde et, en présence d'acide, le radical hydroperoxyde sont également des espèces radicalaires produites dans l'eau en présence de dioxygène dissous via une réaction de réduction par les électrons photogénérés e^- (relations 4.4 et 4.5) ;



Ce mécanisme aboutit à la réaction (4.6) où R représente le polluant à dégrader (figure 4.1).

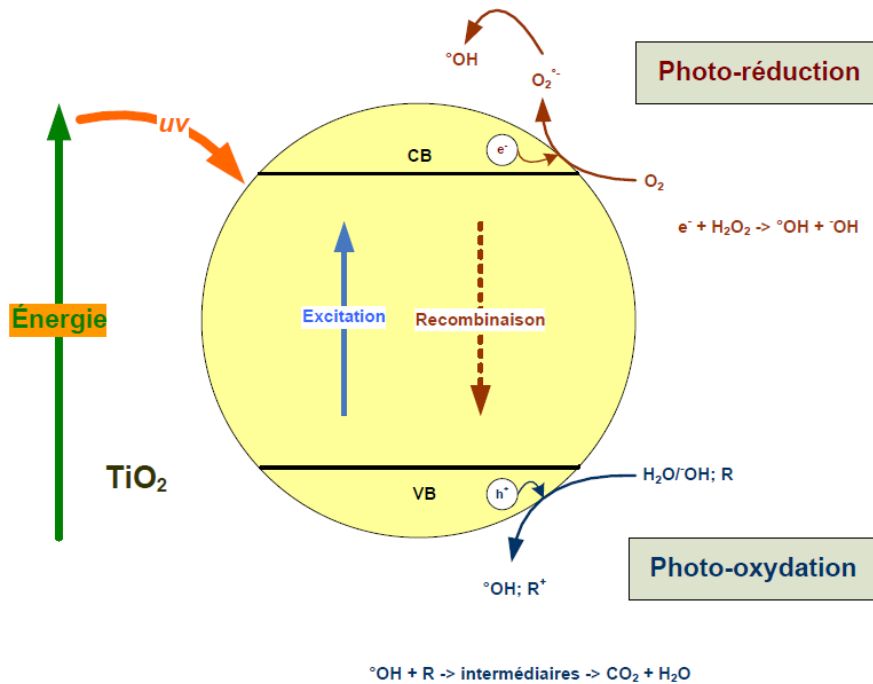
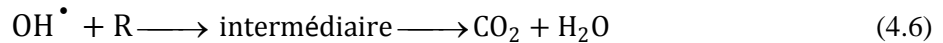


Figure 4.1 : Photo-excitation d'un semi-conducteur (Zaviska et al., 2009).

4.7. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique

La dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres: la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la porosité des particules, l'intensité du rayonnement, le pH de la solution et la température.

4.7.1. Le choix du photocatalyseur

Il existe plusieurs matériaux connus pour leur activité photocatalytique dont la plupart sont des oxydes métalliques (WO_3 , TiO_2 , ZnO , etc.). Depuis la découverte de son effet photocatalytique par Honda et Fujishima en 1972, le dioxyde de titane est devenu le semi-conducteur le plus utilisé et le plus étudié.

C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente, de plus, de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux, l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire. Il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante, c'est le photocatalyseur le plus efficace (Manahan, 1994).

4.7.2. La source lumineuse

En comparant le spectre d'absorbance du TiO_2 avec le spectre d'émission solaire, nous constatons que le dioxyde de titane ne s'active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm. Il faut donc privilégier les sources lumineuses émettant dans l'UltraViolet.

La figure 4.2 présente l'absorption du spectre solaire par le TiO_2 . Ce semi-conducteur n'absorbe qu'une courte fraction, environ 4 %, du spectre solaire (Fujishima et al., 1972).

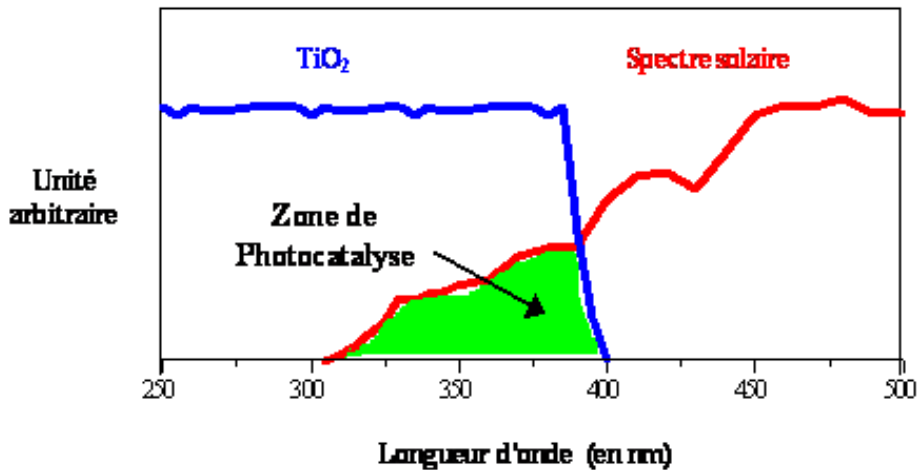


Figure 4.2 : Comparaison du spectre d'absorbance du TiO_2 avec le spectre d'émission solaire (Fujishima et al, 1972).

4.7.3. Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs (Chatterjee, 1994 ; Ollis, 1991) ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique.

En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse (v) de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I), puis varie en fonction de $I^{0.5}$, indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante (figure 4.3).

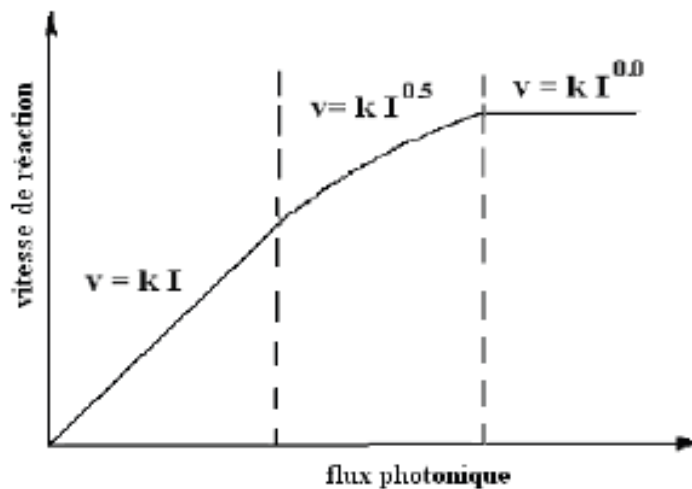


Figure 4.3 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique (Chatterjee, 1994).

4.7.4. Influence du pH

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou rester neutre. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée

positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Herrmann et al.(1993)ont indiqué qu'une élévation de pH au dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH^\bullet (selon la réaction 4.3)

Cependant, suivant la nature du composé organique, l'adsorption peut être défavorisée et l'efficacité photocatalytique se retrouve fortement diminuée.

Guillard et al. (2003) ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique de différents colorants. En présence de TiO_2 , ils ont trouvé une meilleure dégradation du bleu de méthylène à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Contrairement à la charge négative de l'Orange G qui a empêché son adsorption à pH élevé.

4.7.5. Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique (Piscopo et al, 2002).

4.7.6. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants (Kashif et al ,2009). L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron (relation 4.4), il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2^\bullet .

Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

Partie 2 :

Résultats

Expérimentaux

Chapitre 5 :

Activation et caractérisation de la bentonite

Chapitre 5 : Activation et caractérisation de la bentonite.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la mise en forme de l'argile en notre possession et à sa caractérisation physicochimique.

5.1. Préparation de la bentonite

La bentonite utilisée provient du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia dont les réserves sont estimées à un million de tonnes (Abdelouahab, 1987). Cette bentonite est de couleur blanche pâle.

5.1.1. Opérations préliminaires

L'échantillon retenu le long de cette étude a subi les opérations préliminaires suivantes :

a. Concassage et broyage

Le broyage de la bentonite a été réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes de marque Retsch (PM 100), figure 5.1. Cette étape vise à faciliter l'obtention d'une bentonite à la granulométrie désirée.



Figure 5.1 : Broyeur planétaire à billes Retsch (PM 100).

b. Tamisage

Le tamisage a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse de marque Retsch (AS 200) pour récupérer une argile à une granulométrie de 100 μ m, figure 5.2.

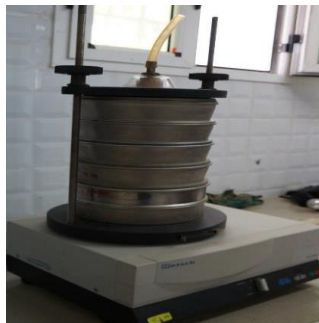


Figure 5.2 : Tamiseuse Retsch (AS 200).

c. Séchage

La bentonite, réduite et tamisée à des fractions inférieures à 100 μ m, a été séchée à une température de 105 °C jusqu'à poids constant.

5.1.2. Activation de la bentonite par NaCl

Le principe de l'activation de la bentonite est d'agir sur sa structure dans le but d'améliorer ses propriétés d'adsorption.

▪ Principe

La bentonite, broyée, tamisée à 100 μ m et séchée, a subi une activation par NaCl (1M) qui consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium Na⁺, facilement hydratés et facilement échangeables.

▪ Mode opératoire

Le contact bentonite-NaCl s'est effectué selon un rapport liquide/solide égal à 10 sous une agitation continue de 24h (figure 5.3). Cette opération est répétée 5 fois. Au bout de la cinquième activation, la bentonite est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que la totalité des ions Cl⁻ introduits par cette activation disparaissent. Ceci est vérifié par l'absence, dans le filtrat, d'un précipité blanc d'AgCl en présence de quelques gouttes d'une solution saturée d'AgNO₃.



Figure 5.3 : Opération d'activation de la bentonite.

La bentonite issue de cette activation est filtrée, séchée à 105 °C (jusqu'à poids constant) et broyée à 100 μ m, figure 5.4.



Figure 5.4 : Bentonite récupérée après activation par NaCl (1M).

5.2. Caractérisation physico-chimique de la bentonite

Différentes méthodes et techniques de caractérisation ont été utilisées sur les deux bentonites, naturelle et activée, dans le but de voir l'influence de l'activation par NaCl sur l'amélioration des propriétés physico-chimiques de la bentonite.

5.2.1. Détermination du taux d'humidité

En contact permanent avec l'air ou par leur stockage, les solides se chargent d'une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau à la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur le caractère hydrophile de ce solide.

▪ Mode opératoire

Une masse m_1 de bentonite (naturelle ou activée) a été séchée à l'étuve à une température de 105 °C jusqu'à poids constant m_2 . Le taux d'humidité est calculé par la formule 5.1.

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100 \quad (5.1)$$

Les résultats obtenus pour les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Taux d'humidité des deux bentonites.

Taux d'humidité (%)	
Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
24,08	34,19

Du tableau 5.1, nous remarquons que la bentonite activée par NaCl (1M) présente un taux d'humidité plus élevé par rapport à celui de la bentonite naturelle. Ceci est dû au caractère hydrophile de la bentonite sodique.

5.2.2. Détermination du pH

Il est important de déterminer le pH de la bentonite pour connaître son apport d'acidité lorsqu'elle est mise en contact avec la solution.

▪ Mode opératoire

Une masse de 5g de bentonite est mise en contact avec 50 mL d'eau distillée et sous agitation continue pendant 30 minutes. Le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque Hanna Instruments (pH 210) muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Les résultats obtenus pour les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : pH des deux bentonites.

pH	
Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
9,47	8,69

La présence de sels solubles basiques, comme les silicates, dans les deux bentonites est à l'origine de leur basicité.

5.2.3. Détermination de la Colloïdalité

Un colloïde est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées. Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification par les argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

▪ Mode opératoire

Une masse de 4g de la bentonite est mise en contact avec 0,2g de MgO dans 100 mL d'eau distillée. Le tout est soumis à une agitation continue pendant 30 minutes. Après 24h de sédimentation, nous mesurons le volume d'eau surnageant. La colloïdalité est alors déterminée par la relation 5.2.

$$C=100 - V \quad (5.2)$$

Avec :

C : la colloïdalité (%),

V : le volume de l'eau surnageant (mL).

Les résultats obtenus pour les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Colloïdalité des deux bentonites.

Colloïdalité (%)	
Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
59,0	83,6

Nous remarquons que la bentonite sous forme Na⁺ présente la plus forte colloïdalité car les composés colloïdaux sont ceux qui présentent un taux d'humidité élevé.

5.2.4. Détermination de l'indice d'adsorption

▪ Mode opératoire

Une masse de 0,3g de bentonite est dissoute dans 25 mL d'eau distillée et le mélange est porté à ébullition pendant 2 à 3 minutes. Après refroidissement de la solution, 1mL d' H_2SO_4 0,5N est ajouté. La suspension obtenue est titrée avec du bleu de méthylène à 3g/L en procédant de la façon suivante : toutes les 20 secondes, nous versons 1mL de bleu de méthylène dans la suspension et nous agitons. Une goutte de la suspension obtenue est prélevée et déposée sur du papier chromatographique. L'indice d'un excès de colorant libre fait ressortir autour de la tâche sombre de la goutte une auréole bleue. Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes.

L'indice d'adsorption A_{ads} est calculé par le biais de la formule (5.3).

$$A_{ads} = \frac{C_{BM} V}{M} \quad (5.3)$$

Avec

C_{BM} : la concentration de la solution de bleu de méthylène (3g/L),

V : le volume de la solution de bleu de méthylène utilisé lors du titrage (L),

M : la masse de bentonite utilisée (0,3g).

Les résultats obtenus pour les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Indice d'adsorption des deux bentonites.

	Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
Volume de titrage (10^{-3}L)	6	8
Indice d'adsorption (mg/g)	60	80

L'activation par NaCl a conduit vers une augmentation de l'indice d'adsorption de plus de 30%. La bentonite sous forme Na^+ présente une valeur d'indice d'adsorption qui laisse présager un comportement intéressant de cette argile vis à vis de l'adsorption du polluant pris en considération.

5.2.5. Détermination de la porosité

La porosité est définie comme étant le rapport entre le volume de vide et le volume total du matériau.

▪ Mode opératoire

Pour déterminer la porosité de l'argile utilisée, nous avons mis une masse m_1 de la bentonite sèche et tamisée, équivalente à un volume V_1 , dans une éprouvette de 10 mL. Par la suite, nous avons ajouté du méthanol jusqu'à recouvrement total de la bentonite. Le volume versé est équivalent au volume V_2 , c'est le volume poreux.

La porosité se calcule selon la formule (5.4).

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} 100 \quad (5.4)$$

Les résultats obtenus pour les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Porosité des deux bentonites.

Porosité(%)	
Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
57	62

D'après les valeurs obtenues, la bentonite activée présente une porosité supérieure à celle de la bentonite naturelle. Ceci revient principalement à l'augmentation de l'espace inter-foliaire après intégration des cations Na^+ .

5.2.6. Détermination de la masse volumique

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

▪ Mode opératoire

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume V_T , dans lequel nous avons introduit une masse m_B de la bentonite broyée, séchée à 105 °C et tamisée. Le vide existant entre les particules a été comblé par un volume V_L de méthanol. La masse volumique de la bentonite a été déterminée en utilisant la formule (5.5).

$$\rho = \frac{m_B}{V_T - V_L} \quad (5.5)$$

Les résultats obtenus pour les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Masse volumique des deux bentonites.

Masse volumique (g/cm^3)	
Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
2,78	2,16

L'augmentation de l'espace inter-foliaire après intégration des cations Na^+ pour la bentonite activée a fait en sorte que la porosité de cette dernière augmente par rapport à la bentonite naturelle, et pour la même raison, nous voyons bien que la masse volumique de la bentonite activée par NaCl est inférieure à celle de la bentonite naturelle.

5.2.7. Détermination du pH de la charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de la charge nulle est défini comme étant le pH auquel la densité de la charge électrique d'une surface donnée est égale à zéro.

▪ Mode opératoire

La méthode de détermination du pH_{pzc} a été décrite par Furlan et al. (2010). Elle consiste à réaliser sept mélanges contenant 0,1g de bentonite et 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M). Pour chaque mélange obtenu, le pH est ajusté par ajout de HCl ou de NaOH de manière à balayer la zone de pH comprise entre 2 et 12. Les suspensions ainsi obtenues, sont agitées pendant 48h à température ambiante. A l'issue de cette agitation, le pH est de nouveau mesuré.

La figure 5.5 donne l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour les deux bentonites.

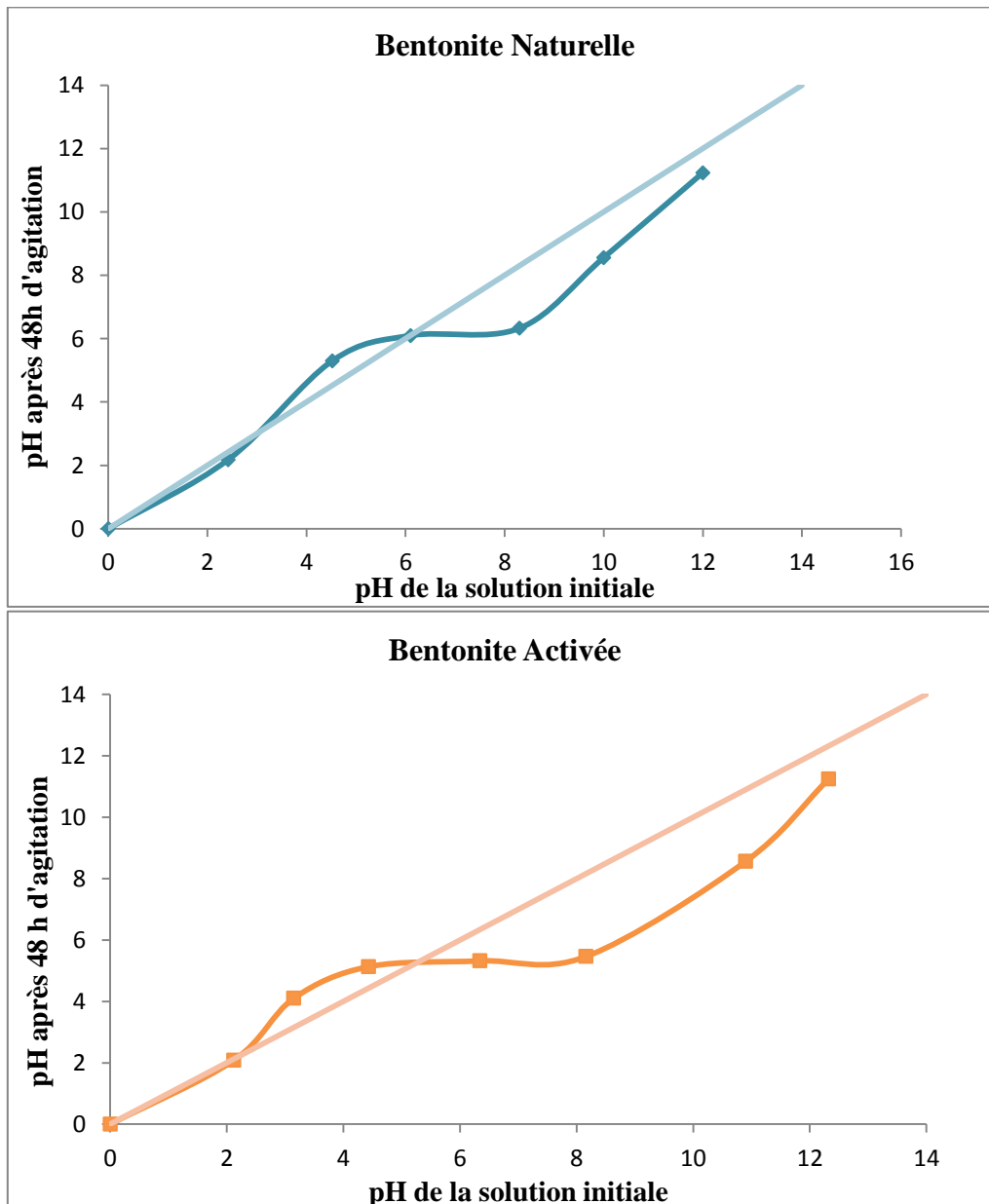


Figure 5.5 : pH du point de la charge nulle des deux bentonites.

Des courbes de la figure 5.5, nous constatons l'apparition d'un palier. L'intersection de la bissectrice avec ce palier nous donne les valeurs du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}). Le tableau 5.7 met en évidence les résultats obtenus.

Tableau 5.7 : pH_{pzc} des deux bentonites.

	Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
Palier de stabilité	pH=5,52-8,30	pH=4,40-8,16
pH_{pzc}	6,10	5,36

Nous remarquons que pour les deux bentonites le pH_{pzc} est de caractère acide.

5.2.8. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g).

▪ Mode opératoire

Pour la détermination de la surface spécifique de la bentonite, nous avons utilisé la relation (5.6), Gregg et Sing (1982).

$$S_B = \frac{Q_M a_{BM} N 10^{-20}}{M} \quad (5.6)$$

Avec

S_B : la surface spécifique de la bentonite (m^2/g),

Q_M : la quantité de bleu de méthylène adsorbée en monocouche (g/g),

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ molécule/mole),

M : la masse molaire du bleu de méthylène hydraté ($373,9 \text{g/mole}$) (Ardizzone et al., 1993),

a_{BM} : la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ($197,2 \text{ \AA}^2$) (Chongrak et al., 1998).

Cette technique de caractérisation est basée sur le calcul de la quantité de bleu de méthylène adsorbée (Q_M) sur la monocouche de la bentonite. Le bleu de méthylène a été choisi pour sa forte adsorption sur les solides et son emploi dans la caractérisation des matières adsorbantes (Froix and Nelson, 1975; Barton, 1987). L'analyse du bleu de méthylène se fait par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un appareil de marque Jenway (6700/05/15).

a. Description de la méthode d'analyse

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

- proche-UV : 400 nm - 200 nm

- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 kJ/mole). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules. Ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons (figure 5.6). Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

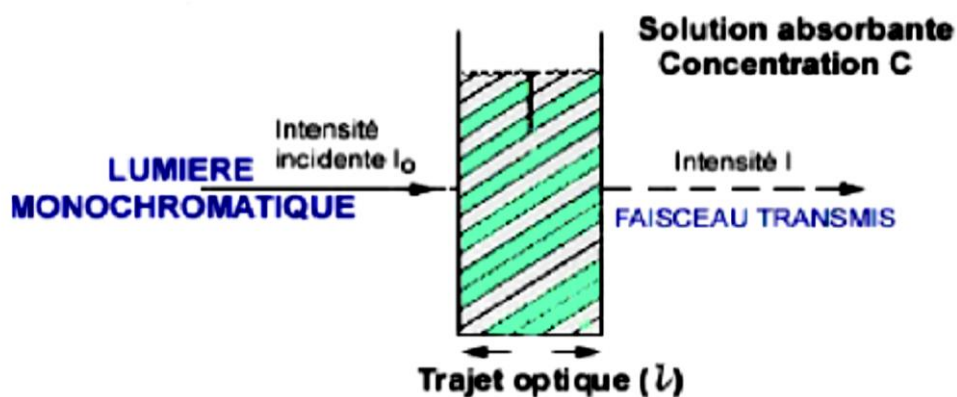


Figure 5.6 : Principe de la loi de Beer-Lambert.

L'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert (équation 5.7) qui exprime la proportionnalité entre l'absorbance A (adimensionnel) de la lumière à la longueur d'onde maximale λ_{max} et la concentration C (mole/L) de la solution.

$$A = \epsilon' \cdot l \cdot C \quad (5.7)$$

Avec

ϵ' : le coefficient d'extinction molaire (L/mole.m),

l : la longueur de la cuve (m),

b. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour la détermination de la surface spécifique, nous avons déterminé la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du bleu de méthylène à partir d'un balayage entre 200nm et 800nm (figure 5.7). De cette figure, nous constatons que l'absorbance maximale est observée à la longueur d'onde de 665 nm.

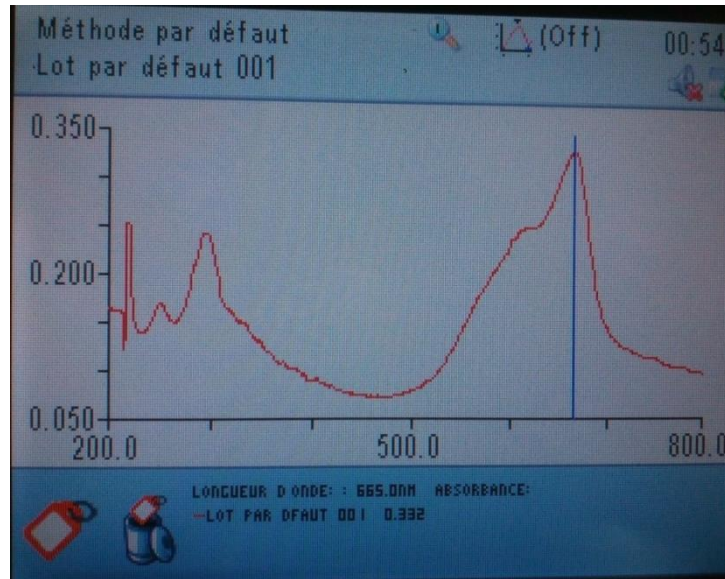


Figure 5.7 : Balayage spectral de la solution de bleu de méthylène.

En utilisant la valeur de $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$, nous avons déterminé la courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C). L'absorbance a été mesurée pour une série de solutions étalons de bleu de méthylène de concentrations allant de 0,5 à 10 mg/L. Les résultats de cette investigation sont donnés dans le tableau 5.8 et schématisés par la figure 5.8.

Tableau 5.8 : Absorbance pour différentes concentrations en bleu de méthylène.

Concentration (mg/L)	Absorbance
0,5	0,052
1	0,108
2	0,269
4	0,547
6	0,864
9	1,322
10	1,455

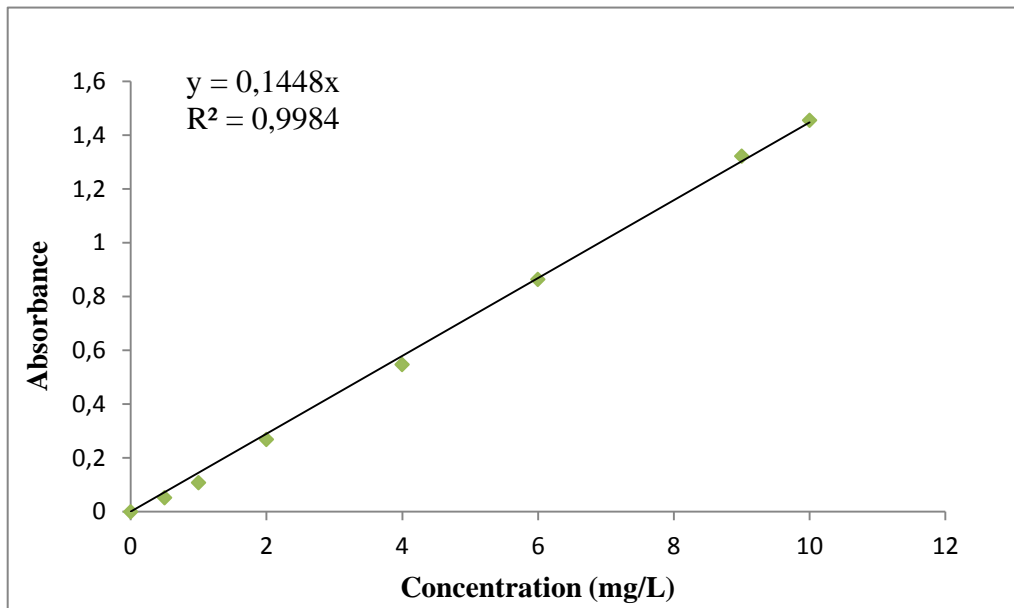


Figure 5.8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

c. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Cette cinétique, effectuée en mode batch, s'est déroulée sous les conditions opératoires mises en évidence par le tableau 5.9. Elle est nécessaire pour la détermination du temps d'équilibre.

Tableau 5.9 : Conditions opératoires de l'adsorption du bleu de méthylène.

Les conditions opératoires	Adsorbants	-Bentonite naturelle -Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	0,1
	Granulométrie (µm)	≤ 100
	Concentration initiale du bleu de méthylène (mg/L)	50
	Volume de la solution du bleu de méthylène (mL)	50
	Temps de contact (min)	2 à 30
	Température (°C)	21 ±1
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000

Les courbes obtenues pour les deux argiles utilisées sont représentées par la figure 5.9.

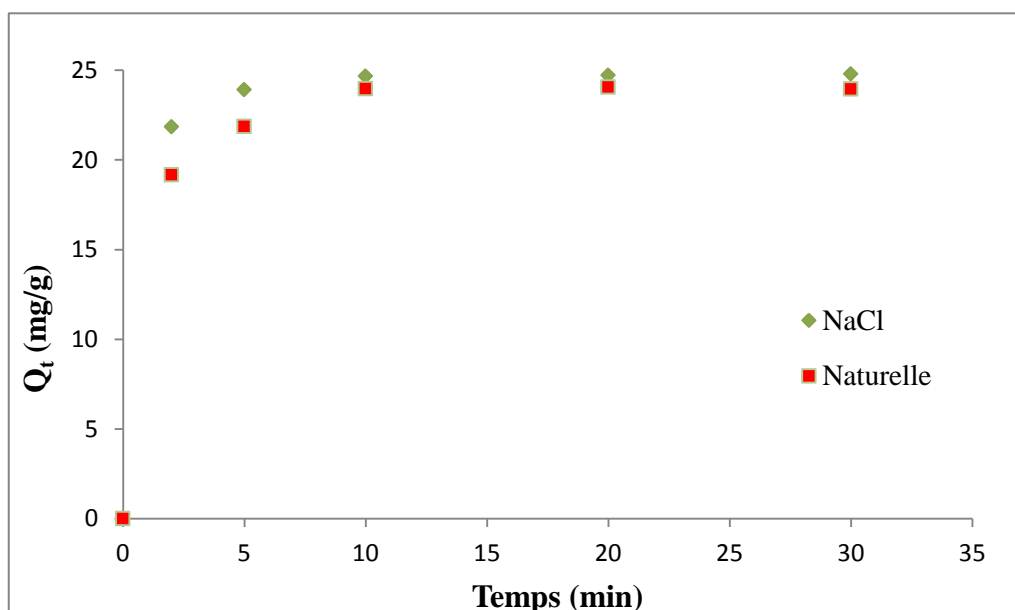


Figure 5.9 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux bentonites ($C_0=50$ mg/L; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=21$ °C).

Nous remarquons, que pour les deux bentonites, le temps d'équilibre est de 10 min. A partir de ce temps d'équilibre, les quantités adsorbées en bleu de méthylène pour les deux argiles ($Q_t=24,7$ mg/g pour la bentonite activée et $Q_t=24,0$ mg/g pour la bentonite naturelle) sont presque équivalentes.

d. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

A ce niveau d'expérience, l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène est nécessaire pour la détermination de Q_M . Cette isotherme a été établie sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Conditions opératoires de l'isotherme du bleu de méthylène.

Les conditions opératoires	Adsorbants	-Bentonite naturelle -Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	0,1
	Granulométrie (μm)	≤ 100
	Concentration initiale du bleu de méthylène (mg/L)	10, 20, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 200, 300, 350, 400
	Volume de la solution du bleu de méthylène (mL)	50
	Temps de contact (min)	30
	Température (°C)	22 ± 1
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000

Les résultats expérimentaux obtenus modélisés par l'isotherme de Langmuir sont schématisés par les figures 5.10 et 5.11.

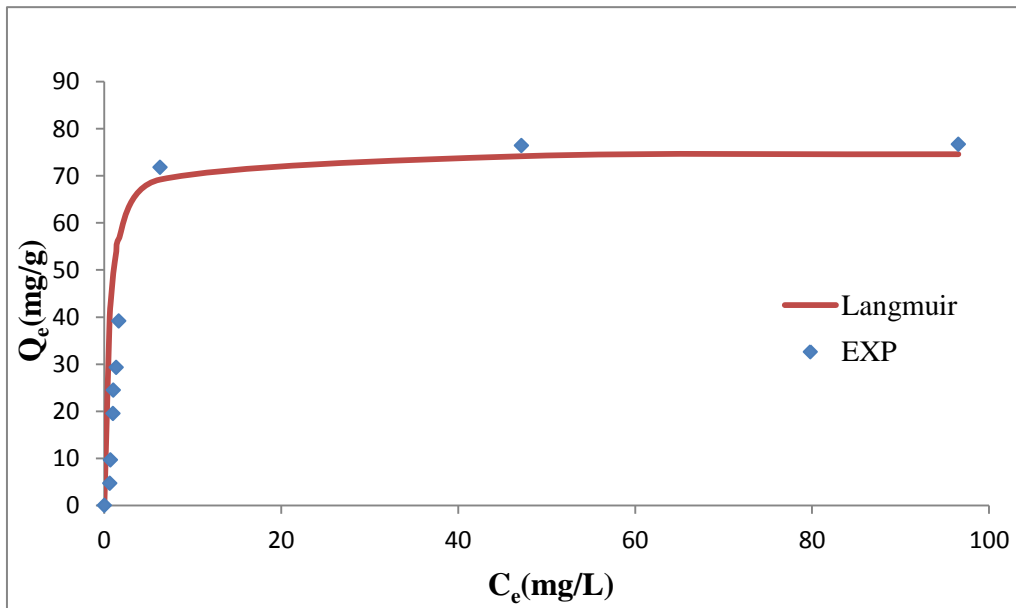


Figure 5.10 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite Naturelle, ($m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $t=30$ min, $T=21$ °C).

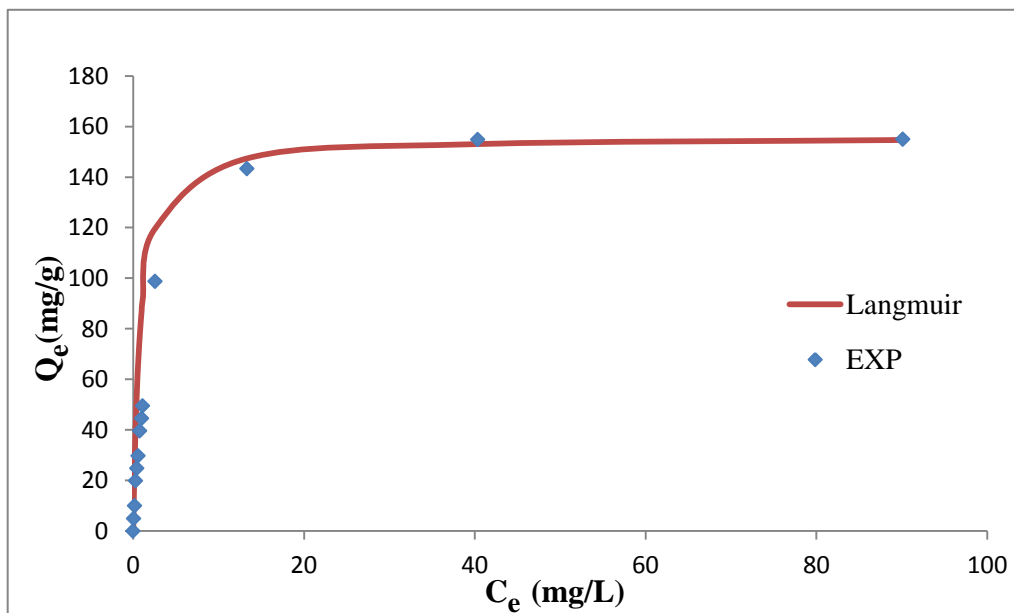


Figure 5.11 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite Activée par NaCl (1M), ($m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $t=30$ min, $T=21$ °C).

Les paramètres du modèle de Langmuir sont donnés par le tableau 5.11.

Tableau 5.11 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour le bleu de méthylène.

Modèle de Langmuir	k_L (L/mg)	Q_M (mg/g)	R^2
Bentonite Naturelle	0,143	75	0,9712
Bentonite activée par NaCl (1M)	1,282	156	0,9991

Sur la base de cette modélisation et de l'application de l'équation (5.6), les surfaces spécifiques obtenues sont présentées dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Surface spécifique des deux bentonites.

Surface spécifique (m^2/g)	
Bentonite Naturelle	Bentonite Activée
238,25	495,55

Nous remarquons que la surface spécifique de la bentonite activée par NaCl est presque deux fois supérieure à celle de la bentonite naturelle. L'activation par NaCl a conduit à la modification de la structure de l'argile dans le sens d'une amélioration de sa surface spécifique et peut être même de sa capacité sorptionnelle vis-à-vis du polluant pharmaceutique qu'est l'oxytétracycline. Des travaux antérieurs dans la même thématique (Azara et Rebai, 2016) ont montré, pour d'autres conditions opératoires, l'efficacité d'une telle activation.

Chapitre 6 :

Adsorption de

l'oxytétracycline sur la

bentonite activée

Chapitre 6 : Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée.

Dans cette partie, nous allons tester la capacité sorptionnelle d'une argile algérienne activée avec du NaCl (1M) vis-à-vis d'un polluant émergent, de la famille des tétracyclines, qu'est l'antibiotique d'usage courant l'oxytétracycline. L'étude a été faite sur le principe actif de cette molécule en provenance de la firme Sidal. Après adsorption sur support argileux, les concentrations résiduelles en polluant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible. Pour ce faire, une courbe d'étalonnage est nécessaire à la détermination de ces concentrations résiduelles.

6.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de l'oxytétracycline a été déterminée par un balayage spectral entre 300nm et 500 nm (figure 6.1). Nous constatons que l'absorbance maximale est observée à la longueur d'onde de 365 nm.

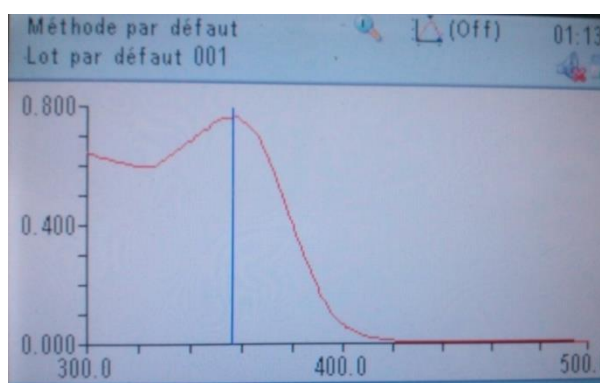


Figure 6.1 : Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline.

La détermination de la courbe d'étalonnage s'est faite à partir d'une série de solutions étalons d'oxytétracycline de concentrations allant de 10 à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 6.1 et schématisés par la figure 6.2.

Tableau 6.1 : Absorbance pour différentes concentrations en oxytétracycline.

Concentration (mg/L)	Absorbance
10	0,174
20	0,374
30	0,577
50	0,915
100	1,812

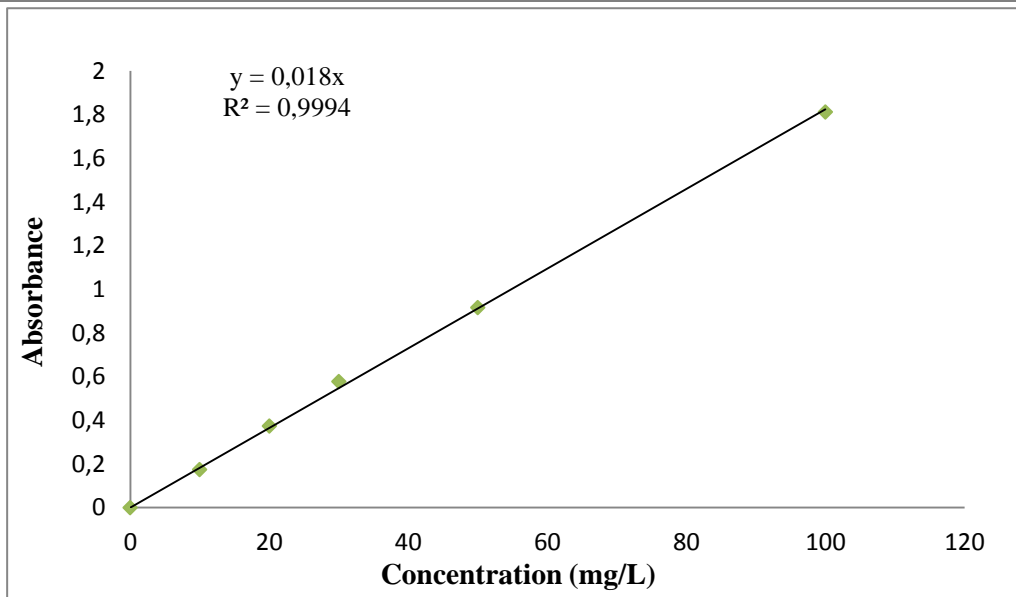


Figure 6.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

6.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée par NaCl

6.2.1. Etude de l'influence du temps de contact

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption de l'argile. Pour cela, trois solutions d'oxytétracycline de concentrations de 20, 50 et 100 mg/L ont été utilisées pour une masse fixe d'argile de 0,1g. L'adsorption, en mode batch, a été menée sous les conditions opératoires données dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Conditions opératoires de l'adsorption de l'oxytétracycline.

Les conditions opératoires	Adsorbant	Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	0,1
	Granulométrie (μm)	≤ 100
	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	20, 50 et 100
	Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	50
	Temps de contact (min)	2 à 120
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ± 1
	pH	4,71 ; 4,37 et 4,22
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000

Les résultats obtenus sont schématisés par les courbes de la figure 6.3.

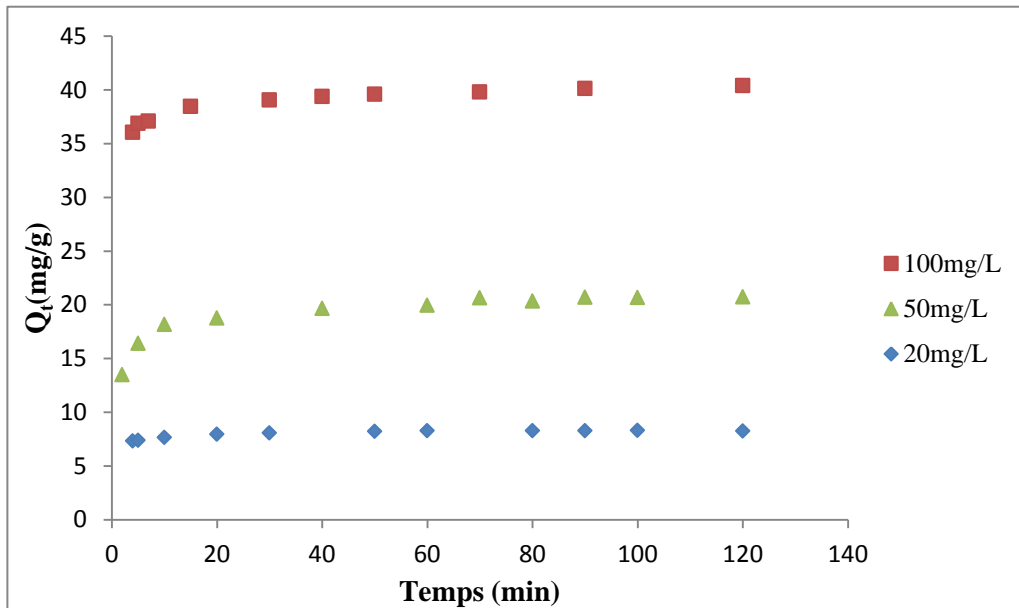


Figure 6.3 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique, ($C_0=20, 50$ et 100 mg/L ; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=20$ °C).

D'après la figure 6.3, nous constatons que :

- ✓ les trois courbes ont la même allure,
- ✓ La cinétique est rapide en début de contact, ce qui peut s'expliquer par la présence des sites libres sur la surface de la bentonite. Puis elle ralentit jusqu'au temps d'équilibre où la quantité adsorbée devient constante due à la saturation de l'adsorbant,
- ✓ La quantité adsorbée en oxytétracycline augmente avec la concentration initiale de l'adsorbant,
- ✓ Le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale en oxytétracycline.

a. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Sa représentation par des modèles théoriques fournit des paramètres relatifs au mécanisme d'adsorption. La détermination de l'ordre de la cinétique se fait par l'application de deux modèles :

a.1. Le modèle cinétique de pseudo premier ordre

L'équation de Lagergreen (1898) qui décrit ce modèle est donnée par l'équation (6.1).

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (6.1)$$

Avec

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

a.2. Le Modèle cinétique de pseudo-second ordre

L'équation (6.2) donnée par Ho et McKay (1998) décrit le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (6.2)$$

Avec

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-second ordre (g/mg.min),

Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

En utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) sur la base des deux modèles cinétiques et ce, pour les trois concentrations, nous obtenons les courbes données par les figures 6.4, 6.5 et 6.6.

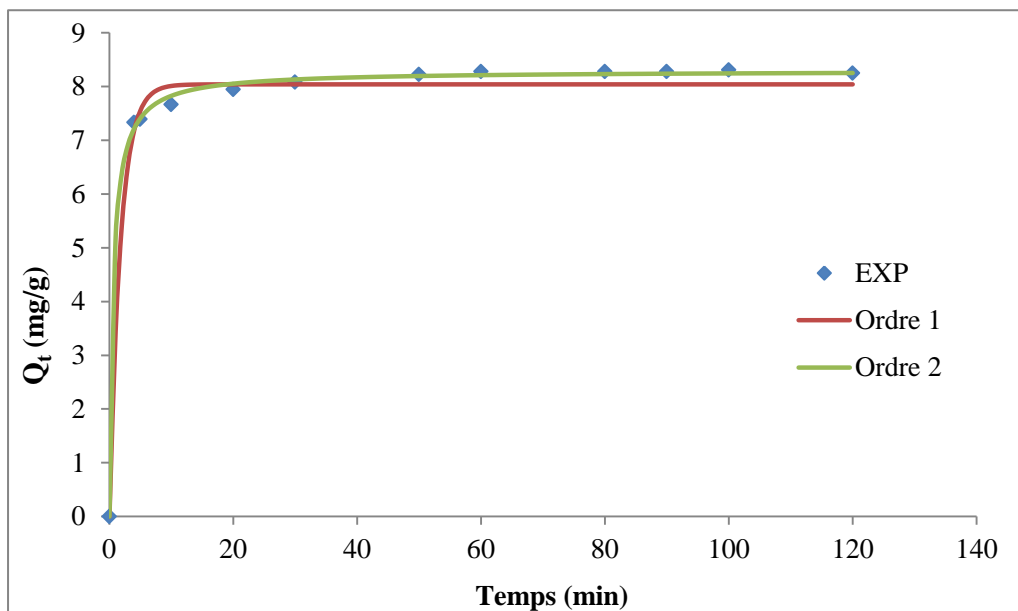


Figure 6.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonite sodique, ($C_0=20$ mg/L ; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=20$ °C).

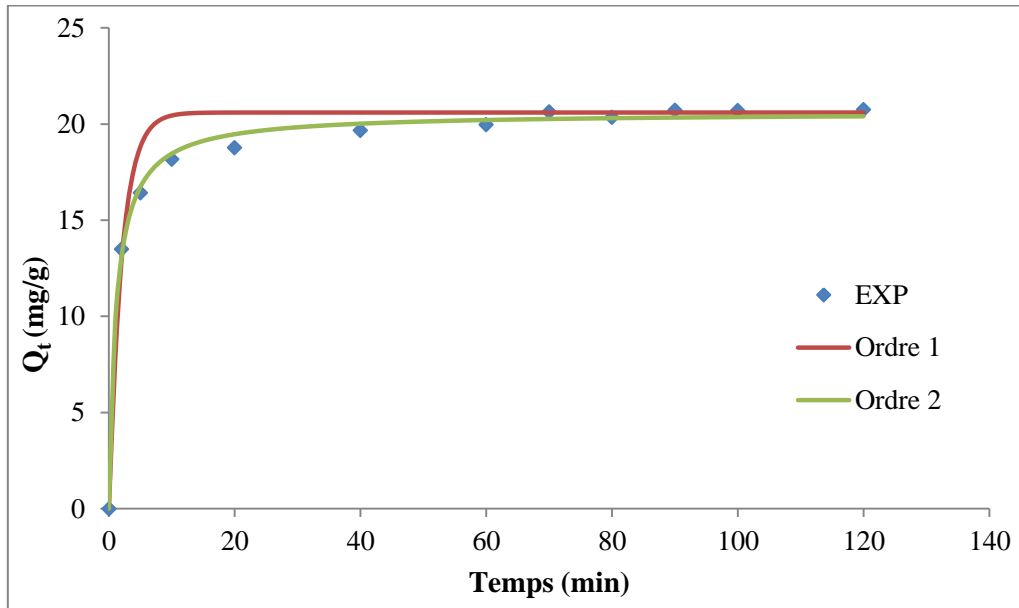


Figure 6.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonite sodique, ($C_0=50$ mg/L ; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=20$ °C).

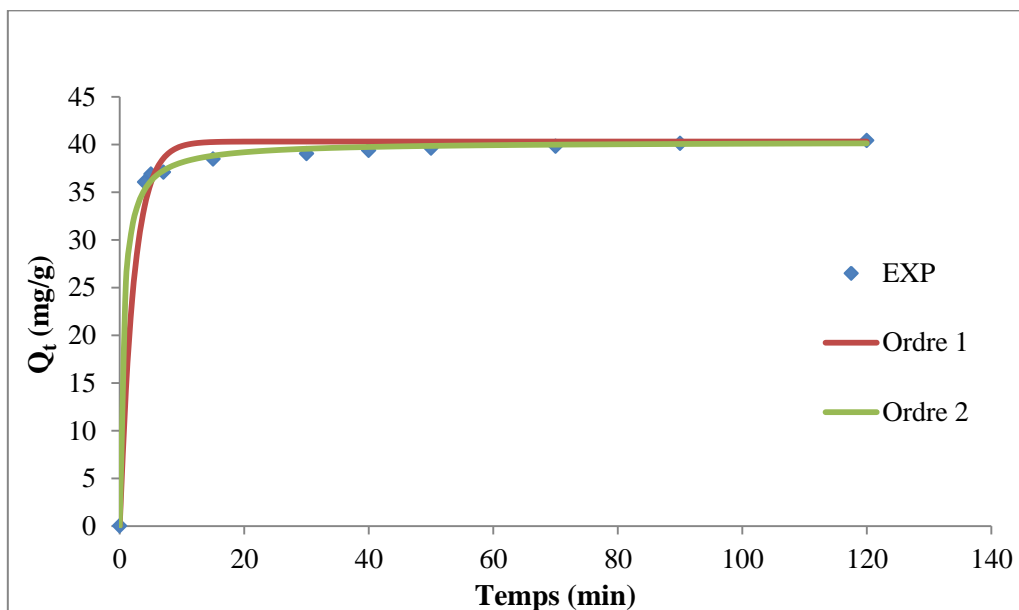


Figure 6.6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonite sodique, ($C_0=100$ mg/L ; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=20$ °C).

La modélisation des résultats expérimentaux, par les deux modèles cinétiques, conduit aux résultats figurant dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3 : Paramètres cinétiques des deux modèles.

	C_0 (mg/L)	20	50	100
	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	8,28	20,63	40,28
Ordre 1	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	8,15	19,84	39,78
	k_1 (min^{-1})	0,560	0,488	0,445
	R^2	0,9951	0,9837	0,9865
Ordre 2	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	8,29	20,60	40,32
	k_2 (m/g.min)	0,202	0,041	0,043
	R^2	0,9989	0,9957	0,9986

D'après la modélisation et le calcul des paramètres cinétiques des deux modèles appliqués, nous constatons que le modèle du pseudo-second ordre est celui qui s'applique correctement aux trois cinétiques. En effet, les quantités adsorbées calculées par le modèle de pseudo-second ordre sont proches des valeurs expérimentales.

6.2.2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée a été établie sous les conditions opératoires données dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 : Conditions opératoires de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée par NaCl (1M).

Les conditions opératoires	Adsorbant	Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	0,1
	Granulométrie (μm)	≤ 100
	Concentration initiale de l'adsorbat(mg/L)	10, 30, 40, 50, 70, 90, 120, 140, 160, 180, 190, 200
	Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	50
	Temps de contact(min)	180
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	21 ± 1
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000

Le tracé de l'isotherme sous ces conditions a conduit vers la courbe de la figure 6.7.

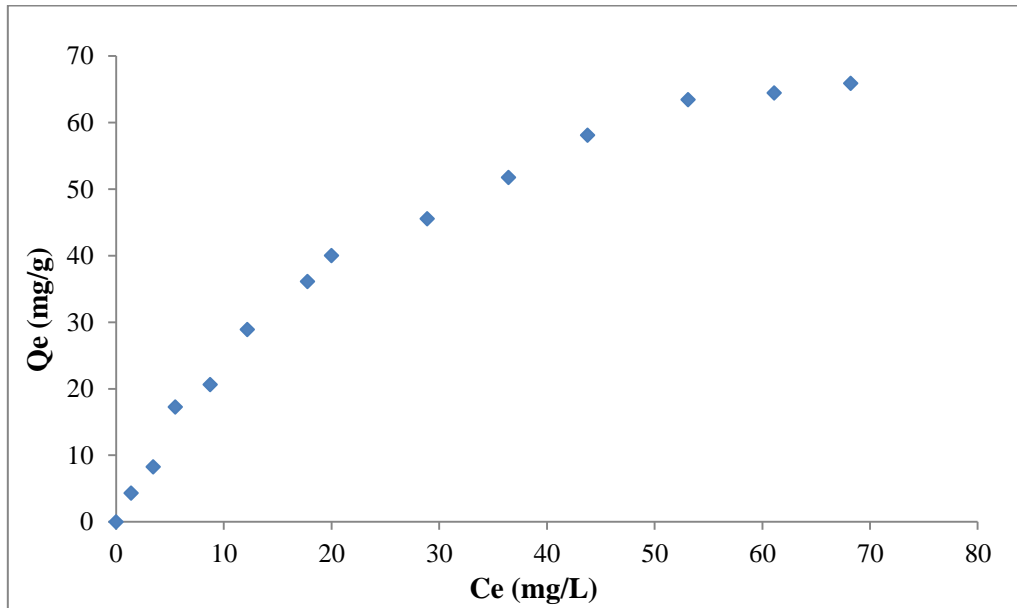


Figure 6.7 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique, (m=0,1 g ; w=500 tr/min ; V=50 mL ; t=180 min ; T=21 °C).

D'après l'allure de la courbe obtenue, nous remarquons que l'isotherme est de type I. La modélisation de cette isotherme s'est faite par le biais des modèles de Langmuir et de Freundlich.

a. Modèle de Langmuir (1918)

L'équation de Langmuir est donnée par la relation (6.3).

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \tag{6.3}$$

Avec

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g),

k_L : la constante de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

b. Modèle de Freundlich (1926)

Ce modèle est défini par l'équation (6.4).

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{6.4}$$

Avec

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

k_F et n : les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

Les courbes obtenues sont données par les figures 6.8 et 6.9.

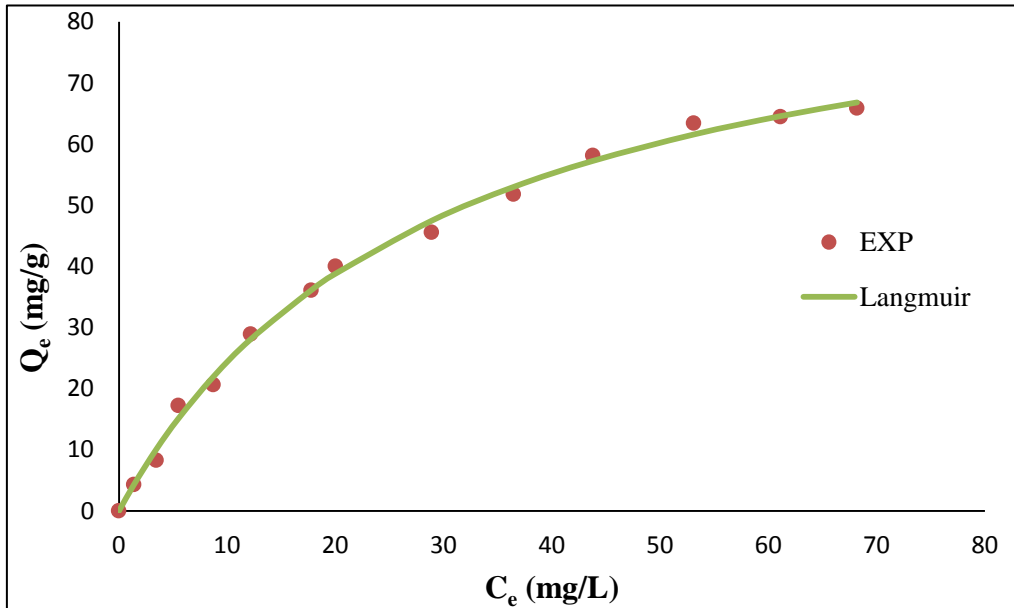


Figure 6.8 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption, (m=0,1 g ; w=500 tr/min ; V=50 mL ; t=180 min ; T=21 °C).

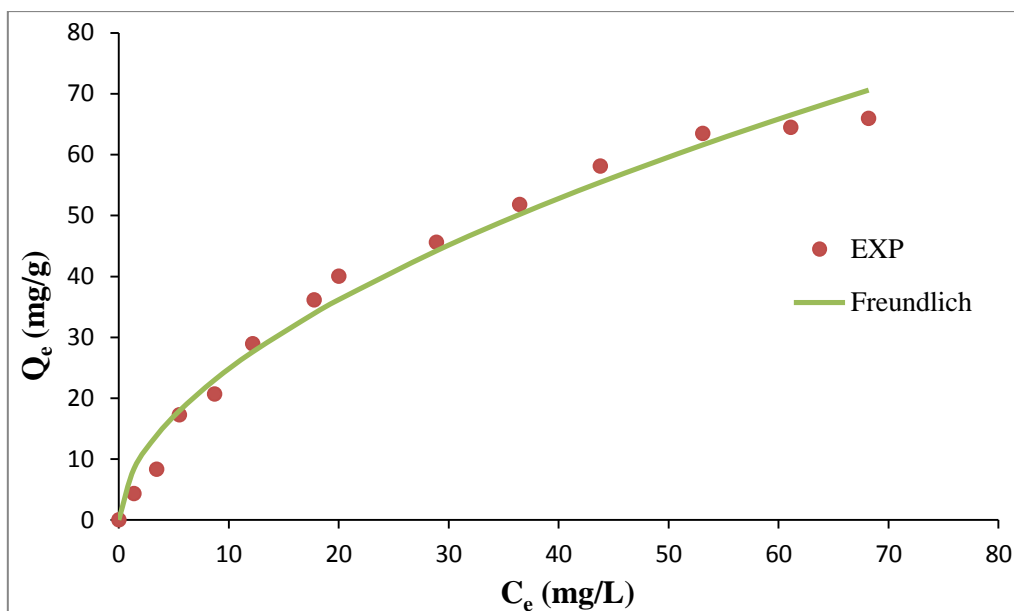


Figure 6.9 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption, (m=0,1 g ; w=500 tr/min ; V=50 mL ; t=180 min ; T=21 °C).

Les paramètres caractérisant les deux modèles sont regroupés dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle	Langmuir			Freundlich		
Paramètres	Q_m (mg/g)	k_L	R^2	n	k_F	R^2
		95,38	0,034	0,9969	1,835	7,072

Sur la base des courbes et des coefficients de régression obtenus, le modèle de Langmuir est celui qui s'applique au mieux aux résultats expérimentaux obtenus. L'adsorption est de type mono-moléculaire. Les interactions avec la surface de l'adsorbant sont faibles étant donné que le nombre de couches ne peut croître librement.

6.2.3. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, nous avons fait varier le pH entre 2 et 11 sous les conditions opératoires données dans le tableau 6.6.

Tableau 6.6 : Conditions opératoires de l'étude de l'influence du pH.

Les conditions opératoires	Adsorbant	Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	0,1
	Granulométrie (μm)	≤ 100
	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	20 et 50
	Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	50
	Temps de contact (min)	180
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	22 ± 1
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000

Les résultats obtenus sont schématisés par les figures 6.10 et 6.11

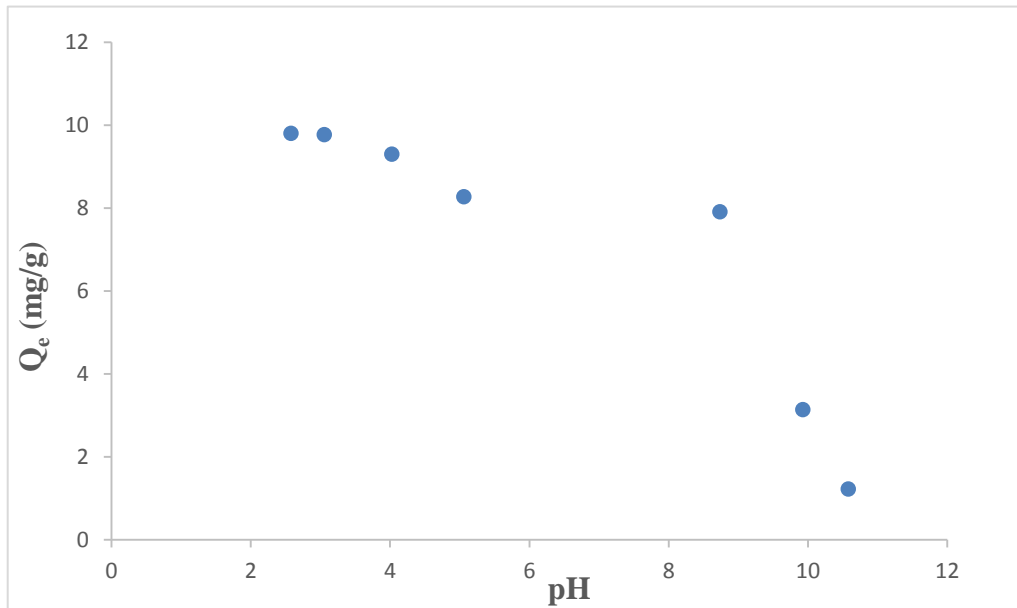


Figure 6.10 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée en oxytétracycline, ($C_0=20$ mg/L ; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=22$ °C).

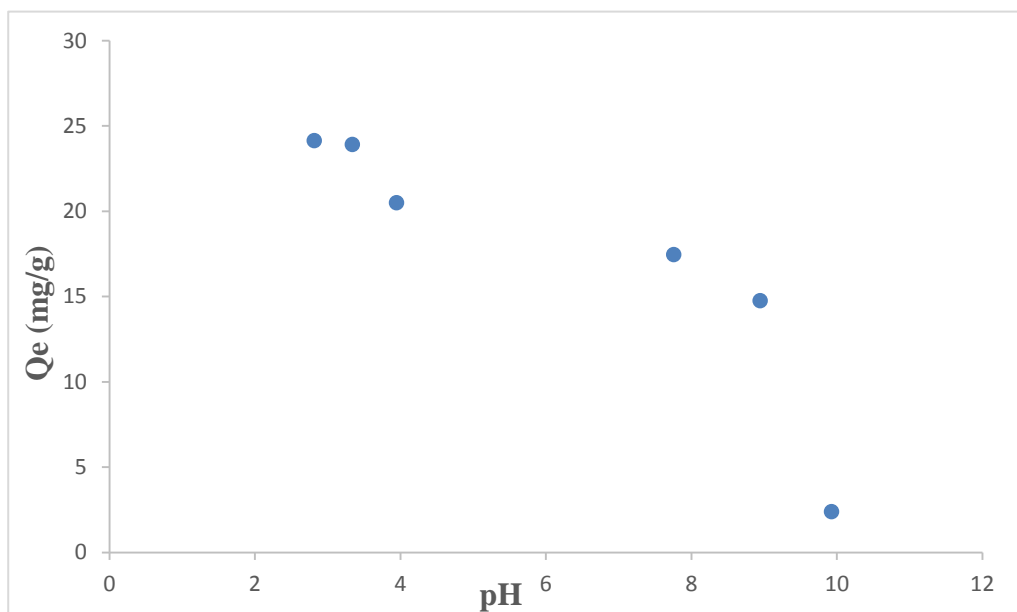


Figure 6.11 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée en oxytétracycline, ($C_0=50$ mg/L ; $m=0,1$ g ; $w=500$ tr/min ; $V=50$ mL ; $T=20$ °C).

Sur la base des résultats trouvés, nous remarquons que l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée est favorisée en milieux acides. L'efficacité maximale (tableau 6.7) est atteinte pour un pH inférieur à 3.

Tableau 6.7 : Evolution de l'efficacité d'adsorption en fonction du pH.

$C_0=20\text{mg/L}$			$C_0=50\text{mg/L}$		
pH	Q_e (mg/g)	Efficacité (%)	pH	Q_e (mg/g)	Efficacité (%)
2,58	9,81	98,06	2,82	24,14	96,56
3,06	9,78	97,78	3,34	23,92	95,67
4,03	9,31	93,03	3,95	20,50	82
5,06	8,28	82,78	7,76	17,44	69,78
8,74	7,92	79,17	8,95	14,75	59
9,93	3,14	31,39	9,93	2,39	9,56
10,58	1,22	12,22	-	-	-

Selon nos résultats, la rétention à des pH acides peut être expliquée par une plus faible solubilité dans l'eau et donc une meilleure adsorbabilité de la forme moléculaire neutre par rapport à la forme ionisée, dissociée des composés (Kong et al., 2012).

Pour une valeur de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ la bentonite présente une surface à charge positive ce qui entraîne un échange cationique (figure 6.12) du à la charge positive de l'oxytétracycline en milieu acide (figure 6.13). Au-delà de la valeur de pH_{pzc} , la surface de la bentonite devient à charge négative ce qui entraîne une répulsion avec les ions hydroxyles présents en milieu basique (Sun et al., 2012).

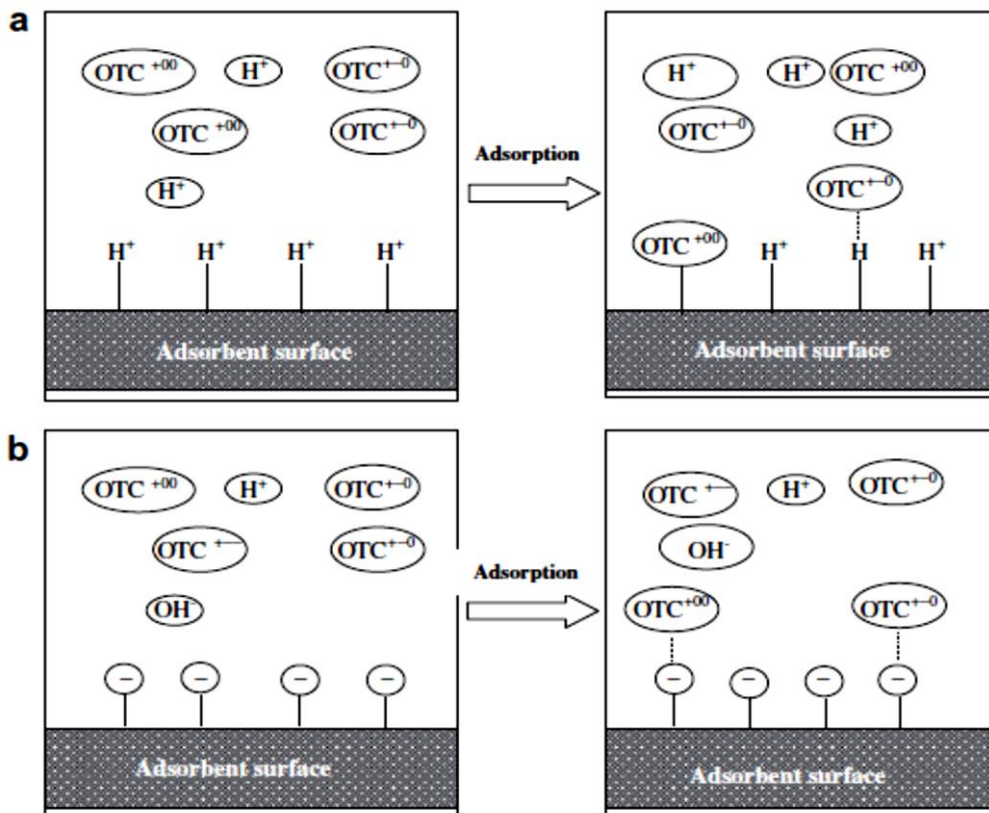


Figure 6.12 : Schéma de l'échange d'ions et l'interaction électrostatique entre l'OTC et la surface de la bentonite a) avant pH_{pzc} b) après pH_{pzc} .

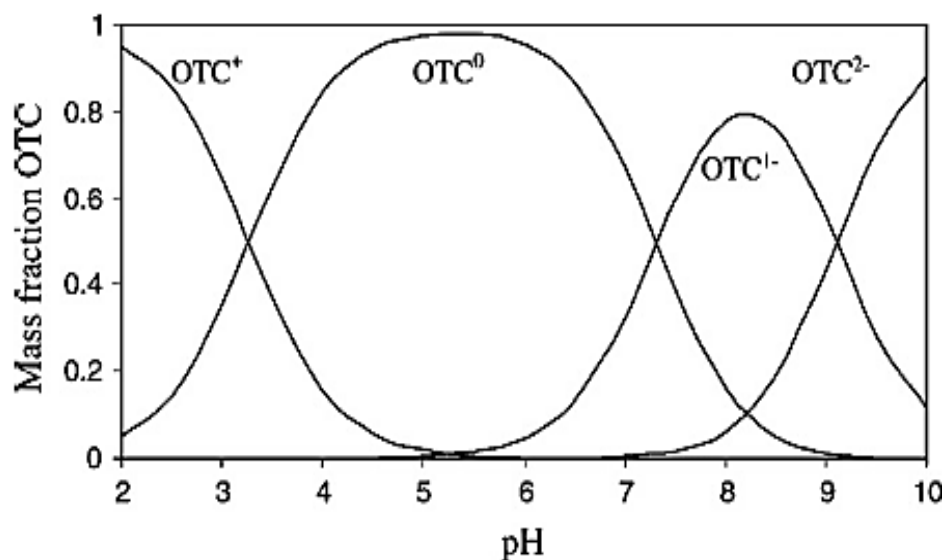


Figure 6.13 : Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.

6.2.4. Influence de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique à différentes températures a été étudiée sur un intervalle de température s'étalant entre 10°C et 25°C sous les conditions données dans le tableau 6.8. L'obtention de la température d'expérience s'est faite sur la base des dispositifs de la figure 6.14.

Tableau 6.8 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la température.

Les conditions opératoires	Adsorbant	Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	0,1
	Granulométrie (μm)	≤ 100
	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	50
	Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	50
	Temps de contact (min)	180
	Température (°C)	10, 18 et 25
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000

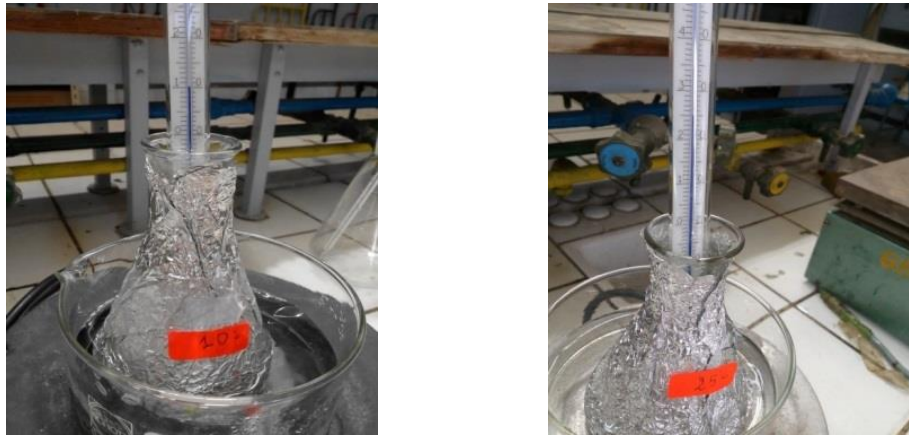


Figure 6.14 : Etude de l'effet de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline.

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la température sur l'adsorption sont illustrés par le tableau 6.9.

Tableau 6.9 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'argile.

T (°C)	10	18	25
Q _e (mg/g)	22,06	20,89	20,03
E (%)	88,22	83,56	80,11

Les résultats expérimentaux trouvés à partir de l'étude de l'influence de la température montrent que l'efficacité augmente avec la diminution de la température, ceci est en accord avec les travaux de Freundlich (1907) qui montrent que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption.

Une étude des propriétés thermodynamique sa été faite en utilisant les équations (6.5) et (6.6).

$$\Delta G^0 = -R T \text{Ln}k_d \tag{6.5}$$

$$\text{Ln}k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R T} \tag{6.6}$$

où

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \tag{6.7}$$

Avec

k_d: le coefficient de partage,

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole.K),

T : la température absolue (K),

ΔG° : l'enthalpie libre (J/mole),

ΔH° : l'enthalpie standard (kJ/mole),

ΔS° : l'entropie standard (J/mole.K).

L'application de l'équation (6.6) aux résultats du tableau permet d'accéder à la courbe de la figure 6.15.

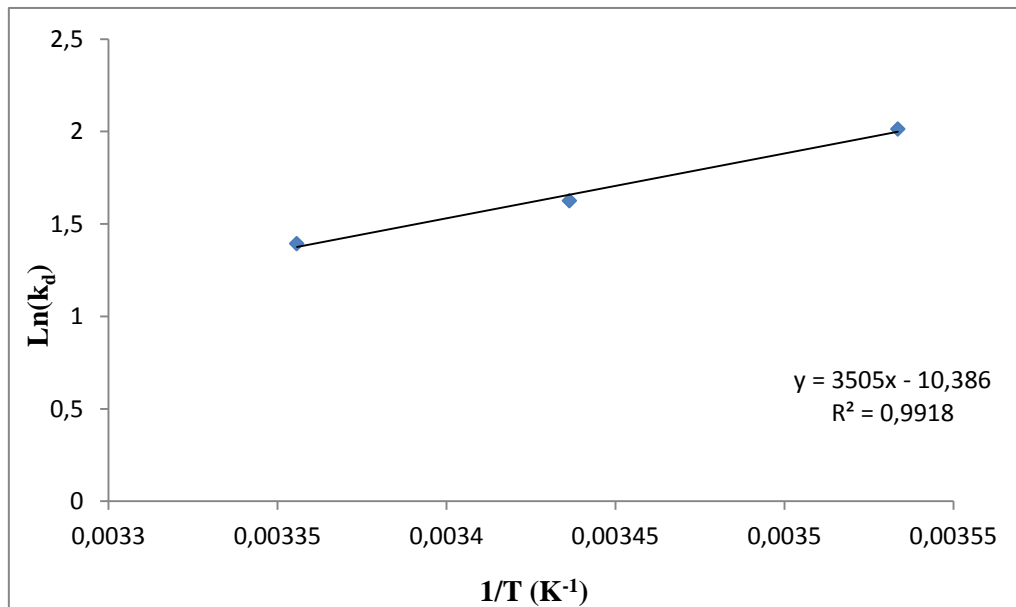


Figure 6.15 : Variation de k_d avec la température.

Les paramètres thermodynamiques calculés sont donnés dans le tableau 6.10.

Tableau 6.10 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite sodique.

Température (K)	283	291	298
k_d	7,49	5,08	4,03
ΔG° (J/mole)	-4737	-3932	-3451
ΔH° (kJ/mole)		-29,14	
ΔS° (J/mole.K)		-86,29	

Selon les grandeurs mentionnées dans le tableau 6.10, nous constatons que les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives. Le processus d'adsorption de l'oxytétracycline par la bentonite modifiée est donc un processus spontané. Le degré de spontanéité augmente avec la diminution de la température.

L'enthalpie (ΔH^0) est négative ce qui indique que le processus est exothermique.

La valeur de ΔH^0 trouvée est inférieure à 40 kJ/mole ce qui correspond à une physisorption.

Chapitre 7 :

Couplage Adsorption-

Photocatalyse

Chapitre 7 : Couplage adsorption-photocatalyse

Depuis quelques années, l'oxydation de polluants organiques par la photocatalyse hétérogène, telle que le procédé TiO_2/UV , a fait l'objet de nombreuses études (Guillard et al., 2003 ; Herrmann et al., 1999). Dans cette partie de l'étude, nous avons combiné l'adsorption avec la photocatalyse.

7.1. Couplage adsorption-photocatalyse

Dans cette partie de notre travail, nous faisons appel à une opération d'élimination de l'oxytétracycline en combinant deux techniques : l'adsorption sur bentonite activée et la photo-dégradation (TiO_2/UV) dont le but est d'améliorer le taux d'élimination obtenu par la technique d'adsorption seule.

La masse de TiO_2 utilisée dans les expériences effectuées a été déterminée à partir d'une étude d'optimisation (Hadid, 2017).

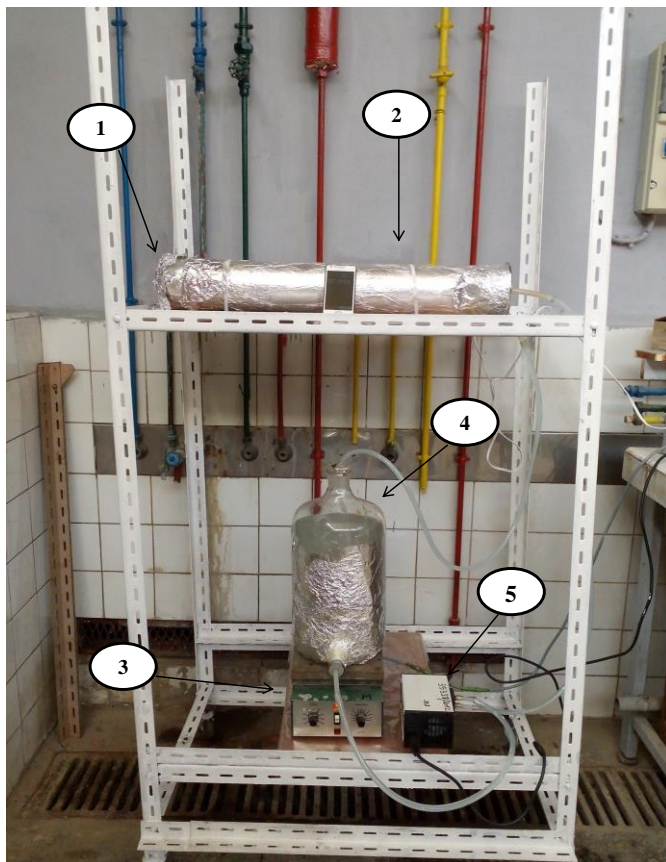
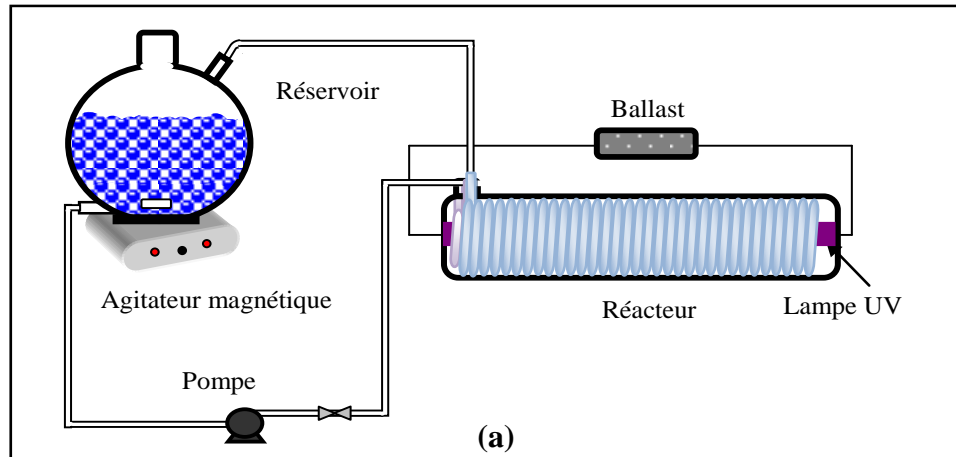
Les conditions générales des expériences d'adsorption sur la bentonite activée et de dégradation photocatalytiques sont résumées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 : Conditions opératoires du traitement combiné.

Adsorption	Adsorbant	Bentonite activée par NaCl (1M)
	Masse de l'adsorbant (g)	6
	Granulométrie (μm)	≤ 100
	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	100
	Volume de la solution d'oxytétracycline (L)	3
	Temps de contact (min)	2 à 120
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ± 1
	Vitesse d'agitation (tr/min)	500
	Durée de la centrifugation (min)	30
	Vitesse de centrifugation (tr/min)	3000
Photocatalyse	Concentration en TiO_2 (g/L)	0,75
	Concentration initiale de l'adsorbat (après adsorption) (mg/L)	19,17
	Volume de la solution d'oxytétracycline (récupéré après adsorption) (L)	2,60
	Temps de contact (min)	2 à 300
	Débit de circulation de la solution (mL/min)	0,79
	Puissance de la lampe UV (W)	20

7.1.1. Réacteur de Photocatalyse

La photo-dégradation de l'oxytétracycline a été réalisée dans un réacteur continu en lit fluidisé et sous irradiation UV avec TiO_2 comme catalyseur. Le montage expérimental a été réalisé au niveau du département Génie Chimique. La figure 7.1 illustre le réacteur photocatalytique.



(b)

① Lampe UV



② Serpentin (dimensions: longueur 50cm, diamètre 5cm)



③ Agitateur magnétique

④ Réservoir (contenant le TiO_2 en suspension dans la solution d'oxytétracycline)

⑤ Pompe doseuse

Figure 7.1 : Dispositif expérimental (a : Schéma de principe. b : Photographie)

7.1.2. Résultats du couplage

Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers, centrifugés, filtrés sur des filtres seringues (0,45µm) et analysés par spectrophotométrie UV/visible.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de du temps après combinaison adsorption-photocatalyse est donnée dans la figure 7.2

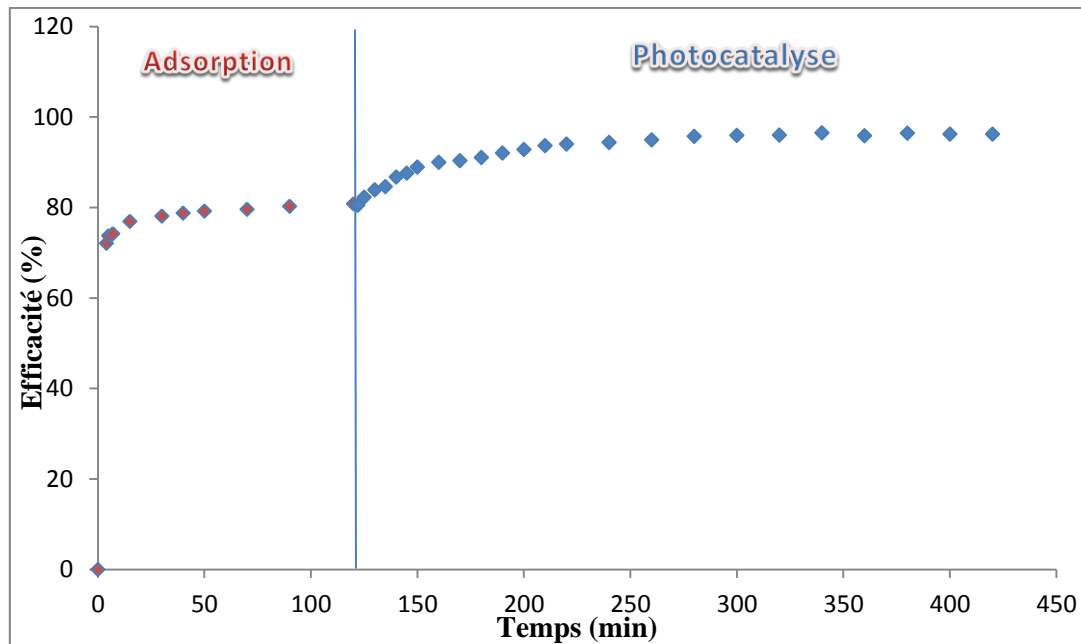


Figure 7.2 : Efficacité du traitement par couplage adsorption-photocatalyse.

Comme nous pouvons le voir sur la courbe de la figure 7.2, l'efficacité en fin d'adsorption sur bentonite activée par NaCl (1M) est de 80%. Après photocatalyse, cette efficacité a augmenté jusqu'à atteindre 96,4%.

7.2. Comparaison entre les techniques de traitement

Pour voir l'intérêt du traitement combiné, nous avons comparé l'efficacité des trois techniques utilisées (adsorption seule, photocatalyse seule et le couplage), tableau 7.2.

Tableau 7.2 : Efficacité des trois techniques de traitement.

Technique de traitement	Adsorption seule	Photocatalyse seule (Gahfif, 2017)	Couplage adsorption-photocatalyse
Efficacité (%)	80,83	81,06	96,44
Temps (min)	120	360	380

Nous remarquons que la photocatalyse seule donne une efficacité légèrement supérieure à celle obtenue par adsorption seule, mais le facteur temps est 3 fois plus important pour la photocatalyse. L'adsorption, dans ce cas de figure, est parfaitement justifiée.

Le couplage adsorption-photocatalyse présente une efficacité bien plus importante que celle obtenue en adsorption seule. Ce traitement combiné a permis d'éliminer la majeure partie du polluant présent en solution (la concentration résiduelle passe de 100 à moins de 4 mg/L).

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre projet de fin d'études, effectué au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département Génie Chimique, consacré à l'étude du phénomène d'adsorption d'un polluant pharmaceutique sur bentonite modifiée (provenant du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia) et photocatalyse, a permis d'aboutir aux principaux résultats résumés comme suit :

- L'activation par NaCl (1M) a permis une augmentation significative de la surface spécifique de l'argile (bentonite naturelle $238,2\text{m}^2/\text{g}$ et bentonite activée $495,5\text{m}^2/\text{g}$),
- La cinétique pour les trois concentrations utilisées est rapide. Le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale en oxytétracycline,
- La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution d'oxytétracycline,
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption,
- L'isotherme obtenue est de type I et suit le modèle de Langmuir,
- L'adsorption donne les meilleurs résultats en milieu acide,
- L'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption et diminue le degré de spontanéité de la réaction.
- L'adsorption seule du polluant est plus efficace que la photocatalyse seule,
- Le traitement combiné adsorption-photocatalyse présente le meilleur taux de dégradation du polluant.

Cette étude a montré que la bentonite est un adsorbant très intéressant pour le traitement de l'eau chargée en polluants pharmaceutiques, d'une part par ses caractéristiques sorptionnelles et d'autre part, par sa disponibilité en Algérie et son faible coût.

La photocatalyse peut être une option conjointe à l'adsorption pour améliorer la purification des eaux. Néanmoins, le choix d'un couplage entre ces deux techniques reste tributaire d'une étude technico-économique.

Comme perspective à ce travail, qui entre dans le cadre du développement durable, il serait nécessaire d'identifier tous les paramètres influençant le couplage adsorption-photocatalyse afin d'optimiser ce process. Cette recherche est prometteuse pour la réduction des risques écologiques provenant de la présence de ce type d'antibiotique dans les milieux aquatiques.

Références bibliographiques

A

- Abdelouahab, C. Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II). Thèse de Magister, Université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène (USTHB), Alger. 217 p., (1987).
- Académie nationale de Pharmacie, Médicaments et environnement (Septembre, 2008) [en ligne]. [consulté en Avril 2017]. Disponible sur <<http://www.acadpharm.org/>>.
- Albert, A et Rees, T. Avidity of the tetracycline for the caption of metals. Nature, Volume 177, pp. 433-434, (1956).
- Andrejak, M., Laurans, G. et Orfila, J. Tetracyclines : pharmacology, microbiological data, current indications and complications. La Revue du praticien, 38(8), pp. 477-485, (1988).
- Ardizzone, S., G. Gabrielli, and P. Lazzari. Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces. Colloids Surfaces 76:149–157, (1993).
- Ashelford, K., Fry, J. C., Day, M. J., Hill, K. E., Learner, M. A., Marchesi, J. R., Perkins, C. D., Weightman, A. J., Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitas. FEMS Microbiology Ecology, 23, 81-94 Avantages et inconvenients, (1997).
- Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Yurdakal, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. J. Photochem .Photobiol C 13,224-245, (2012).
- Azara, A et Rebai. K., Adsorption de l'oxytétracycline sur bentonites modifiées. Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), 109 p., (2016).

B

- Barton, S.S., The adsorption of methyleneblue by active carbon. Carbon 25:343–350, (1987).
- Boulkrah, H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955, Skikda, (2008).
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Trellor, E. On the theory of van der waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, 62 (7), 1723-1732, (1940).
- Brunauer, S., Emmett P.H, and Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers J. Am. Chem. Soc, 60, 309, (1938).

-Bu, X., Feng, P., et Stucky, GD. Ouvrages d'art germanate nouveaux zéolite avec 3-Rings. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 11204, (1998).

C

-Caillère S., Henin, S., Rautureau, M., *Minéralogie des argiles*, 1ère édition Masson, Paris, 2 tomes, 184 p. et 189 p. (1963).

-Cenens, J., Schoonheydt, R.A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36, 214-224, (1988).

-Chaine, C. Article intitulé Antibiotique, [en ligne]. [consulté en Avril 2017]. Disponible sur <<http://www.docteurcliv.com/traitement/antibiotiques.aspx>>, (2015).

-Chatterje, S., Sarkar, S., Bhattacharyya, S.N., Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81, 199-203, (1994).

-Chongrak, K., Eric, H., Noureddine, A., and Jean, P. Application of Methylene Blue Adsorption to Fiber Specific Surface Area Measurement. *J. Cotton Sci.* 2:164-173, (1998).

-Chopra, I. et Roberts, M. Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 65(2), p. 232- p. 260, (2001).

-Chopra, I., Hawkey, P. et Hinton, M., Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 29(3), p. 245- p. 277, (1992).

-Cohen, M. L., Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobial era. *Science*, 257, 1050-1055, (1992).

D

-Dakiky. M., Khamis. M., Manassra. A., Mereb. M., Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ Res* 6 :533-540, (2002).

-Delépée, R., Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole: Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2003).

E

-Edelman.G et Favejee J.C.L. On the cristal structure of monmorillonite and hallosite, Ed Kriste, 102, 417.10, (1940).

-EL Azzouzi. M. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, (1999).

F

-Freundlich. H. Kolloidfällung und Adsorption. Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 446, (1907).

-Froix, M.F., and R. Nelson. The interaction of water with cellulose from nuclear magnetic resonance relaxation times. *Macromolecules* 8:726–730, (1975).

-Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37, (1972).

-Furlan. F.R, Da Silva. L.G.M, Morgado. A.F, De Souza; A.A.U, De Souza. S.M.A.G.U, Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/ flocculation and adsorption on activated carbon, *Res. Conserv. Recycling* 54, 283–290, (2010).

G

-Gahfif. K, Influence de la concentration en oxytetracycline sur l'efficacité de la photocatalyse, Master, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), 36 p., (2017).

-Glaze W.H, Kang J.W et Chapin D.H, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone : science and engineering*, 9, 335-352, (1987).

-Gogny M, Martel J.L, Pellerin J.L et al. Dictionnaires des Médicaments Vétérinaires et des produits de santé animale. 12ième ed. Maisons-Alfort : Editions du point vétérinaire, 1760p, (2003).

-Golich R., Bahnemann D, Solar water treatment: principles and reactors, intercalibration of radical sources and water quality parameters, Swiss federal institute for environmental science and technology EAWAG, Switzerland, (1997).

-Gregg, S.J., and K.S.W. Sing. The physical adsorption of gases by nonporous solids: The type II isotherm.. In *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, p.41–110, (1982).

-Guillard, C., Kartheuser, B., Lacombe, S. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Techniques de l'ingénieur ; Edition Technip, Ref*

J 1270, (2011).

-Guillard, C., Lachheb, H. Houas, A. Ksibi, M. Elaloui, E. Herrmann, J.-M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 27-36, (2003).

H

-Haddoum S, Selmi E-H , Chitour C.E, Élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr pour le craquage catalytique des coupes pétrolières, *Comptes rendus Chimie*, Volume 17, Issues 7-8, 746- 751, (2014).

-Hadid. A, Influence de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de la photocatalyse de l'oxytétracycline., Master, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), 42 p., (2017).

-Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanrky PF, Ingerslev F, Holten Lützhof HC, Jorgensen SE, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A review, *Chemosphere*, 36, 357-393, (1998).

-Halling-Sorensen, B., Sengelov, G. et Tjornelund, J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 42, no 2, p. 263-271, (2002).

-Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*. Volume 131, 5-17, (2002).

-Herrmann, J.M., Guillard. C, Pichat. P, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catalysis today* 17, 7-20, (1993).

-Herrmann, J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129, (1999).

-Hignite, C., et Aznaroff, D.L. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. *Life Sciences*. Volume 20, 337-341, (1977).

-Ho. Y.S et McKay. G, sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem Eng J*. 70(2) :115-24, (1998).

I

-IMS Health, IMS retail drug monitoring. Tracking 13 key global pharma markets, 12 months to december 2006, IMS Health, 7 Harewood avenue, London, UK, (2008).

K

-Kashif N, Ouyang F. Parameter effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *J. Environ. Sci.* 21 527–533, (2009).

-Kohn. K, Mediation of divalent metal ions in the binding of tetracycline to macromolecules. *Nature*, Volume 191, pp. 1156-1158, (1961).

-Koneshloo M. Caractérisation, estimation et valorisation des argiles kaolinitiques du bassin des charentes. Thèse Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, (2007).

-Kong, W; Qiao, M; Li, C et Dohli, J. Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical-chemical properties. *Chemosphere* Volume 87, p. 542-548, (2012).

-Kools SAE, Moltmann. JF, Knacker T, Estimating the use of veterinary medicines in the European Union, *Regul Toxicol Pharmacol*, 50, 59-65, (2008).

L

-Lachheb. H, Puzenat. E, Ammar. H, Ksibi. M, Elaloui. E, Guillard. C, Herrmann. J.M, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania," *Applied Catalysis B: Environmental* 39, pp. 75–90, (2002).

-Lagergreen, S, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (4), (1898).

-Langmuir I. The adsorption of gas on plane surface glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), pp 1361–1403, (1918).

-Lemaire. E.F, Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5 : influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique du matériau poreux sur le processus d'adsorption, (2004).

M

-Malato. S, Fernandez-libanez. P., Maldonado. M.I, Blanco. J, Gernjak. W, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today* 147, 1-59, (2009).

- Manahan, S.E., Environmental chemistry, Guide Book, Lewis Publisher Pakistan, No. 71, pp. 675-704, (1994).
- Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11(2):431-441, (1963).
- Matsunaga T, Tamoda R, Nakajima T, Wake H, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, Microbiol. Lett. 29, 211-214,(1985).
- Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057, (1995).
- Michel E., Essington; Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite, Soil.Sci, Vol 158, 3, p 278-286, (1994).
- Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J-P, Coquery, M. Occurrence of betablockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area (France) and risk assessment for the downstream rivers. Talanta. Volume 70, Issue 4, 739-744, (2006).

N

- Naib N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2006).
- Naidja. L, Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par voies photochimique et par adsorption .Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine. p.23-24, (2010).
- Ndong Ekorezock J. Contrôle de qualité de l'oxytétracycline injectable à usage vétérinaire disponible au Mali. Thèse de doctorat d'état en Pharmacie, Mali. 91 p., (2006).
- Njopwouo. D, Minéralogie et physico-Chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I N°2, 306 pp, (1984).

O

- Ollis D.F, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry 3 (2000) 405-411.

P

- Papin R. Adsorption. Technique de l'ingénieur. Edition Technip, J2730, J2731, (1990).
- Parker S.P ed. McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences, 2nd ed. New York, McGraw-Hill, pp 32–33, 69–72, 400–401, (1988).
- Pépin, J-M., Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Rapport, Université de Sherbrooke, 66 p., (2006).
- Pichat, P.; Herrmann, J. M. In Photocatalysis, Fundamentals and Applications; Serpone, N.; Pelizzetti, E., Eds..Wiley, New York, Chapter 8, p.217-250, (1989).
- Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse de Doctorat, Metz, (2002).

R

- Rodrigues.AE, Rollmann. LD, Naccache. C, Martinus Nijhoff Publishers, La Haye, Les zéolithes: Science et technologie, the Hague, p.379, (1984).
- Ruthven. D.M, Farooq. S, Knaebel. K.S. Pressure swing adsorption VCH publishers, New York (1994).

S

- Saye, J. D., Ogunseitan, O. A., Sayler, G. S., Miller, R. V., Transduction of linked chromosomal genes between pseudomonas aeruginosastrains during incubation in situ a freshwater habitat. Applied and Environmental Microbiology, 56, p.140- p.145, (1990).
- Silva, J. P., Sousa, S., Rodrigues, J. et Antunes, H. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. Separation and Purification Technology, Volume 40, p. 309, (2004).
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B. et Li, Q. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 368, p. 521–527, (2012).

T

- Tucker M.E. Sedimentary petrology. An introduction, Blackwell. Volume 8. 252pp, (1981).

U

-Uddin. Md. T, Islam. Md. A, Mahmud. S, Rukanuzzaman. Md, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60, (2009).

W

-Wuithier P. *Le pétrole, Raffinage et Génie chimique*, volume (1). Edition Technip, paris, France, (1972).

Y

-Yoshida.Y, Sato.E, Moroi.R, Photodegradation products of levofloxacin in aqueous solution *Arzneimittel-Forschung/Drug, Research* 43, 601-606, (1993).

Z

-Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents on Engineering* 2, 157-164, (2008).

-Zaviska F., Drogui P., Blais J.F., Mercier G. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, volume 22, N 4, p. 535-564, (2009).