

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Elimination des médicaments (paracétamol) sur un composite de confinement

Réalisé par :

Meriem BRAHIMI

Mouad BOUCHA

Dirigé par :

Dr. S. AIT HAMOUDI

Présenté et soutenu le 15/06/2017

Composition du jury :

Président : Mr R.KERBACHI

Professeur ENP

Promoteur : Mme S. AIT HAMOUDI

Maître de conférences B CRAPC

Co-promoteur : Mme J. ARRAR

Maître de conférences A ENP

Examineur : Mr A.NAMANE

Professeur ENP

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Elimination des médicaments (paracétamol) sur un composite de confinement

Réalisé par :

Meriem BRAHIMI

Mouad BOUCHA

Dirigé par :

Dr. S. AIT HAMOUDI

Présenté et soutenu le 15/06/2017

Composition du jury :

Président : Mr R.KERBACHI

Professeur ENP

Promoteur : Mme S. AIT HAMOUDI

Maître de conférences B CRAPC

Co-promoteur : Mme J. ARRAR

Maître de conférences A ENP

Examineur : Mr A.NAMANE

Professeur ENP

ENP 2017

ملخص

يؤدي ردم النفايات إلى تلوث المياه الجوفية و المحيط المجاور بسبب تسرب عصارات النفايات.

يهدف هذا العمل إلى دراسة فعالية مادة مركبة إنطلاقاً من الطين الجزائري، الكربون المنشط، الأسمنت و البوليمر في إزالة الملوثات العضوية التي تحتويها العصارات. قمنا بتوزيع نسب المحتوى من الطين (70،75،80%) و الكربون المنشط (5،10،15%) للحصول على ثلاث مواد جيولوجية GM1,GM2,GM3 درست قابلية الإمتزاز لهذه المواد علي الباراسيتامول تحت تأثير عدة عوامل وهي : كتلة المادة، التركيز الابتدائي للمذاب، مدة التلامس، تأثير درجة الحرارة و تأثير درجة الحموضة. و ذلك لتحسين أداء عملية الإمتزاز. سمحت نمذجة النتائج التجريبية المتحصل عليها بوصف الإمتزاز على أنه عملية تلافائية و حركيتها من الدرجة شبه الثانية.

بالنسبة للتراكيز الابتدائية في محاليل الباراسيتامول (50,100,150ppm)، تعتبر معدلات الإزالة مرتفعة نسبياً في أزمنة قصيرة و كتل ضئيلة من الكربون المنشط (5،10،15%) مما يؤدي بنا إلى الإستنتاج بأن هذه العملية فعالة في معالجة عصارات النفايات و يمكن استخدامها على المستوى الصناعي.

الكلمات الدالة : مواد جيولوجية، كربون منشط، طين، باراسيتامول، إمتزاز، نفايات.

Abstract

The burial of wastes leads to severe groundwater and neighboring matrices pollution problems due to the infiltration of landfill leachates. The aim of this work is to study the performance of a composite material based on Algerian clay, activated carbon, cement and polymer, on the removal of organic pollutants from leachates.

Concentrations of clay (70.75 and 80%) and active carbon (5, 10 and 15%) were varied to obtain three different geomaterials GM1, GM2 and GM3. The highest content of activated carbon is used for the preparation of GM3. The adsorption capacity of this geomaterial was studied on paracetamol under the influence of certain parameters: adsorbent mass, initial solute concentration, contact time, temperature effect and pH effect, in order to optimize the process.

The modeling of the obtained experimental results allowed us to describe the adsorption as a spontaneous and pseudo-second order kinetic process. For initial concentrations of 50, 100 and 150 mg/L of paracetamol solutions, the removal rates are relatively high for short times and low masses with concentrations of only 5, 10 and 15% of activated carbon. This leads us to conclude that this process is efficient for the treatment of leachates and could be exploited on an industrial scale.

Key words: Geomaterials, activated carbon, clay, paracetamol, adsorption, waste.

Résumé

L'enfouissement des déchets entraîne de sévères problèmes de pollution des eaux souterraines et des matrices voisines due à l'infiltration des lixiviats de décharges.

Cette étude a pour objectif d'étudier la performance d'un matériau composite à base d'argile algérienne, de charbon actif, de ciment et de polymère, sur l'élimination de polluants organiques issus des lixiviats. Nous avons fait varier les teneurs en argile (70 à 80%) et en charbon actif (5 à 15%) afin d'obtenir trois différents géomatériaux GM1, GM2 et GM3. La teneur la plus élevée en charbon actif est utilisée pour la préparation de GM3.

La capacité d'adsorption de ce géomatériau a été étudiée sur le paracétamol, sous l'influence de certains paramètres : masse de l'adsorbant, concentration initiale du soluté, temps de contact, effet de la température et effet du pH, avec pour objectif l'optimisation du procédé.

La modélisation des résultats expérimentaux obtenus a permis de décrire l'adsorption comme étant un processus spontané et de cinétique du pseudo-second ordre.

Pour des concentrations initiales de 50, 100 et 150 ppm de solutions de paracétamol, les taux d'élimination sont relativement élevés et ce pour des temps courts et de faibles masses avec des teneurs de 5, 10 et 15% de charbon actif seulement. Ce qui nous amène à conclure que ce procédé est efficace pour le traitement des lixiviats et pourrait être exploité à l'échelle industrielle.

Mots clés : Géomatériaux, charbon actif, argile, paracétamol, adsorption, déchets.

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour accomplir ce travail.

Nous adressons également nos vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons tout d'abord remercier notre encadreur le docteur **S. AIT HAMOUDI**, qui a accepté de nous encadrer avec patience durant la réalisation de ce travail de fin d'études. Nous tenons à la remercier aussi pour sa générosité en matière de formation. Ses conseils nous ont été très précieux.

Nous remercions également notre chef de département le Professeur **J. ARRAR**, pour nous avoir apporté une aide précieuse dans l'élaboration de ce mémoire, ainsi que pour ses conseils et ses encouragements tout au long de ces derniers mois.

Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur **R.KERBACHI** qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire et également à Monsieur **A.NAMANE**, qui nous a honorés en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, un grand remerciement destiné aux enseignants et enseignantes, qui ont contribué à notre formation, depuis le cycle primaire jusqu'au cursus universitaire.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale13

Chapitre 1 : Généralités sur les déchets14

1.1 Introduction 14

1.2 Les Centres d'Enfouissement Techniques CET (ou décharges contrôlées) 14

1.3 Lixiviats 15

1.3.1 Introduction 15

1.3.2 Définition des lixiviats 16

1.3.3 Composition des lixiviats 16

Chapitre 2 : Choix du contaminant17

2.1 Introduction 17

2.2 Le paracétamol..... 17

2.2.1 Nom et composition chimique 17

2.2.2 Propriétés physiques et chimiques du paracétamol 19

Chapitre 3 : Nature du géomatériaux20

3.1 Introduction 20

3.2 Barrières ouvragées 20

3.3 Le géomatériau utilisé dans cette étude 21

3.3.1 Le charbon actif 22

3.3.2 Argile 27

3.3.3 Le ciment 39

3.3.4 Le polymère 39

Chapitre 4 : Adsorption40

4.1 Introduction 40

4.2 Définition 40

4.3 Paramètres influençant l'adsorption 40

4.4 Types d'adsorption 42

4.4.1 Adsorption physique 42

4.4.2 Adsorption chimique 42

4.5 Description du mécanisme d'adsorption 43

4.6 Cinétique d'adsorption 44

4.7	Modélisation des cinétiques d'adsorption	44
4.7.1	Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren):.....	44
4.7.2	Modèle du pseudo second ordre	45
4.8	Isothermes d'adsorption	45
4.9	Classification des isothermes d'adsorption	45
4.10	Modélisation des isothermes d'adsorption	46
4.10.1	Isotherme de Langmuir	47
4.10.2	Isotherme de Freundlich.....	48
Chapitre 5 : Méthodes et matériels		49
5.1	Préparation de l'adsorbant	49
5.2	Méthodes expérimentales	50
5.2.1	Préparation du polluant organique : le paracétamol.....	50
5.2.2	Protocole expérimental	50
5.3	Méthodes de caractérisation de l'adsorbant	51
5.3.1	La diffraction des rayons X	51
5.3.2	La microscopie électronique à balayage	52
5.3.3	Manométrie d'adsorption/désorption d'azote	52
5.4	Méthode d'analyse du polluant	53
5.4.1	Généralités sur la spectrométrie en absorption UV-Visible	53
5.4.2	Principe de fonctionnement	53
5.4.3	Appareillage	54
5.4.4	Loi de Beer-Lambert	55
Chapitre 6 : Caractérisation des matériaux utilisés.....		56
6.1	Résultats de l'adsorption de l'azote à 77K	56
6.2	Résultats d'analyse de la diffraction aux rayons X (DRX)	61
6.3	Résultats d'analyse aux rayons X dispersifs en énergie (EDX)	61
6.4	Microscopie à balayage (MEB)	66
Chapitre 7 : Résultats et interprétations		68
7.1	Effet de la masse d'adsorbant	69
7.2	Effet de la concentration initiale	71
7.3	Effet du temps de contact	73
7.3.1	Cinétiques d'adsorption du paracétamol sur GM1, GM2 et GM3	73
7.3.2	Cinétiques d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif, l'argile et le ciment	74
7.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	75
7.4.1	Cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren):	75
7.4.2	Cinétique du pseudo deuxième ordre	75

7.5	Etude des isothermes d'adsorption	77
7.6	Modélisation des isothermes d'adsorption	80
7.6.1	Modèle d'adsorption de Langmuir	81
7.6.2	Modèle de Freundlich.....	84
7.7	Effet de la température	90
7.8	Etude thermodynamique de l'adsorption	92
7.9	Effet de pH	94
	Conclusion générale	96
	Références bibliographiques	98
	Annexes.....	104

Liste des tableaux

Tableau 2-1: Propriétés physicochimiques du paracétamol	19
Tableau 3-1 : classification du charbon selon la taille des pores	23
Tableau 3-2 : précurseurs industriels du charbon.....	26
Tableau 3-3 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile.....	28
Tableau 3-4 : Classification des phyllosilicates	32
Tableau 3-5 : Surface spécifique et minéraux argileux de quelques minéraux argileux.....	35
Tableau 4-1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique	43
Tableau 6-1 Caractéristique texturales des matériaux étudiés	60
Tableau 7-1: Paramètres d'adsorption selon le pseudo-premier ordre et le pseudo second-ordre	76
Tableau 7-2 : Quantité adsorbée d'après le pseudo premier ordre, pseudo second ordre et quantité adsorbée obtenue expérimentalement.....	77
Tableau 7-3: Constantes du modèle de Langmuir.....	83
Tableau 7-4: Constantes du modèle de Freundlich	86
Tableau 7-5 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Paracétamol sur GM1, GM2 et GM3 à différentes températures	93

Liste des figures

Figure 1-1: Centre d'enfouissement technique de classe 2	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1-2 : impact d'une décharge sur les eaux souterraines et de surface	15
Figure 2-1 : forme squelettique du (N-(4-hydroxyphenyl)ethanamide, $C_8H_9NO_2$).	18
Figure 2-2 : Modèle tridimensionnel de la molécule de paracétamol [10].	18
Figure 3-1 : Aménagement d'un fond de décharge de CLASSE 2.....	21
Figure 3-2 : Différents types de pores dans un solide poreux [30]	23
3-3 : Schéma représentatif du réseau de pores du charbon actif [31].....	24
Figure 3-4 : Schéma représentatif des différents groupements qui peuvent se trouver à la surface du charbon actif [31].....	25
Figure 3-5 : structure cristallographique de la montmorillonite [34].....	30
Figure 3-6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [34].....	36
Figure 4-1: schéma d'adsorption physique [51]	42
Figure 4-2 : schéma représentatif du mécanisme d'adsorption	44
Figure 4-3: Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption [59]	46
Figure 5-1: Schéma explicatif de la préparation du géomatériau.....	49
Figure 5-2: Composition des géomatériaux en bentonite, charbon actif, ciment et en PVA. ..	50
Figure 5-3: Schéma fonctionnel d'un spectrophotomètre.....	54
Figure 6-1 Isotherme d'adsorption du ciment.....	56
Figure 6-2 Isotherme d'adsorption du charbon actif.....	57
Figure 6-3 Isotherme d'adsorption de l'argile.....	57
Figure 6-4 Isotherme d'adsorption de GM1	58
Figure 6-5 Isotherme d'adsorption de GM2	58
Figure 6-6 Isotherme d'adsorption de GM3	59
Figure 6-7 Transformée BET des isothermes du Charbon, Argile et ciment.....	59
Figure 6-8 Transformée BET des isothermes de GM1 GM2 GM3	60
Figure 6-9 : Diffractogrammes des géomatériaux, de l'argile et du ciment	61
Figure 6-10 : Résultat EDX Charbon actif.....	62
Figure 6-11 Résultat EDX Argile.....	62
Figure 6-12 Résultat EDX Polymère	63
Figure 6-13 Résultat EDX Ciment	64
Figure 6-14 Résultat EDX GM1	64
Figure 6-15 Résultat EDX GM2	65
Figure 6-16 Résultat EDX GM3	65
Figure 6-17 Charbon actif	66
Figure 6-18 Ciment	66
Figure 6-19 Argile.....	66
Figure 6-20 Polymère.....	66
Figure 6-21 GM1.....	67

Figure 6-22 GM2.....	67
Figure 6-23 GM3.....	67
Figure 7-1: Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport sol/liq.....	69
Figure 7-2: Influence de la masse de géomatériau sur le taux d'élimination du paracétamol ..	70
Figure 7-3: Effet de la concentration initiale sur GM1	71
Figure 7-4: Effet de la concentration initiale sur GM2	71
Figure 7-5: Effet de la concentration initiale sur GM3	72
Figure 7-6: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact ($C_0 = 150$ ppm)	73
Figure 7-7: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact ($C_0 = 150$ ppm)	74
Figure 7-8: Modèle du pseudo premier ordre.....	75
Figure 7-9: Modèle du pseudo second ordre	76
Figure 7-10 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur le charbon, l'argile et le ciment à 298K	78
Figure 7-11 Isothermes d'adsorption du paracétamol par GM1 GM2 et GM3 à 298K	79
Figure 7-12 Isothermes d'adsorption du paracétamol par GM1 GM2 et GM3 à 308 K	79
Figure 7-13 Isothermes d'adsorption du paracétamol par GM1 GM2 et GM3 à 318K	80
Figure 7-14 Linéarisation de Langmuir pour les isothermes d'adsorption sur GM1	81
Figure 7-15 Linéarisation de Langmuir pour les isothermes d'adsorption sur GM2	81
Figure 7-16 Linéarisation de Langmuir pour les isothermes d'adsorption sur GM3	82
Figure 7-17 Linéarisation de Freundlich pour les isothermes d'adsorption sur GM1	84
Figure 7-18 Linéarisation de Freundlich pour les isothermes d'adsorption sur GM2	85
Figure 7-19 Linéarisation de Freundlich pour les isothermes d'adsorption sur GM3	85
Figure 7-20 Modélisations des isothermes d'adsorption sur GM1	87
Figure 7-21 Modélisation des isothermes d'adsorption sur GM2	88
Figure 7-22 Modélisation des isothermes d'adsorption sur GM3	89
Figure 7-23 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur GM 1 à différentes Températures ..	90
Figure 7-24 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur GM 2 à différentes Températures ..	91
Figure 7-25 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur GM 3 à différentes Températures ..	91
Figure 7-26 : Variation de la constante d'adsorption K_d en fonction de $1/T$ pour GM1, GM2 et GM3	93
Figure 7-27: Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH	94

Liste des abréviations

CET : Centre d'enfouissement technique.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

COV : Composés organiques volatils.

GM : Géomatériau.

BET : Brunauer–Emmett–Teller theory.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CPA : Ciment portland pur.

PVA : Polyvinyle Alcool.

CA : Charbon actif.

DRX : Diffraction de rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

EDX : Analyse aux rayons X dispersifs en énergie.

UV : Ultra-violet.

ΔG° : Energie libre.

ΔH° : Enthalpie.

ΔS° : Entropie.

ΔE : Variation d'énergie

pH : Potentiel hydrogène.

pKa : Constante d'équilibre de dissociation de l'acide.

ppm : Partie par million.

C : Concentration.

C_e : Concentration à l'équilibre.

C₀ : Concentration initiale.

C_f : Concentration résiduelle.

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.

K_f : Constante empirique du modèle de Freundlich.

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorbat.

k_1 : Constante de vitesse du modèle du pseudo-premier ordre.

k_2 : Constante de vitesse du modèle du pseudo-second ordre.

Q_m : Capacité d'adsorption de Langmuir.

b : Coefficient d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat de Langmuir.

$1/n$: Constante empirique du modèle de Freundlich.

λ : Longueur d'onde nm.

θ : Angle de déviation.

P : Pression.

P_{eq} : Pression à l'équilibre.

P° : Pression de vapeur saturante.

V_{ads} : Volume adsorbé.

V_{mono} : Volume de la monocouche.

V_m : Volume du gaz dans les conditions normales de température et de pression.

V : Volume de la solution.

C : Constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

S_{BET} : Surface spécifique calculée à partir du modèle BET.

N : Nombre d'Avogadro.

σ : Surface de projection d'une molécule d'azote.

h : Constante de Planck.

ν : Fréquence de l'onde électromagnétique.

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité transmise.

l : Distance traversée par la lumière.

ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire.

R^2 : Coefficient de corrélation de la régression de Pearson.

m : Masse.

R : Rapport solide/liquide.

R_L : Constante adimensionnel de Langmuir.

R : Constante des gaz parfaits.

Introduction générale

La production de déchets est une conséquence inévitable de l'urbanisation et du développement des activités industrielles (industries pharmaceutiques, chimiques, pétrochimiques, agroalimentaires...), ces derniers constituent un danger potentiel pour l'environnement et pour l'homme lorsqu'ils ne sont pas valorisables (recyclage, valorisation énergétique), ils sont donc stockés dans des centres d'enfouissement techniques.

Cependant, l'enfouissement de ces déchets peut entraîner des problèmes de pollution des eaux souterraines suite à l'infiltration des lixiviats. Ainsi, ces effluents nécessitent un traitement préalable permettant de retenir les polluants toxiques.

L'aménagement des centres d'enfouissement techniques impose donc l'existence d'une barrière étanche de manière permanente afin d'assurer la protection du milieu naturel environnant en empêchant les lixiviats de polluer les sols et les nappes phréatiques. Cette barrière doit être durablement étanche et présenter une forte capacité de rétention de la pollution organique et inorganique [1].

Les minéraux argileux présentent une très faible perméabilité en raison des petites tailles de leurs particules et leurs structures poreuses complexes, ils possèdent également une grande surface spécifique qui donne lieu à de fortes interactions avec des liquides et des espèces dissoutes [2], ces interactions permettent la rétention des différents composants des lixiviats.

De même, le charbon actif qui présente une grande surface poreuse et une thermostabilité fait partie des traitements fréquemment utilisés contre l'infiltration des lixiviats des décharges [3].

Les caractéristiques de l'argile et du charbon actif rendent la barrière ouvragée très efficace pour la rétention des lixiviats de décharges. Ceci nous a conduits dans notre travail à mélanger l'argile et le charbon actif en un seul composite pour construire une barrière étanche pour améliorer les propriétés de rétention des polluants organiques et inorganiques.

Ce travail a donc pour objectif de mettre en œuvre des géomatériaux composites capables d'éliminer les polluants organiques pharmaceutiques tels que le paracétamol et de comprendre le mécanisme qui régit ce traitement. L'efficacité du géomatériau a déjà été prouvée pour l'élimination des métaux lourds, de la tetracycline et du phénol

Pour ce faire, cette étude a été répartie en sept chapitres :

- Les quatre premiers représentent une synthèse bibliographique rassemblant des généralités sur les déchets, le choix du contaminant étudié, la nature du géomatériau utilisé ainsi que des aspects théoriques sur l'adsorption.
- Le cinquième chapitre détaille les méthodes suivies et le matériel utilisé.
- Le sixième est consacré à la caractérisation des géomatériaux utilisés ainsi que ses différents constituants.
- Le dernier chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus lors des différentes manipulations de l'étude de l'adsorption du paracétamol sur les géomatériaux.

1 Généralités sur les déchets

1.1 Introduction

Selon la réglementation, un déchet est tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.

Cette conception exige que les déchets soient nommés dans une liste. Cela nécessite l'élaboration d'une classification en fonction de leur nature et de leurs caractéristiques. Concernant les déchets urbains, ils comprennent [4] :

- les ordures ménagères;
- Les déchets volumineux et produits de façon moins quotidienne;
- Les déchets qui exigent des mesures particulières, à cause des dangers immédiats qu'ils représentent pour la sécurité des populations et pour l'environnement, (les déchets du secteur de la santé font partie de cette catégorie).

Ces déchets peuvent être d'origines diverses : industrielle, artisanale, domestique... Il existe de nombreux types de déchets qui sont définis selon leurs caractéristiques et leurs producteurs : les déchets industriels, les déchets d'activités économiques, les déchets dangereux, les déchets de soins, les gravats...

En Algérie, la quantité des déchets ménagers générée s'est accrue, principalement à cause de l'accroissement démographique, de l'amélioration de la qualité de la vie, du non recyclage..., ces facteurs provoquent une prolifération démesurée des déchets dont la gestion se doit d'être maîtrisée en dépit des répercussions sanitaires et environnementales, on compte plus de 30 000 Tonnes de déchets municipaux produits par jour ou encore, 126 000 Tonnes de déchets générés par les activités du secteur sanitaire par an. Une gestion environnementale et rationnelle de ces déchets s'impose [4].

Plusieurs dispositifs de gestion des DMA ont vu le jour, on peut citer l'incinération, c'est-à-dire une combustion complète des déchets, le compostage, qui consiste à traiter des déchets organiques et d'en faire un résidu solide valorisable ou encore, l'enfouissement qui a pris le pas sur les décharges sauvages grâce aux centres d'enfouissement techniques.

1.2 Les Centres d'Enfouissement Techniques CET (ou décharges contrôlées)

L'enfouissement fait partie des techniques de gestion des déchets qui ont le plus évoluées ces dernières années. Le stockage des déchets ménagers et assimilés a fait depuis quelques années l'objet d'une évolution technique considérable. Le respect de l'environnement implique de fait un « saut technologique » dans la conception des centres d'enfouissement techniques (CET). Ces derniers sont considérés comme une technique compétitive et sûre par rapport à aux autres filières d'élimination des déchets quand ils sont bien conçus.

Il existe trois types de décharges contrôlées :

- Les décharges de classe 1 pour les déchets dangereux ;
- Les décharges de classe 2 pour les déchets dits « non dangereux » ;
- Les décharges de classe 3 pour les déchets inertes.



Figure 1-1: Centre d'enfouissement technique de classe 2

Cependant, cette alternative n'est pas tout à fait sans dangers pour son environnement ainsi que pour l'homme, selon leur impact, deux catégories de décharges sont à distinguer :

- Les décharges à impact faible, présentant un risque potentiel limité;
- Les décharges à impact fort, présentant un risque potentiel important, nécessitant une étude approfondie avant leur réhabilitation;

Le principe général de réhabilitation consiste en un isolement des déchets par rapport au milieu extérieur et en une maîtrise des effluents liquides et gazeux.

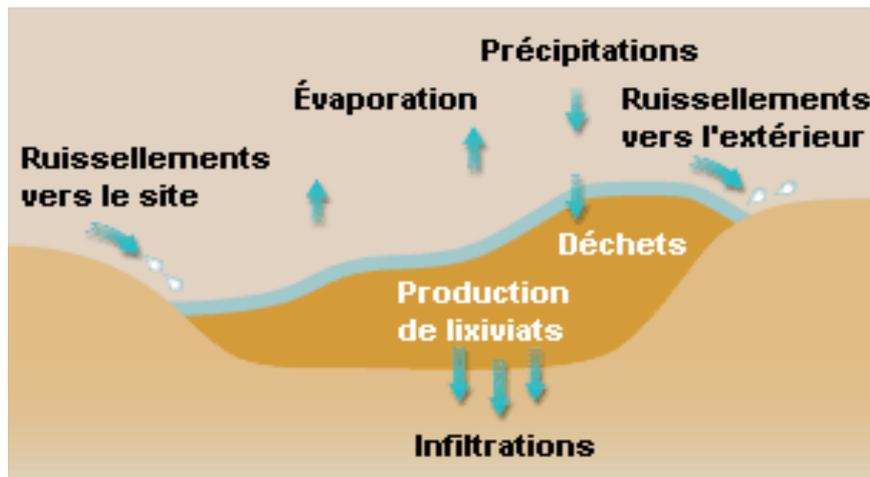


Figure 1-2 : impact d'une décharge sur les eaux souterraines et de surface

1.3 Lixiviats :

1.3.1 Introduction :

Lors de leur stockage et sous l'action conjuguée de l'eau de pluie et de la fermentation naturelle, les déchets produisent une fraction liquide appelée « lixiviats ». Riches en matière

organique et en éléments traces, ces lixiviats ne peuvent être rejetés directement dans le milieu naturel et doivent être soigneusement collectés et traités.

Les lixiviats issus des déchets urbains constituent une des contraintes majeures pour la gestion des décharges publiques. En effet, vu leur charge polluante, ils représentent une menace envers l'environnement et la santé humaine. Leur composition varie d'une décharge à une autre selon la nature et l'âge des déchets, les conditions climatiques et la topographie du site.

1.3.2 Définition des lixiviats

La législation Européenne définit le lixiviat comme étant « tout liquide filtrant par percolation des déchets mis en décharge et s'écoulant d'une décharge ou contenu dans celle-ci » [5]. Le lixiviat provient donc de l'eau qui percole à travers les déchets en se chargeant en substances minérales et organiques dissoutes ou en suspension.

1.3.3 Composition des lixiviats

La composition chimique et biochimique des lixiviats est difficile à déterminer car elles sont non seulement très diverses mais aussi variables dans le temps et dans l'espace, cette composition dépend aussi de la nature des déchets enfouis, le mode d'exploitation du site de stockage, de l'âge de la décharge, etc.

Malgré la complexité de cet effluent, on peut distinguer quatre principaux types de constituants [6] :

- Les ions minéraux majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , HCO_3^- , K^+ , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , HCO_3^{2-} , SO_4^{2-})
- Les ions métaux lourds (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^2 , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}),
- Les composés organiques xénobiotiques (phénols, tétracycline, pesticides,...),
- La matière organique dissoute (carbone organique total, acide gras,...).

2 Choix du contaminant

2.1 Introduction

Au cours des dernières années, la consommation mondiale des médicaments croît d'une façon exponentielle, En 2015, le chiffre d'affaire du marché pharmaceutique mondial a atteint 1069 milliards de dollars, en progression de 8,9 % par rapport à 2014 [7].

Comme tout produit de consommation, les médicaments génèrent des déchets, et finissent dans les décharges ou les centres d'enfouissement techniques. En contact avec l'eau, ces médicaments vont se lessiver et se retrouver dans les lixiviats des décharges.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans diverses matrices environnementales [8], incluant une grande variété de composés tels que les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques...

Parmi les produits pharmaceutiques les plus utilisés dans le monde, et qu'on retrouve souvent dans les déchets à cause de sa vente libre et de son prix accessible, le paracétamol.

2.2 Le paracétamol

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques en vente libre, présent dans toutes les pharmacies familiales, souvent utilisé en automédication, et à large utilisation pédiatrique. C'est l'antalgique - antipyrétique le plus consommé dans le monde.

Grâce à son prix, son efficacité et l'absence d'effets indésirables majeurs, le paracétamol est le médicament le plus prescrit dans plusieurs pays dans le monde [9].

2.2.1 Nom et composition chimique

Selon la nomenclature de l'IUPAC, le paracétamol ou l'acétaminophène est appelé :

N-(4-hydroxyphényl)éthanamide

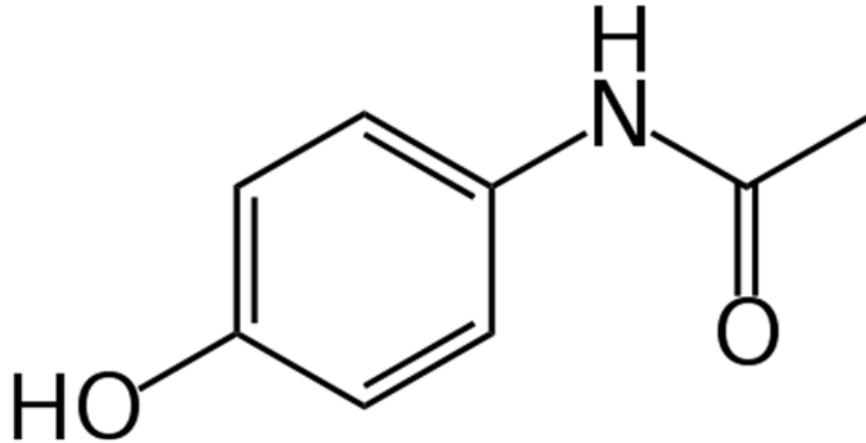


Figure 2-1 : forme squelettique du (N-(4-hydroxyphenyl)ethanamide, C₈H₉NO₂).

La figure ci-dessous représente la molécule du paracétamol en 3D :

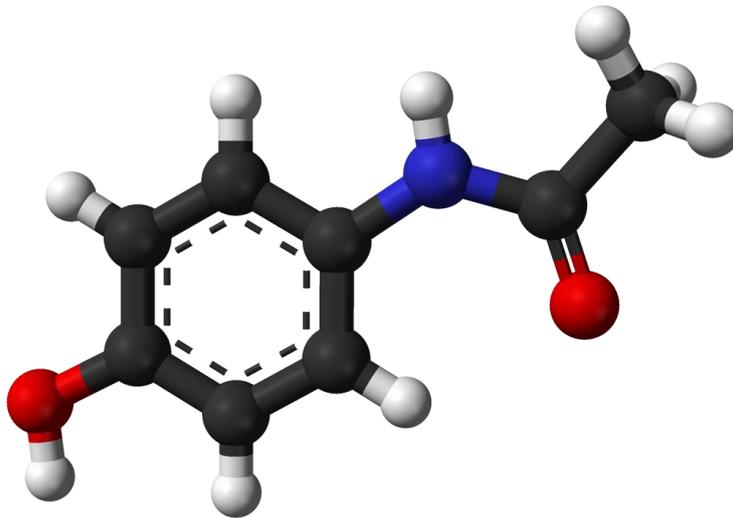


Figure 2-2 : Modèle tridimensionnel de la molécule de paracétamol [10].

2.2.2 Propriétés physiques et chimiques du paracétamol

Le tableau (2-1) résume les propriétés chimiques et physiques du paracétamol :

Tableau 2-1: Propriétés physicochimiques du paracétamol

Dénomination selon l'TUPAC	Paracétamol; Acetaminophène; N-(4-hydroxyphenyl)acetamide [11]
Formule chimique	$C_8H_9NO_2$ [11]
Pourcentages massiques des constituants	C 63.564 %; H 6.0011 %; N 9.2659 %; O 21.168 % [11]
Classification du composé	Organique; Aromatique; Phénol; Amine secondaire [12]
Liaisons	Double liaisons : 2; Triple liaisons : 0; Liaisons sigma : 20; Liaisons Pi : 4; Groupement carboxyl : 0; Groupement Hydroxyl : 1; [12]
Masse molaire	151.163 mg/mol [13]
Point de fusion	168 °C [13]
Densité	1.293 à 21 °C [13]
pKa	9.38 [14]
pH	5.5 - 6.5 à la saturation [15]
Solubilité	Dans l'eau, 14 g/L à 25 °C [16]

3 Nature du géomatériaux

3.1 Introduction

Au cours des dernières décennies la production mondiale des déchets ménagers et assimilés DMA croît d'une manière significative à cause de l'urbanisation accélérée qui caractérise ce dernier siècle, ce phénomène est plus accentué dans les pays en voie de développement.

Cet accroissement a conduit à un développement remarquable de la gestion des déchets urbains, la filière des centres d'enfouissement techniques est la plus sollicitée et la plus économique.

Le principe de fonctionnement de ces centres est l'isolation des déchets du milieu extérieur pour empêcher toute contamination des milieux naturels (nappes souterraines, sols, eaux de surface ...), l'isolation est assurée par des barrières (géomembranes, géotextiles ou autres matériaux) placées au fond des alvéoles contenant les déchets.

Ces barrières, qui sont souvent à base d'argile ou de sol compacté, assurent l'imperméabilité du fond des alvéoles et empêchent le passage des lixiviats provenant des déchets, mais elles sont souvent passives, ce qui veut dire qu'elles n'assurent que la diminution de la perméabilité sans interagir avec les matières polluantes, de plus, plusieurs polluants organiques peuvent diffuser à travers ces barrières [17, 18], ce qui nécessite l'ajout d'amendement pour améliorer l'efficacité de ces barrières.

Ces amendements sont des matériaux avec des propriétés d'adsorption élevées comme le charbon actif et la bentonite qui peuvent adsorber les polluants, organiques et inorganiques à la fois, ils augmentent la capacité d'adsorption des géomembranes tout en gardant une imperméabilité suffisamment faible [19, 20].

3.2 Barrières ouvragées

Les barrières ouvragées sont des couches de géomembranes, géotextiles ou d'autres matériaux, qui assurent l'étanchéité des alvéoles des centres d'enfouissement techniques destinés à recevoir les déchets, ces déchets sont rarement inertes, des réactions chimiques et biologiques se déroulent au cours du temps à l'intérieur de ces alvéoles, ce qui nous conduit à les considérer comme des bioréacteurs. Dans ces bioréacteurs, on peut trouver des variétés de composés chimiques, des composés organiques, minéraux, métaux lourds, il existe aussi une activité microbienne très importante, ces réactions peuvent produire des molécules plus dangereuses et toxiques pour l'environnement que leurs précurseurs, une obligation d'empêcher toute contamination de l'environnement extérieur s'impose.

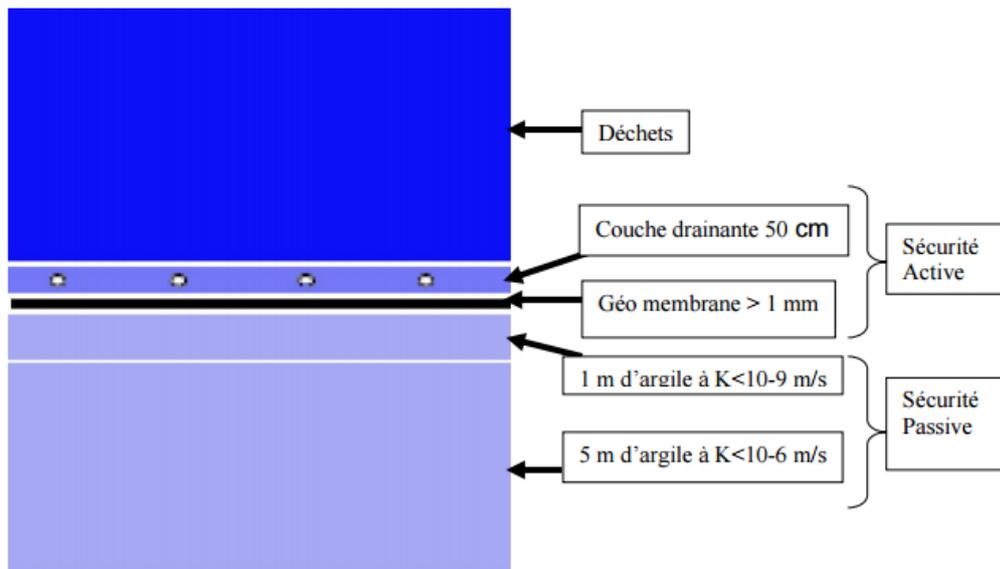


Figure 3-1 : Aménagement d'un fond de décharge de CLASSE 2

Les barrières traditionnelles qui sont utilisées dans les CET, sont faites à base d'argile compactée, leur capacité à diminuer la perméabilité du sol est prouvée, mais plusieurs études ont montré que des contaminants organiques volatiles (COV) et même des contaminants métalliques peuvent les traverser par diffusion à travers la barrière [21-23], d'où la nécessité d'ajouter des géomembranes qui peuvent adsorber ces composés.

Dans la plupart des centres d'enfouissement techniques, l'étanchéité est assurée par une barrière constituée du sol compacté et de l'argile compactée qui est souvent sollicitée pour sa très faible perméabilité et sa disponibilité à faible coût, l'ajout d'une géomembrane, à base de géomatériaux est fréquemment sollicité pour diminuer la perméabilité et faire face à la diffusion des composés organiques et minéraux à travers la barrière [24].

3.3 Le géomatériau utilisé dans cette étude :

Le géomatériau utilisé dans cette étude est constitué de quatre composants qui sont l'argile, le charbon actif, le ciment et un polymère. Ces constituants assurent chacun des propriétés permettant d'augmenter les performances de la géomembrane.

- Le charbon actif est utilisé pour son fort pouvoir d'adsorption des différents polluants organiques.
- L'utilisation des argiles locales (bentonite de Maghnia) assure la solidité mécanique du géomatériau et augmente les propriétés sorptionnelles et l'étanchéité.
- Le ciment et le polymère sont utilisés comme matériaux secondaires pour assurer une solidité mécanique plus élevée et une meilleure tenue dans le temps.

3.3.1 Le charbon actif

3.3.1.1 Définition

Le charbon actif est une forme microcristalline de carbone avec une importante porosité et une surface spécifique très grande qui va de 250 m²/g jusqu'à 2500m²/g [25], il se compose principalement de carbone (87-97 %) mais contient également des éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, le soufre et l'azote, ainsi que divers composés inorganiques qui proviennent soit de matières premières, soit de la génération lors de la production de ce dernier.

La structure chimique du charbon lui permet d'adsorber les matières organiques et d'autres composés apolaires à partir des flux liquides ou gazeux [26-27].

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés, il est impliqué dans plusieurs procédés industriels [28], il est largement utilisé pour l'adsorption des polluants en phases liquides et gazeuses, la séparation des gaz et l'adsorption des espèces à partir d'une solution aqueuse.

3.3.1.2 Propriétés physiques

Les adsorbants de carbone ont une structure poreuse, constituée majoritairement d'atomes de carbone (jusqu'à 97 %) mais contient de petites quantités d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote, la propriété physique la plus intéressante de ces charbons est leur grande porosité qui fait que leur surface spécifique est très grande ce qui leur confère une capacité d'absorption très importante [29].

3.3.1.2.1 Porosité des charbons actifs

La porosité dans le charbon est formée par les espaces entre les lamelles qui sont dues à l'arrangement irrégulier des atomes de carbone, ces derniers se forment lors du processus de production de charbon actif ou sont hérités de la microstructure des matériaux précurseurs, il existe plusieurs types de pores, des pores ouverts qui se trouvent à la surface, des pores ouverts interconnectés qui se trouvent à l'intérieur du volume des grains de charbon ou encore des pores fermés qui sont inaccessibles [30].

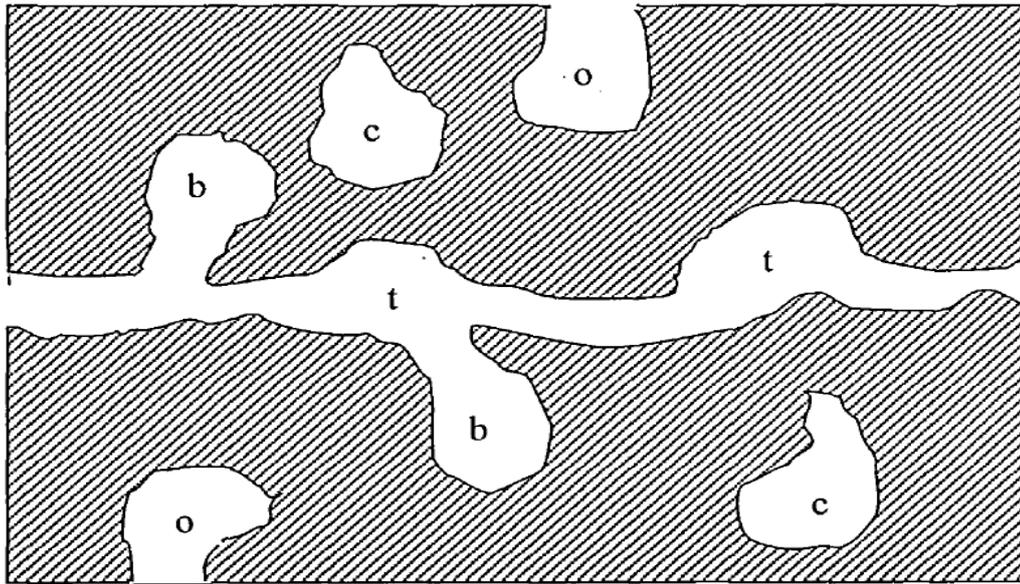


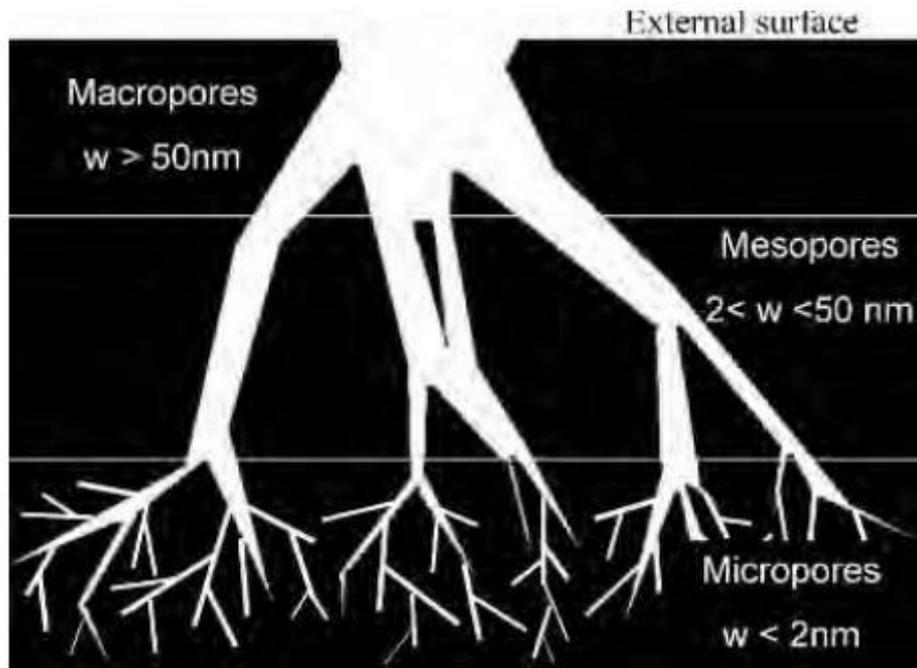
Figure 3-2 : Différents types de pores dans un solide poreux [30]

O : pore ouvert, C : pore fermé, t: pore de transport, b: impasse.

Les pores peuvent aussi être classés d'après leurs tailles, selon les recommandations de l'IUPAC en trois groupes, les différents types de pores sont classés dans le tableau (3-1) :

Tableau 3-1 : classification du charbon selon la taille des pores

Charbon macroporeux	Tailles des pores supérieure à 50 nm
Charbon mésoporeux	Taille des pores entre 2 et 50 nm
Charbon microporeux	Taille des pores inférieure à 2 nm



3-3 : Schéma représentatif du réseau de pores du charbon actif [31]

3.3.1.3 Propriétés chimiques

Les propriétés sorptionnelles du charbon actif ne sont pas uniquement dues à sa structure poreuse, mais elles résultent également de sa composition chimique, les hétéroatomes qui se trouvent à la surface, et qui sont hérités de la matière première de la production du charbon actif, ont un effet considérable qui affecte les caractéristiques du charbon.

Différents groupements fonctionnels existent à la surface du charbon, qui peuvent changer le comportement du charbon vis-à-vis des composés à adsorber, l'adsorption favorise des composés en dépit d'autres.

Les groupements fonctionnels qui peuvent exister à la surface du charbon actif peuvent se résumer sur la figure (3-4) :

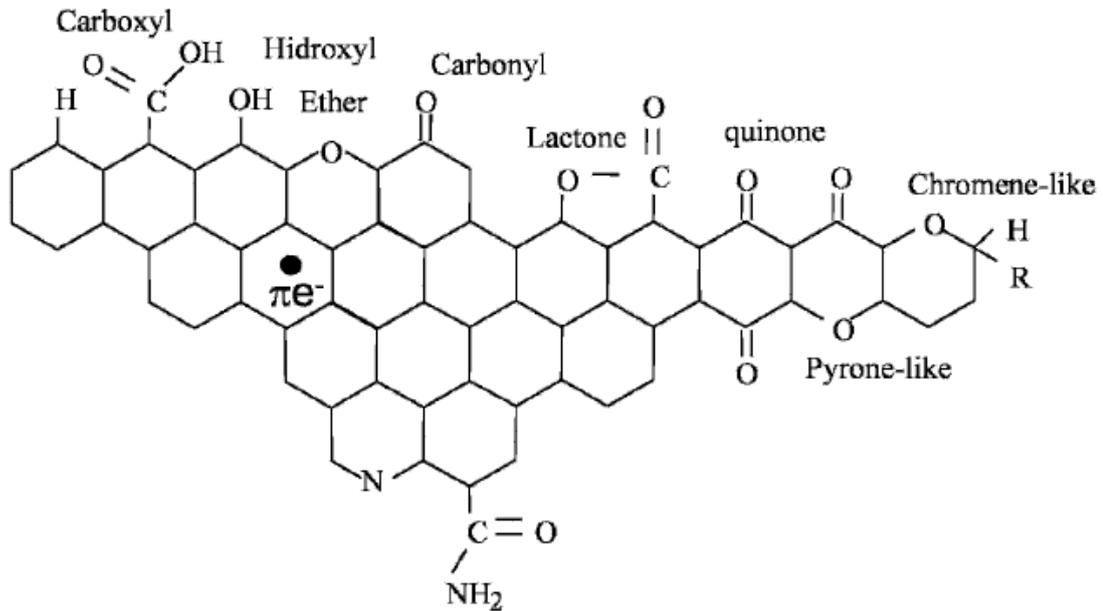


Figure 3-4 : Schéma représentatif des différents groupements qui peuvent se trouver à la surface du charbon actif [31]

3.3.1.4 Procédés de production et d'activation

La production du charbon actif se fait généralement en deux étapes :

- La carbonisation des matières premières carbonées à une température qui atteint les 800° C en absence d'oxygène.
- L'activation du charbon produit.

Les propriétés finales du charbon actif peuvent différer, elles dépendent essentiellement de la matière première utilisée, des procédés de production et d'activation ainsi que leurs conditions opératoires [25].

3.3.1.4.1 Matières premières

Les charbons actifs peuvent être produits à partir d'une variété de matériaux, le bois, le charbon minier, la lignite, la tourbe et les coquilles de noix de coco sont souvent utilisés comme précurseurs de charbons commerciaux pour des raisons économiques, les propriétés principales des charbons produits et spécialement la structure et le diamètre des pores dépendent essentiellement des matériaux précurseurs et la procédure d'activation [30].

Les matériaux utilisés pour la production des charbons doivent répondre à plusieurs critères qui sont généralement :

- Richesse en carbone et faible quantité de matières minérales.
- Grande densité et faibles concentrations en composés volatiles.
- Habilité à développer une structure poreuse.
- Possibilité de régénération du charbon produit à long terme.
- Prix et volume réduits.

En industrie, il existe cinq différents précurseurs carbonés généralement utilisés dans la production de charbon actif, les matériaux et leurs capacités de production sont citées dans le tableau (3-2) [30] :

Tableau 3-2 : précurseurs industriels du charbon

Matière première	Capacité (tonnes/an)
Bois	130 000
Charbon de mines	100 000
Lignite	50 000
Tourbe	35 000
Coquille de noix de coco	35 000
Autres	10 000

3.3.1.4.2 Carbonisation

La carbonisation est la première étape dans la production des charbons actifs, les principes de cette étape sont la décomposition thermique des matériaux carbonés, l'élimination des hétéroatomes et la production d'une structure poreuse, ces réactions se passent à une température de 800 °C en absence d'oxygène [30].

3.3.1.4.3 Activation

Le charbon produit après élimination de composés minéraux et volatiles à l'aide du traitement thermique sans l'addition d'aucun agent chimique est peu poreux, un procédé d'activation doit être appliqué pour augmenter ses capacités d'adsorption.

Cette activation a pour objectif d'augmenter la porosité du charbon, en augmentant le volume des pores existants et en ouvrant les pores fermés.

La structure poreuse du charbon est déterminée essentiellement par la nature du précurseur et du procédé de carbonisation, l'activation ne fait qu'augmenter le volume des pores et ouvrir les pores fermés.

3.3.1.4.3.1 Activation chimique

Le charbon peut être activé par voie chimique, cette méthode consiste à rajouter des agents chimiques pour agrandir les pores existants et ouvrir les pores fermés.

Les agents chimiques les plus utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et les sulfates de potassium, les hydroxydes de métaux alcalins, de magnésium ou les chlorures de calcium peuvent aussi être utilisés. Tous ces agents chimiques sont de forts agents déshydratants [26].

Après l'action des agents d'activation, le charbon produit doit être lavé pour dégager toutes traces de ces derniers.

3.3.1.4.3.2 Activation physique

L'activation physique est un procédé qui développe la porosité du charbon produit après carbonisation, ce procédé consiste à gazéifier le charbon en présence d'un gaz oxydant à une température allant de 800 à 1100°C.

Les gaz oxydants fréquemment utilisés sont le dioxyde de carbone, le steam gaz ou l'air.

Le développement de la porosité et des caractéristiques du charbon actif produit sont déterminés par :

- La structure du charbon utilisé ;
- Les impuretés inorganiques présents dans le charbon ;
- Les gaz oxydant utilisé ;
- La température de gazéification ;
- La pression du gaz ;
- La durée de gazéification ;
- La taille des particules du charbon ;

3.3.2 Argile

3.3.2.1 Introduction

Le terme « Argile » dérive selon les grecs du terme « Argos » qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des particules dont le diamètre est inférieur à 2µm, elles s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins susceptibles de donner une pâte avec l'eau [32].

Le terme "argile" désigne un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$), mais il définit également un ensemble de minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des « Phyllosilicates » qui sont formés de particules dont les unités de bases sont des feuillets de très faible épaisseur (7, 10 ou 14 Å).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux (tableau IV-1) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse, les espèces les plus fréquentes sont la silice, les silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.

Tableau 3-3 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile [33]

Eléments	Pourcentage (%)
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0.5 à 4
Calcium	0.15 à 5
Potassium	0.85 à 4
Magnésium	0.05 à 2
Autres sels minéraux	4 à 15

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent (comprises entre 5 et 800 m²/g leur conférant des propriétés d'adsorption très importantes), la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations compensateurs qui sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, attribuant à ces argiles des propriétés hydrophiles [33].

3.3.2.2 Origine des argiles

Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique dont la composition chimique est variable. Longtemps, l'argile a été considérée comme un minéral amorphe. Ce sont les recherches par les rayons X qui ont prouvé que l'argile est une roche composée de minéraux qui ont pour caractéristique commune un état cristallin très fin et une structure fine en réseaux de couches superposées.

3.3.2.3 Structure des minéraux argileux

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

Tous les minéraux argileux sont de petits cristaux colloïdaux. Le cristal peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges ; ces déséquilibres sont compensés par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles) [33].

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois types [33] :

- les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique + 1 couche octaédrique) ;
- les argiles 2/1 (2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique) ;
- les argiles 2/1/1 (2 couches tétraédriques + 2 couches octaédriques alternées).

3.3.2.4 Classification des argiles

La complexité structurale qui concerne les feuillets et leur mode d'association, à cela s'ajoute le fait que ces espèces soient microcristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions font que la classification et la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicate.

Ainsi la classification peut se faire selon 3 critères :

- l'espacement des feuillets ;
- le nombre de feuillets ;
- la substitution atomique.

3.3.2.4.1 Classification par espacement de feuillets

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles :

- **La kaolinite (1/1, d=7Å) [33]**

Les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al₂O₃) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont pratiquement fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles, ce qui réduit le pouvoir absorbant des bases.

- **Les montmorillonites (1/1, d=10Å)**

Elles sont plus riches en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées.

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 Å avec des substitutions au sein de la couche octaédrique, sa structure cristallographique est représentée sur la figure (3-5).

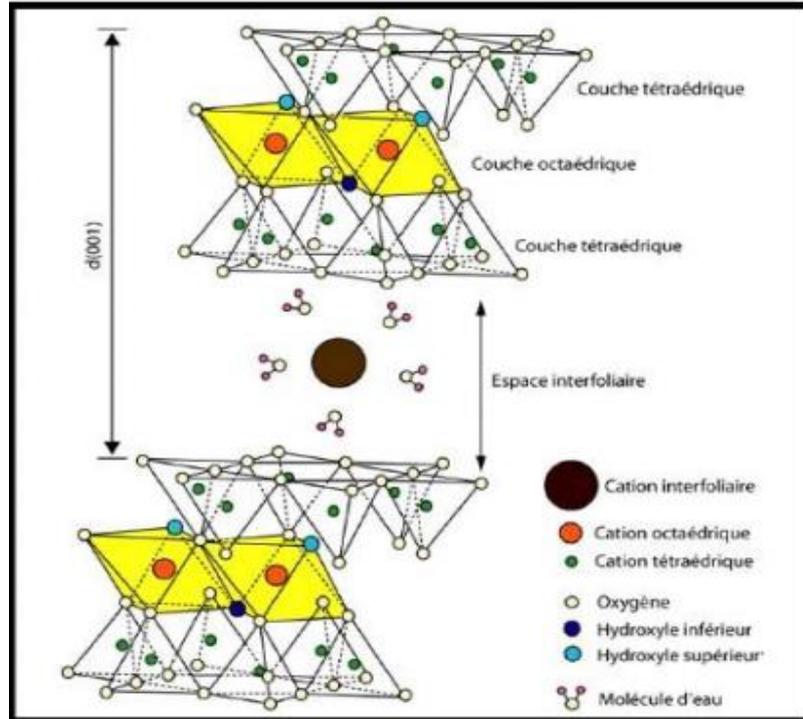


Figure 3-5 : structure cristallographique de la montmorillonite [34]

- **Les illites (2/1, d=10Å)**

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. La structure des illites est une association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+) [33].

- **Les argiles fibreuses**

Les argiles fibreuses sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés ; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite. Elles sont présentes dans les milieux confinés [33].

3.3.2.4.2 Classification par nombre de feuillets

On distingue trois types d'accolement :

- 1 couche d'octaèdres (O) et 1 couche de tétraèdres (T) : phyllites 1/1 ou T.O ;
- 1 couche d'octaèdres insérée entre deux couches de tétraèdres : phyllites 2/1 ou T.O.T ;
- Un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaire, isolée dans l'espace interfoliaire : phyllites 2/1/1 ou T.O.T.O [35].

3.3.2.4.3 Classification par substitution atomique

On distingue six groupes principaux représentés dans le tableau, selon le taux de substitution des atomes, leur emplacement et la nature des cations compensateurs.

Tableau 3-4 : Classification des phyllosilicates [36]

Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
Kaolinite	Kaolinites	Dichite Nocrite Kaolinite Métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
	Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Talc	Pyrophyllite	Pyrophilite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Smectite	Smectites Dioctaédriques	Montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})SiO_{10}(OH)_2$
	Smectites Trioctaédriques	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Vermiculites	Vermiculite Dioctaédriques	Vermiculite Dioctaédriques	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Vermiculite Trioctaédriques	Vermiculite	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
Micas	Micas Dioctaédriques	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioctaédriques	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
chlorite	Chlorite Dioctaédriques	Sudoite	$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
	Chlorite Trioctaédriques	Espèces différentes	$(Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

3.3.2.5 Propriétés physico-chimiques des argiles

3.3.2.5.1 Le pouvoir adsorbat adsorbant

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes : les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir adsorbant élevé, elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide, quant aux argiles à structure en feuillets, elles ont un pouvoir adsorbant élevé.

3.3.2.5.2 La propriété de gonflement

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillets sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas des smectites telles que la montmorillonite et de certaines chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono-moléculaires, il s'agit alors d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante [37].

En dehors de ce cas particulier qui définit les argiles dites « gonflantes », le gonflement est interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement interparticulaire, contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [38].

3.3.2.5.3 Les propriétés colloïdales

La finesse des particules (inférieures à quelques microns) leur confère les propriétés des substances dites colloïdales. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure...) de se manifester. La structure des minéraux argileux organisée en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables pour certains types d'argiles, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Une très grande surface spécifique;
- Des propriétés d'insertion, dans les espaces interfoliaires, d'ions minéraux, de molécules organiques et d'eau en quantités parfois importantes (hydratation).

Ces propriétés sont quantifiées par un paramètre appelé capacité d'échange cationique CEC [39].

3.3.2.5.4 Les cations compensateurs et la capacité d'échange cationique (CEC)

3.3.2.5.4.1 Rôle des cations compensateurs

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites intervenant dans la capacité d'échange cationique sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile [39].

On distingue deux groupes de cations compensateurs

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na^+ , Li^+ , K^+ et Ag^+ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2 à 4 couches suivant le minéral) : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Il y a une relation entre le gonflement des particules argileuses et l'hydratation des cations, et ce en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite.

On obtient le classement suivant : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ puis Cs^+ . Ce classement est bien logique à partir du moment où les cations Li^+ et Na^+ permettent d'obtenir une dispersion maximale alors que les cations Ca^{2+} et Cs^+ ne permettent qu'une hydratation limitée. Ce ne sont que les ions K^+ qui posent problème, tantôt ils se comportent comme les ions Na^+ et tantôt comme les ions Ca^{2+} . De plus, la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pourrait diminuer le gonflement interfoliaire [36].

3.3.2.5.4.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique constitue un paramètre opérationnel permettant de donner une estimation du nombre global des sites d'échange présentés par les substrats solides. Celui-ci étant avant tout spécifique à la méthode de détermination mise en œuvre et du cation compétiteur utilisé.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC. Au début, la détermination de la CEC des argiles se faisait en saturant celle-ci par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [40]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé.

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau (3-5).

3.3.2.5.5 La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est une propriété physique essentielle de son état de surface. Elle correspond à la surface disponible par unité de masse de solide pour l'adsorption de solutés. C'est une des caractéristiques physico-chimique qui conditionne la sorption des contaminants.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la surface spécifique d'un solide, la plus utilisée est celle du BET (Brunauer, Emmet et Teller), basée sur la mesure de la quantité d'un gaz non-polaire adsorbée à la surface du solide.

L'hypothèse principale de cette technique est l'adsorption en multicouches avec pour chacune d'elles un équilibre obéissant à la théorie de Langmuir. Le gaz le plus couramment utilisé est l'azote. L'isotherme d'adsorption est alors réalisée à -196°C [41].

La valeur de la surface spécifique totale correspond à la somme de la surface spécifique interne et externe. Les valeurs des surfaces spécifiques pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau (3-5).

Tableau 3-5 : Surface spécifique et minéraux argileux de quelques minéraux argileux.

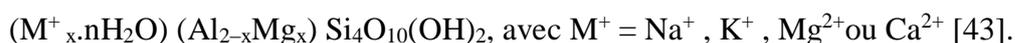
Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	CEC (mécq/100g)
Kaolinite	0	10 – 30	10 – 30	5 – 15
Illite	20 – 55	80 – 120	100 – 175	10 – 40
Smectites	600 – 700	80	700 – 800	80 – 150
Vermiculite	700	40 – 70	760	100 – 150
Chlorite	-	100 – 175	100 – 175	10 – 40

3.3.2.6 La montmorillonite

La montmorillonite est une espèce appartenant au groupe des smectites. Ces dernières se répartissent en plusieurs catégories. Les smectites sont dioctaédrique, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme la saponite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium [33].

Le terme « montmorillonite » a été donné en 1847 par DAMOUR et SELVETAT [42]. En effet, ce type d'argile a été découvert pour la première fois dans les montagnes de Montmorillon près de Vienne en France.

La formule moléculaire de la montmorillonite est toujours donnée sous la forme :



3.3.2.6.1 Microstructure de la montmorillonite

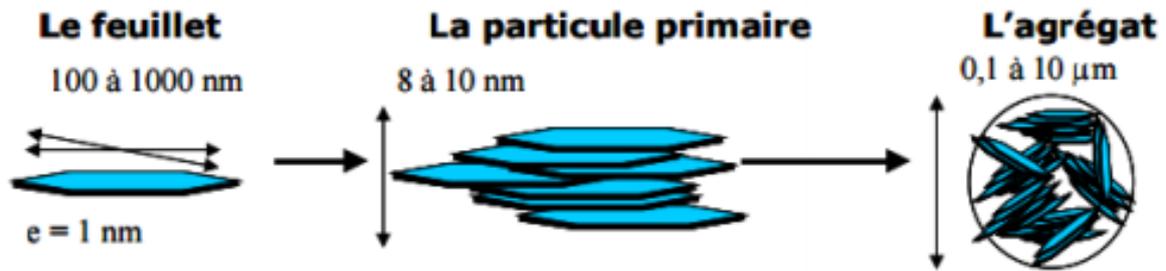


Figure 3-6 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [34]

- Le feuillet

Les feuillets sont les unités de base de la structure qui définissent la nature minéralogique, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique des argiles.

Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées, dans lesquelles les atomes, sont régulièrement distribués.

Il est assimilable à un disque ou à une plaquette possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur [34]

L'interfeuillet est constitué d'eau assurant la liaison électrochimique entre les feuillets. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [44].

- La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [34].

- L'agrégat

L'agrégat est l'association de particules pluri-feuillets. Ils ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs, mais aussi par capillarité au sein des porosités interparticulaires et interagrégats [34].

3.3.2.7 La bentonite

Le nom "bentonite" provient de fort BENTON (Wyoming, les 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. C'est une roche constituée d'argile colloïdale et plastique composée principalement de montmorillonite, du groupe smectique. 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) [45].

La bentonite est une argile dotée de propriétés de surface (affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...). Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes des bentonites d'origines diverses ont fait l'objet de nombreuses études [33].

3.3.2.7.1 La bentonite naturelle

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

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption ;
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [33].

3.3.2.7.2 Activation de la bentonite

A l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités sorptionnelles. Les études ont montré que diverses méthodes d'activation influent sur cette capacité sorptionnelle. Ainsi, des bentonites activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines.

3.3.2.7.2.1 Activation thermique

C'est l'activation la plus simple. Elle fait augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage à une température de 105°C d'une bentonite entraîne l'élimination de l'eau de mouillage, une augmentation de cette température provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination du carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

3.3.2.7.2.2 Activation chimique

L'activation à l'acide est réalisée en mettant en contact la bentonite naturelle avec un acide minéral très fort.

Il n'existe encore aucune théorie expliquant le mécanisme physico-chimique de cette activation, car plusieurs facteurs varient en même temps (nature et qualité d'impuretés, granulométrie du support, température et durée d'activation).

L'amélioration des capacités sorptionnelles de la bentonite par voie chimique est due à la formation de la « bentonite H⁺ » qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative, qui serait immédiatement compensée par des ions H⁺ de l'acide de traitement, conférant aux argiles activées le caractère acide. Il en résulte ainsi un produit de haute capacité d'adsorption [39].

3.3.2.7.2.3 Echange d'ions

Les argiles en général, et la bentonite en particulier, présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange. Il existe plusieurs facteurs qui favorisent l'échange de cations : - Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres. Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage. - Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence induit la présence de charge libre (Al³⁺ peut être remplacé par Ca²⁺ ou Mg²⁺). La structure est non équilibrée, ce qui conduit à des échanges cationiques très intéressants, 80% des échanges sont dus à cette raison. - L'existence des groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets pouvant être parfaitement remplacés par des cations H⁺.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières.

Elles ont de ce fait de larges applications toujours plus nombreuses et dans différents domaines. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et pour épaissir les fluides de forage. Mais elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques et dans le traitement des eaux polluées.

Cependant pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation) [36].

3.3.3 Le ciment

3.3.3.1 Définition

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau qui est mélangé avec de l'eau, fait prise et durcit. Il est principalement composé de calcaire et d'argile, on l'obtient par transformation chimique à haute température, après plusieurs opérations de cuissons et de broyage [46].

3.3.3.2 Ciment utilisé dans cette étude

Le ciment utilisé dans cette étude est de type CPA Portland, il provient de la cimenterie de Meftah, Blida, Algérie.

Le CPA portland est composé principalement de clinkler et de gypse, sa teneur en fillers est limitée à 3%. La classe de résistance est de 55 MPa, d'où son appellation.

3.3.4 Le polymère :

Mélanger des polymères (composés organiques) à des charges minérales est une voie très importante. De nos jours, pour préparer de nouveaux matériaux possédant des propriétés différentes de celles des composants pris séparément [46].

Dans le cas des géomatériaux, les polymères additionnés au mélange doivent répondre à plusieurs critères tels que :

- Grande solubilité dans l'eau ;
- Résistance mécanique et thermique ;
- Grande énergie d'adhésion ;
- Bonne réactivité superficielle.

4 Adsorption

4.1 Introduction

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des polluants, à cause de sa grande capacité à épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite une régénération, constituant un facteur limitant.

Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux moins coûteux et largement disponibles [47].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influençant l'adsorption.

4.2 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Le processus d'adsorption peut être une technique prometteuse pour l'élimination de certains types de contaminants [48].

4.3 Paramètres influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption; tous les équilibres d'adsorption sont fonction de la température, de la pression ou de la concentration des solutés, cependant, le paramètre fondamental qui gouverne l'équilibre d'adsorption est la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

- Nature de l'adsorbât

La nature chimique de l'adsorbât (polarité, polarisabilité, liaisons π ...) influe sur la quantité adsorbée, plus la molécule est polaire plus elle est adsorbée sur une surface polaire. De même la topologie ou l'isomérisation des molécules (ramifié ou linéaire) peut faire varier l'adsorption dans un sens ou dans un autre [46].

Les propriétés physiques de l'adsorbât telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi influencer la sélectivité [46].

Cette dernière augmente progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée donc avec la valeur du point d'ébullition. Même chose pour les adsorbâts qui peuvent être adsorbés ou rejetés sur la base de leur taille [46].

- **Nature de l'adsorbant**

L'adsorbant possède deux propriétés importantes: la surface spécifique et la distribution des dimensions des pores.

Il y'a aussi la granulométrie qui influe considérablement sur la cinétique d'adsorption, la porosité,...etc.

- La concentration

L'adsorption dépend de la concentration, elle est plus intense pour une concentration élevée, l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide des deux substances [46].

- Les facteurs physiques

La température, la pression ainsi que le pH jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption [46].

- *La température*

Les interactions d'adsorption conduisent normalement à une diminution d'énergie libre, donc à un dégagement de chaleur, par conséquent, en tant que réaction exothermique, le degré d'adsorption est d'autant plus élevé que la température est faible. L'augmentation de la température abaisse non seulement le taux de saturation et l'efficacité, mais libère également l'adsorbât (désorption).

- *caractère acido-basique*

Le caractère acido-basique de la solution a une influence notable dans le cas de l'adsorption de molécules minérales ou organiques et il permet par ailleurs le contrôle des autres paramètres.

- *Impuretés*

Certaines molécules organiques sont présentes dans le fluide à traiter ou dans le gaz de régénération (oléfines, aromatiques,...) et peuvent être des poisons pour les adsorbants.

Les impuretés adsorbées et accumulées réduisent l'efficacité des performances de l'adsorbant.

Cependant le choix de ce dernier permet de minimiser la coadsorption des éléments indésirables et donc de préserver la durée de vie de la charge d'adsorbant [46].

Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en

présence d'une concentration élevée ($C > 10 \text{ g.nm}^{-3}$) de polluant n'aura aucun effet [49].

4.4 Types d'adsorption

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

4.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals ou encore physisorption est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

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

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus ou moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant [50].

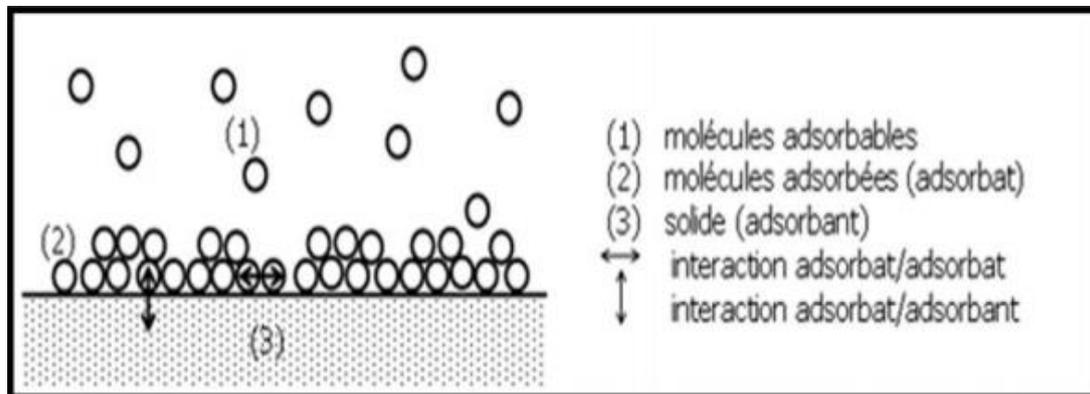


Figure 4-1: schéma d'adsorption physique [51]

4.4.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals (plus de 100 kJ/mole) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.[52]

Le tableau (4-1) regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 4-1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [52]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

4.5 Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule en trois étapes :

- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [53].

La figure (4-2) représente un schéma explicatif du mécanisme qui régie l'adsorption.

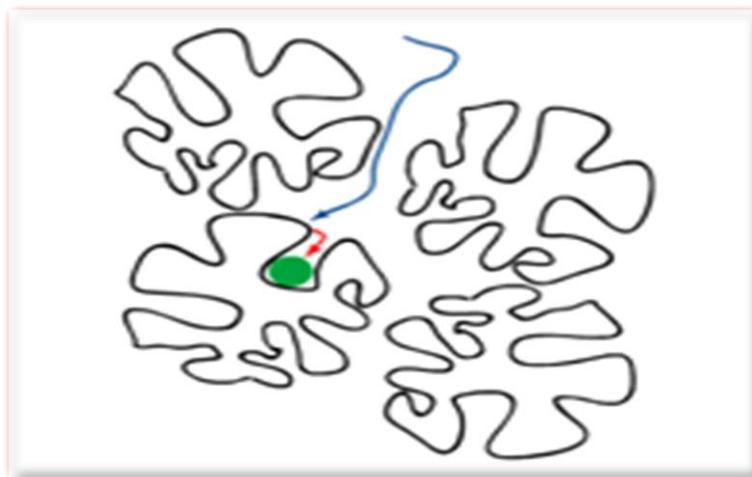


Figure 4-2 : schéma représentatif du mécanisme d'adsorption

- Diffusion à la surface du grain
- Diffusion interne dans les pores
- Adsorption

4.6 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de définir la quantité adsorbée d'un adsorbé sur l'adsorbant en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée.

Au niveau des particules de l'adsorbant, le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- Diffusion extragranulaire de matière (transfert de la phase liquide vers la surface des grains).
- Transfert de matière intragranulaire (transfert de matière dans la structure poreuse depuis la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée immobile.

4.7 Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . [54]

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit:

4.7.1 Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad [55]$$

Avec k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}],

qt et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t , et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbé} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.

L'intégration de l'équation donne:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad [55]$$

4.7.2 Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad [55]$$

Avec k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$],

q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat / g d'adsorbant) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation donne:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

4.8 Isothermes d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe $Q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. La quantité de molécules (adsorbât) adsorbées à l'équilibre s'exprime en nombre de moles ou en masse d'adsorbât par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbât en solution aqueuse et un adsorbant. En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbât, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e , Q_e). Ces données expérimentales peuvent ensuite être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures [47].

4.9 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbât-adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, on distingue:

- **Type S (Sigmoidal)** : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L (Langmuir)** : Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

- **Type H (Haute Affinité)** : Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

- **Type C (Partition Constante)** : la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage ; Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant. [59]

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type **L** et **H**. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

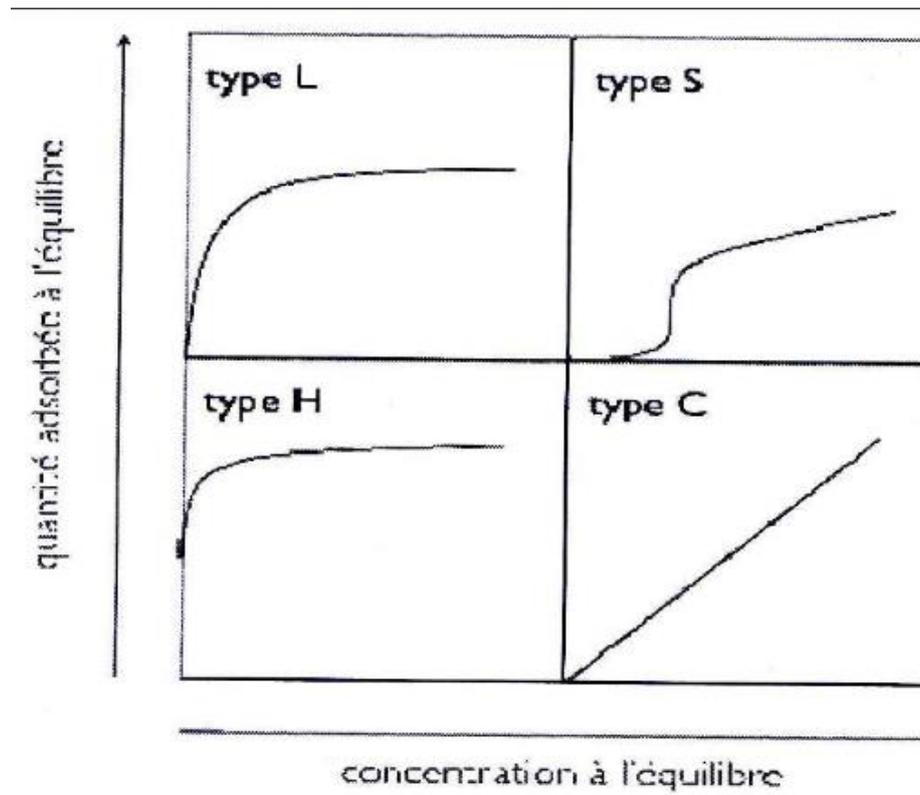


Figure 4-3: Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption [59]

4.10 Modélisation des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs.

Parmi lesquels, les isothermes de Langmuir et les isothermes de Freundlich (1906) sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbât. [60-64].

La première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et la deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux [61].

Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposées à la phase liquide, ce sont les équations de Temkin (1941), Fowler-Guggenheim (1965), Hill (1947) et Elovich (1962).

Elles sont linéarisables et permettent la détermination de deux paramètres: la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant et l'énergie d'adsorption [61].

Les principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous :

4.10.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [65] :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques, elle s'exprime par:

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0 \cdot C_e}{1 + bC_e}$$

Ou bien par:

$$Q_a = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Où Q_a est la quantité adsorbée de l'adsorbat sur le solide à l'équilibre exprimée en [mg/g].

C_e (mg/L) est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

Q_m (mg/g) est la constante de Langmuir représentant la capacité d'adsorption en monocouche. b (L/mg) est un coefficient attribué à l'affinité entre l'adsorbant et adsorbat [66].

Les deux formes linéaires les plus utilisées de l'équation sont:

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{b Q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

Ou bien par:

$$\frac{C_e}{Q_a} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{bQ_m}$$

4.10.2 Isotherme de Freundlich

Ce modèle a été largement appliqué dans les systèmes d'adsorption hétérogène Freundlich (1906) [67], en particulier les composés organiques comportant les espèces hautement interactives sur charbons actifs. Il représente l'équilibre d'adsorption d'un adsorbant sur un adsorbant, en utilisant une isotherme d'adsorption en multicouche pour les surfaces hétérogènes et elle peut être exprimée comme suit :

$$Q_a = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où Q_a est la quantité adsorbée par le solide donnée en mg/g.
 C_e (mg/L) est la concentration de l'adsorbant à l'équilibre.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\text{Log} Q_a = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$$

K_F , $1/n$: constantes empiriques, $1/n$ donne une indication sur le degré d'hétérogénéité dans la répartition des centres énergétiques.

5 Méthodes et matériels

Lors de ce chapitre, nous aborderons le matériel utilisé (adsorbant/adsorbat), la préparation des solutions ainsi que les méthodes suivies nous permettant de déterminer la capacité d'adsorption du géomatériau utilisé.

5.1 Préparation de l'adsorbant

Le matériau composite appelé géomatériau a été préparé à partir de la bentonite de Maghnia, du charbon actif issu de la coquille de noix de coco, du ciment de Chlef et d'un polymère hydrosoluble (polyvinyl Alcohol PVA), dont les caractéristiques ont été citées dans le chapitre 3. Ces constituants sont mélangés en utilisant différentes quantités de charbon et d'argile afin d'obtenir les géomatériaux GM1, GM2 et GM3.

La figure (5-1) représente un schéma de préparation des géomatériaux.

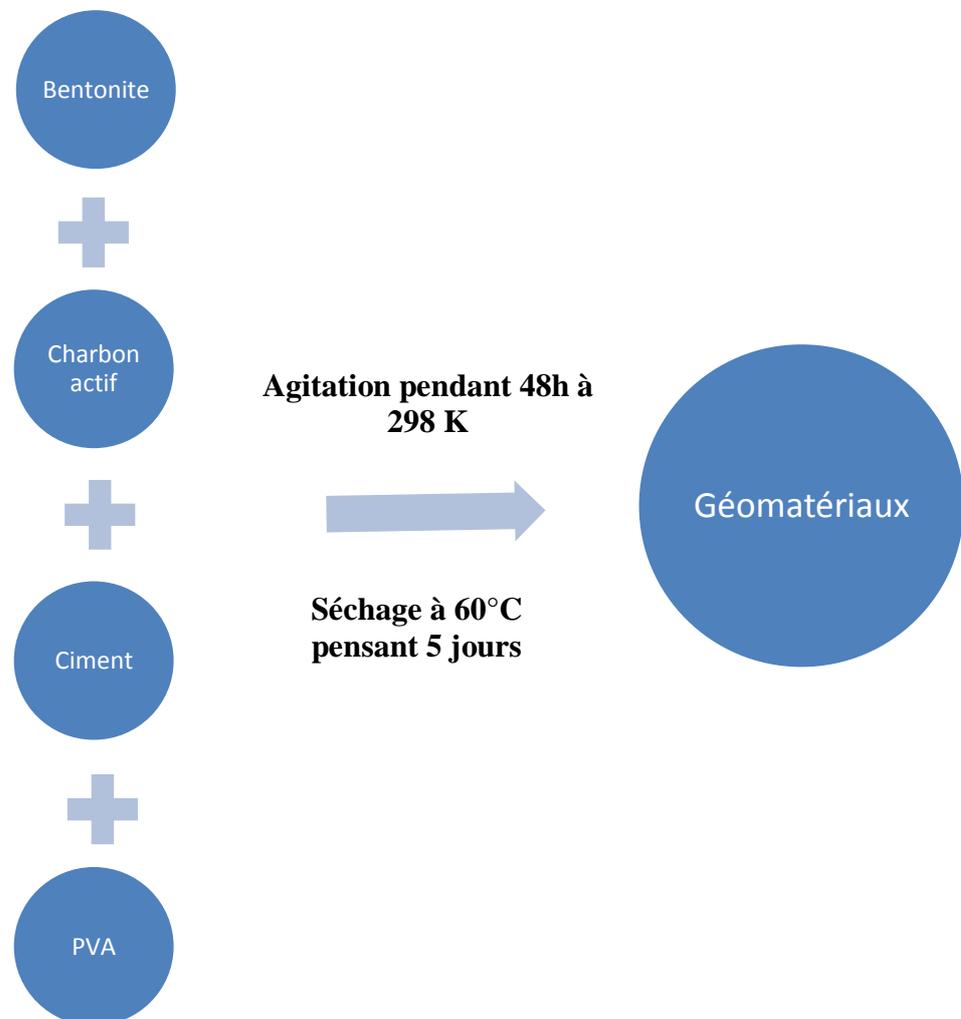


Figure 5-1: Schéma explicatif de la préparation du géomatériau.

La figure (5-2) la composition en pourcentage massique des géomatériaux préparés à partir de bentonite de Maghnia, de charbon actif (CA), de ciment de du polymère PVA.

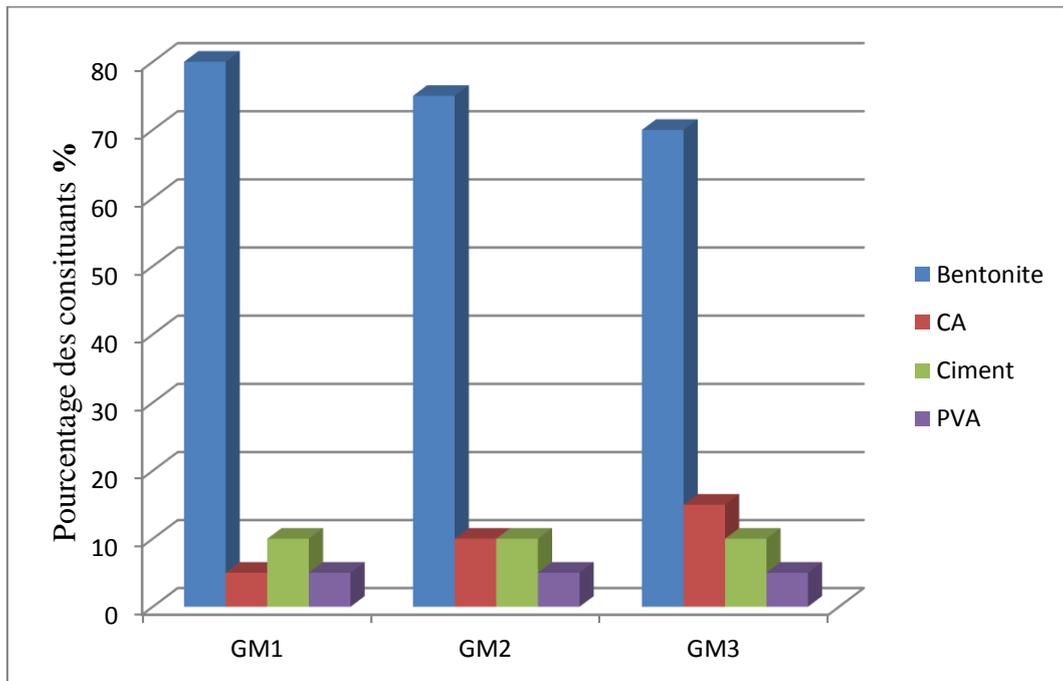


Figure 5-2: Composition des géomatériaux en bentonite, charbon actif, ciment et en PVA.

5.2 Méthodes expérimentales

5.2.1 Préparation du polluant organique : le paracétamol

La solution mère d'une concentration de 1g/L de paracétamol est préparée à partir d'un principe actif de paracétamol d'une pureté de 99 %. Les solutions étudiées sont préparées par dilution de la solution mère jusqu'à obtention des concentrations désirées.

5.2.2 Protocole expérimental

Dans cette étude, nous avons évalué la capacité de rétention du polluant organique, paracétamol, sur les géomatériaux élaborés, nous avons également évalué la capacité de rétention des constituants du géomatériaux séparés pour voir les propriétés intrinsèques de ces supports sur l'élimination du polluant. Pour parvenir à cela, nous avons procédé aux expériences suivantes :

- L'effet de masse ;
- La cinétique d'adsorption ;
- L'isotherme d'adsorption ;
- L'effet de pH ;
- L'effet de la concentration initiale ;

- L'effet de la température.

Les solutions étudiées sont agitées dans un bain thermostaté à une vitesse d'agitation de 130 oscillations/min.

5.2.2.1 Effet de masse

Afin de déterminer la masse optimale d'adsorbant à utiliser, des expériences ont été menées sur un volume de 10 ml d'une solution de paracétamol d'une concentration de 150 ppm, en faisant varier la masse de l'adsorbant, pour un temps de contact de 24h à 25 °C et pour des masses d'adsorbants de 10mg, 20mg, 40 mg, 60 mg, 80 mg et 100 mg.

5.2.2.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption a été étudiée à pH de la solution dans un bain thermostaté à 25 °C, en utilisant 10 ml de solution de polluant à des concentrations sur une matrice adsorbante de masse 80mg. Nous avons varié le temps de contact de 2 min à 24h. Les solutions étudiées sont ensuite filtrées et le surnageant conservé pour être analysé à par les méthodes appropriées.

5.2.2.3 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que pour les cinétiques d'adsorption, avec des solutions de polluant de concentrations 25ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm, 300ppm, 400ppm, 500ppm, 600ppm et 700ppm. Une masse d'adsorbant de 80mg et un temps de contact de 24h.

5.2.2.4 Effet de pH

Des masses de 80mg est introduite dans des solutions de 10 ml de polluant pendant 24h à 25°C, en faisant varier le pH entre 2 et 12 par le biais de l'acide chlorhydrique HCl et l'Hydroxyde de potassium KOH, toutes deux de concentrations 0,1 N.

5.2.2.5 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale a été étudié en faisant varier la concentration entre 25 et 700 ppm.

5.2.2.6 Effet de la température

Nous avons calculé les quantités de polluant adsorbé pour des températures de 25, 35 et 45°C pour les mêmes concentrations utilisées pour l'isotherme d'adsorption.

5.3 Méthodes de caractérisation de l'adsorbant

Les supports utilisés lors de notre étude ont été analysés par différentes méthodes de caractérisation nous citons : la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la manométrie d'adsorption d'azote.

5.3.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique destinée à caractériser les matériaux cristallins afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité ainsi que d'autres

paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la tension et les défauts des cristaux [68].

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Xpert Pro Panalytical utilisant la radiation du cuivre (tube à anticathode en cuivre, $\lambda = 0.15418$ nm). L'échantillon broyé est placé sur une plaque métallique [69].

Les mesures sont effectuées dans un domaine angulaire 2θ allant de 3 à 70° et la durée de l'enregistrement est de 32 min [69].

5.3.2 La microscopie électronique à balayage

La Microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des images à haute définition et de longue profondeur de champ de la surface de l'échantillon, et proche de sa surface. La MEB constitue l'un des outils d'analytique les plus en usage dû aux images extrêmement détaillées qu'elle est à même de fournir [68].

Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Ces électrons secondaires sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon.

La morphologie des échantillons a été observée sur un microscope électronique à balayage PHILIPS XL-30 FEG. Les échantillons sont saupoudrés sur un support en aluminium préalablement recouvert d'une pastille autocollante à base de graphite [69].

5.3.3 Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, elle permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux, la taille des pores et leur distribution.

Le solide à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux la porosité, est placé dans une cellule de mesure de volume connu. L'azote est introduit dans la cellule à une pression P_i connue et une température fixée. La pression va progressivement diminuer pour cause de l'adsorption de molécules d'azote dans les pores du solide jusqu'à atteindre une pression d'équilibre P_{eq} , la mesure de pression $P_i - P_{eq}$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée à l'équilibre rapportée aux conditions normales de température et de pression. Cette mesure est effectuée pour différentes pressions P_i afin de tracer une courbe représentant le volume d'azote adsorbé en fonction de la pression. Ces mesures sont réalisées à une température pour laquelle l'adsorption de l'azote sur une surface solide est possible soit -196°C (77K).

Au cours des différentes mesures, la pression va augmenter jusqu'à une valeur limite notée P_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à la température considérée. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de P_0 jusqu'à 0.

L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la texture de l'absorbant.

La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode de BET (Brunauer-Emmet-Teller) :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_{mono} \times C} + \frac{C - 1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

V_{ads} est le volume d'azote adsorbé à la pression P en cm³/g STP.

V_{mono} est le volume de la monocouche statistique d'azote adsorbée sur le solide en cm³/g STP.

C est une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant.

La surface spécifique S_{BET} (m²/g) est calculée par la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_m} = 4,35 \times V_{mono}$$

N est le nombre d'Avogadro (6,023.1023 mol⁻¹)

σ est la surface de projection d'une molécule d'azote (0,162 nm²)

V_m est le volume du gaz dans les conditions normales de température et de pression (22, 414 dm³).

Le modèle de BET est basé sur plusieurs hypothèses :

- Tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie (surface homogène).
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- A l'équilibre, la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche précédente.
- La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbable sauf pour la première couche où elle est supérieure.

Du fait de ces hypothèses, le domaine de validité de l'équation BET se trouve limité à un certain domaine de pressions relatives faibles, généralement comprises entre 0,05 et 0,3.

5.4 Méthode d'analyse du polluant

Lors de ce travail, l'analyse quantitative du paracétamol est réalisée par spectroscopie moléculaire ultraviolet-visible.

5.4.1 Généralités sur la spectrométrie en absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

5.4.2 Principe de fonctionnement

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un

photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

Toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique [70].

La variation d'énergie d'un électron lorsqu'il change de niveau est donnée par la relation :

$$\Delta E = |E_2 - E_1| = h\nu$$

ΔE est la variation d'énergie émise lorsque l'électron descend de niveau.

E_1 est l'état énergétique initial de l'électron,

E_2 est l'état énergétique final de l'électron,

h est la constante de Planck ($=6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s),

ν est la fréquence de l'onde électromagnétique en Hertz.

Avec $\nu = c/\lambda$ où c est la vitesse de la lumière (3.108m/s) et λ est la longueur d'onde de l'onde électromagnétique.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm, pour le visible s'étend entre 800 nm (rouge) à 400 nm (indigo), entre 400 et 200 nm se trouve le proche-UV et l'UV lointain se trouve entre 200 et 10 nm.

5.4.3 Appareillage

Le spectromètre utilisé dans les domaines UV/Visible comporte une source de rayonnement, un monochromateur, un récepteur ainsi qu'un appareil de mesure, l'échantillon à mesurer est placé entre le monochromateur et le récepteur dans une cuve en quartz. La figure (5-3) représente un schéma fonctionnel d'un spectromètre UV-Visible.

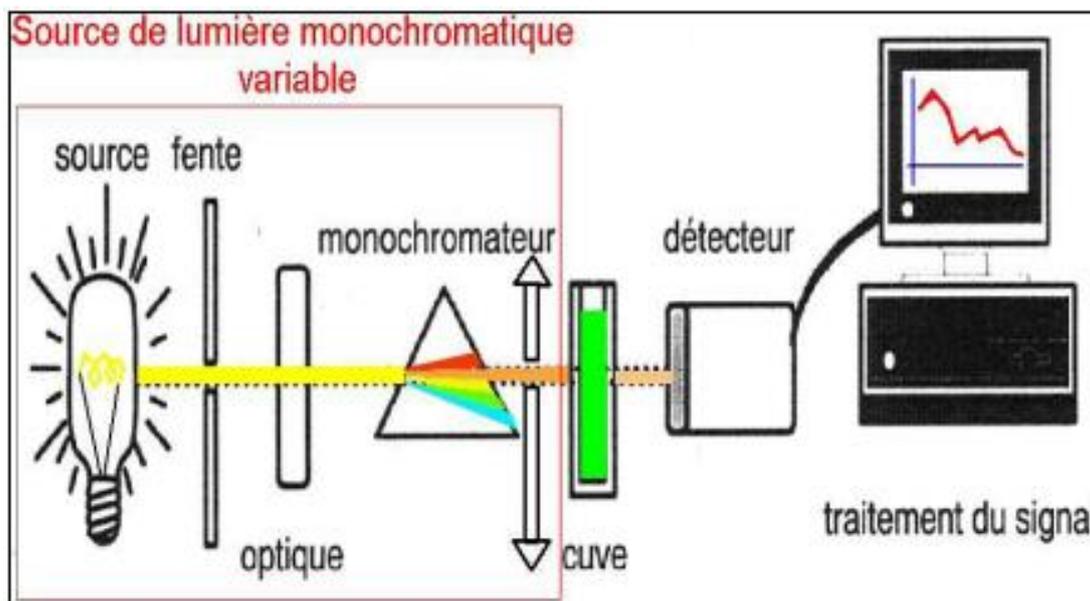


Figure 5-3: Schéma fonctionnel d'un spectrophotomètre

5.4.4 Loi de Beer-Lambert

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert, cette méthode possède des applications dans divers domaines tel que le suivi de la cinétique d'une réaction.

Le photomètre nous permettra d'expérimenter la loi de Beer-Lambert en mesurant l'absorbance de l'échantillon afin de déterminer sa concentration pour une molécule particulière.

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente ;

I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;

l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ;

C est la concentration des espèces absorbantes ;

k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut également s'écrire :

$$\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon_\lambda l C.$$

$\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A) ;

I/I_0 est la transmission (T) ;

% T est la transmittance ;

ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire, qui caractérise la substance étudiée à une longueur d'onde (λ) donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L/mol.cm$

On obtient alors l'équation de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

La loi de Beer-Lambert s'applique aux radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules

6 Caractérisation des matériaux utilisés

L'étape qui suit la préparation des géomatériaux est la caractérisation texturale et physico-chimique de ces géomatériaux et de leurs composants.

Les méthodes utilisées pour cette caractérisation sont la DRX, l'adsorption de l'azote à 77K, MEB et EDX.

6.1 Résultats de l'adsorption de l'azote à 77K

La connaissance de la surface spécifique d'un matériau destiné à l'adsorption est d'une grande importance, cette surface est caractéristique pour chaque matériau, elle dépend de la forme et surtout des dimensions des particules.

Nous avons tracé les différentes isothermes d'adsorption de N₂, à la température de l'azote liquide 77K sur le charbon, l'argile, le ciment et les trois géomatériaux GM1, GM2 et GM3.

Nous avons ensuite tracé les transformée BET des différentes isothermes pour obtenir la surface spécifique de chaque matériau.

Les figures [(6-1) – (6-6)] montrent les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sur les différents matériaux :

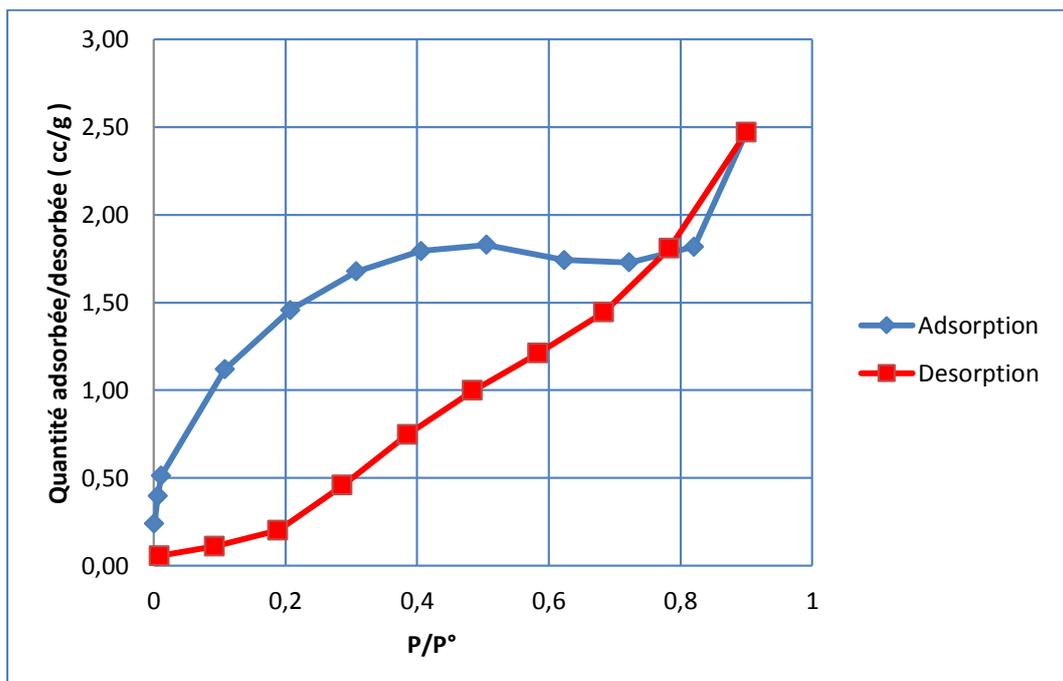


Figure 6-1 Isotherme d'adsorption du ciment

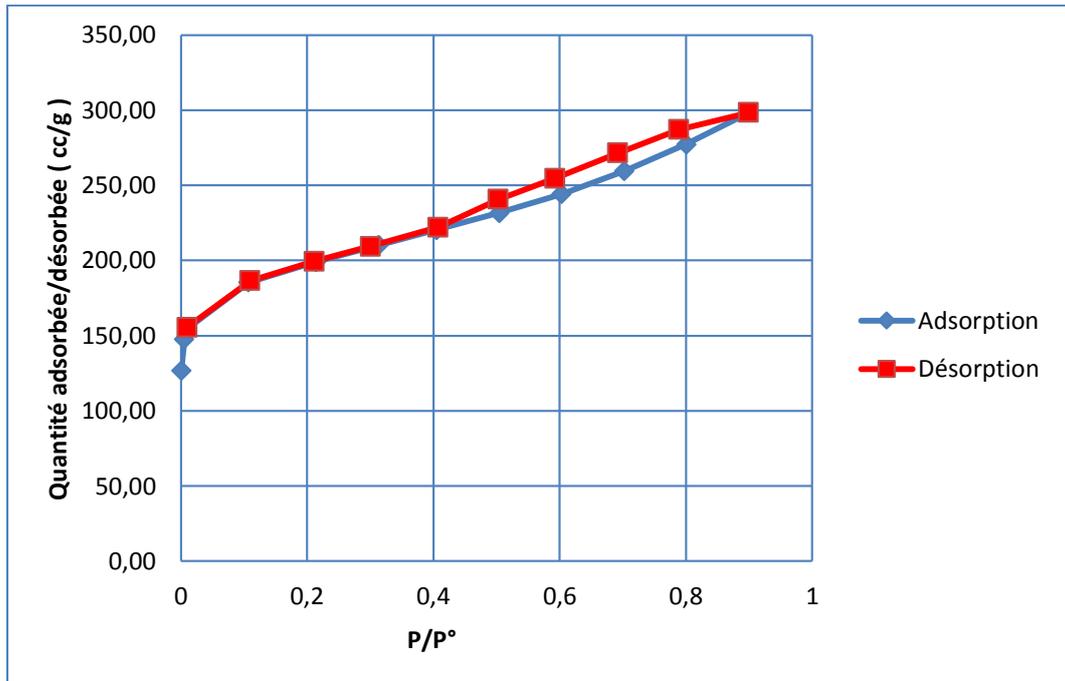


Figure 6-2 Isotherme d'adsorption du charbon actif

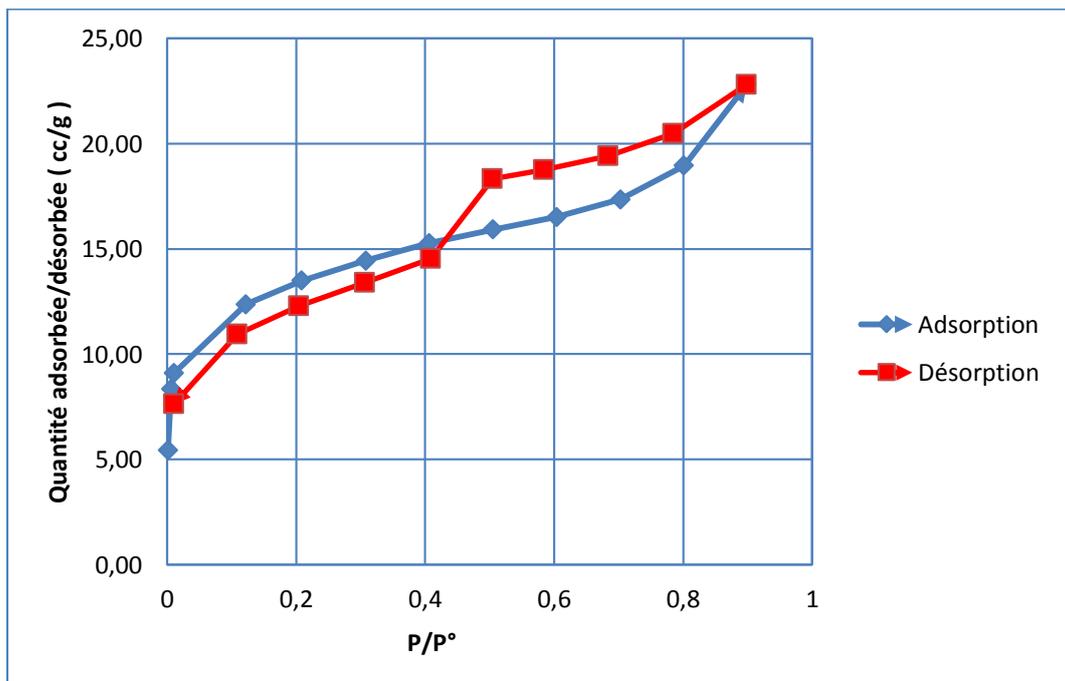


Figure 6-3 Isotherme d'adsorption de l'argile

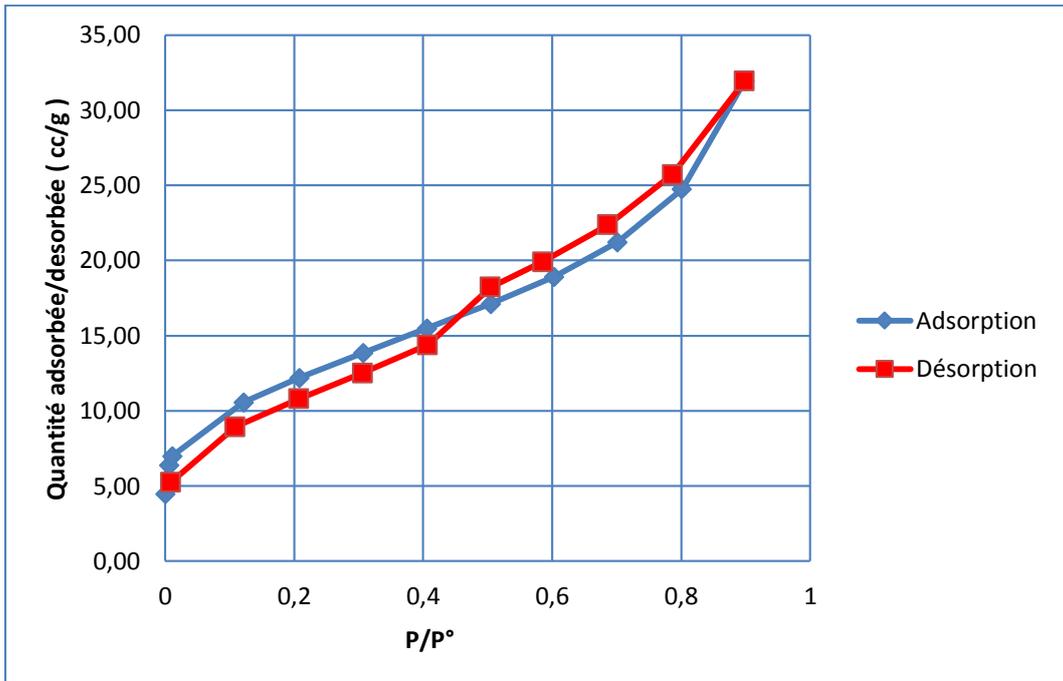


Figure 6-4 Isotherme d'adsorption de GM1

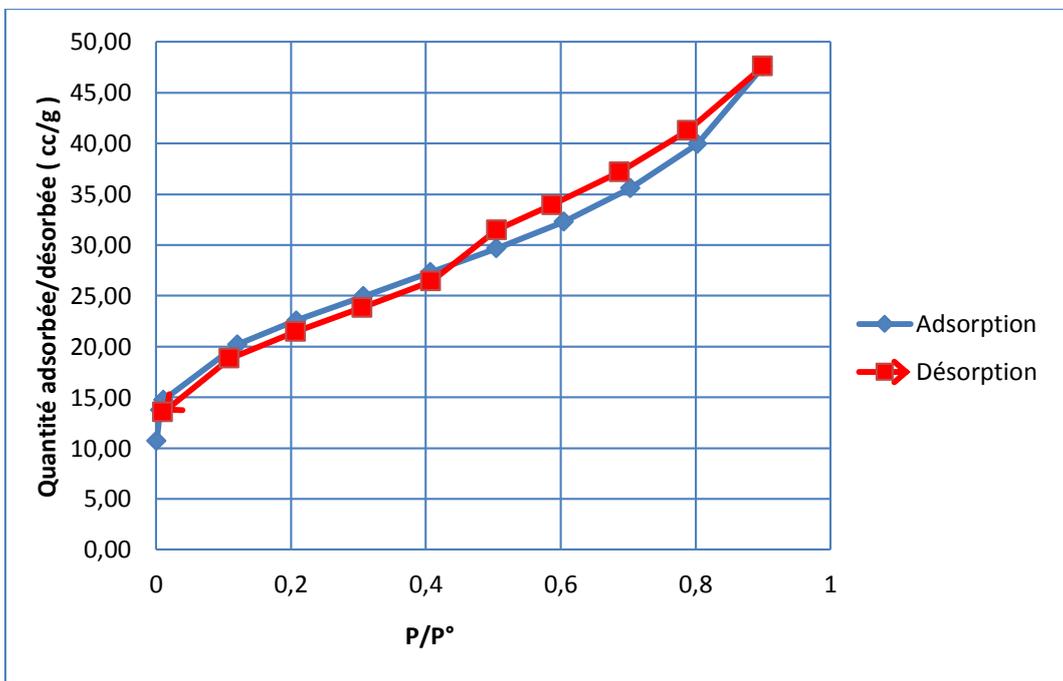


Figure 6-5 Isotherme d'adsorption de GM2

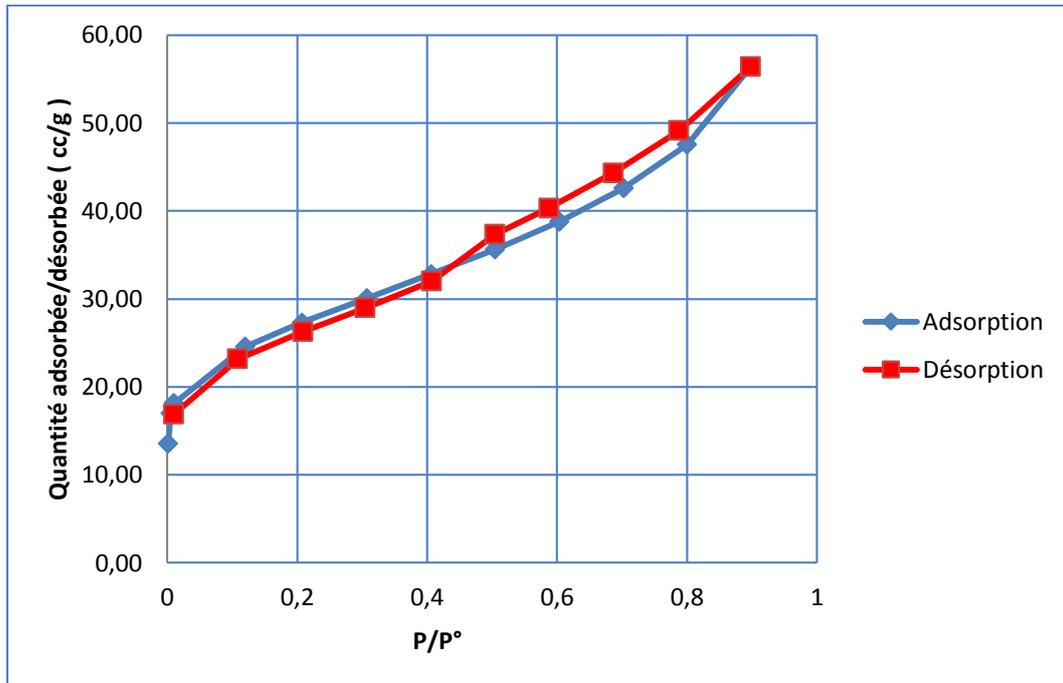


Figure 6-6 Isotherme d'adsorption de GM3

Les isothermes des géomatériaux ont une forme de type IV selon la classification de l'IUPAC. Cette classe correspond à des matériaux mésoporeux [71].

Les figures (6-7) et (6-8) montrent les transformées BET des différentes isothermes d'adsorption :

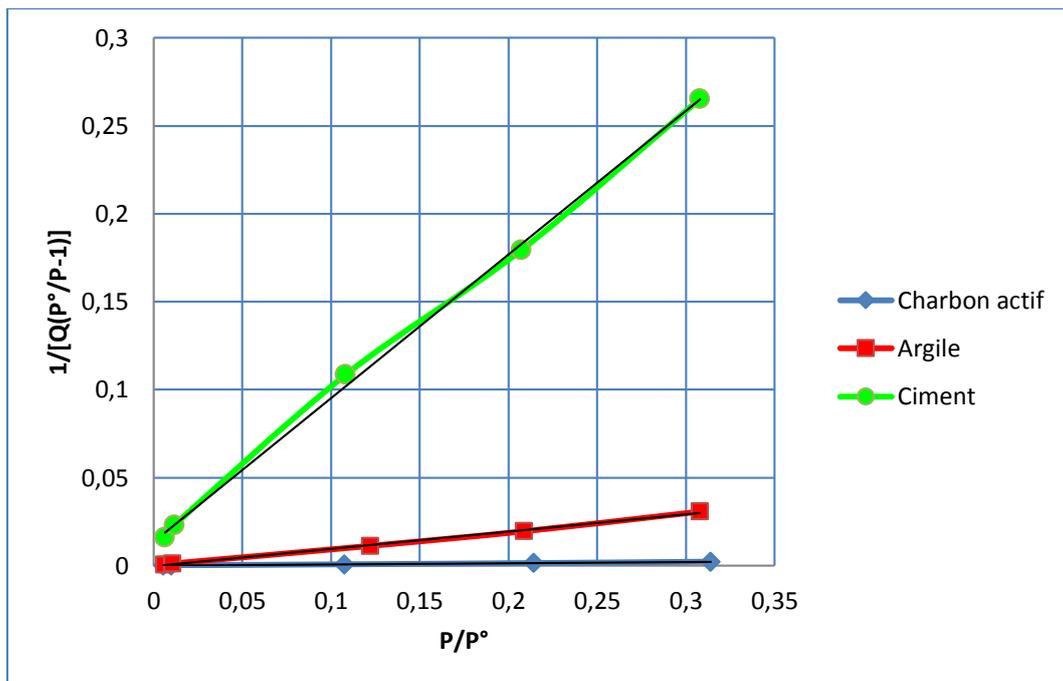


Figure 6-7 Transformée BET des isothermes du Charbon, Argile et ciment

Les points obtenus par la transformée de BET des isothermes d'adsorption de N₂ à 77K sur le charbon, l'argile et le ciment ont donné des droites parfaites ($R^2=0.99$).

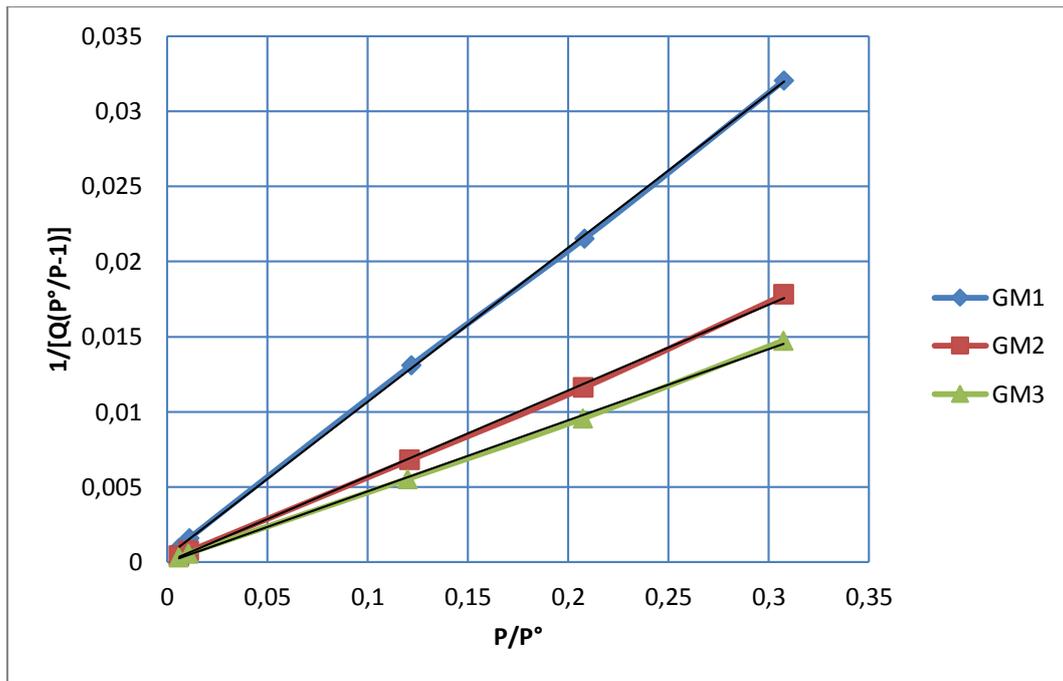


Figure 6-8 Transformée BET des isothermes de GM1 GM2 GM3

Les points obtenus par la transformée de BET des isothermes d'adsorption de N₂ à 77K sur les trois géomatériaux GM1, GM2, et GM3 ont donné d'excellentes droites ($R^2=0.999$).

Le tableau (6-1) résume toutes les caractéristiques texturales des matériaux étudiés :

Tableau 6-1 Caractéristique texturales des matériaux étudiés

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (Å)	Taille moyenne des nanoparticules(Å)
Argile	44.4125	0.035284	31.7789	1350.972
Ciment	5.2437	0.003822	29.1556	11442.365
Charbon actif	640.0278	0.461697	28.8548	93.746
GM1	42.2713	0.049419	46.7639	1419.402
GM2	76.2513	0.073632	38.6257	786.872
GM3	90.7285	0.087238	37.9265	652.123

On remarque que la surface spécifique du charbon actif est de loin plus grande que celle de l'argile ou le ciment, à cet effet , le géomatériau qui contient le plus de charbon à une surface spécifique plus grande que les autres géomatériaux , plus la proportion du charbon diminue plus la surface spécifique diminue.

On remarque la même chose par rapport au volume poreux et la taille des particules.

6.2 Résultats d'analyse de la diffraction aux rayons X (DRX)

On remarque sur les diffractogrammes des géomatériaux, sur la figure (6-9), les pics observés sur les diffractogrammes de l'argile ainsi que ceux de la calcite présente dans le ciment.

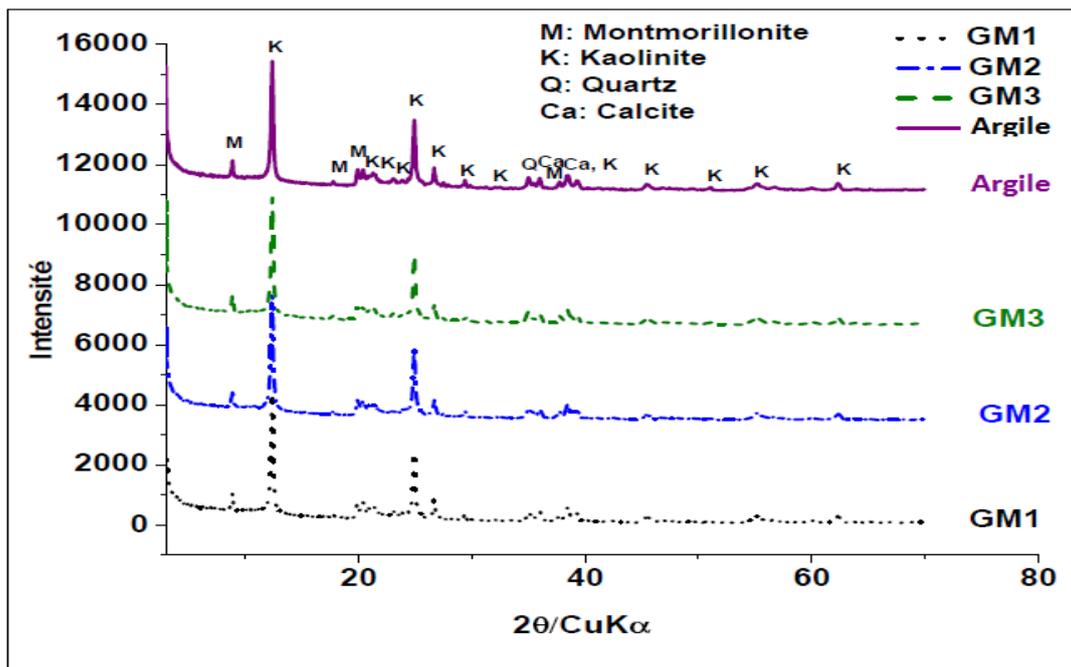


Figure 6-9 : Diffractogrammes des géomatériaux, de l'argile et du ciment

L'analyse par diffraction aux rayons X des géomatériaux étudiés a mis en évidence que la Montmorillonite et la Kaolinite sont présentes dans l'argile, le quartz est présent dans l'argile et le ciment et la calcite est apportée par le ciment et le charbon.

6.3 Résultats d'analyse aux rayons X dispersifs en énergie (EDX)

Nous avons analysé des échantillons de chaque matériau et géomatériau préparé par EDX, pour connaître la nature et la proportion des espèces présentes à la surface des matériaux.

Les figures [(6-10) – (6-16)] montrent les pourcentages de chaque espèce dans la surface du matériau sous forme d'histogrammes.

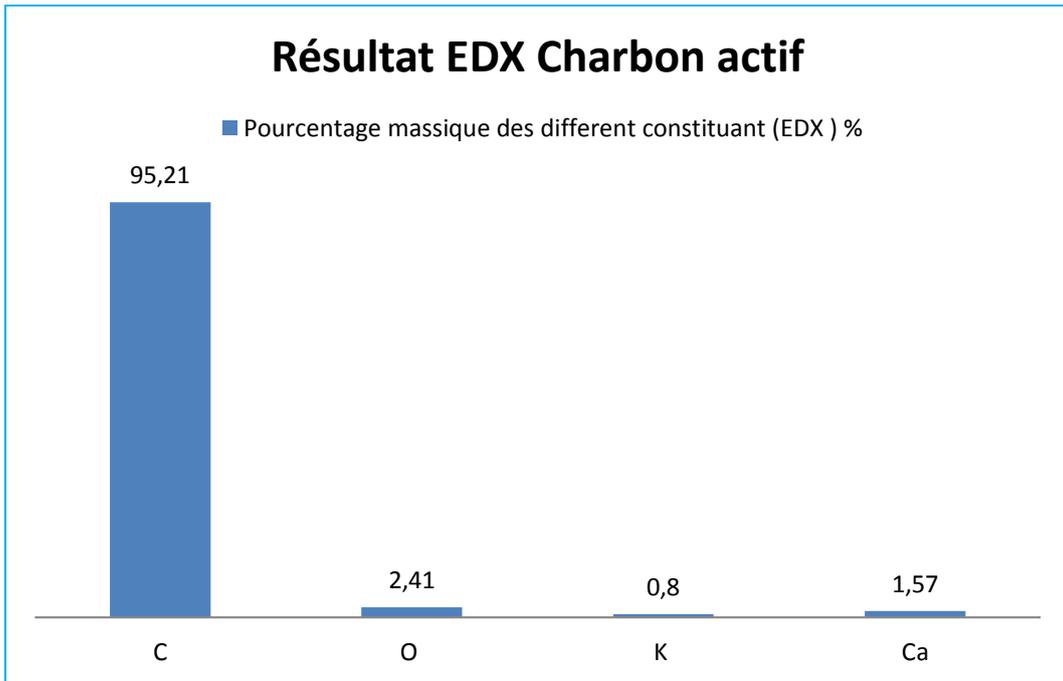


Figure 6-10 : Résultat EDX Charbon actif

Le résultat de l'analyse a montré qu'il existe à la surface du charbon actif des hétéroatomes comme l'oxygène, le potassium et le calcium, ces hétéroatomes sont hérités de la matière première à partir de laquelle le charbon a été produit..

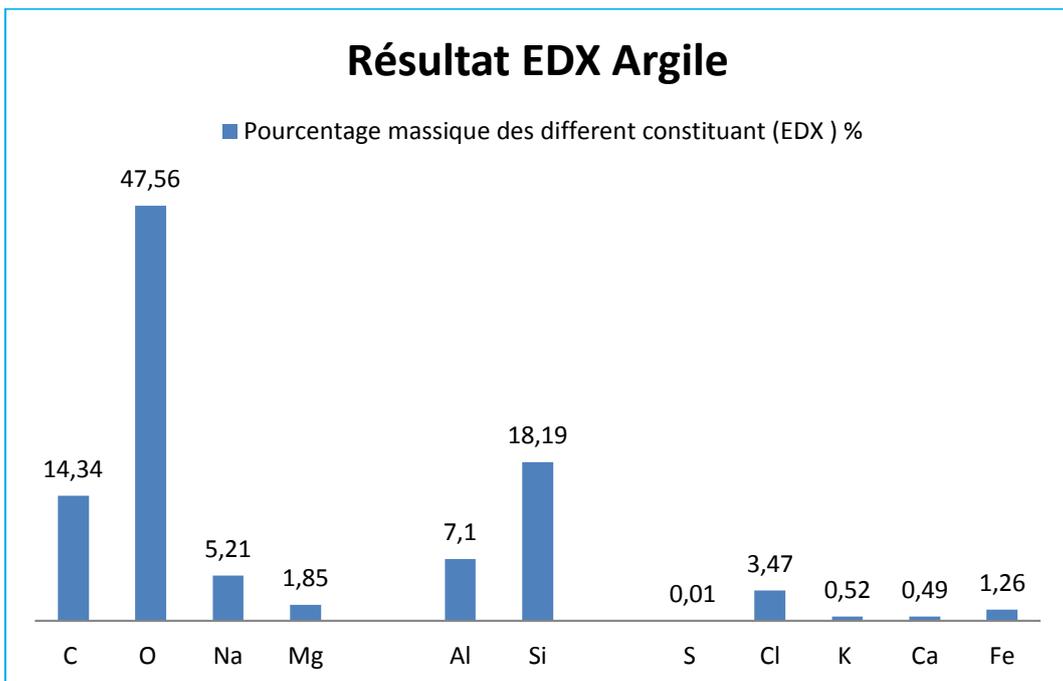


Figure 6-11 Résultat EDX Argile

L'analyse montre que l'argile utilisée contient une variété d'espèces, l'oxygène, le charbon, l'aluminium et le silicium sont les plus abondants, les autres éléments sont présents à faible pourcentage.

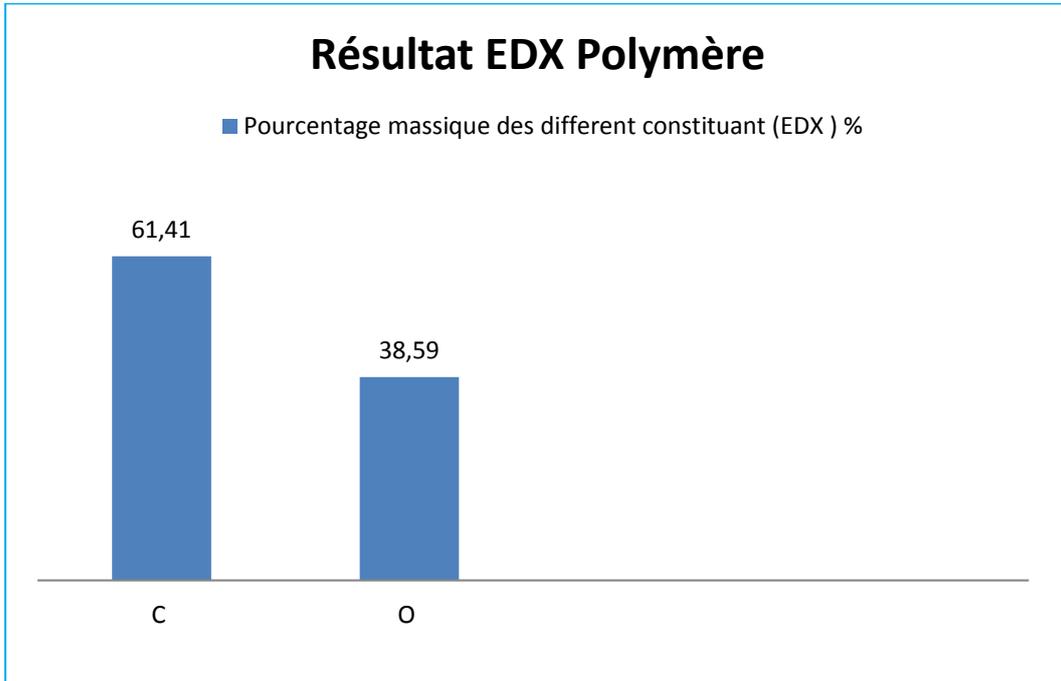


Figure 6-12 Résultat EDX Polymère

L'analyse du polymère utilisé (PVA) à montré l'existence de deux espèces seulement à la surface, l'oxygène et le carbone.

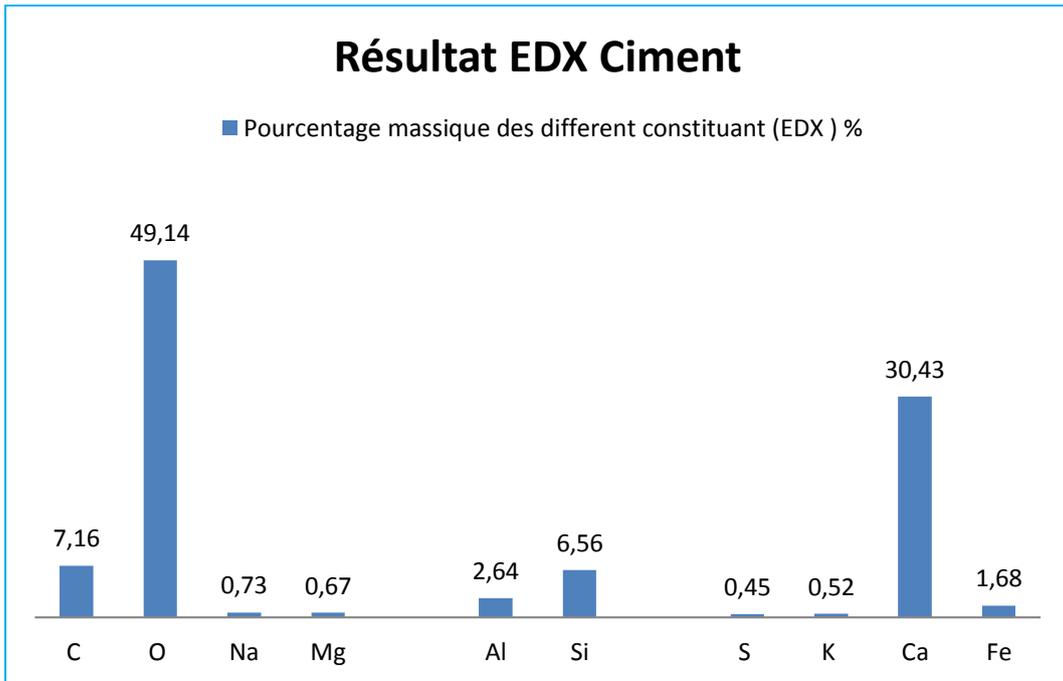


Figure 6-13 Résultat EDX Ciment

Le ciment utilisé est composé principalement de calcium et d'oxygène, il contient aussi du silicium, de l'aluminium et du carbone ainsi que d'autres espèces sous forme de traces.

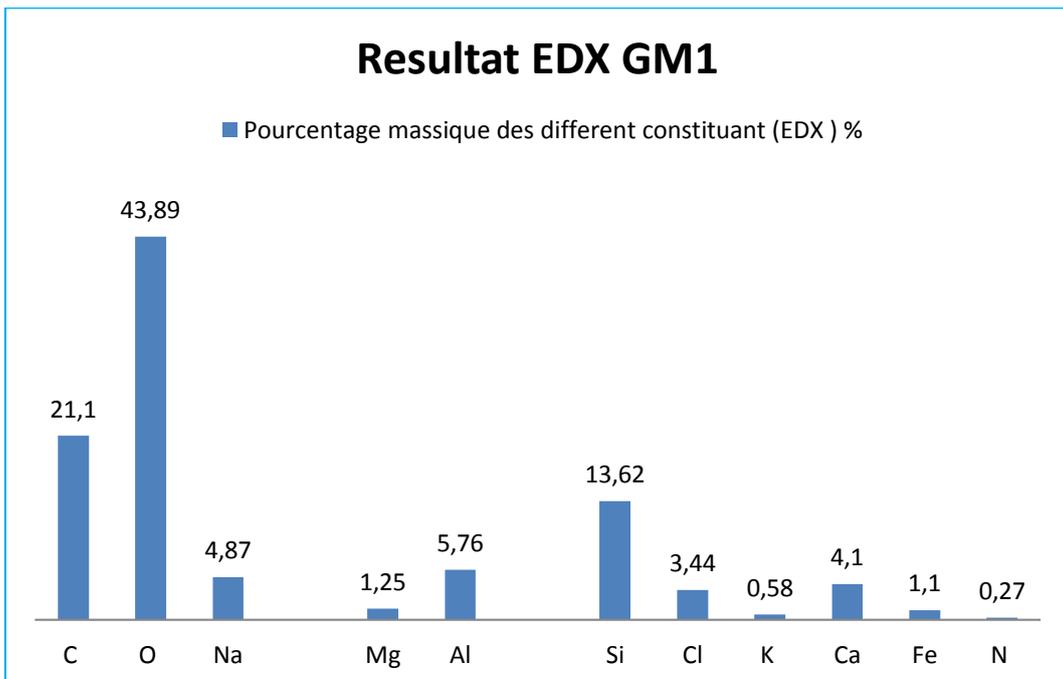


Figure 6-14 Résultat EDX GM1

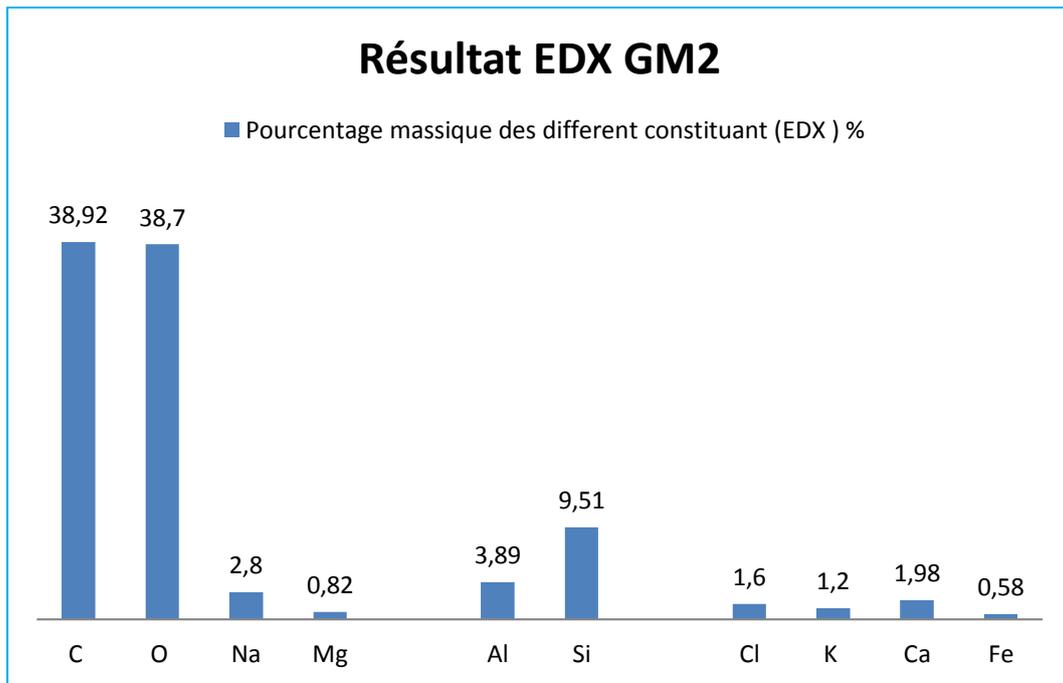


Figure 6-15 Résultat EDX GM2

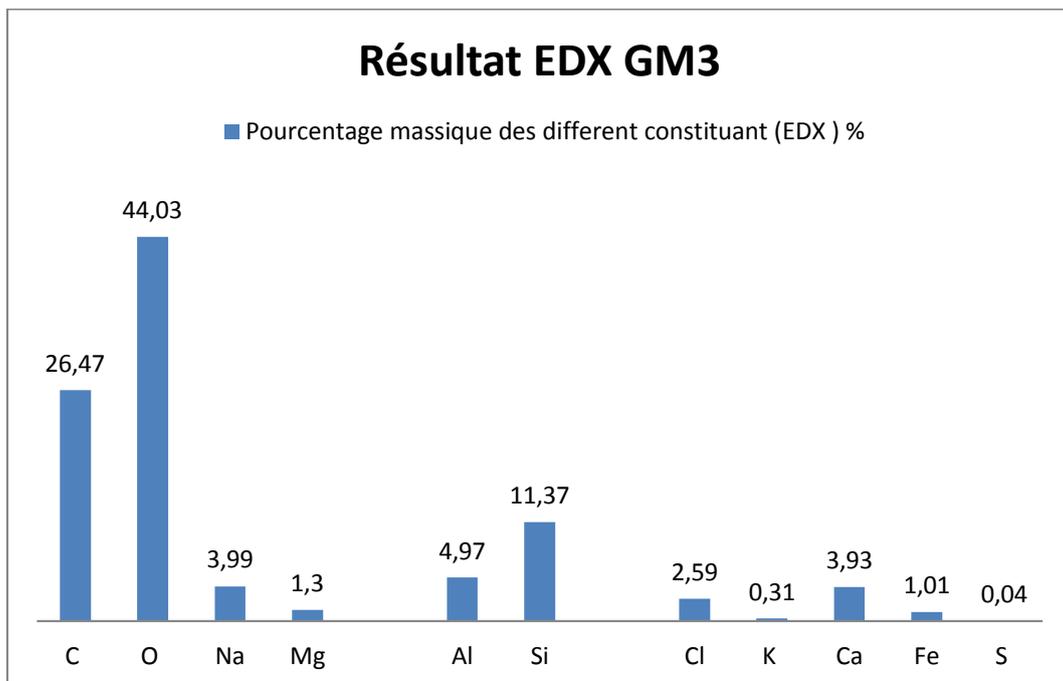


Figure 6-16 Résultat EDX GM3

Les géomatériaux préparés contiennent selon l'EDX, une variété d'espèces, ils sont constitués principalement de carbone (provenant du charbon), d'oxygène (provenant de la plupart des constituants), d'aluminium et de silicium et le sodium (provenant de l'argile), du calcium (provient du ciment), ils contiennent aussi des traces de différents composés, comme le magnésium Mg, le chlore Cl, le potassium K, le fer Fe, l'azote N et le Soufre S.

6.4 Microscopie à balayage (MEB)

La microscopie à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure de nos matériaux qui sont représentées dans les figures [(6-17) - (6-23)]

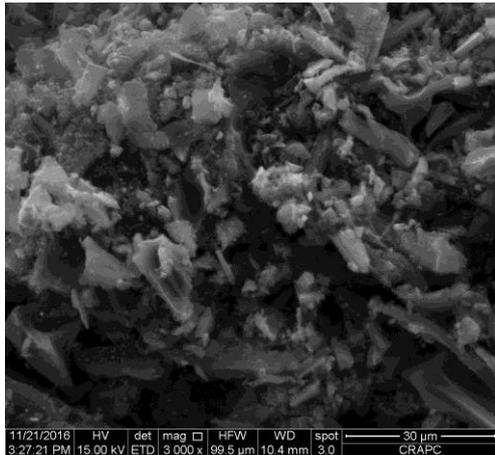


Figure 6-17 Charbon actif

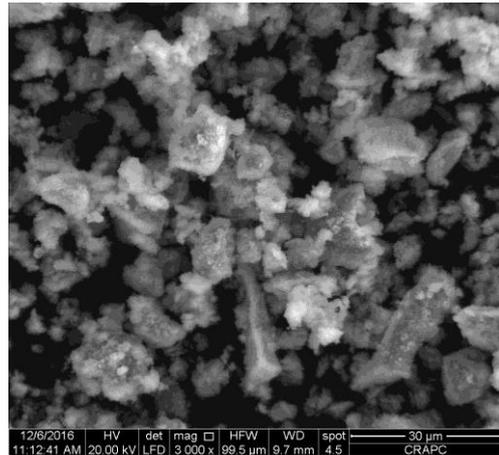


Figure 6-19 Argile

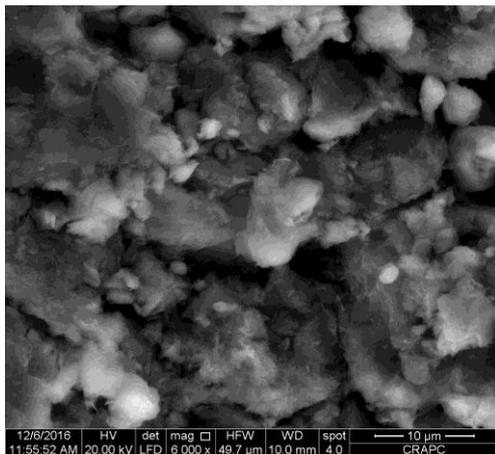


Figure 6-18 Ciment

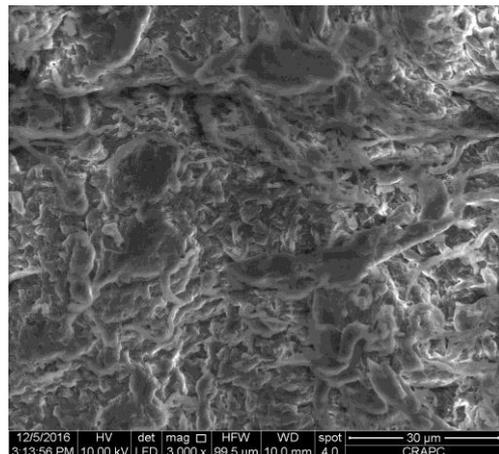


Figure 6-20 Polymère

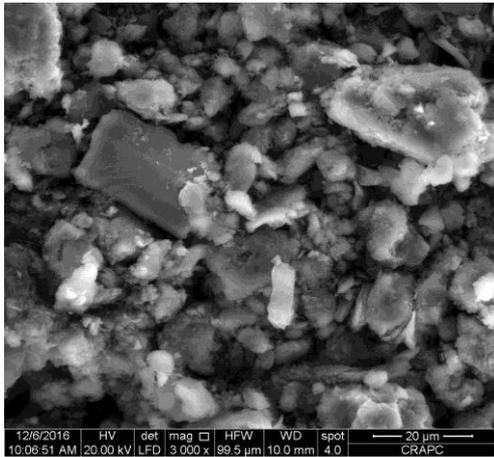


Figure 6-21 GM1

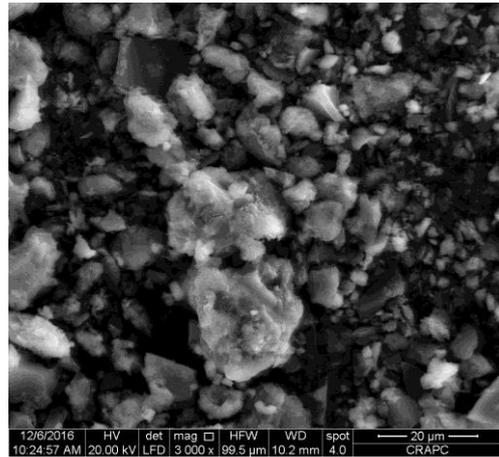


Figure 6-22 GM2

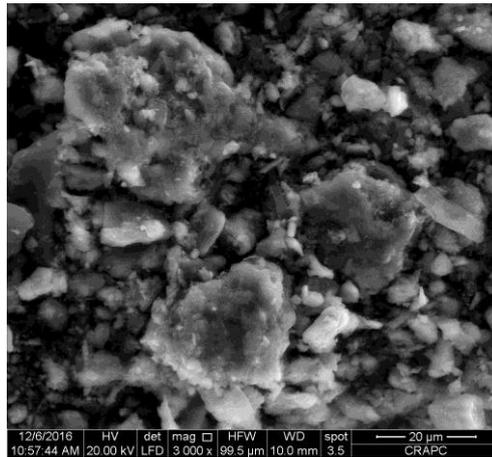


Figure 6-23 GM3

7 Résultats et interprétations

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption d'un adsorbant définit la quantité de polluant qu'un adsorbant peut retenir pour des conditions opératoires déterminées, elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluant adsorbé par gramme (g) de matériau sec [72].

La capacité d'adsorption est exprimée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

Où :

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

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

C_f est la concentration résiduelle du soluté (mg/L) ;

V est le volume de la solution (l) ;

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

Au cours de l'élimination des polluants à partir des solutions aqueuses, les paramètres suivants peuvent avoir une influence sur la rétention des polluants ;

- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de la solution polluée ;
- Le temps de contact entre la solution et l'adsorbant ;
- Le pH de la solution ;
- L'effet de la température.

7.1 Effet de la masse d'adsorbant

La figure (7-1) représente la capacité adsorbée en fonction du rapport solide/liquide R.

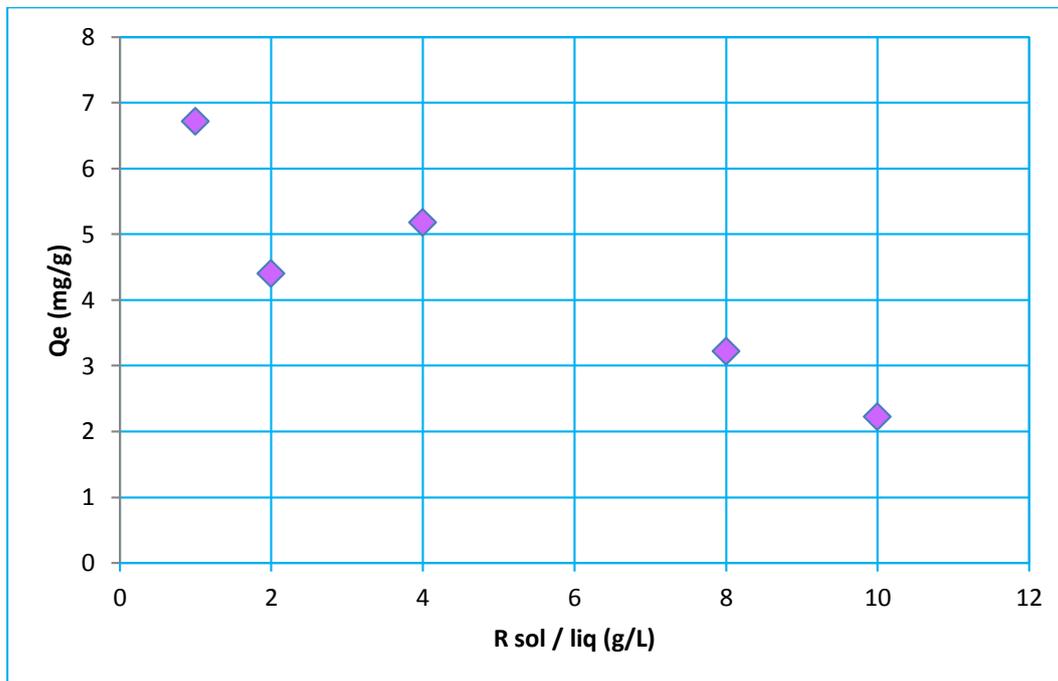


Figure 7-1: Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport sol/liq

Cette courbe montre que les quantités adsorbées sont maximales pour de faibles valeurs du rapport R, cependant, elles ne diminuent que très faiblement avec l'augmentation du rapport R.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité du géomatériau pour la rétention du paracétamol, l'évolution du taux d'élimination du polluant en fonction de la masse du géomatériau a été rapportée dans la figure (7-2)

Nous rappelons que l'efficacité a été calculée comme suit:

$$E(\%) = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100$$

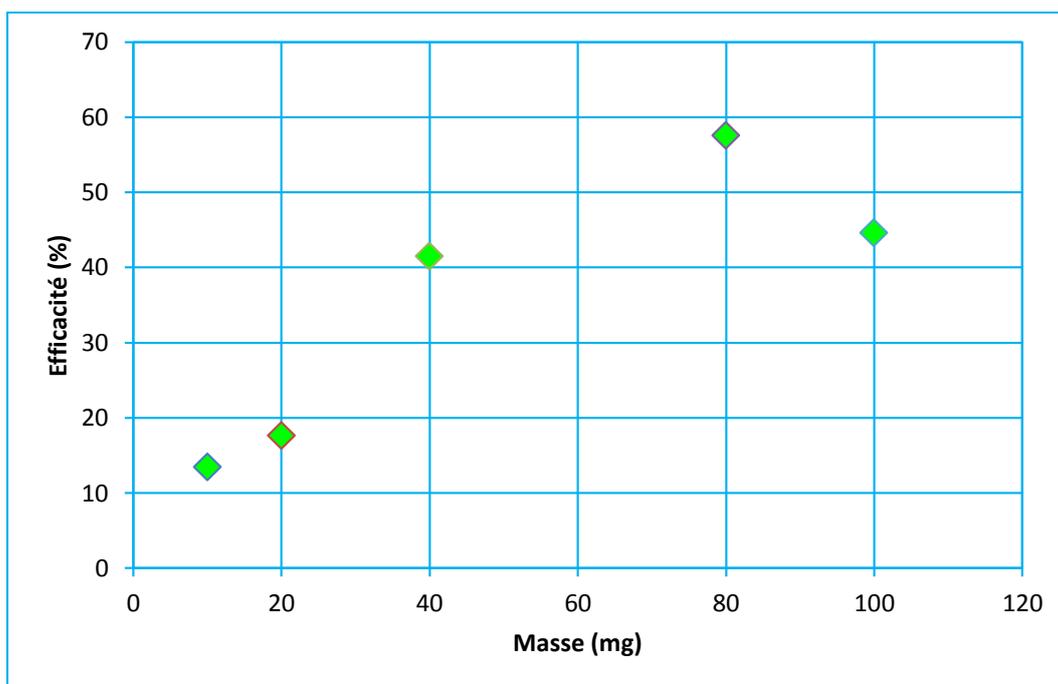


Figure 7-2: Influence de la masse de géomatériau sur le taux d'élimination du paracétamol

La courbe de la figure (7-2) montre que le taux d'élimination augmente au fur et à mesure que la masse du géomatériau augmente jusqu'à atteindre un optimum de 59% d'efficacité qui correspond à la masse optimale de 80mg.

On observe ensuite une diminution du taux d'élimination pour des masses d'adsorbant supérieures, ce taux supposé rester constant diminue selon des études ultérieures à cause de l'augmentation de la quantité d'adsorbant qui crée un encombrement empêchant ainsi le polluant d'accéder aux sites d'adsorption [73].

Cela-dit, la masse de 80 mg reste relativement petite et on peut expliquer le fait de l'optimisation de l'adsorption pour des masses relativement faible par la dispersion des grains en phase aqueuse qui est facilitée par la faible concentration de l'adsorption en suspension, par conséquent, les surfaces sorbantes seront plus exposées ce qui facilitera l'accès à un grand nombre de sites libres.

Remarque

En vue d'obtention de meilleurs résultats, nous avons effectué le reste des manipulations en utilisant une masse d'adsorbant de 80mg.

7.2 Effet de la concentration initiale :

Les figures (7-3), (7-4) et (7-5) représentent les quantités adsorbées en fonction du temps à différentes concentrations de polluant (50, 100 et 150ppm) et ce pour GM1, GM2 et GM3 respectivement.

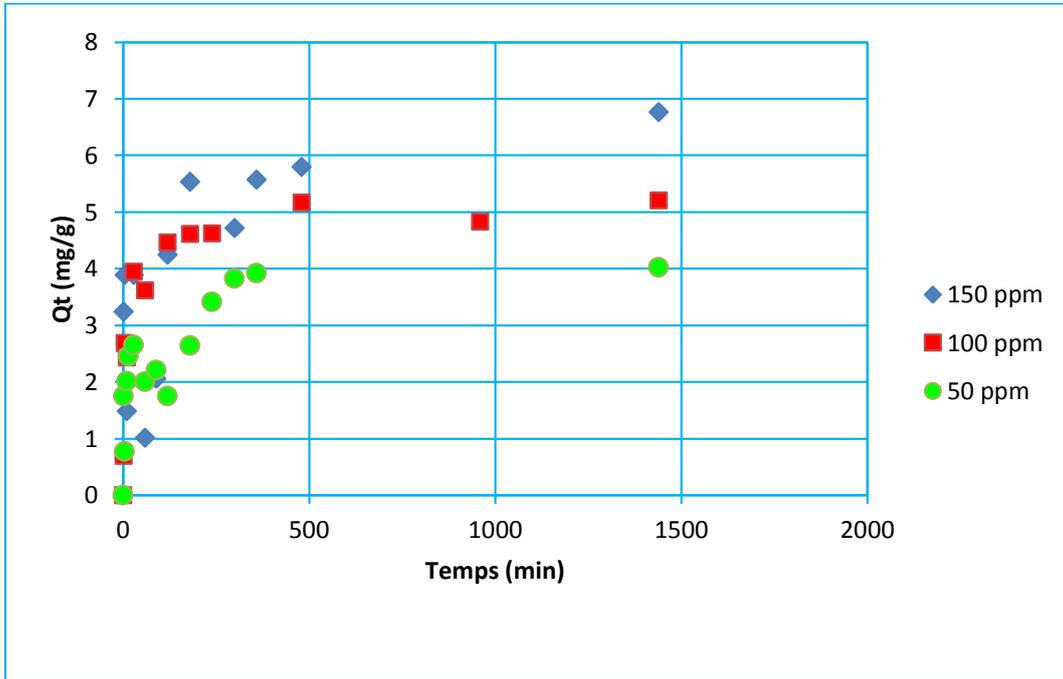


Figure 7-3: Effet de la concentration initiale sur GM1

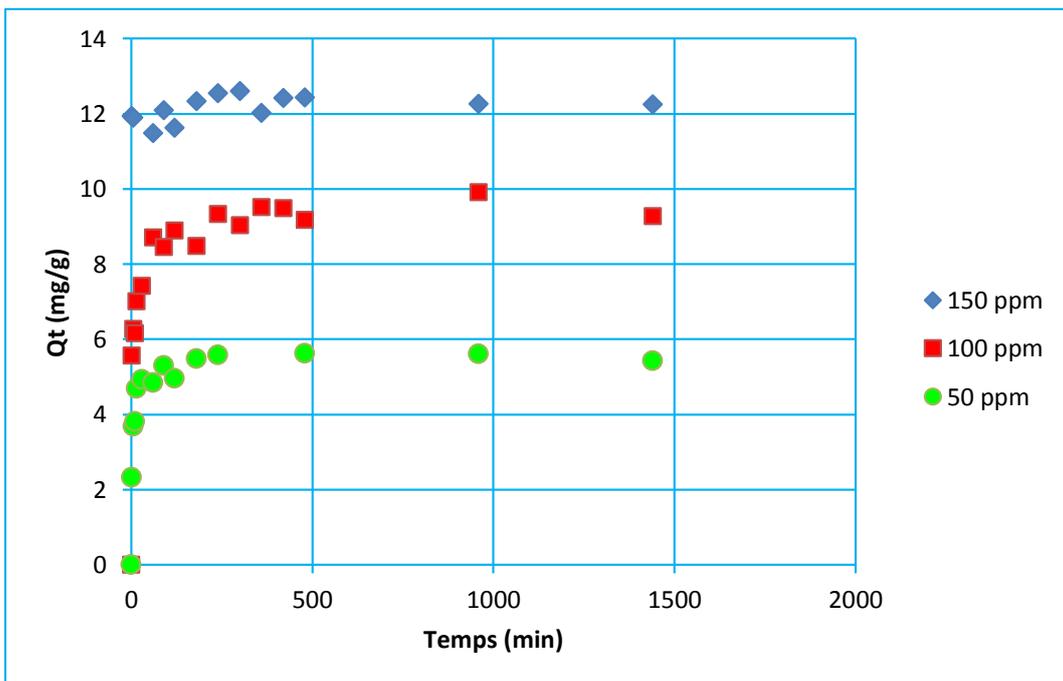


Figure 7-4: Effet de la concentration initiale sur GM2

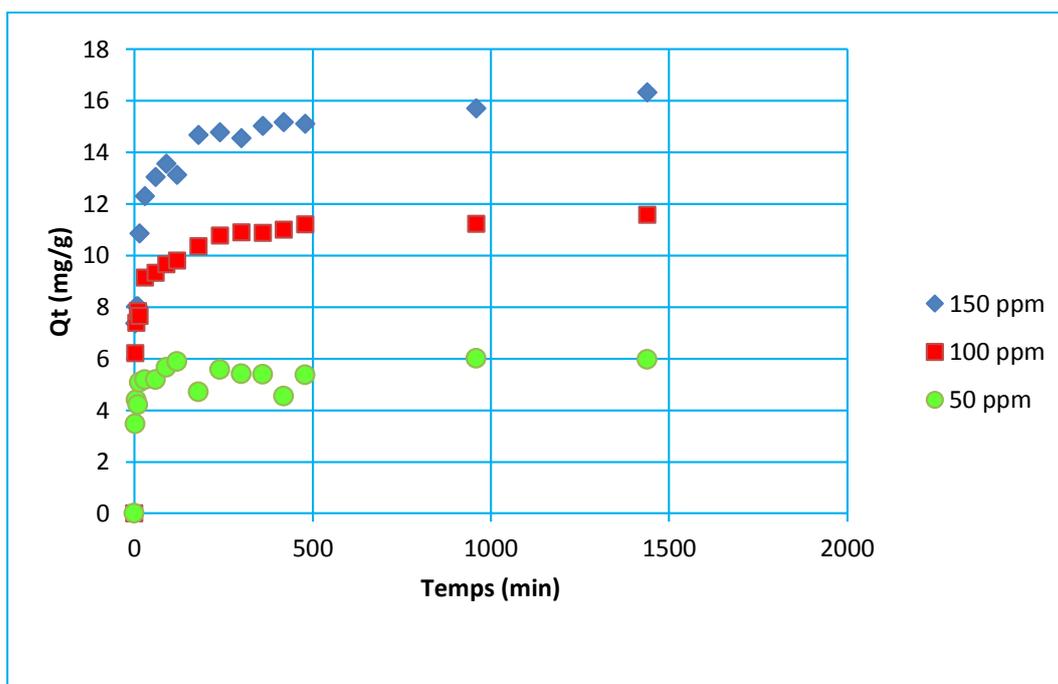


Figure 7-5: Effet de la concentration initiale sur GM3

Ces courbes ont été obtenues à 25°C pour une masse de 80 mg pour les trois adsorbants GM1, GM2 et GM3, pour des solutions de concentrations de 50, 100 et 150ppm.

Les figures (7-3), (7-4) et (7-5) montrent clairement que la quantité adsorbée est supérieure pour la concentration de 150ppm de la solution polluée, on observe des valeurs de quantités adsorbées à l'équilibre de 6 mg/g pour GM1, 12 mg/g pour GM2 et 16,5 mg/g pour GM3, nous concluons donc que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration du polluant. Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser la solution de paracétamol de concentration de 150 ppm pour étudier la cinétique d'adsorption de ce dernier.

D'autre part, il est également clair que la capacité d'adsorption de GM3 est relativement supérieure à celle de GM2 qui est supérieure à celle de GM1,

$$Q_t (GM3) > Q_t (GM2) > Q_t(GM1).$$

Ces différences observées peuvent être liées aux caractéristiques des géomatériaux, en effet GM3 présente une surface spécifique de 90,725m²/g alors que celles de GM2 et GM1 sont de 76,251 m²/g et 42,271 m²/g respectivement, ceci est dû à la quantité de charbon actif contenue dans chacun des géomatériaux qui possède la plus grande surface spécifique parmi les matériaux utilisés.

7.3 Effet du temps de contact

7.3.1 Cinétiques d'adsorption du paracétamol sur GM1, GM2 et GM3

La figure (7-6) représente les quantités adsorbées en fonction du temps pour GM1, GM2 et GM3 à une concentration de 150ppm de polluant.

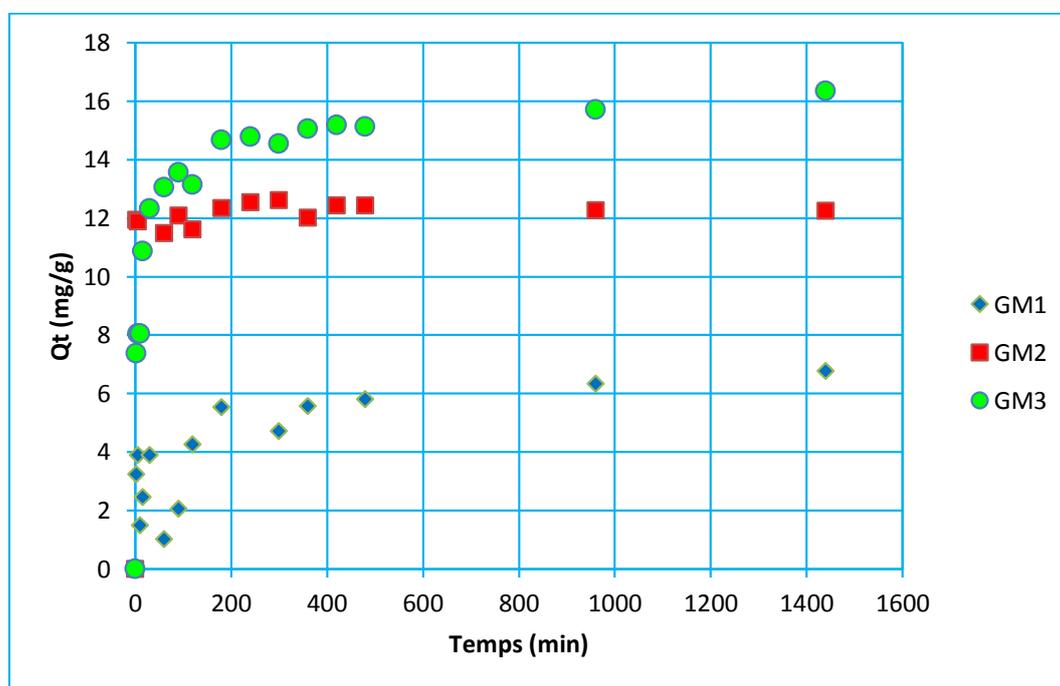


Figure 7-6: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact ($C_0 = 150$ ppm)

Ces courbes ont été obtenues à 25°C pour une masse de 80 mg pour les trois adsorbants GM1, GM2 et GM3, pour une solution de concentration de 150 ppm.

Les cinétiques d'adsorption ont des allures similaires, dans un premier temps on observe une augmentation rapide de la quantité adsorbée due à la disponibilité des sites sur la surface de l'adsorbant, puis une stabilisation de celle-ci qui peut s'expliquer par la saturation des sites [74]. Ces résultats nous ont permis de déterminer les temps optimaux qui sont de 180min pour GM1 et 120min pour GM2 et GM3.

Comme nous l'avons cité précédemment paragraphe (7-2), la capacité d'adsorption de GM3 présente des valeurs supérieures $Q_t(GM3) > Q_t(GM2) > Q_t(GM1)$.

7.3.2 Cinétiques d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif, l'argile et le ciment

La figure (7-7) représente la variation de la quantité adsorbée sur le charbon actif, l'argile et le ciment en fonction du temps pour une concentration de 150ppm en polluant.

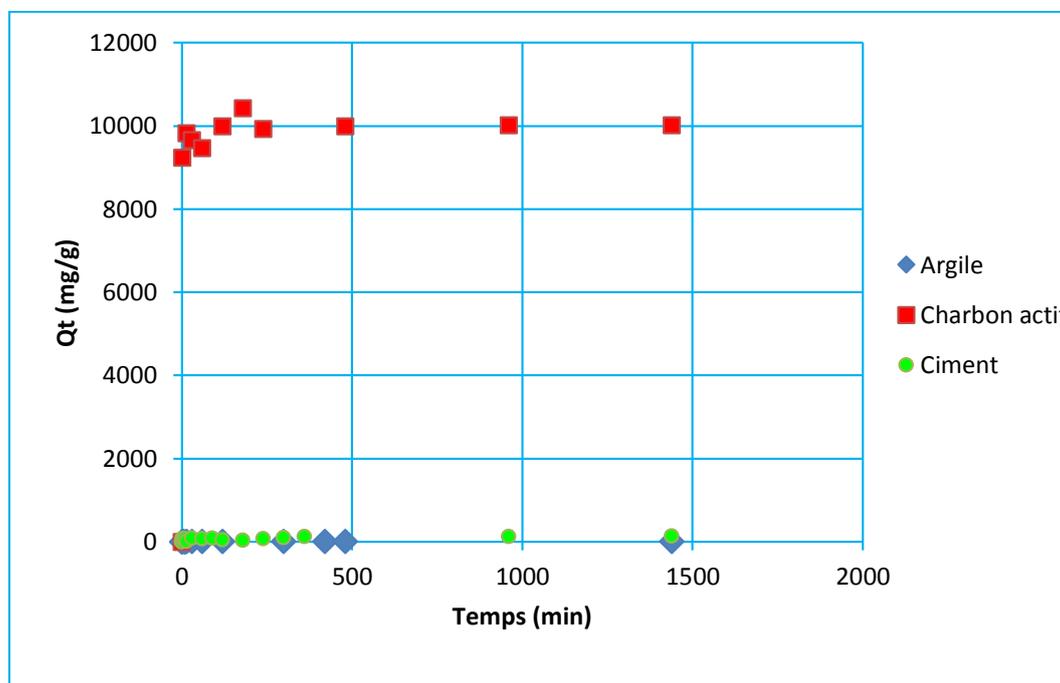


Figure 7-7: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact ($C_0 = 150$ ppm)

La figure (7-7) montre que la capacité d'adsorption du charbon est nettement supérieure à celles de l'argile et du ciment, la nature organique de l'adsorbat fait qu'il ait une plus grande affinité pour le charbon actif qui est un meilleur adsorbant pour les composés organiques que l'argile et le ciment. La grande surface spécifique du charbon actif explique également la grande affinité entre ce dernier et le polluant étudié.

7.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but de déterminer la cinétique d'adsorption, deux modèles ont été étudiés : le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second-ordre.

7.4.1 Cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

La figure (7-8) représente $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

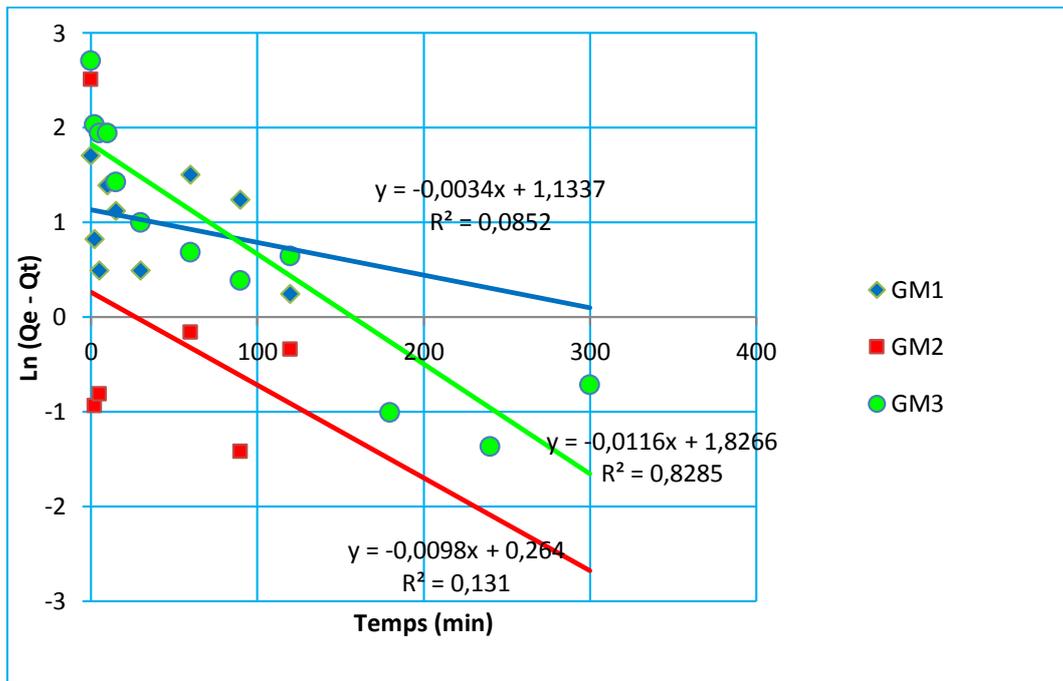


Figure 7-8: Modèle du pseudo-premier ordre

7.4.2 Cinétique du pseudo-second ordre

La figure (7-9) représente Q_t/t en fonction du temps

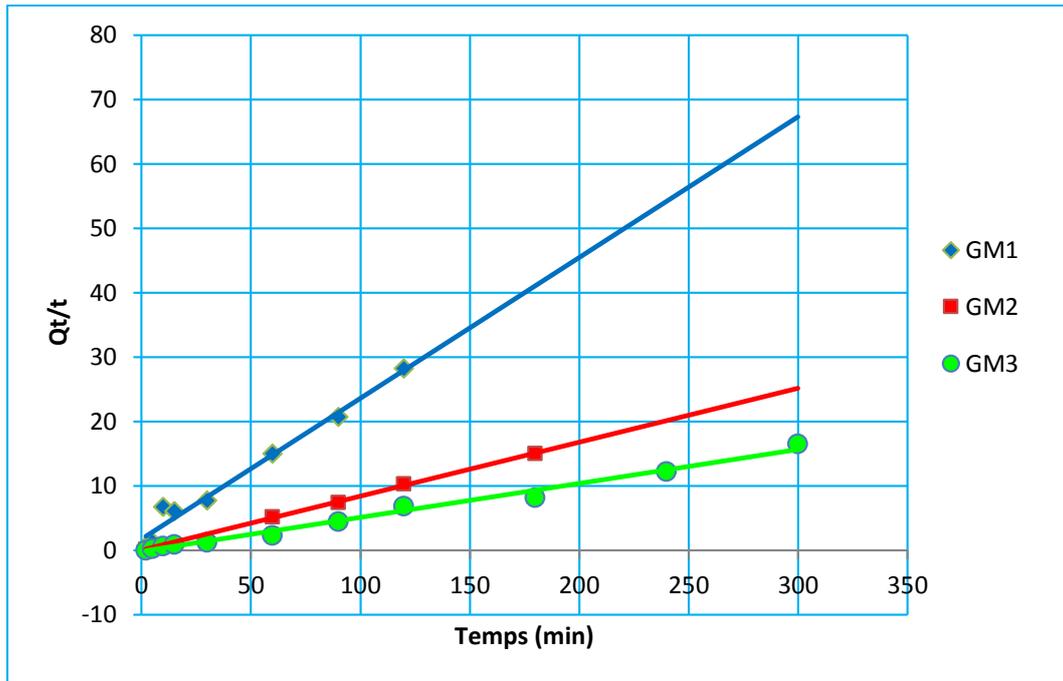


Figure 7-9: Modèle du pseudo-second ordre

Tableau 7-1: Paramètres d'adsorption selon le pseudo-premier ordre et le pseudo second-ordre

Modèle	Pseudo premier-ordre			Pseudo second-ordre		
	Equations caractéristiques	K_1 (min^{-1})	R^2	Equations caractéristiques	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
GM1	$y = -0,003x + 1,133$	0,003	0,085	$y = 0,218x + 1,742$	0,032	0,977
GM2	$y = -0,009x + 0,264$	0,009	0,131	$y = 0,083x - 0,052$	0,132	0,999
GM3	$y = -0,011x + 1,826$	0,011	0,828	$y = 0,052x - 0,203$	-0,013	0,989

La figure (7-8) montre clairement que le terme $\ln(Q_e - Q_t)$ n'est pas linéaire pour les trois adsorbants GM1, GM2 et GM tandis que la figure (7-9) montre que ce modèle est adéquat avec les résultats obtenus.

Selon les résultats regroupés dans le tableau (7-1), nous pouvons constater que les valeurs des coefficients de corrélation du modèle de pseudo-second ordre sont proches de l'unité.

Tableau 7-2 : Quantité adsorbée d'après le pseudo premier ordre, pseudo second ordre et quantité adsorbée obtenue expérimentalement

Modèle	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
	Q_e exp (mg/g)	Q_e cal (mg/g)	Q_e exp (mg/g)	Q_e cal (mg/g)
GM1	5,533	3,105	5,533	4,587
GM2	12,302	1,302	12,302	12,048
GM3	15,045	6,209	15,045	19,231

Les résultats regroupés dans le tableau (7-2), montrent que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre Q_e calculées selon le modèle du pseudo-second ordre sont plus proches des valeurs expérimentales que celles du pseudo-premier ordre, ce modèle est donc celui qui représente le mieux la cinétique d'adsorption du polluant étudié.

7.5 Etude des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe qui relie les concentrations de l'adsorbât à la quantité adsorbée à l'équilibre, cette courbe est utilisée pour déterminer la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant.

La figure 1 représente les isothermes d'adsorption du paracétamol sur les trois constituants de l'adsorbant utilisé, soit le charbon actif, l'argile et le ciment.

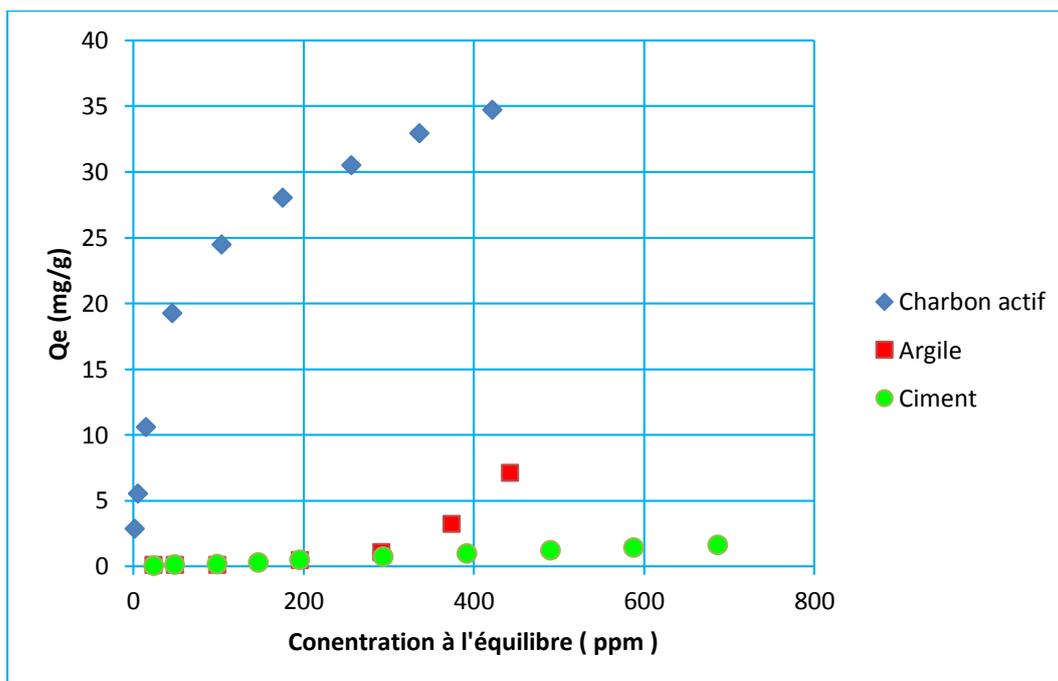


Figure 7-10 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur le charbon, l'argile et le ciment à 298K

La figure (7-10) montre que la capacité d'adsorption du charbon est nettement supérieure à celle de l'argile ou du ciment, la nature organique de l'adsorbât fait qu'il ait une plus grande affinité pour le charbon actif qui est un meilleur adsorbant pour les composés organiques que l'argile et le ciment.

Les figures (7-11), (7-12) et (7-13) représentent les isothermes d'adsorption du paracétamol sur les trois géomatériaux utilisés dans notre étude soit, GM1, GM2 et GM3 aux températures 298, 308 et 318K.

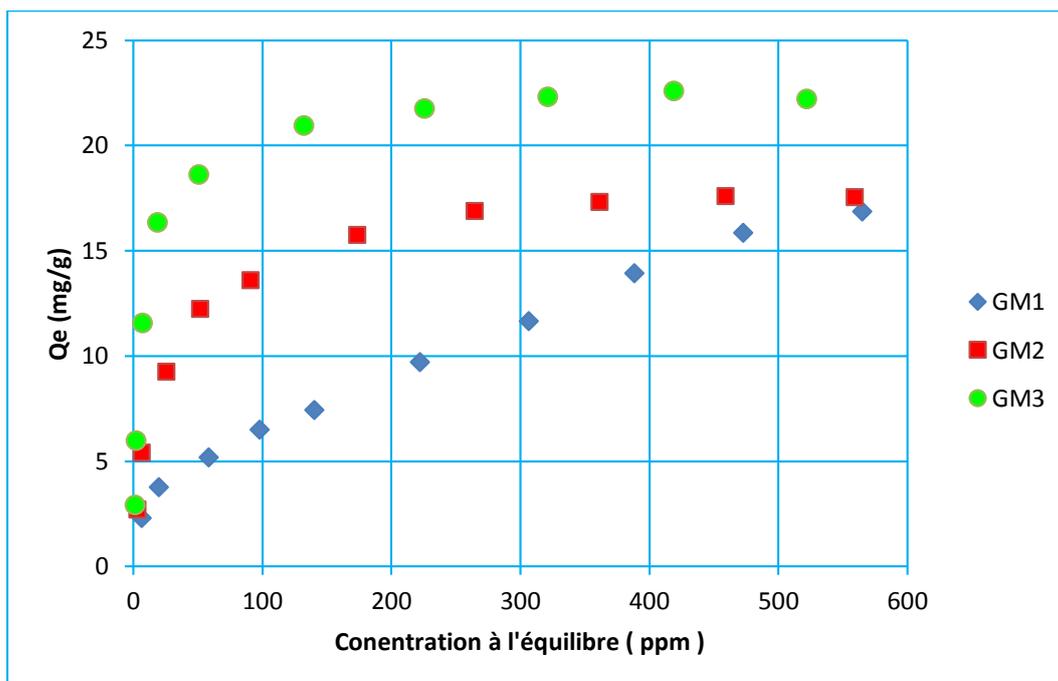


Figure 7-11 Isothermes d'adsorption du paracétamol par GM1 GM2 et GM3 à 298K

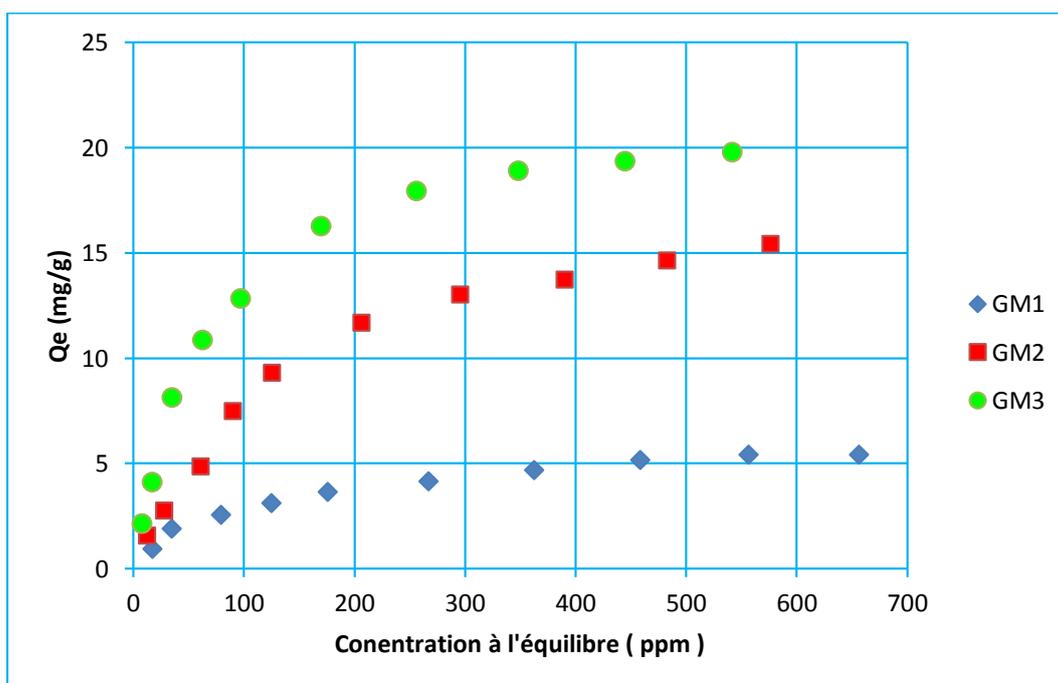


Figure 7-12 Isothermes d'adsorption du paracétamol par GM1 GM2 et GM3 à 308 K

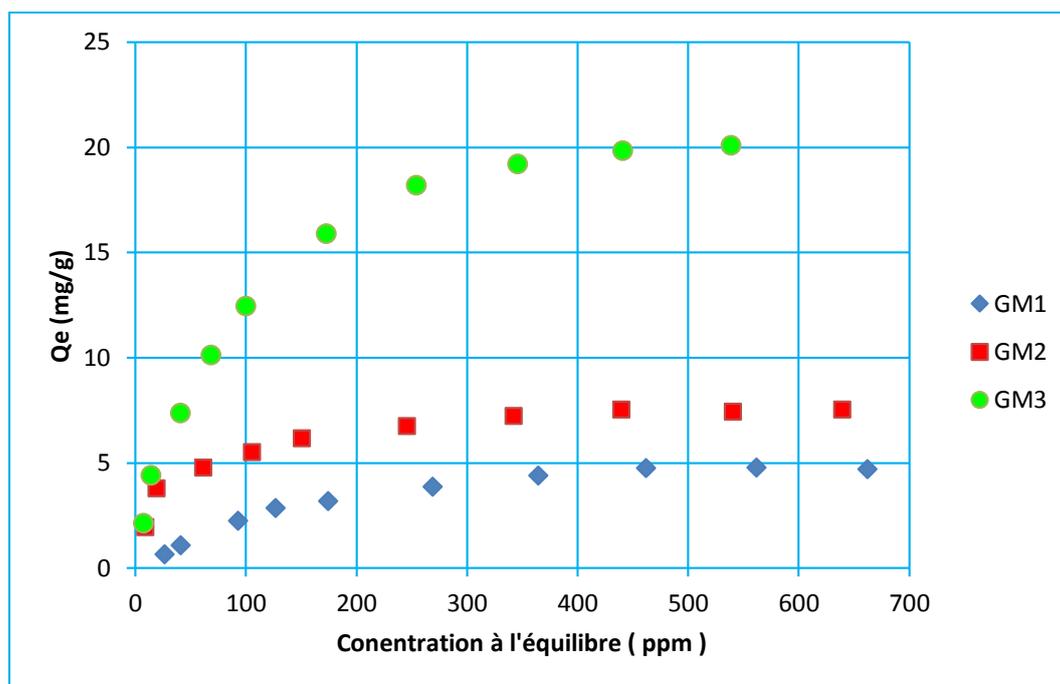


Figure 7-13 Isothermes d'adsorption du paracétamol par GM1 GM2 et GM3 à 318K

Les isothermes de l'adsorption du paracétamol sur GM1, GM2 et GM3 sont de type L selon la classification de Giles et Smith [75], ce type d'isothermes est caractéristique des systèmes où l'adsorbât présente une forte affinité vis-à-vis de l'adsorbant et traduit une faible compétition entre les molécules du solvant et le soluté pour les sites d'adsorption, plus la concentration du soluté augmente, plus l'adsorption devient aisée et la quantité adsorbée devient importante [76].

Lorsque la saturation est atteinte, tous les sites d'adsorption sont occupés formant ainsi une couche d'adsorbât. Les isothermes de type L décrivent généralement des adsorptions monocouches [77].

On remarque sur les trois figures que la quantité adsorbée par GM3 (~ 20 mg/g), est nettement supérieure que celle de GM2 (~ 10 - 15 mg/g) ou GM1 (~ 5 - 10 mg/g), ceci est dû à la grande surface spécifique et au grand volume poreux de GM3.

7.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de modéliser les différentes isothermes obtenues et d'analyser les données expérimentales pour déterminer les différentes constantes et ainsi quantifier les capacités d'adsorption maximales des différents géomatériaux, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés, les figures (7-14) et (7-15) et (7-16) représentent les linéarisations respectives de GM1, GM2 et GM3 suivant le modèle de Langmuir.

7.6.1 Modèle d'adsorption de Langmuir

Les linéarisations des différentes isothermes ont été faites suivant l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{bQ_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

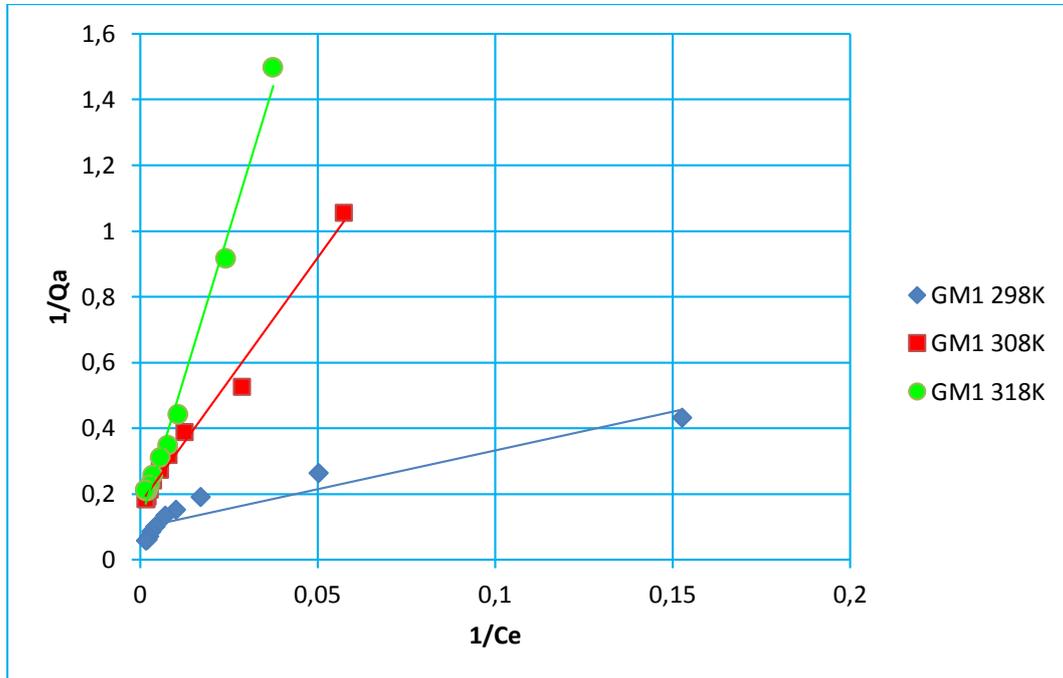


Figure 7-14 Linéarisation de Langmuir pour les isothermes d'adsorption sur GM1

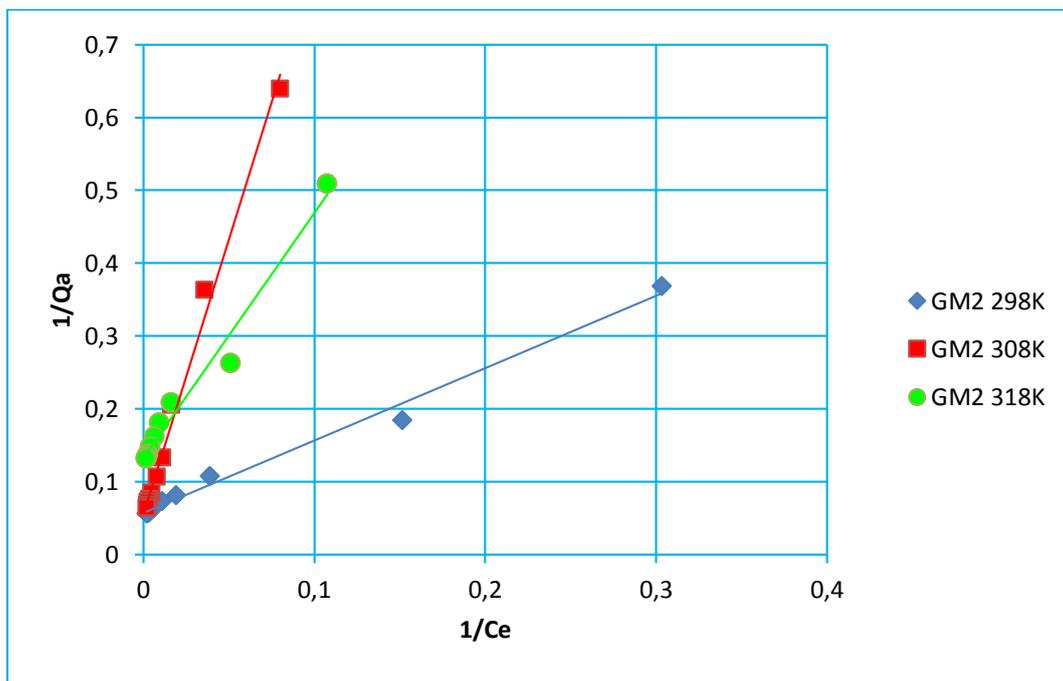


Figure 7-15 Linéarisation de Langmuir pour les isothermes d'adsorption sur GM2

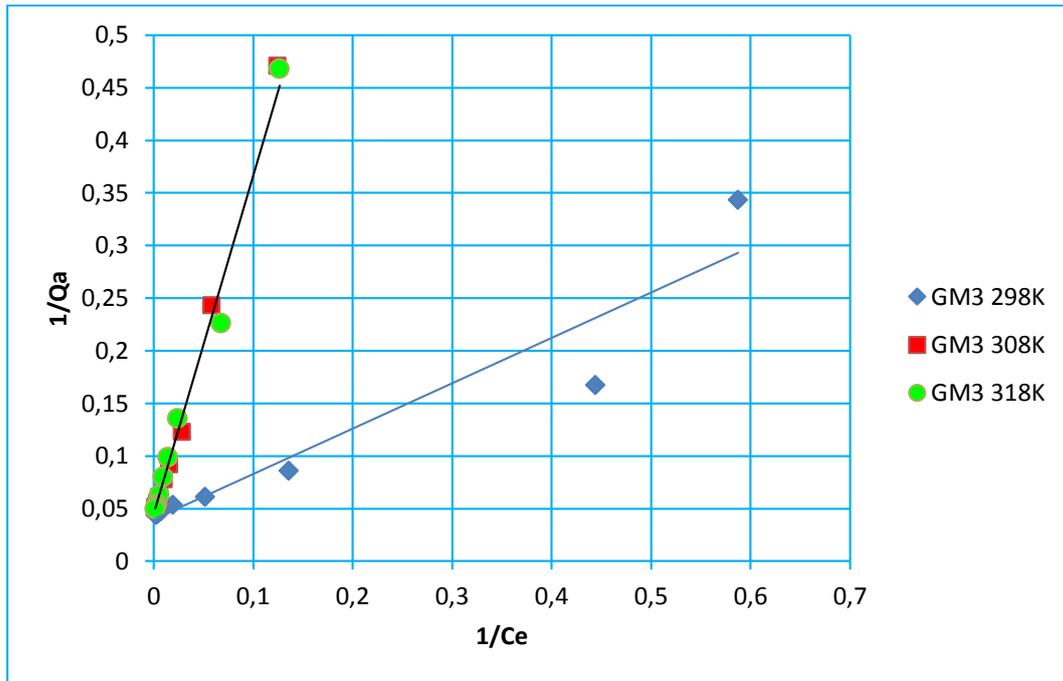


Figure 7-16 Linéarisation de Langmuir pour les isothermes d'adsorption sur GM3

Les figures (7-14), (7-15) et (7-16) représentent les points de linéarisation des différentes isothermes suivant le modèle de Langmuir, la majorité des points présentent une linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,9$, cela veut dire que le modèle de Langmuir traduit bien le processus de l'adsorption.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être exprimée par une constante sans dimension R_L , exprimée par :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$$

Où C_0 est la concentration de l'adsorbat dans la solution ;

b est la constante de Langmuir.

La valeur de ce nombre adimensionnel peut nous renseigner sur la nature de l'adsorption.

Si $R_L = 0$, l'isotherme est irréversible,

Si $0 < R_L < 1$ elle est favorable,

Si $R_L = 1$ elle est linéaire,

Si $R_L > 1$ elle est non favorable. [78, 79]

R_L est calculé pour $C_0 = 25$ ppm et $C_0 = 700$ ppm, pour avoir tout l'intervalle où il pourra se trouver.

Le tableau suivant résume toutes les constantes du modèle de Langmuir pour les différents géomatériaux à différentes températures.

Tableau 7-3: Constantes du modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir					
Géomatériau	T (K)	R ²	Q _m (mg/g)	B	R _L
GM1	298	0.902	10.3381	0.0409	0.03 - 0.49
	308	0.986	5.7867	0.0115	0.11 - 0.77
	318	0.990	8.5232	0.0033	0.3 - 0.92
GM2	298	0.990	17.4537	0.0576	0.02 - 0.40
	308	0.991	17.4792	0.0076	0.15 - 0.84
	318	0.975	7.5524	0.0393	0.03 - 0.50
GM3	298	0.916	25.1323	0.0923	0.01 - 0.30
	308	0.998	24.5460	0.0118	0.10 - 0.77
	318	0.987	22.6446	0.0137	0.09 - 0.74

Suite aux valeurs obtenues et représentées dans le tableau (7-3) on peut tirer plusieurs conclusions :

- Pour les trois géomatériaux et les trois températures, nous avons obtenu des valeurs de R_L dans l'intervalle $0 < R_L < 1$ ce qui nous assure que l'adsorption est favorable.
- Plus la température augmente plus la quantité maximale pouvant être adsorbée diminue.
- $Q_m(\text{GM1}) < Q_m(\text{GM2}) < Q_m(\text{GM3})$, GM3 est plus riche en charbon actif et possède une surface spécifique plus grande, ce qui fait qu'il soit le meilleur adsorbant des trois géomatériaux.

7.6.2 Modèle d'adsorption de Freundlich

Les figures (7-17), (7-18) et (7-19) représentent les linéarisations des isothermes d'adsorption des trois géomatériaux suivant le modèle de Freundlich.

Les linéarisations des différentes isothermes ont été faites suivant l'équation :

$$\text{Log}Q_a = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_e$$

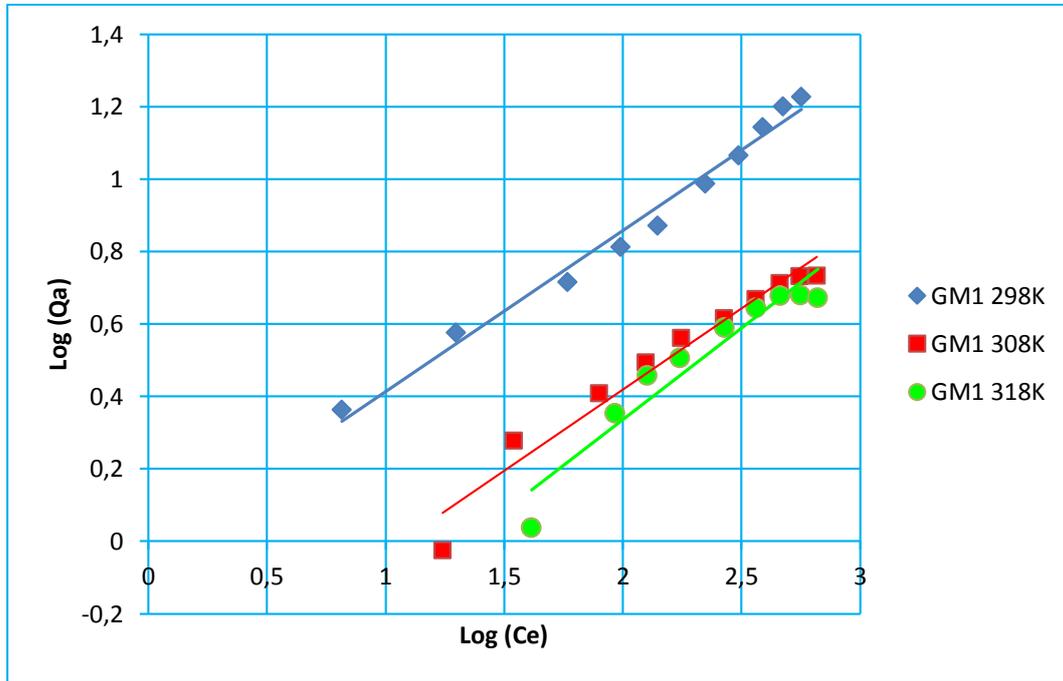


Figure 7-17 Linéarisation de Freundlich pour les isothermes d'adsorption sur GM1

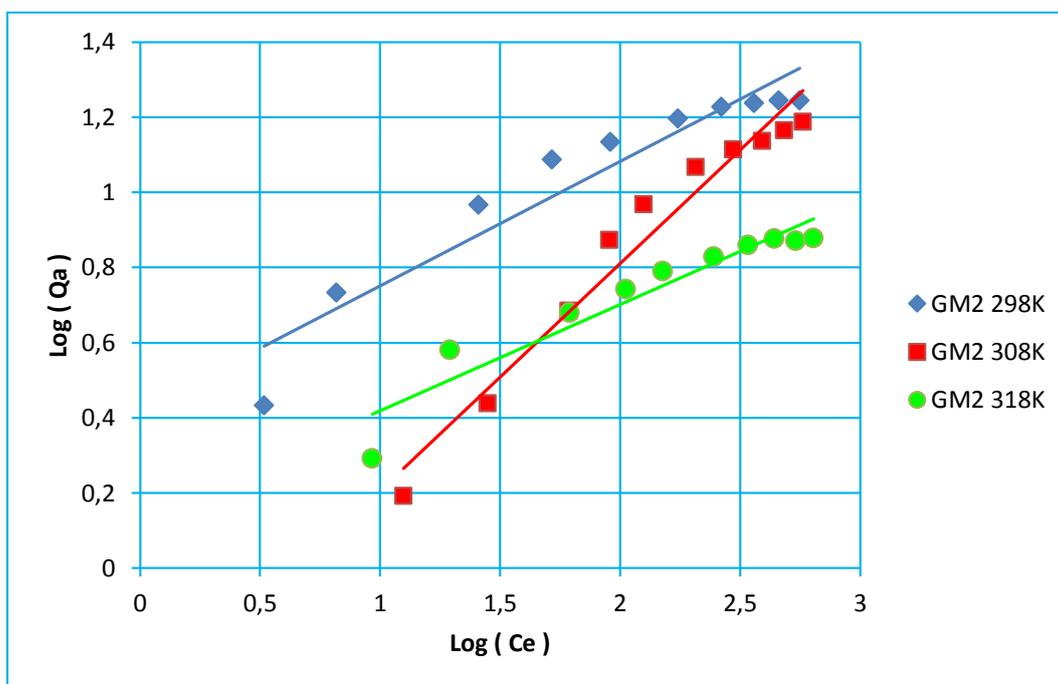


Figure 7-18 Linéarisation de Freundlich pour les isothermes d'adsorption sur GM2

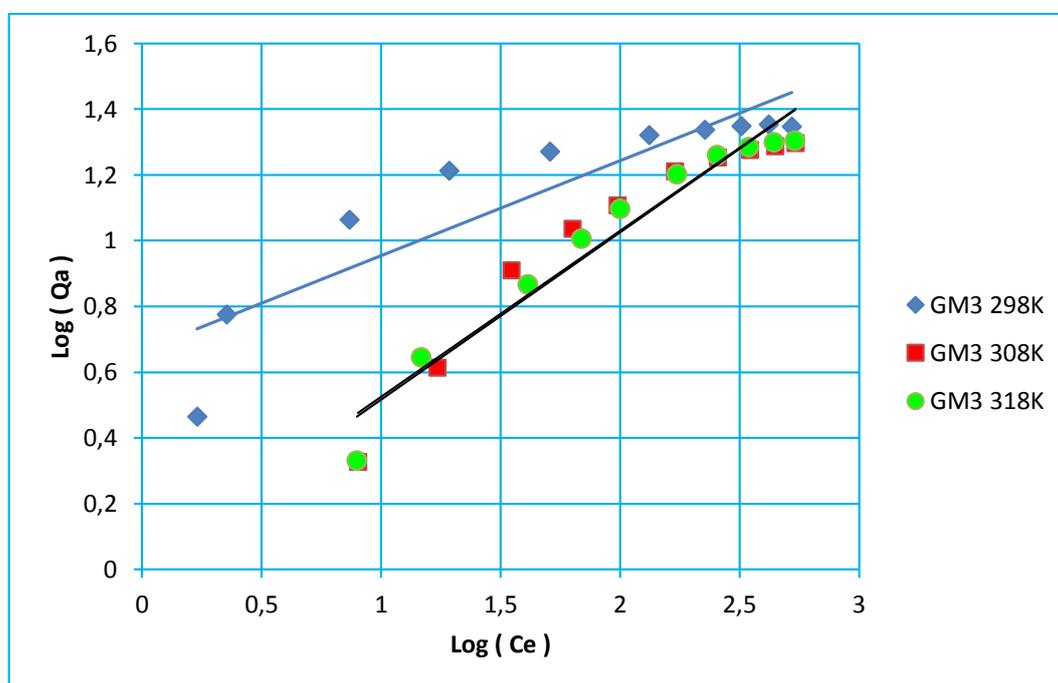


Figure 7-19 Linéarisation de Freundlich pour les isothermes d'adsorption sur GM3

Sauf certains cas, le modèle de Freundlich traduit le processus d'adsorption avec une précision acceptable ($0.8 < R^2 < 0.98$).

Le tableau (7-4) résume toutes les constantes du modèle de Langmuir pour les différents géomatériaux à différentes températures.

Tableau 7-4: Constantes du modèle de Freundlich

Modèle de Freundlich				
Géomatériau	T (°C)	R²	1/n	K_f
GM1	25	0.983	0.4445	0.9311
	35	0.960	0.4485	0.5139
	45	0.928	0.5953	0.1259
GM2	25	0.909	0.3311	2.6316
	35	0.961	0.6041	0.4004
	45	0.908	0.2834	1.3645
GM3	25	0.809	0.2884	4.6341
	35	0.923	0.5047	1.0474
	45	0.951	0.508	1.0193

Les figures (7-20), (7-21) et (7-22) représentent la modélisation des isothermes par les deux modèles de Langmuir et Freundlich.

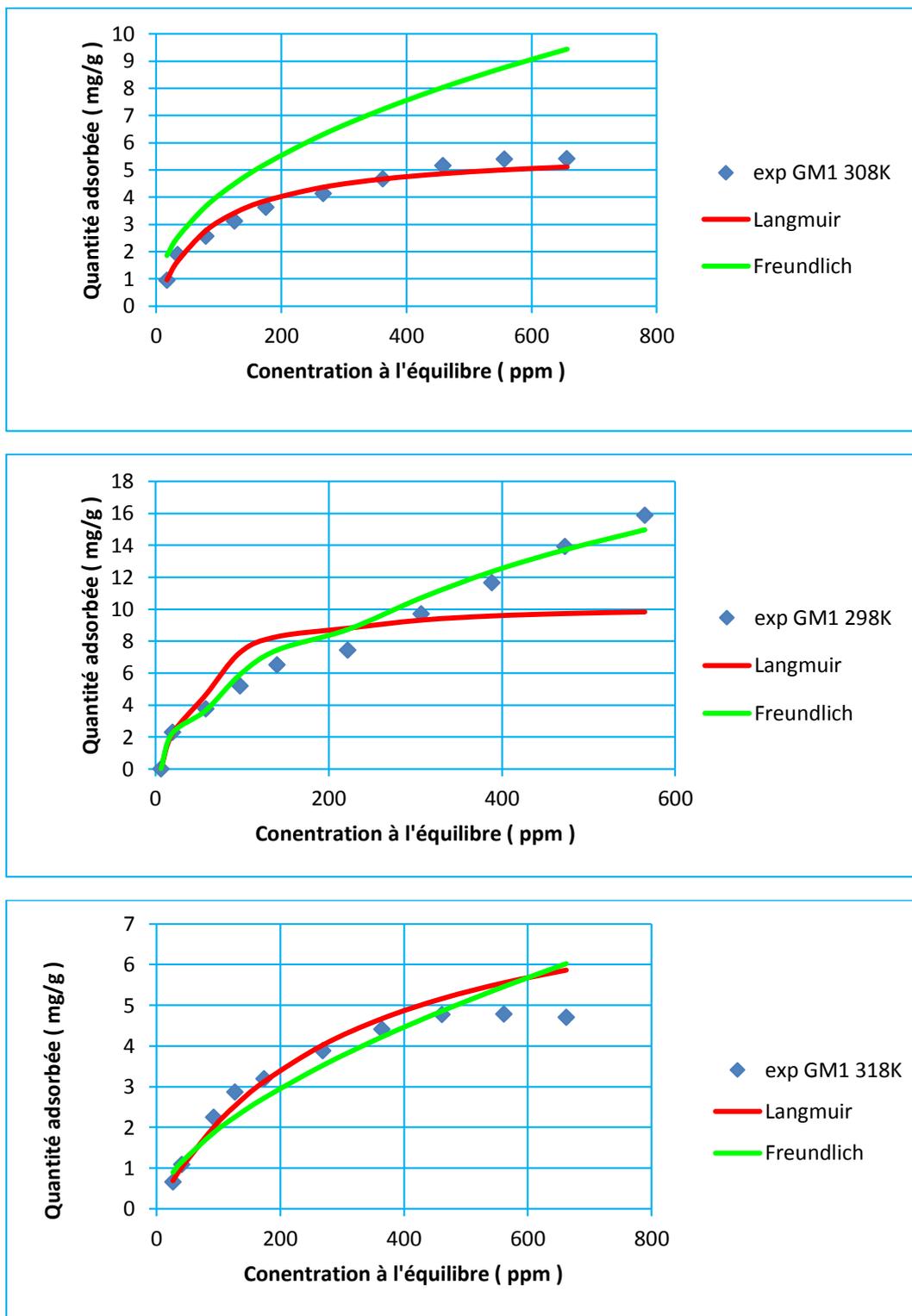


Figure 7-20 Modélisations des isothermes d'adsorption sur GM1

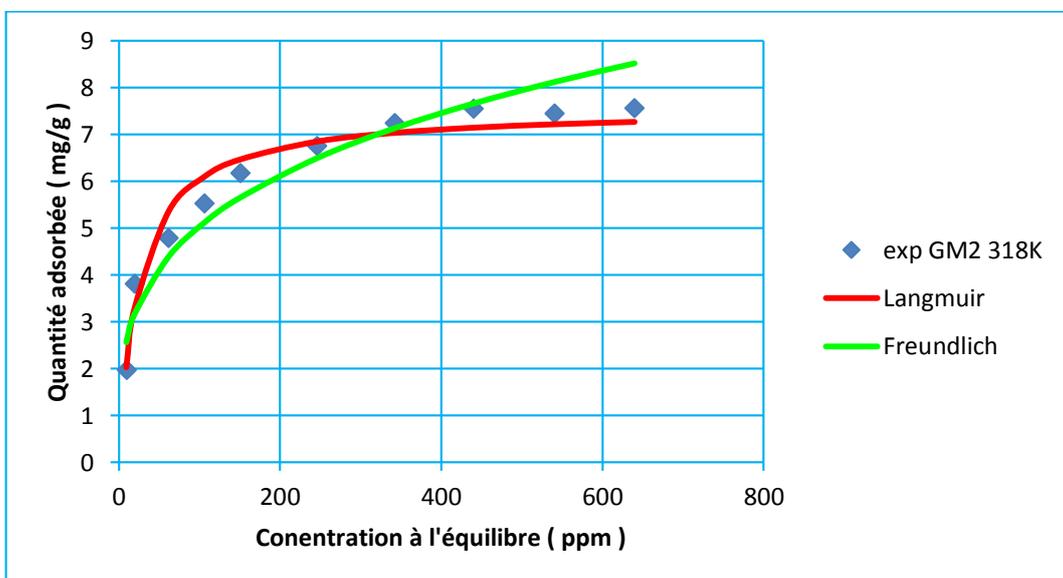
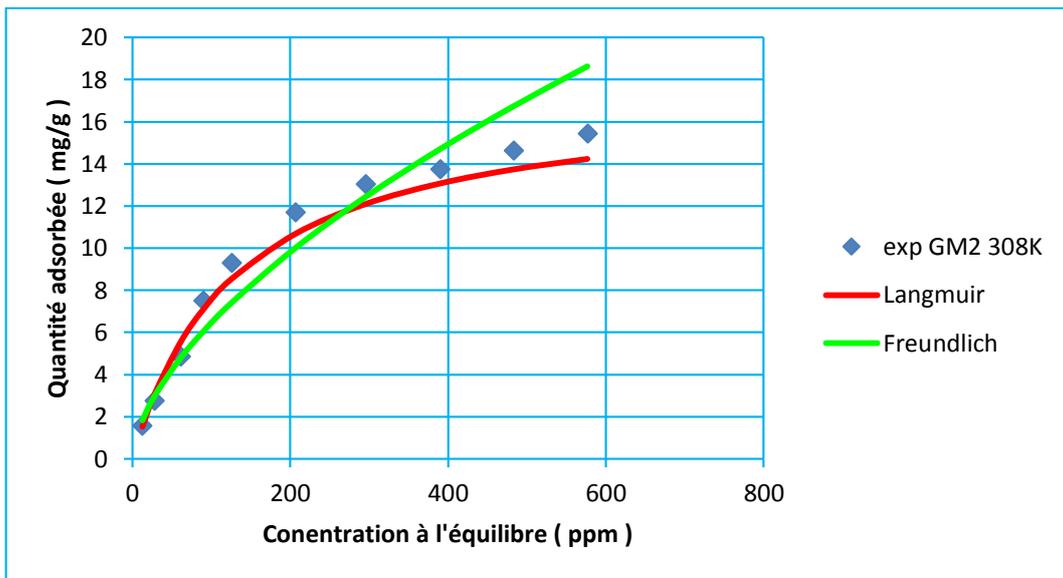
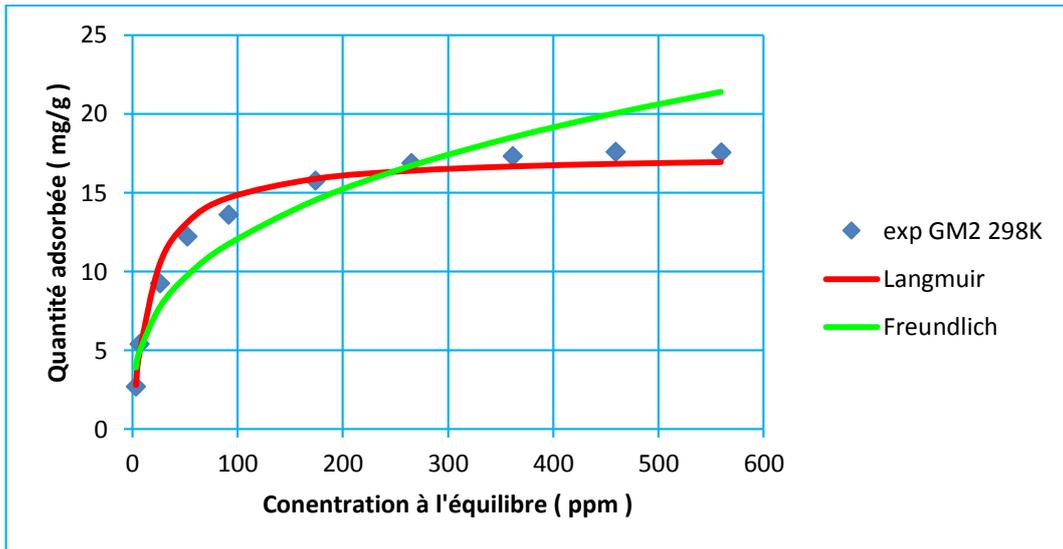


Figure 7-21 Modélisation des isothermes d'adsorption sur GM2

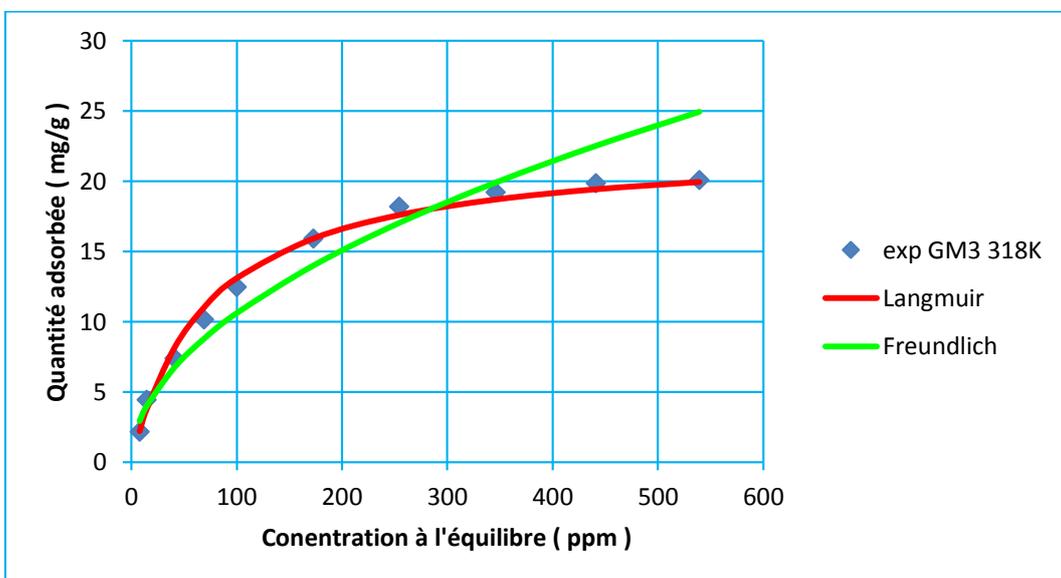
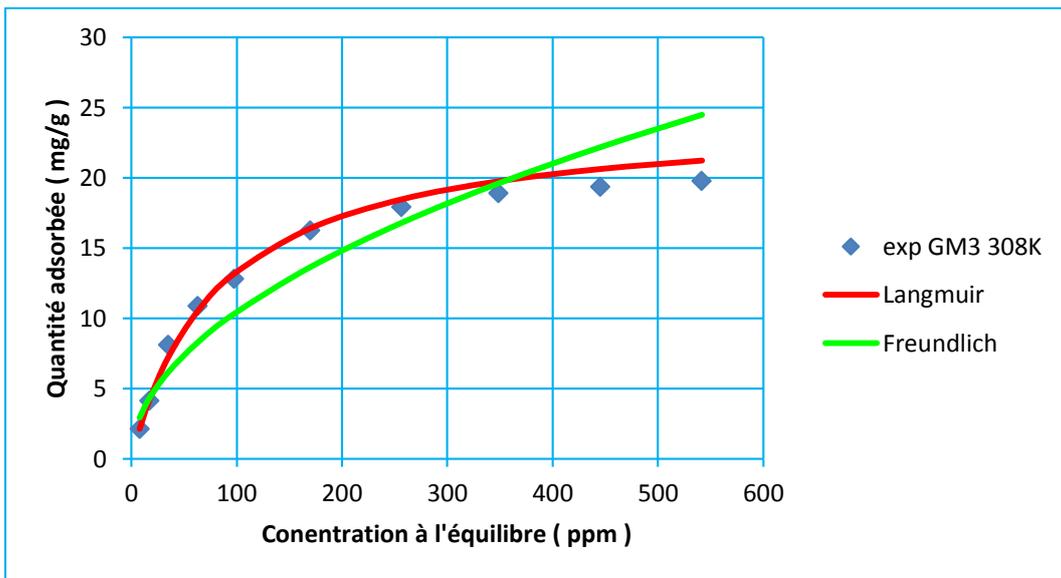
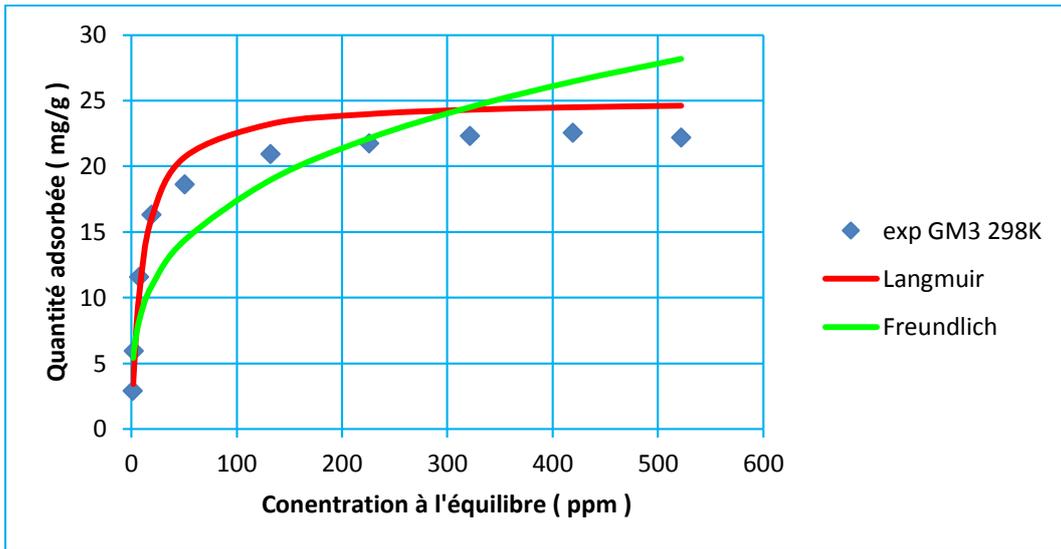


Figure 7-22 Modélisation des isothermes d'adsorption sur GM3

Les figures (7-20), (7-21) et (7-22) montrent que le modèle de Langmuir traduit parfaitement le processus d'adsorption, ce qui nous conduit à déduire que l'adsorption du paracétamol sur les géomatériaux possède les caractéristiques déjà citées dans le paragraphe (4.10.1) :

- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber, en l'occurrence les molécules de paracétamol;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques des géomatériaux ;
- Les molécules sont adsorbées en une seule couche ;
- Les géomatériaux comportent un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;

7.7 Effet de la température

Afin d'étudier le comportement sorptionnel des trois géomatériaux, nous avons réalisé trois isothermes à trois différentes températures (298, 308 et 318 K), et ce pour chaque géomatériau.

Cette étude permet aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du paracétamol sur les trois géomatériaux.

Les isothermes d'adsorption du paracétamol sur les trois géomatériaux à 298, 308 et 318K sont représentées dans les figures (7-23), (7-24) et (7-25).

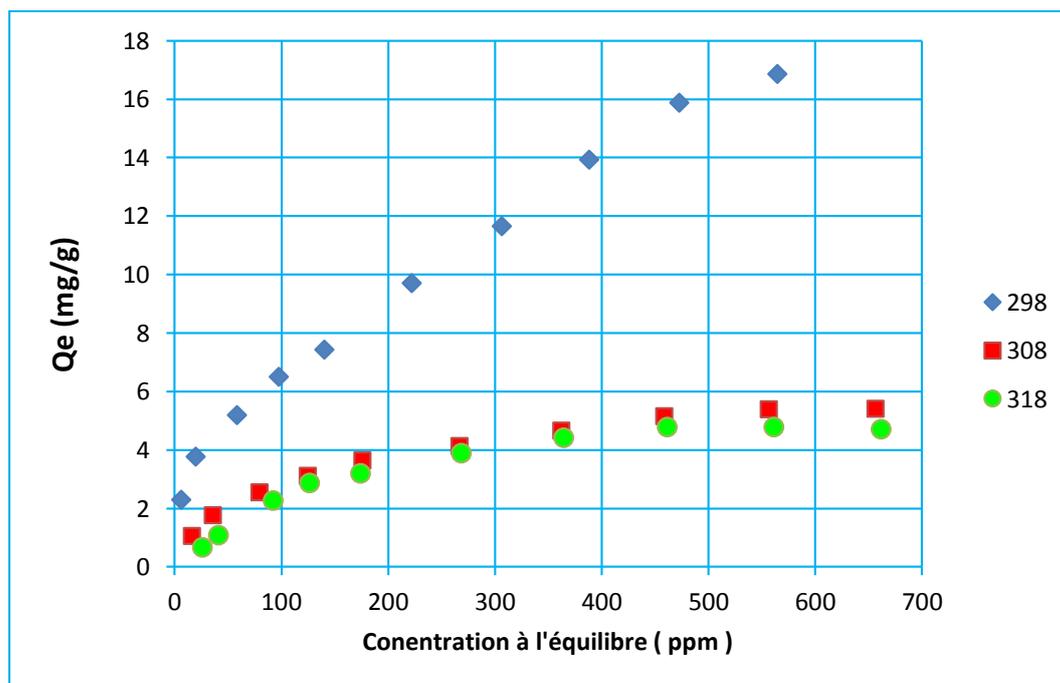


Figure 7-23 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur GM 1 à différentes Températures

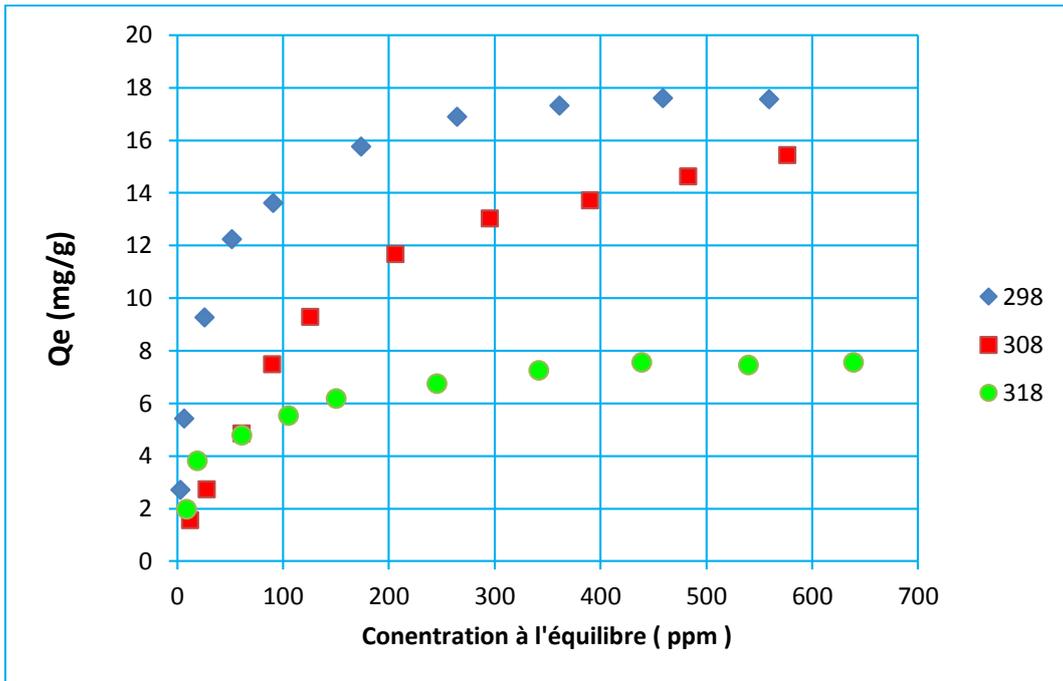


Figure 7-24 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur GM 2 à différentes Températures

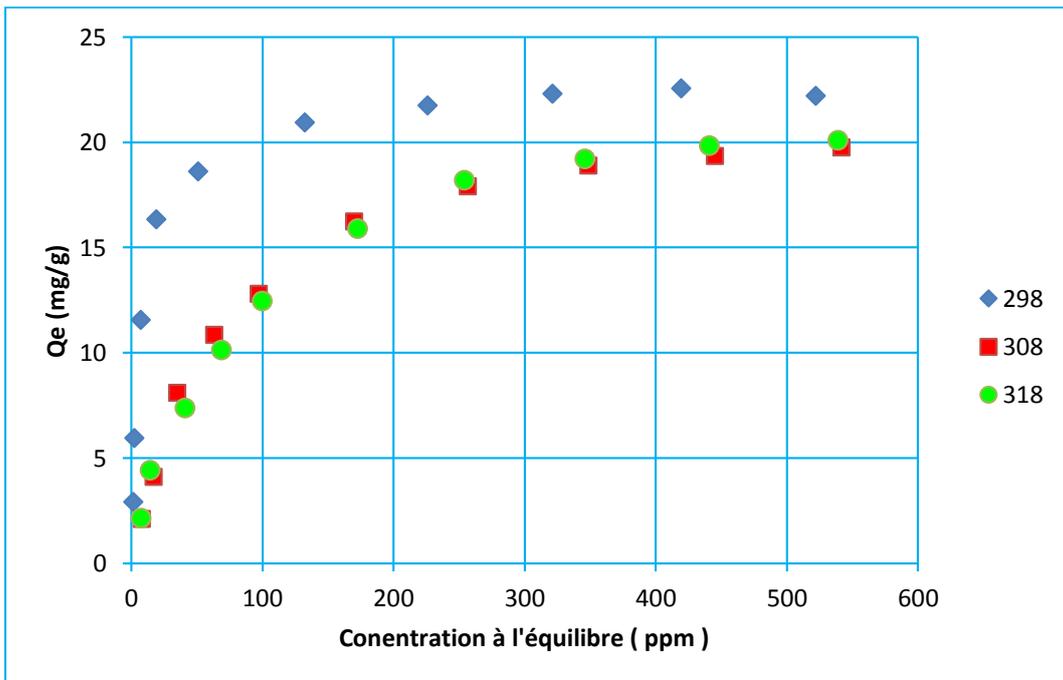


Figure 7-25 Isothermes d'adsorption du paracétamol sur GM 3 à différentes Températures

On remarque que pour les trois matériaux, la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température, cette diminution peut être expliquée par les interactions intermoléculaires à

l'interface liquide-solide qui sont à l'origine du phénomène d'adsorption, ce comportement nous renseigne également sur la nature exothermique du procédé [46].

La température est une variable ayant une influence non seulement sur la solubilité du soluté, mais également sur le processus d'adsorption et l'état de la phase adsorbée. Une augmentation de la température améliore généralement la solubilité des molécules et leur diffusion dans les pores de l'adsorbant, mais la capacité d'adsorption diminue [79].

7.8 Etude thermodynamique de l'adsorption :

L'approche thermodynamique de l'analyse d'adsorption fournit des informations sur la capacité du processus à avoir lieu et la stabilité de la phase adsorbée.

Les variations de l'énergie libre (G), l'enthalpie (H) et l'entropie (S) des processus d'adsorption du Paracétamol sur GM1, GM2 et GM3 ont été calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d = 0 \rightarrow \Delta G^\circ = -R T \ln K_d \text{ (I)}$$

Avec :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ$$

Donc

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ = -R T \ln K_d \text{ (II)}$$

Avec :

$K_d = Q_a/C_e$: le coefficient de distribution de l'adsorbant exprimé en $[L.g^{-1}]$;

R: constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T est la température absolue en [k] ;

ΔG° , ΔH° et ΔS° : les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie respectivement sous les conditions standards (P = 1bar).

L'équation (II) peut être exprimée sous sa forme linéaire:

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Les paramètres thermodynamiques sont calculés à partir des courbes $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

La pente est $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$, et l'ordonnée à l'origine est $\frac{\Delta S^\circ}{R}$.

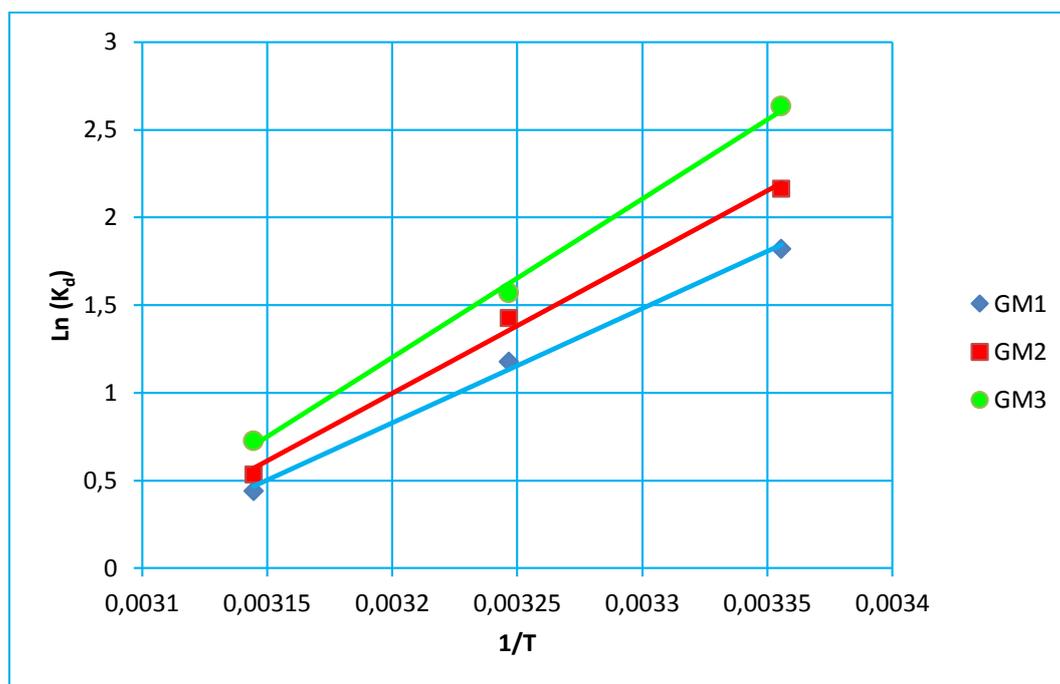


Figure 7-26 : Variation de la constante d'adsorption K_d en fonction de $1/T$ pour GM1, GM2 et GM3

La figure (7-26) montre que les coefficients de corrélation R^2 sont acceptables pour les trois linéarisations.

Les paramètres thermodynamiques ΔH° [kJ mol^{-1}], ΔS° [$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$], ΔG° [kJ mol^{-1}] de l'adsorption du Paracétamol sur GM1, GM2 et GM3 à différentes températures sont regroupés dans le tableau

Tableau 7-5 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Paracétamol sur GM1, GM2 et GM3 à différentes températures

Matériau	Température (K)	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	ΔG° (kJ mol^{-1})
GM1	298	-54.264	-0.166	-4.568
	308			-2.900
	318			-1.233
GM2	298	-64.071	-0.196	-5.445
	308			-3.478
	318			-1.511
GM3	298	-75.217	-0.230	-6.465
	308			-4.158
	318			-1.851

Les valeurs des variations d'enthalpie libre ΔG° sont négatives pour tous les géomatériaux, ce qui indique la facilité du processus et la spontanéité de l'adsorption.

Lorsque la température augmente, les variations d'enthalpie libre standard ΔG° décroît, ce qui indique que l'adsorption est plus facile pour les faibles températures [80].

Les valeurs négatives des variations d'enthalpie standard d'adsorption ΔH° indiquent que le processus est exothermique, qui est confirmé par la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de température [81].

Les valeurs négatives des variations de l'entropie d'adsorption ΔS° sont cohérentes avec un degré inférieur de liberté des molécules dans la phase adsorbée [82].

7.9 Effet de pH

Le pH de la solution est un paramètre important qui peut influencer les formes existantes ainsi que les paramètres physiques et chimiques de l'adsorbât et de l'adsorbant. La figure (7-26) représente la variation de la quantité adsorbée en fonction du pH de la solution. Le graphe a été tracé en fonction des valeurs de pH suivantes : 2,66 ; 4,20 ; 6,44 ; 8,00 ; 9,35 ; 11,19 et 12,04.

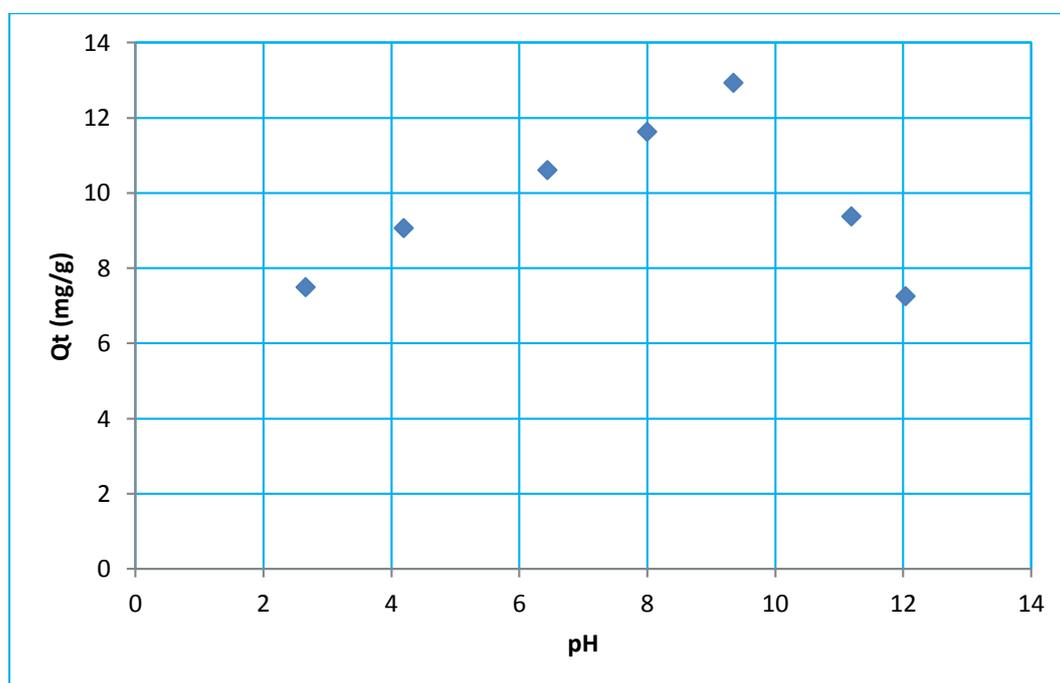


Figure 7-27: Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH

Selon la figure (7-27) les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e ont été obtenues pour des valeurs de pH autour de 9,0 – 10,0 ce qui concorde avec la valeur de pKa (9,38), les valeurs de Q_e diminuent graduellement lorsque le pH s'éloigne de la valeur du pKa.

Ceci peut s'expliquer essentiellement au niveau de la charge superficielle du géomatériau, en effet, Lorsque le pH est acide ($\text{pH} < \text{pKa}$), les ions issus de l'adsorbât se retrouvent en compétition avec les protons H^+ qui se trouvent dans le milieu et par conséquent, les

groupements Aluminol et silanol qui se trouvent à la surface de GM3 (issus de l'argile) sont plus protonés et donc moins disposés à accueillir le polluant étudié [83], les sites actifs de l'adsorbant se libèrent progressivement avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre une valeur de $\text{pH} \approx \text{pKa}$. Lorsque le $\text{pH} > \text{pKa}$ (pH très basique) l'adsorption est inhibée en raison de la répulsion de charge entre les anions du milieu et la surface chargée négativement du géomatériau. Lorsque le $\text{pH} \approx \text{pKa}$ le paracétamol est sous sa forme moléculaire ce qui favorise sa fixation sur les sites de l'adsorbant [84].

Conclusion générale

L'objectif de cette présente étude était de mettre en valeur l'application de nouveaux matériaux composites à base de bentonites Algériennes, de charbon actif, de ciment et de polymère PVA dans le processus d'adsorption du paracétamol.

En premier lieu, une synthèse bibliographique a permis de prendre connaissance des caractéristiques physico-chimiques des quatre constituants du composite, ainsi que des caractéristiques du polluant étudié, le paracétamol.

Par la suite, la caractérisation des géomatériaux et de leurs constituants par différentes méthodes nous a permis de connaître leurs propriétés texturales, leurs porosités ainsi que la distribution de la taille des pores et la composition de surface de chaque matériau.

Suite à cela, les essais d'adsorption effectués sur des solutions de concentrations initiales de 50, 100 et 150 ppm, ont permis d'évaluer l'influence de quatre paramètres sur le pouvoir d'élimination des géomatériaux GM1, GM2 et GM3, notamment la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de la solution, le temps de contact et la température du milieu. Ces essais ont eu pour objectif d'établir les lois d'équilibre par le tracé des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'équilibre est atteint après des temps de contact relativement courts 180min pour GM1 et 120min pour GM2 et GM3, et ce pour un rapport solide/liquide de 8g/l d'adsorbant par litre de solution.
- Le géomatériau qui convient le plus à l'élimination du paracétamol est celui à plus grande teneur en charbon actif (15%) soit GM3.
- La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température, ce comportement nous renseigne sur la nature exothermique du procédé.
- La valeur optimale de la capacité d'adsorption est obtenue pour un pH basique de 9,35, valeur très proche de celle de la constante d'acidité du paracétamol (pKa).
- La cinétique d'adsorption sur les trois composites suit le modèle du pseudo-second ordre.
- L'isotherme de Langmuir correspond de manière satisfaisante aux résultats expérimentaux obtenus, elle est donc adéquate pour décrire l'adsorption du paracétamol sur le composite GM3.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent la facilité du processus, ils indiquent également que c'est un processus spontané et exothermique.

Cette étude a donc permis de déterminer les capacités d'adsorption du matériau composite vis-à-vis du paracétamol, qui sont assez satisfaisantes comparées aux capacités d'adsorption du charbon actif, à noter que le matériau composite GM3 n'est composé que de 15% de charbon actif seulement qui du point de vue coût/ performance, est plus économique que l'usage du charbon actif réputé très onéreux.

Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire sont encourageants pour la poursuite de cette étude, notamment sur l'élimination d'autres substances pharmaceutiques telles que l'ibuprofène, ou l'élimination d'un mélange de produits ce qui se rapprocherait davantage des caractéristiques des lixiviats de décharges. Il serait également intéressant d'étudier l'adsorption de lixiviats réels sur les géomatériaux.

Les matériaux utilisés lors de cette étude ont pour caractéristiques des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus ou moins importants, cela dit, il serait possible d'améliorer ces propriétés texturales et physico-chimiques en adoptant des méthodes de traitement de l'argile telles que le traitement par ultrasons.

Références bibliographiques

- [1] Erto, A., Lancia, A., Bortone, I., Nardo, A. D., Natale, M. D., Musmarra D., 2011, A procedure to design a Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation, *J Environ Manag.* 92 23-30.
- [2] Houari, M., Hamdi, B., Brendle, J., Bouras, O., Bollinger, J.C., Baudu, M., 2007. Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite. *J. Hazard Mater.* 147, 738-745.
- [3] Li, W., Zhang, L.B., Peng, J.H., Li, N., Zhu, X.Y., 2008. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation. *Indus. Crops Prod.* 27, 341-347.0
- [4] Journal Officiel de la République Algérienne N°13. Décret exécutif n° 06-104, 28 Février 2006, fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux
- [5] Journal Officiel des Communautés Européennes, Directive 1999/31/CE du conseil du 26 avril 1999, concernant la mise en décharge des déchets. Article 2 définitions.
- [6] Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.J., Bjerg, P.L., Holm, P.E., 1994. Attenuation in landfill leachate pollutants in aquifers, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 24 119-202.
- [7] IMS Health, Information presse 30 mars 2016 URL: <http://static.latribune.fr/560934/ims.pdf>
- [8] Heberer, T., 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 266, 175-189
- [9] Karl Fent , Anna A. Weston , Daniel Caminada, Review Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122–159
- [10] A. Parkin, S. Parsons and C. R. Pulham C₈H₉NO₂. X-ray crystallographic data, (December 2002)
- [11] O'Neil, M.J. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.* Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 9
- [12] Chemistry Physics. Acetaminophen – (103-90-2) URL: http://chemistry-reference.com/q_compounds.asp?CAS=103-90-2
- [13] Haynes, W.M. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 94th Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2013-2014, p. 3-314
- [14] Dastmalchi S et al; *J Sch Pharm, Med Sci Univ Tehran* 4: 7-14 (1995)
- [15] Lewis, R.J. Sr.; *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY 2007, p. 11
- [16] Yalkowsky, S.H., He, Yan, Jain, P. *Handbook of Aqueous Solubility Data* Second Edition. CRC Press, Boca Raton, FL 2010, p. 492

- [17] Jae Park and Mir Nibras, Mass Flux of Organic Chemicals through Polyethylene Geomembranes Article *in* Water Environment Research 65(3):227-237 · May 1993 DOI: 10.2175/WER.65.3.6
- [18] Gullick R W, Effect of sorbent addition on the transport of organic and inorganic chemicals in soil bentonite cutoff wall contaminant barriers. PhD dissertation, University of Michigan, USA, 1998
- [19] Smith, J.A., and P.R. Jaffé, "Benzene Transport through Landfill Liners Containing Organophilic Bentonite," J. of Environmental Engineering, ASCE, Vol. 120, No. 6, November/December 1994, pp. 1559-1577
- [20] Gullick RW, Weber WJ Jr. Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers. Environmental Science and Technology. 2001 Apr 1;35(7):1523-30
- [21] J. P. A. Hettiaratchi and S. E. Hrudey , Department of Civil Engineering, University of Alberta ,Edmonton, Alberta ,Canada, T6G 2G7 , Influence of Contaminant Organic-Water Mixtures on Shrinkage of Impermeable Clay Soils with Regard to Hazardous Waste Landfill Liners , Hazardous waste and hazardous materials Volume 4, Number 4, 1987 , Mary Ann Liebere, Inc., Publishers
- [22] Gamze Varank , Ahmet Demir, Selin Top, Elif Sekman, Ebru Akkaya, Kaan Yetilmezsoy, M. Sinan Bilgili , Migration behavior of landfill leachate contaminants through alternative composite liners, Science of the Total Environment 409 (2011) 3183–3196
- [23] Gary J. Foose, M.ASCE1; Craig H. Benson, M.ASCE2; and Tuncer B. Edil, M.ASCE3 Comparison of Solute Transport in Three Composite Liners, JOURNAL OF GEOTECHNICAL AND GEOENVIRONMENTAL ENGINEERING / MAY 2002
- [24] T. Katsumi, C.H. Benson, G.J Foose , M. Kamon , Performance-based design of landfill liners , Engineering geology 60 (2001) 139-148
- [25] Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York. (1970)
- [26] Balcı, S., PhD Dissertation, METU, Ankara (1992)
- [27] Lumadede, M. H., MSc. Dissertation, METU, Ankara (2002)
- [28] NEZİH URAL YAĞŞI, Production and characterization of activated carbon from apricot stones, The middle East Technical University, April 2004
- [29] J. A. Menendez-Diaz and I. Martln-Gullon ,Types of carbon adsorbents and their production , Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation , Edited by Teresa J. Bandosz , First edition 2006 , ISBN-13 : 978-0-12-370536-5
- [30] Yongfeng Jia, Adsorption of Heavy Metal Ion Species from Aqueous Solution on Activated Carbon, Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy University of Newcastle-upon-Tyne 2000
- [31] Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Edited by Teresa J. Bandosz, The City College of New York ,New York, USA , First edition 2006, ISBN-13: 978-0-12-370536-5 ;

- [32] S.Caillère et S.Henin, « minéralogie des argiles », 1^{ère} édition Masson, Paris, (1963).
- [33] N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Skikda: Univesité 20 Aout 55, 2007.
- [34] «Structure et propriétés des phyllosilicates,» these de Doctorat - Insa Lyon, Lyon, 2002.
- [35] G.Millot, Géologie des argiles, altération, sédimentologie et géochimie, Volume 47, 1965.
- [36] M. A. Belghoul, Etude du vieillissement de la bentonite de Meghnia, Alger: Mémoire de magister, 2015.
- [37] F. Butel, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2001.
- [38] H. Ji, H. Mourad, E. Fried, J. Dolbow, Kinetics of thermally induced swelling of hydrogels., International Journal of Solids and Structures. , 2006.
- [39] S. Berkani, Traitement des eaux chargées en Nickel par une bentonite Algérienne, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2009.
- [40] A.Mehlich, Determination of cation and anion exchange properties of soils., Soil Science, 1948.
- [41] M. Laurent, Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2001.
- [42] R. Morel, Les sols cultivés, Paris: Ed.Lavoisier, 1996.
- [43] G. Brindley, G.W. Brown, Crystal structures of clay minerals and their Xray identification, London: Mineralogical Society, 1980.
- [44] H. Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles., Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [45] S. Parker, McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences, New York: 2nd ed. McGraw-Hill, 1988.
- [46] Ait Hammoudi Souhila, Préparation de geomatériaux de confinement à partir de produits organiques alumino-silicates et carbonés. Application à la rétention de polluants organiques. These de Magister USTHB.
- [47] SAFA MESSEAOUDA, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels ; Thèse de doctorat Université de Mustapha Stambouli, Mascara
- [48] Weng, C.H., 2002. Adsorption Characteristics of New Coccine Dye on to Sludge Ash, Adsorption Sci. Technol. 20 (7) 669–681.
- [49] http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853.

- [50] Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie. Edition Cebedoc, Lavoisier. 1992
- [51] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2 ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.
- [52] Chitour C.E. (1981). Chimie des surfaces, introduction a la catalyse, 2ème édition, Alger, (1981).
- [53] Yahiaoui Nouara. Etude de l'adsorption des composés phénoliques es margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif
- [54] Kumar A., Kumar S., Gupta D.V. (2007). Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, Hazardous Materials, 147, 155-166.
- [55] Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Der Sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenska psalka de Miens Handlingar 24 (1898) 1–39.
- [56] Allen, S.J., McKay, G., Khader, K.Y.H., 1989. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, Environ. Pollut. 56 39–50
- [57] Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J.Sanit. Eng.Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 31–63.
- [58] Elovich, S.Y., Larinov, O.G., 1962, Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents (I) equation adsorption isotherm from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. fzv.Akad. Nauk. USSR, otd. Khim Nauk. 2 209-216.
- [58] Chien, S. H., Clayton, W. R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Science Society of American Journal. 44 265–268.
- [59] Giles, C.H., Smith, D.A., 1974, General treatment and classification of the solute sorption isotherms, J. Colloid Interface Sci. 47 755–765.
- [60] Boulinguez B., Bouzaza A., Merabet I., Wolbert D. (2008).Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor:Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 200 (2008), 254–261.
- [61] Ferrandon O., Bouabane H., Mazet Z. (1995).Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Revue des sciences de l'eau, 8(1995), 183-200.
- [62] Guettaï N., Ait Amar H. (2005).Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. B: kinetics study. Desalination 185, 439–448.
- [63] Özcan A., Safa Özcan A., (2005).Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, Journal of Hazardous Materials B125, 252–259.

- [64] Kavitha D., Namasivayam C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98 (2007), 14–21.
- [65] Weber W.J., Mc Ginlet P., KTZ L. E. (1991). Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 25 (1991), 499-528.
- [66] Oubagaranadin, J.U.K., Murthy, Z.V.P., 2010. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu (II) on a clay containing montmorillonite, *Applied Clay Science*. 50 409–413.
- [67] Freundlich, H.M.F., 1906, Over the adsorption
- [68] Microscopie Electronique à Balayage (MEB), URL : <http://www.eaglabs.fr>
- [69] S. Ait Hammoudi, Etude du comportement des polluants organiques et inorganiques sur des géomatériaux de confinement, Thèse de doctorat, USTHB, 2014.
- [70] S. ZAYDOUN, cours de méthodes spectroscopiques d'analyse. Licence Sciences de la matière Chimie.
- [71] Fundamentals of adsorption : proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, May 17-22, 1992 , p27 ;
- [72]] E. Clervil, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, Diplôme d'Ingénieur - Université Quisqueya, 2007.
- [73] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus), Laboratoire de Chimie Physique, Université Ibn Zohr, Agadir, MAROC: Journal. Maater. Environ. Sci, 2014
- [74] Ruthven, D.M., 1984. (Eds), Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley & Sons, New york, pp.16.
- [75] Giles, C.H., Smith, D. and Huitson, A. (1974) A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- [76] R. C. Ferreira,^a* O. M. Couto Junior,^b K. Q. Carvalho,^c P. A. Arroyo,^a and M. A. S. D. Barrosa , Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp , *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (1) 47–53 (2015)
- [77] Adsorption by Powders and Porous Solids , Principles, Methodology and Applications, Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol and Kenneth Sing, Edited by ACADEMIC PRESS 1999, ISBN 0-12-598920-2
- [78] Weber, W. J. and Chakravorti, R. K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 20, 228-238 (1974).
- [79] L.M. Cotoruelo · M.D. Marqués · A. Leiva · J. Rodríguez-Mirasol · T. Cordero , Adsorption of oxygen-containing aromatics used in petrochemical, pharmaceutical and food industries by means of lignin based active carbons , *Adsorption* (2011) 17: 539–550 DOI 10.1007/s10450-010-9319-x

- [80] Peng Gao, Yujie Feng, Zhaohan Zhang, Ce Wang , Junfeng Liu & Nanqi Ren Kinetic and Thermodynamic Studies of Phenolic Compounds' Adsorption on River Sediment , Soil and Sediment Contamination, 21:625–639, 2012
- [81] Murat Kilic, Esin Apaydin-Varol, Ayse E. Pütün Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, Journal of Hazardous Materials 189 (2011) 397–403
- [82] Luis M. Cotoruelo,* Maria D. Marque's, Jose' Rodri'guez-Mirasol, and Toma's Cordero, Adsorption of Aromatic Compounds on Activated Carbons from Lignin: Equilibrium and Thermodynamic Study , Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 4982-4990
- [83] Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5, 212-223 (1966)
- [84] Wen-kui Li, Hai-xia Zhang, Yan-ping Shi. Selective adsorption of aromatic acids by a magnetic carboxylic multi-walled carbon nanotubes and novel metal-organic frameworks based nanocomposite. APSUSC 35883, S0169-4332(17)31238-2

Annexe 1

La longueur d'onde du paracétamol a été déterminée par spectrométrie UV-Visible, $\lambda = 241.7$ nm.

La courbe d'étalonnage du paracétamol a également été réalisée à l'aide du spectromètre UV-Visible. Des solutions diluées de paracétamol de concentrations allant de 5 à 50 ppm ont été introduites dans la cuve en quartz qui est placée à l'intérieur du spectromètre afin de déterminer l'absorbance de chaque échantillon et de pouvoir tracer la courbe d'étalonnage présentée sur la figure 67.

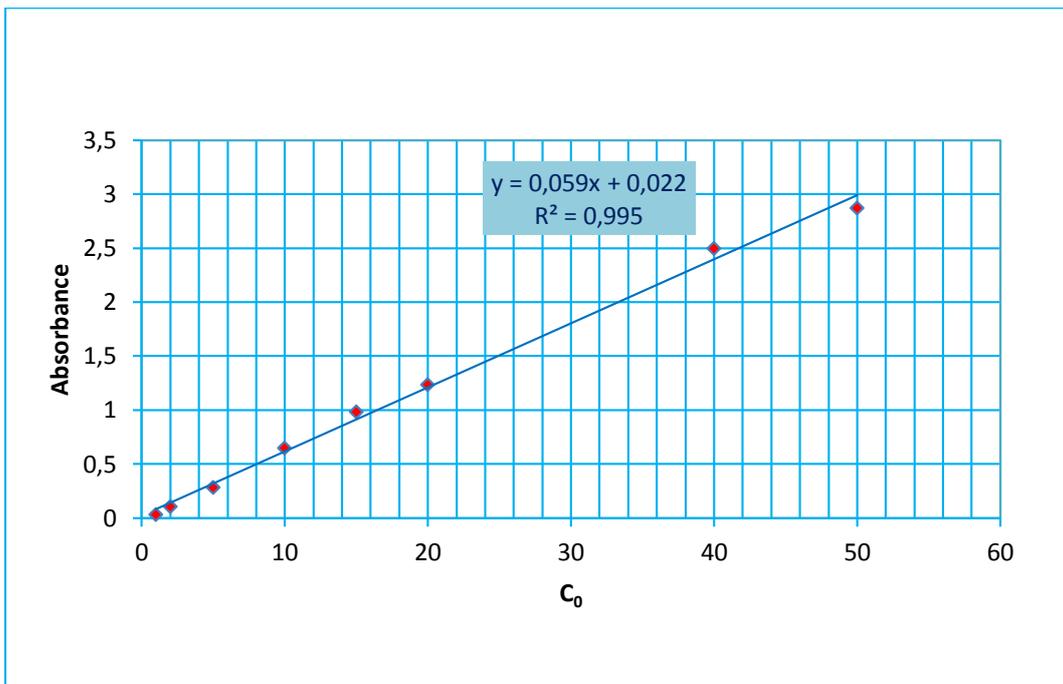


Figure 0-1: Courbe d'étalonnage du paracétamol