

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



*LAVALEF*

Département: Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin D'étude

Thème

Adsorption de l'oxytétracycline sur bentonites modifiées

Abir AZARA, Kamel REBAI

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

Mme Fairouz KIES MCB (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2016).

Composition du jury :

Mr E.H .BENYOUSSEF	Pr (ENP)	Président
Mme F. MOHELLEBI	Pr (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice
Mr R.BOUARAB	Pr (ENP)	Examinateur
Mme S. HADDOUM	MAA (ENP)	Examinatrice

ENP (2016)

**ملخص:** امتزاز الاوكسيتتراسيكلين على بانتونيت مغيرة

أوكسيتتراسيكلين هو مضاد حيوي يستخدم على نطاق واسع في الطب البشري والطب البيطري. تم العثور على كميات من هذه المضادات الحيوية في البيئة، وبالتالي يشكل تلوث يمكن أن يضر الحياة البرية. ولذلك فمن الضروري إيجاد أساليب التطهير للحد من التركيزات المتبقية من هذا المنتج السام في البيئة. هذا العمل هو مساهمة في معالجة المياه الملوثة بأوكسيتتراسيكلين عن طريق الامتزاز على البنتونيت في حالته الطبيعية و حالته المفعلة. تم تفعيل البنتونيت أولاً بواسطة حمض معدني (حمض الهيدروكلوريك)، وثانياً بواسطة الملح (كلوريد الصوديوم). هذه العينات من الطين تم تمييزها بواسطة تقنيات التحقيق المختلفة. أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها ان التوازن قد تم بعد 30 دقيقة لكل انواع البنتونيت. ايسوثرم الامتزاز لانواع البنتونيت الثلاثة تتبع نموذج لنجموير. ان امتزاز أوكسيتتراسيكلين بواسطة البنتونيت المفعلة بكلوريد الصوديوم هو الافضل. تم دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز لكل انواع البنتونيت، كل زيادة في درجات الحرارة تسبب انخفاض في مردود الامتزاز مما يعني أن رد فعل السطح هو ناشر للحرارة. **كلمات مفتاحية:** الامتزاز، أوكسيتتراسيكلين، معالجة المياه، بنتونيت مفعلة.

### **Abstract : Adsorption of oxytetracyclin by modified bentonites**

Oxytetracyclin is an antibiotic widely used in human and veterinary medicines. This antibiotic is found in trace amounts in the environment and therefore constitutes a potential pollution that can degrade the environment. Therefore, it is necessary to find treatment techniques to minimize residual concentrations of this toxic product in the environment. This work is a contribution to pharmaceutical treatment in wastewater by adsorption on bentonite in its natural state and activated one. Activated bentonite was obtained one hand by the attack of a mineral acid (HCl), and on the other hand with a salt (NaCl). These clay samples were characterised by different investigation techniques (XRD, XRF,... etc). The results show that equilibrium was reached after 30 minutes of contact for the different bentonites. The corresponding adsorption isotherms follow the Langmuir model. The removal of oxytetracycline by adsorption was better with NaCl activated bentonite. The effect of temperature on the adsorption was studied for the three bentonites, the increase of the temperature decreases the adsorption efficiency this implies that the surface reaction is exothermic.

**Keywords :** Adsorption, oxytetracyclin, wastewater treatment, activated bentonite.

### **Résumé : Adsorption de l'oxytétracycline sur bentonites modifiées**

L'oxytétracycline est un antibiotique largement employé dans les médecines humaine et vétérinaire. Cet antibiotique se retrouve sous forme de traces dans l'environnement et constitue donc une pollution potentielle pouvant dégrader la faune et la flore. Il est donc nécessaire de trouver des techniques de traitement afin de minimiser les concentrations résiduelles de ce produit toxique dans l'environnement. Ce travail est une contribution au traitement d'eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur des bentonites à l'état naturel et à l'état activé. La bentonite activée a été obtenue d'une part par l'attaque d'un acide minéral (HCl), et d'une autre part par un sel (NaCl). Ces échantillons d'argile ont été caractérisés par différentes techniques d'investigation (DRX, Fluorescence X, ...etc). Les résultats ont montré que l'équilibre a été atteint après 30 minutes de contact pour les différentes bentonites. Les isothermes d'adsorption correspondantes suivent le modèle de Langmuir pour les trois bentonites. Le rendement d'adsorption de l'oxytétracycline était meilleur pour les bentonites activées. L'effet de la température sur l'adsorption a été étudié pour les trois bentonites, chaque augmentation de la température entraîne une diminution de taux d'adsorption ce qui laisse supposer que la réaction de surface est exothermique.

**Mots clés :** Adsorption, oxytétracycline, traitement des eaux, bentonite activée.

## *Dédicaces*

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes frères: Mohamed, Khaled, Youcef et Houari

Ma sœur Fatima

Mon neveu Zakaria

Toute ma famille

à celle qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance, Abir.

à mes professeurs de l'ENP et à ceux de la famille du Génie Chimique qui j'espère pourront ressentir, à travers ce modeste travail la fierté d'un savoir bien acquis.

A tous ceux qui me sont chers.

*Kamel*

## *Dédicaces*

### **À MES CHERS PARENTS,**

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

### **À MON CHER FRERE ET SA FEMME,**

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et de ma reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

### **À LA MEMOIRE DE MA SŒUR ET DE MES GRANDS PARENTS,**

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

### **À MES CHERS ONCLES, TANTES, LEURS EPOUX ET EPOUSES, A MES CHERS COUSINS ET COUSINES**

Veillez trouver, dans ce travail, l'expression de mon respect le plus profond et de mon affection la plus sincère.

### **À MON CAMARADE KAMEL**

Qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance.

### **À TOUS MES AMIS,**

### **À TOUS MES ENSEIGNANTS,**

**À TOUS CEUX QUI SONT PROCHES DE MON COEUR ET DONT JE N'AI  
PAS CITE LE NOM.**

*Abir*

## *Remerciements*

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre Dieu pour nous avoir donné, l'esprit et les moyens d'arriver à ce stade de connaissance.

Nous tenons à remercier nos promotrices : Mlle F.Kies et Mme F. Mohellebi, qui nous ont accompagnés tout le long de cette recherche avec beaucoup de patience et de pédagogie. Qu'elles trouvent ici, l'expression de notre respectueuse considération et de notre profonde admiration pour leurs qualités scientifiques et humaines, pour leurs disponibilités et leurs conseils avisés. C'est à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle d'avoir bénéficié de leurs conseils.

Nous remercions vivement Mr E.Benyoussef, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.

Nos remerciements s'adressent également à Mme S.Haddoum et Mr R.Bouarab, pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier Mr M. Ould-Hamou, chef de Département Mines, Mlle A. Merchichi et les techniciens de ce même département pour nous avoir permis de réaliser nos expériences au sein de leur laboratoire.

Nous remercions les chefs de laboratoire de SAIDAL d'El Mohamadia (El Harrach) et de Médéa pour nous avoir fourni le principe actif de l'antibiotique (oxytétracycline).

Un grand merci pour le centre de recherche et de développement CRD de Boumerdes pour avoir accepté de nous faire gracieusement l'analyse DRX.

Nous remercions également Mr N. Mendili, chef du Laboratoire d'analyses de l'ORGM, pour avoir effectué l'analyse chimique de nos échantillons.

Nous exprimons aussi toutes nos reconnaissances à tous les enseignants du Génie des Procédés qui ont contribué à notre formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, ainsi qu'à tout le personnel du département Génie Chimique.

Un merci à tous nos camarades de la promotion Génie Chimique 2015/2016 qui ont rendu l'ambiance des études plus détendue et des plus agréable.

Notre plus grand merci revient naturellement à nos familles, et plus particulièrement à nos parents pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de nos cursus universitaires.

Nous remercions chaleureusement sans les citer toutes les personnes qui nous ont soutenus et qui ont aussi contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de ce travail.

## Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des nomenclatures

liste des abréviations

Introduction générale.....17

**Première partie : Revue bibliographique..... 21**

Chapitre 1 : Généralités sur la bentonite ..... 22

1.1. Les argiles ..... 23

1.1.1. Structure des minéraux argileux ..... 23

1.1.2. Classification des minéraux argileux ..... 24

1.1.3. Structure des smectites..... 25

1.2. La bentonite..... 26

1.2.1. Définition de la bentonite ..... 26

1.2.2. Origine de la bentonite ..... 26

1.2.3. La bentonite en Algérie ..... 26

1.2.4. Structure et composition de la bentonite ..... 26

1.2.5. Propriétés de la bentonite ..... 28

a. Colloïdalité ..... 28

b. Gonflement..... 28

c. Capacité d'échange cationique ..... 29

d. Surface spécifique ..... 30

1.2.6. Applications de la bentonite..... 30

1.2.7. Activation de la bentonite ..... 31

a. L'activation thermique ..... 31

b. L'activation acide..... 32

d. Autres modes d'activation..... 32

Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption..... 33

2.1. Définition ..... 34

2.1.1. Adsorption physique (ou physisorption)..... 34

2.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)..... 34

2.2. Description du mécanisme d'adsorption ..... 35

2.3.	Cinétique d'adsorption .....	37
2.3.1.	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....	37
2.3.2.	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre .....	37
2.4.	Isothermes d'adsorption .....	38
2.4.1.	Classification des isothermes d'adsorption.....	38
a.	Les isothermes de classe S.....	38
b.	Les isothermes de classe L .....	39
c.	Les isothermes de classe H.....	39
d.	Les isothermes de classe C.....	39
2.5.	Types d'adsorption .....	40
2.6.	Modélisation de l'adsorption.....	41
2.6.1.	Modèle de Freundlich .....	41
2.6.2.	Modèle de Langmuir.....	41
2.6.3.	Modèle de BET .....	42
2.6.4.	Modèle de GAB (Guggenheim-Anderson-Boer).....	42
2.7.	Paramètres influençant l'adsorption.....	43
2.7.1.	Propriétés de l'adsorbat.....	43
2.7.2.	Propriétés de l'adsorbant.....	44
2.7.3.	Le pH.....	44
2.7.4.	La température.....	44
2.8.	Grands types d'adsorbants .....	44
Chapitre 3 : L'Oxytétracycline.....		46
3.1.	Les antibiotiques .....	47
3.2.	Les tétracyclines.....	48
3.3.	L'oxytétracycline .....	48
3.3.1.	Structure et propriétés de l'oxytétracycline.....	49
a.	Structure .....	49
b.	Propriété physiques .....	49
c.	Propriétés chimiques .....	50
3.3.2.	Activité bactérienne et mode d'action.....	51
3.3.4.	Devenir de l'oxytétracycline dans l'environnement .....	52
3.3.5.	Toxicité de l'oxytétracycline .....	54
a.	Toxicité sur l'homme.....	54



b. Toxicité sur l'environnement .....	55
<b>Deuxième partie : Partie expérimentale</b> .....	<b>56</b>
Chapitre 4 : Activation des argiles et caractérisation. ....	57
4.1. Introduction .....	58
4.2. Activation de la bentonite.....	58
4.2.1. Activation par HCl .....	58
4.2.2. Activation par NaCl .....	59
4.3. Caractérisations physico-chimique et structurale des argiles .....	60
4.3.1. Caractérisation physico-chimique .....	60
a. Détermination de la surface spécifique (Essai au bleu de méthylène) .....	60
b. Détermination du pH.....	62
c. Détermination de la Porosité .....	63
d. Détermination de la masse volumique .....	63
e. Détermination du taux d'humidité.....	64
f. Détermination de l'indice d'absorption .....	65
g. Détermination de la colloïdalité .....	66
4.3.2. Caractérisations chimique et structurale de la bentonite .....	66
a. Analyse chimique par Fluorescence X .....	66
b. Analyse structurale par Diffraction aux rayons X (DRX).....	68
b.1. Principe .....	68
b.2. Mode opératoire .....	69
c. Analyse structurale par Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier .....	73
4.4. Conclusion.....	75
Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites .....	77
5.1. Spectrophotométrie UV/Visible .....	78
5.1.1. Principe.....	78
5.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	78
5.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites .....	80
5.2.1. Détermination du temps d'équilibre.....	80
a. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	82
a.1. Le Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	82
a.2. Le Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.....	82
5.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	87

# Tables des matières

---

5.3. Influence de la température .....	93
Conclusion générale .....	97
Référence bibliographiques.....	99
Annexe .....	108

## Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : Propriétés de la physisorption et de la chimisorption. ....	35
Tableau 3. 1 : Teneurs de l'oxytétracycline dans l'environnement. ....	53
Tableau 4. 1 : Masse de la prise d'essai. ....	61
Tableau 4. 2 : Volumes de titrage. ....	62
Tableau 4. 3 : Valeurs au bleu des trois bentonites. ....	62
Tableau 4. 4 : Surface spécifique des trois argiles. ....	62
Tableau 4. 5 : Valeurs de pH des trois bentonites. ....	63
Tableau 4. 6 : Porosité des trois bentonites. ....	63
Tableau 4. 8 : Taux d'humidité des trois bentonites. ....	65
Tableau 4. 9 : Indice d'adsorption des trois bentonites. ....	66
Tableau 4. 10 : Colloïdalité des trois bentonites. ....	66
Tableau 4. 11 : Analyse chimique des bentonites. ....	67
Tableau 4. 12 : Récapitulatif de la caractérisation physico-chimique des trois échantillons... ..	76
Tableau 5. 1 : Paramètres cinétiques des deux modèles appliqués (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites ( $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$ ). ....	86
Tableau 5. 2 : Paramètres cinétiques des deux modèles appliqués (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites ( $C_0= 50\text{mg.L}^{-1}$ ). ....	87
Tableau 5. 3: Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir. ....	92
Tableau 5. 4: Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption. ....	94
Tableau 5. 5: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonites. ....	95

## Liste des figures

Figure 1. 1 : structure des tétraèdres de silice et des octaèdres d'aluminium. ....	23
Figure 1. 2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et Rossi, 1999).....	24
Figure 1. 3 : (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que l'espace inter feuillets. ....	25
Figure 1. 5: Structures interne et externe des smectites (Adriano, 1986). ....	30
Figure 2. 1 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant. ....	36
Figure 2. 2 : Classification des isothermes d'adsorption .....	38
Figure 2. 3 : Les six types d'adsorption. ....	40
Figure 3. 1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline. ....	49
Figure 3. 2 : Différents $pK_a$ de la molécule de l'oxytétracycline (Delépée, 2003). ....	50
Figure 3. 3 : Réactivité chimique de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992). ....	51
Figure 3. 4 : Les modes d'action des antibiotiques chez les bactéries. ....	52
Figure 4. 1 : Appareils d'activation de la bentonite. ....	60
Figure 4. 2 : Schéma représentant le principe de la diffraction.....	68
Figure 4. 3 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques. ....	69
Figure 4. 4 : Diffractogramme RX de la bentonite naturelle .....	70
Figure 4. 5 : Diffractogramme de la bentonite activée par HCl. ....	71
Figure 4. 6 : Diffractogramme de la bentonite activée par NaCl. ....	72
Figure 4. 7 : Spectre infra rouge de la bentonite naturelle. ....	74
Figure 5. 1 : Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline.....	79
Figure 5. 2: Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline. ....	79
Figure 5. 3 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les bentonites naturelle, activée avec HCl et activée avec NaCl ( $C_0=20$ mg/L ; $m=0,2g$ ; $w=500tr/min$ ; $V=50mL$ ; $T=19^\circ C$ ).81	81
Figure 5. 4: Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les bentonites naturelle, activée avec HCl et activée avec NaCl ( $C_0=50$ mg/L ; $m=0,2g$ ; $w=500tr/min$ ; $V=50mL$ ; $T=19^\circ C$ ).81	81
Figure 5. 5 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de.....	83
Figure 5. 6 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de.....	84
Figure 5. 7 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de.....	84
Figure 5.8: Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de.....	85
Figure 5. 9: Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de.....	85
Figure 5. 10: Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de.....	86
Figure 5. 11: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle ( $t=60$ min ; $m=0,2g$ ; $w=500tr/min$ ; $V=50mL$ ; $T=19^\circ C$ ) : application du modèle de Freundlich. ..	89

Figure 5. 12: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle (t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL ; T=19°C) : application du modèle de Langmuir.....	90
Figure 5. 13: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec HCl (t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL ; T=19°C) : application du modèle de Freundlich.....	90
Figure 5. 14: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec HCl (t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL ; T=19°C) : application du modèle de Langmuir.....	91
Figure 5. 15: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec NaCl (t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL ; T=19°C) : application du modèle de Freundlich.....	91
Figure 5. 16: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec NaCl (t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL ; T=19°C) : application du modèle de Langmuir.....	92
Figure 5. 17 : Adsorption en surface d'un solide poreux. Avec (a) Adsorption localisée ; (b) Monocouche; (c) Remplissage des micropores ; (d) Multicouches et Condensation capillaire. ....	93
Figure 5. 18: Effet de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline en solution aqueuse par les bentonites naturelle, activée par HCl et activée par NaCl (C <sub>0</sub> =50 mg.L <sup>-1</sup> ; t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL) .....	94

# Liste des nomenclatures

## Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Indice d'absorption	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
C	Colloïdalité	(%)
c	Constante caractéristique du couple adsorbat–adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat	-
CBM	Concentration du bleu de méthylène	$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
CE	Cation échangeable	-
$C_e$	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_t$	Concentration du soluté en solution au temps t	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_0$	Concentration initiale de soluté	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
d	Distance inter-réticulaire	Å
E	Efficacité	%
$k_L$	Constante de Langmuir	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
$k_1$	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
$k_f$	Constante de Freundlich	-
$m_B$	Masse de bentonite.	G
$m_L$	Masse du méthanol	G
N	Constantes de Freundlich	-
$N_a$	Nombre d'Avogadro	$\text{molécule}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Q_e$	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
$Q_{e\text{ cal}}$	Quantité d'adsorption calculée à l'équilibre	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

## Liste des nomenclatures

$Q_{e \text{ exp}}$	Quantité d'adsorption expérimentale	$\text{mg.g}^{-1}$
$Q_m$	Quantité d'adsorption maximale en monocouche	$\text{mg.g}^{-1}$
$Q_t$	Quantité de soluté adsorbé à un instant t	$\text{mg.g}^{-1}$
$S_s$	Surface spécifique	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
T	Température	$^{\circ}\text{C}$ ou K
t	Temps	Min
VB	Valeur au bleu	G
$V_T$	Volume du pycnomètre	mL
$\varepsilon$	Porosité	%
$\Delta G^{\circ}$	L'enthalpie libre	$\text{kJ.mole}^{-1}$
$\Delta H^{\circ}$	L'enthalpie standard	$\text{kJ.mole}^{-1}$
$\Delta S^{\circ}$	L'entropie standard	$\text{J.mole}^{-1}$
$\lambda$	Longueur d'onde	Nm
$\omega$	Vitesse d'agitation	$(\text{tr.min}^{-1})$
$\theta$	L'angle de diffraction	Degré ( $^{\circ}$ )

# Liste des abréviations

## Liste des abréviations

BET	Brunauer, Emmett et Teller
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CRD	Centre de Recherche et de Développement
DRX	Diffraction des Rayons X
Exp	Expérimental
FX	Fluorescence aux rayons X
GAB	Guggenheim, Anderson et de Boer
PAF	Perte Au Feu
ORGM	Office National de Recherche Géologique et Minière
OTC	Oxytétracycline



# Introduction générale

## Introduction générale

Le développement durable se définit selon la "World Commission On Environment Development" (1987) comme « un développement qui réponde aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures de répondre à leurs propres besoins ». Cette définition, largement employée et acceptée, est un véritable défi posé pour la gestion et le traitement de certains effluents issus des activités humaines dont les rejets liquides hospitaliers. Le retard sur le plan scientifique de technologies permettant une maîtrise efficace des polluants présents dans ces rejets ne fait qu'augmenter les inquiétudes.

Depuis la fin du siècle dernier, se pose au niveau mondial le problème de la rareté de l'eau douce. La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32% du volume total prélevé sur la ressource en eau (Blieffert et Perraud, 2001) et les traitements industriels sont, encore à l'heure actuelle, responsables de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel.

Durant les dernières décennies, les recherches scientifiques réalisées dans le domaine de l'écotoxicologie ont principalement porté sur l'étude des polluants hautement toxiques et persistants tels que les biphényles polychlorés (BPC), le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), l'hexachlorobenzène (HCB) et les dioxines et furannes chlorés (DF) (Halling-Sorensen et al., 1998; Weigel et al., 2002). Bien qu'ils soient encore présents dans les différents milieux aquatiques et terrestres, ces produits sont maintenant réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays industrialisés (Jones et al., 2005).

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante (Halling-Sorensen et al., 1998; Zuccato et al., 2000; Heberer, 2002 et Jones et al., 2005). Ces derniers ont joué un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisées en médecine humaine et en médecine vétérinaire. Chez l'humain, les médicaments sont notamment utilisés pour le traitement des symptômes, des maladies et du stress et pour la prévention des grossesses (Zuccato et al., 2000). Dans les domaines de l'agriculture et de l'aquaculture, les produits pharmaceutiques servent principalement au contrôle des parasites et à la stimulation de la croissance des élevages (Zuccato et al., 2000 et Diaz-Cruz et al., 2003).

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations chimiques variant du nanogramme (ng) au microgramme ( $\mu\text{g}$ ) par litre (Heberer, 2002). Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés mais demeurent généralement courts. L'utilisation croissante et la disposition inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus à l'origine de leur présence et de leur « persistance » dans les milieux écologiques.

Malheureusement, en raison de cet usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques (Saye et al., 1990; Ashelford et al., 1997), l'espoir apporté par ces nouvelles substances a fait progressivement place à une constatation préoccupante. En effet, cet emploi inconsidéré contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie (Cohen, 1992).

Les résidus pharmaceutiques parviennent au réseau aquatique par des voies variées. Le cycle de vie commence par le développement et la production de médicaments. Pendant le processus de fabrication, les eaux usées peuvent être contaminées par ces molécules. Même si les eaux usées sont prétraitées, il est possible que des résidus soient émis dans le système aquatique. Après la production, les médicaments sont utilisés en médecine humaine ou vétérinaire. Dans le cas de la médication humaine, il se peut que des substances actives ne soient pas entièrement absorbées par le corps ; elles sont partiellement excrétées, inchangées, et parviennent aux stations d'épuration des eaux usées urbaines. Cependant, les méthodes de traitement des eaux usées actuelles ne peuvent pas éliminer entièrement toutes ces substances car elles sont essentiellement optimisées pour l'élimination de substances biodégradables et nutritives telles que, le phosphore et l'azote. Par conséquent, ces résidus peuvent passer à travers les stations d'épuration et atteindre les eaux de surface comme les rivières et les lacs. D'autres émissions peuvent résulter de fuites dans les égouts, suite aux débordements des bassins d'orage lors de fortes chutes de pluies ou provenir de boues d'épuration lorsqu'elles sont utilisées en agriculture. La conséquence de ces émissions est que des résidus pharmaceutiques – même en très faibles concentrations – peuvent être détectés dans les eaux de surface voire dans l'eau destinée à la production d'eau potable. Les résidus pharmaceutiques provenant de l'utilisation vétérinaire pénètrent dans le sol et l'eau de surface, principalement par l'épandage de lisier sur la terre arable.

A première vue, il semblerait raisonnable d'éviter complètement le rejet de résidus pharmaceutiques afin de protéger notre réseau d'eau. Dans tous les cas, l'abandon de la production et de la prise de médicaments ne constitue pas un scénario réaliste ni souhaitable. Une autre option est de prendre des mesures techniques pour traiter l'eau souillée. Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques.

Dans ce contexte d'actualité, le présent travail consiste à appliquer une technologie utilisant un processus chimique et physique comme l'adsorption sur bentonite algérienne (à l'état naturel et à l'état activé) pour éliminer un résidu pharmaceutique. L'objectif de ce mémoire est de montrer l'intérêt de ce procédé sur la dégradation de l'antibiotique oxytétracycline en solution aqueuse. Cet antibiotique a été choisi à cause de sa forte utilisation à l'échelle mondiale et de son impact environnemental.

Le travail présenté dans ce document a pour centre d'intérêt principal la valorisation d'un matériau local très abondant et disponible en Algérie qui est la bentonite. Ce document est structuré en deux volets.

- Le premier volet, essentiellement théorique, traite des thèmes suivants :
  - Notions fondamentales sur les argiles, la montmorillonite et sa structure
  - L'adsorption, technique de dépollution employée,
  - La molécule d'oxytétracycline.
- Le deuxième volet expérimental se divise en trois parties :
  - Préparation et activation de la bentonite,
  - Caractérisation de la bentonite à l'état naturel et à l'état activé,
  - Adsorption de l'oxytétracycline sur les différents supports.

**Première partie :**  
**Revue bibliographique**

# **Chapitre 1 :**

## **Généralités sur la bentonite**

## Chapitre 1 : Généralités sur la bentonite

### 1.1. Les argiles

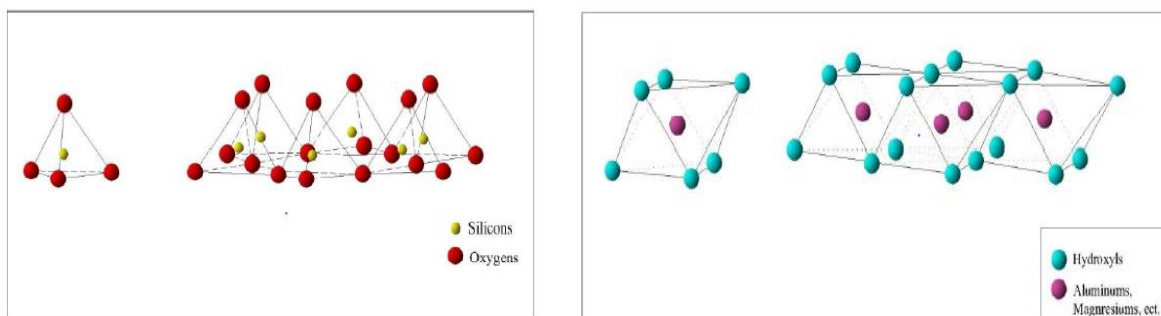
Les argiles sont des produits de la décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont les diamètres des grains sont inférieurs à 2 micromètres. Ces particules représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés **minéraux argileux** responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption (Chauvel et Monnier, 1972).

Dans le sol, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes ou hydroxydes de fer ou d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes (Grimm, 1953).

#### 1.1.1. Structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates qui sont des empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Ces feuillets, qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** de  $\text{SiO}_4$  et d'une couche d'**Octaèdres** de  $\text{AlO}_6$ , ferrifères ou magnésien (2:1 ou 1:1) (Figure 1.1)



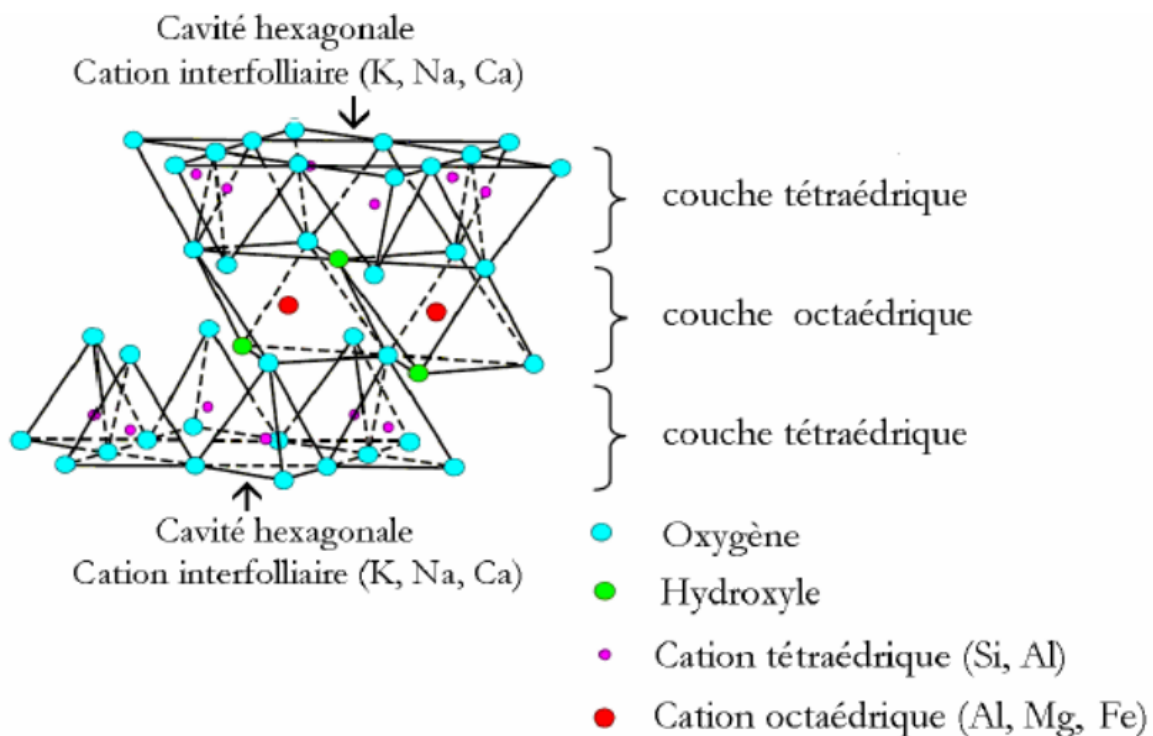
a : structure des tétraèdres

b : structure des octaèdres

**Figure 1. 1 : structure des tétraèdres de silice et des octaèdres d'aluminium.**

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres

d'oxydes métalliques dans un rapport **2:1** ou **1:1**. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires (Lepluard, 2002). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la Figure 1.2. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  (Caillère et al., 1982; Luckham et Rossi, 1999). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques ( $O^{2-}$ ). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique.



**Figure 1. 2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et Rossi, 1999).**

## 1.1.2. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes (Jozja, 2003) :

- i) Minéraux à **7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O** ou de type **1:1**. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- ii) Minéraux à **10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O: T** ou de type **2:1**. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

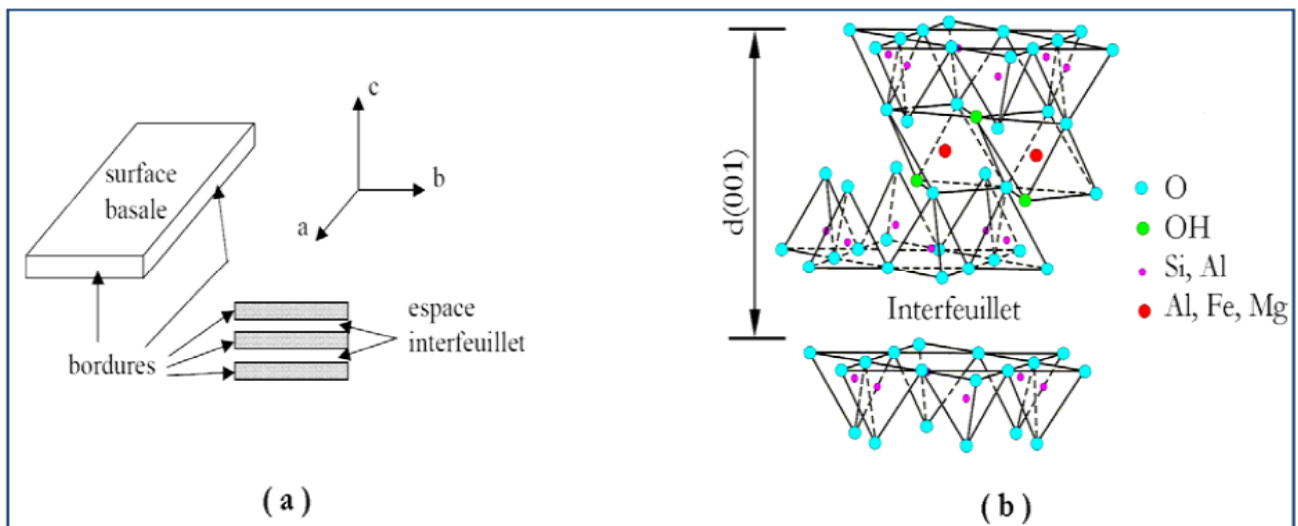


- iii) Minéraux à  $14 \text{ \AA}$  : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets **T:O:T** et de couches octaédriques interfoliaires,
- iv) Minéraux **interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

### 1.1.3. Structure des smectites

La bentonite appartient au groupe des smectites qui font partie des silicates du groupe T:O:T. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ  $14 \text{ \AA}$  (Viallis-Terisse, 2000).

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), entraînant un déficit de charge dans les feuillets, qui deviennent négativement chargés. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler ce déficit de charge. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH (Figure 1.3).



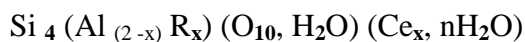
**Figure 1. 3 : (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que l'espace inter feuillets.**

**(b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.**

## 1.2. La bentonite

### 1.2.1. Définition de la bentonite

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



avec

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

C'est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle peut être blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

### 1.2.2. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). La bentonite contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte, pour la première fois, en 1847 près de Montmorillon dans le département de la Vienne (France) (Deribere, 1943).

### 1.2.3. La bentonite en Algérie

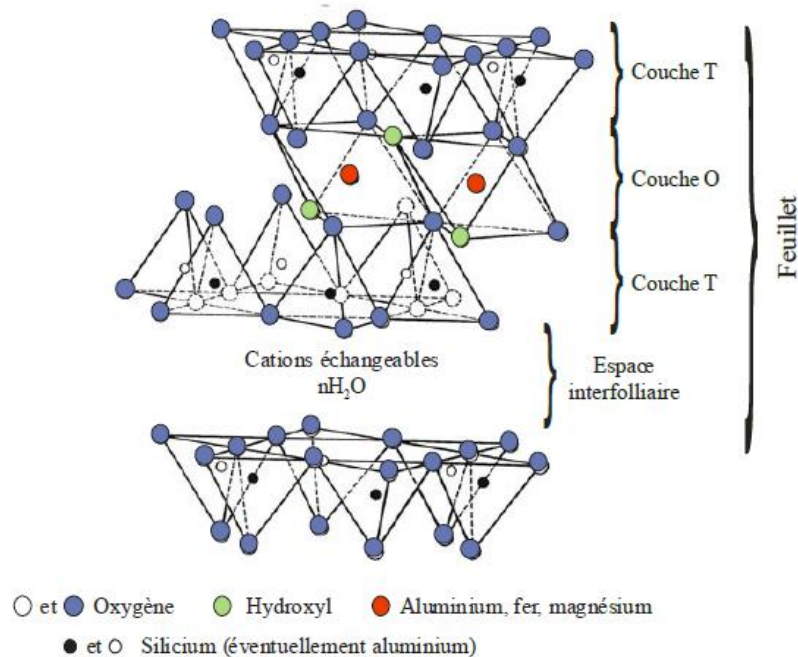
En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent à l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab, 1987).

### 1.2.4. Structure et composition de la bentonite

La montmorillonite (Figure I.4) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des cations échangeables ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,

$\text{NH}^{+4}$  et  $\text{Na}^{+}$ ) situés principalement entre ces couches de silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité (Caillère et al, 1963).

La structure de la montmorillonite reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hofmann (Edelman et al.,1940), d'Edelman (Edelman et al.,1940) .



**Figure 1.4: Structure de la montmorillonite.**

### ➤ Hypothèse d'Hofmann

D'après Hofmann et collaborateurs (Edelman et al., 1940), la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites "feuillets"; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice oxygène). Certains atomes d'oxygène sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH. Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale ; c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées. Elles peuvent varier de 9,6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire.

Il est à noter que les ions  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sans pour autant changer la structure du feuillet ; par contre, la substitution

des ions  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  aux ions  $Al^{3+}$  entraîne un déficit de charges positives. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, etc. On parle ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca, ...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement.

### ➤ Hypothèse d'Edelman

Edelmann et ses collaborateurs ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (Edelman et al. 1940)

### 1.2.5. Propriétés de la bentonite

Les minéraux argileux ont un comportement particulier vis-à-vis de l'eau. Une particule argileuse en suspension dans l'eau est colloïdale, se disperse, gonfle et adsorbe des quantités d'eau logeant dans l'espace interfoliaire et pouvant atteindre plusieurs couches.

#### a. Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Donc la colloïdalité est liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise, grâce à leur grande surface d'interaction. La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électro-neutralité des grains d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'un certain nombre d'ions de charge opposé se répartissant selon une double couche. L'une fixe de faible épaisseur liée au solide et l'autre diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage (Jouenne, 1964)

#### b. Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (en particulier les montmorillonites) ce qui a pour effet de provoquer un gonflement. Il existe deux types de gonflement (Frédéric, 2001).

➤ gonflement inter foliaire

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

➤ gonflement inter particulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. Ce gonflement a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles (Bliefert et al., 2001).

L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau tout en gardant ses propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de plusieurs facteurs tels que : la charge du réseau cristallin, la nature des contre ions, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Pour les montmorillonites, le gonflement croit dans l'ordre suivant des cations compensateurs :  $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cs^+ < NH_4^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ .

### c. Capacité d'échange cationique

Les atomes de valence n substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ . Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile, soit elle est sodique ou soit elle est calcique.

Dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $Al^{3+}$  par des ions  $Mg^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $Si^{4+}$  par des ions  $Al^{3+}$  en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Par ailleurs, certains auteurs citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH (Caillère et al., 1982). Pour un pH bas, les ions  $H^+$  majoritaires se lient à l'argile plus que les  $OH^-$ . Il en résulte une charge globalement positive et l'argile se caractérise par

une capacité d'échange anionique. Pour un pH élevé, les ions  $\text{OH}^-$  dominants conduisent au phénomène inverse et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC). A l'équilibre, au point isoélectrique, la capacité d'échange de l'argile devient nulle (Adriano, 1986). La CEC est donc fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre.

L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique ou CEC. La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur. Elle est exprimée en milliéquivalents grammes/100 g d'argile. Pour évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes d'analyse : la méthode au bleu de méthylène, la méthode au cobalt et la méthode conductimétrique (Kahr et Madsen, 1995).

#### d. Surface spécifique

Les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée ( $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour des smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie ( $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les smectites), Figure I.5.

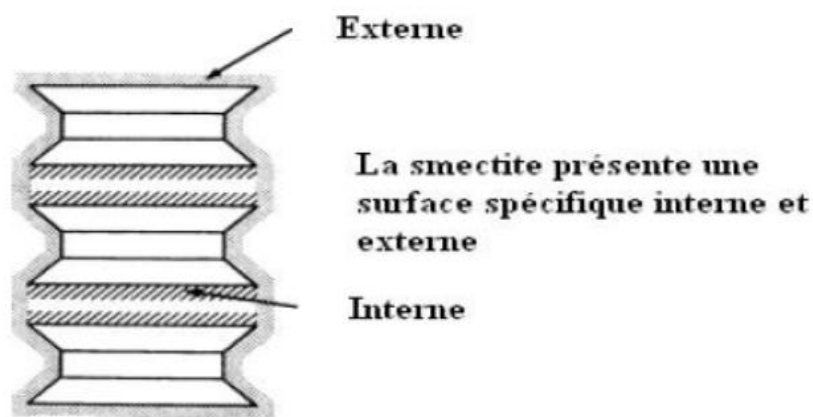


Figure 1. 4: Structures interne et externe des smectites (Adriano, 1986).

#### 1.2.6. Applications de la bentonite

Il existe 2 types de bentonite :

- La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et dans la recherche géothermique (A.Decarreau, 1990).

- La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques (Carreteo, 2002) (excipients, pansement gastro-intestinaux, .....

De nombreux travaux (Narayanan et al., 2000 ; Canizares et al., 2000) ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

- Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides,
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite ;
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur la surface des minéraux argileux.

Les argiles jouent aussi un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et ses applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci (Missana et al., 2004) :

- Rétention des isotopes radioactifs dans les sols contaminés (rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl) ;
- Barrière d'étanchéité dans les décharges ;

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption :

- Comme adjuvant pour nourriture animale,
- Comme dégraissant et décolorant,
- Comme voile d'étanchéité et injection dans le ciment, en génie civil,
- Comme boues de forages,
- Dans la fabrication des moules de fonderies,
- Comme additifs aux amendements des sols,

### **1.2.7. Activation de la bentonite**

A l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités sorptionnelles. Afin d'améliorer les propriétés de l'argile, on lui fait subir des traitements physiques (chauffage....) ou chimiques (acide, basique.....).

#### **a. L'activation thermique**

C'est la méthode la plus simple d'activation. L'activation thermique, d'après certaines études (Ovcharenko, 1961; Zoufougarov et al., 1970 ; Srasra, 1989; Rodrigues, 2003), augmente le

pouvoir sorptionnel de l'argile grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage d'une bentonite à une température de 105°C entraîne l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de cette température à 500°C 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 et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

### **b. L'activation acide**

Une amélioration de la capacité sorptionnelle, lors d'un traitement par les acides, conduira à la formation de « bentonite sous forme  $H^+$  » qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium (Ovcharenko, 1961). 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 un ion  $H^+$  de l'acide de traitement, conférant ainsi le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

D'après d'autres chercheurs (Zoulfougarov et al., 1970 ; Srasra, 1989), l'activation chimique des argiles par traitement acide est due au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraîne l'effondrement.

### **c. L'activation par NaCl**

L'activation de l'argile par le chlorure de sodium (NaCl) consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium. Cet échange conduit à l'amélioration du gonflement de l'argile car les ions  $Na^+$  sont hydratés et donc à l'élargissement de l'espace interfoliaire. L'eau va donc s'insérer en couches intercalaires entre les feuillets de silicates. Cet échange a aussi un impact sur la capacité d'échange cationique car les cations  $Na^+$  sont facilement échangeables ce qui entraîne une augmentation de la capacité sorptionnelle de l'argile.

### **d. Autres modes d'activation**

Il existe d'autres modes d'activation tels que :

- L'activation hydrothermale,
- L'activation par les acides organiques,
- L'activation par ultra sons...etc



# **Chapitre 2 :**

# **Généralités sur l'adsorption**

## Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption

### 2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant (Chitour, 2004 ; Naidja, 2010). L'adsorption se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface de l'adsorbant, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

#### 2.1.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives, de nature physique, comprennent les forces dites de Van der Waals qui ne détruisent pas l'individualité des molécules lorsqu'elles opèrent. Elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole (souvent inférieures à 20 kcal/mol). Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (Slejko, 1985).

#### 2.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

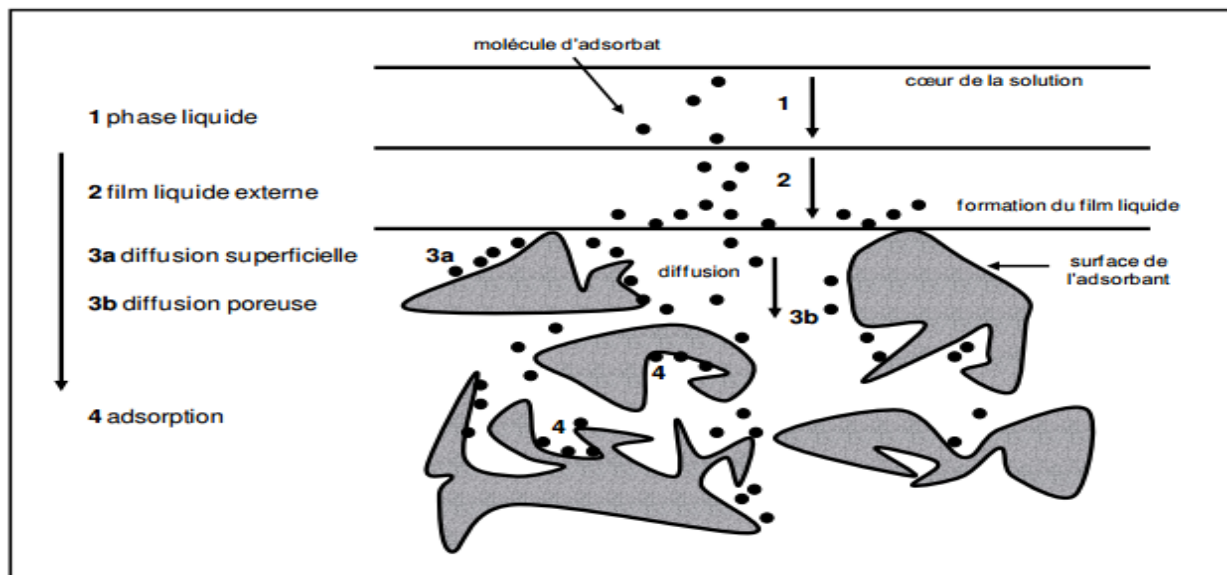
L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons. En conséquence, elles induisent une destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée (entre 20 et 200 kcal/mol) (Slejko, 1985).

**Tableau 2. 1 : Propriétés de la physisorption et de la chimisorption.**

<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat	Peut se produire à toutes températures
La chaleur d'adsorption est inférieure à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	La chaleur d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Le taux d'adsorption est proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température	La pression n'influe pas sur l'adsorption mais le taux est proportionnel à la température
La quantité adsorbée dépend de la nature de l'adsorbat que de l'adsorbant en surface	La quantité adsorbée dépend de l'adsorbat et de l'adsorbant
Ne nécessite pas une énergie d'activation	L'énergie d'activation est nécessaire pour le processus
Plusieurs couches ou monocouches d'adsorption	Monocouche d'adsorption
Force de Van der Waals (faible)	Force de liaisons chimiques (ioniques et covalentes)
Processus réversible et désorption en augmentant la température ou en baissant la pression	Processus irréversible
La désorption peut être totale	La désorption est impossible

## 2.2. Description du mécanisme d'adsorption

À ces deux types d'adsorption, il faut également ajouter les phénomènes de diffusion dus à la forme et à la structure de la particule solide. La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend non seulement une étape d'adsorption mais aussi trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion : la diffusion au cœur de la solution, la diffusion externe et la diffusion interne. La diffusion interne correspond à la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores de la particule (figure 2.1). Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont, en général, les étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption (Crini et al., 2010 ; Tien, 1994 ; Weber et al., 1987).



**Figure 2. 1 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant.**

Les équations 2.1 et 2.2 permettent de calculer les quantités  $Q_t$  de soluté fixé ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) ou encore le taux d'élimination  $E$  du soluté (%).

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2.1)$$

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (2.2)$$

Avec

$Q_t$  : la quantité de soluté adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),

$C_0$  : La concentration initiale de soluté ( $\text{mg. L}^{-1}$ ),

$C_t$  : La concentration de soluté à l'instant  $t$  ( $\text{mg. L}^{-1}$ )

$V$  : Le volume de soluté (L),

$m$  : La masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption, du produit considéré, est obtenue en traçant la quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

## 2.3. Cinétique d'adsorption

### 2.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que:

- la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à l'instant  $t$ ,
- l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (Lagergreen, 1898). La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.3)$$

Avec

$k_1$  : La constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),

$Q_t$  ; La quantité de soluté adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$Q_e$  : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$t$  : Le temps de contact (min).

L'intégration de l'équation (2.3) aboutit à l'équation (2.4).

$$\text{Log}\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t}\right) = \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.4)$$

### 2.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre (équation 2.5) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Ho et McKay, 1999).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.5)$$

L'intégration de l'équation (2.5) aboutit à l'équation (2.6).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (2.6)$$

Avec:

$k_2$ : La constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),

$Q_t$ ; La quantité de soluté adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$Q_e$ : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$t$  : Le temps de contact (min).

## 2.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante, à l'équilibre, entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

### 2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition Constante). La figure II.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme (Chitour, 2004).

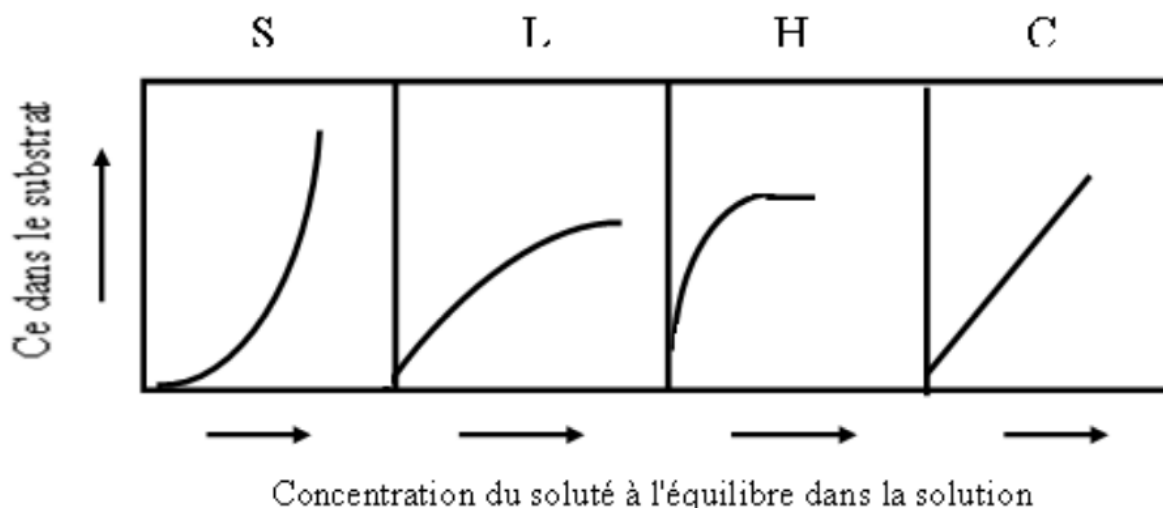


Figure 2. 2 : Classification des isothermes d'adsorption

#### a. Les isothermes de classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant .

### **b. Les isothermes de classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

### **c. Les isothermes de classe H**

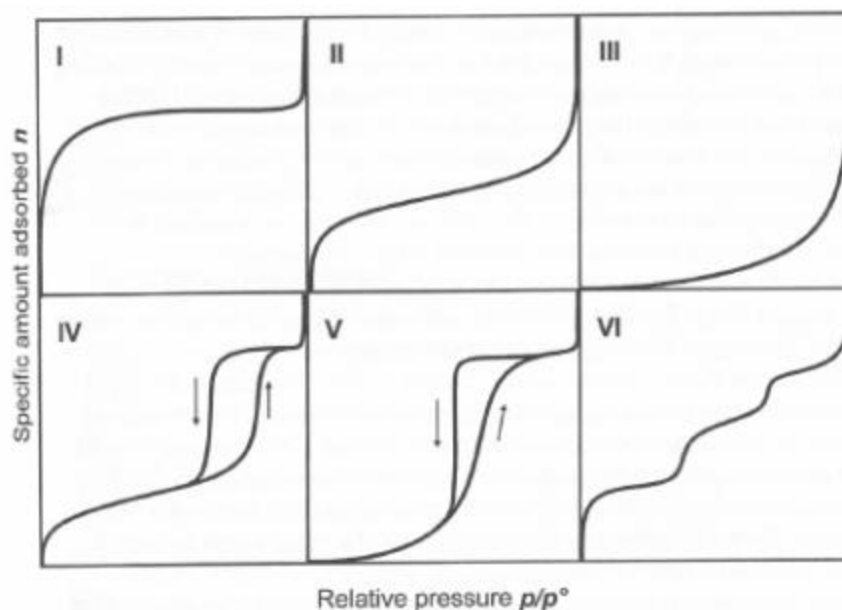
La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

### **d. Les isothermes de classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

## 2.5. Types d'adsorption

Il existe six types d'adsorption mis en évidence par la figure II.3.



**Figure 2. 3 : Les six types d'adsorption.**

**Type I** : le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de  $P/P_0$ , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées.

**Type II** : le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.

**Type III** : le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

**Type IV** : l'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

**Type V** : le milieu est de même type que pour les isothermes de types IV mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

**Type VI** : cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.



## 2.6. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés, selon que l'adsorption se fasse ou non, avec l'interaction moléculaire (Howard, 1967)

### 2.6.1. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Avec

$Q_e$  : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : La concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

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

Le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut, dans ce cas, affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

### 2.6.2. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz, a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution :

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.8)$$

Avec

$Q_e$  : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : La concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),

$Q_m$  : La Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

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

La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie,
- l'adsorption se produit en monocouche,
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface,
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption),
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

### 2.6.3. Modèle de BET

La théorie BET, du nom de ces auteurs Brunauer, Emmett et Teller, ce modèle admet la formation de multicouche. Les molécules d'adsorbant sont adjacentes et recouvrent complètement l'adsorbant (Brunauer 1938), plusieurs couches sont envisagées. L'isotherme de BET repose sur les hypothèses ci-dessous :

- ❖ Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant,
- ❖ Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant,
- ❖ Chaque site est indépendant des sites voisins,
- ❖ L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes

La relation qui régit ce modèle est donnée par la formule (2.9) :

$$Q_e = Q_m \times \frac{b \times C_e}{(1 - C_e) \times (C_e \times (1 - b) + 1)} \quad (2.9)$$

Avec

$Q_m$  : La quantité adsorbée en monocouche ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$Q_e$  : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : La concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),

$b$  : La constante de BET.

### 2.6.4. Modèle de GAB (Guggenheim-Anderson-Boer)

Le modèle d'isotherme de GAB est une version modifiée de celui de BET. Ce modèle permet de calculer la teneur en eau de la couche mono-moléculaire et de déterminer la chaleur de sorption de la couche mono-moléculaire et de la multicouche (Labuza et al., 1985).

L'équation de GAB peut être écrite selon la forme suivante :

$$Q_e = Q_m \frac{aC_e}{(1-bC_e)(1+cC_e)} \quad (2.10)$$

Avec :

$Q_e$  : La quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),

$Q_m$  : La quantité adsorbée en monocouche ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),

$a$  : La constante de Guggenheim reliant la monocouche à la chaleur de sorption ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

## 2.7. Paramètres influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

### 2.7.1. Propriétés de l'adsorbant

➤ Nature de l'adsorbant :

Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. Ainsi les adsorbants apolaires ont plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.) et les adsorbants polaires, adsorbent préférentiellement les corps polaires ,

➤ Taille des molécules adsorbées :

Si les diamètres des molécules de l'un des composants de la solution sont supérieurs aux dimensions des pores, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé,

➤ La polarité :

Elle fixe la grandeur du moment dipolaire et la polarisabilité des molécules adsorbées qui détermine l'aptitude de la structure électronique des molécules à être modifiée dans un champ électrique et à donner un moment dipolaire induit,

➤ La solubilité :

L'adsorption décroît lorsque la solubilité augmente. Puisque souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît.

## **2.7.2. Propriétés de l'adsorbant**

### ➤ Nature de l'adsorbant :

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre et ce, afin d'avoir une bonne activité spécifique (Burgot, 2011). En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

### ➤ la surface spécifique :

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

### ➤ la distribution des tailles de pores :

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

## **2.7.3. Le pH**

Ce paramètre agit sur la capacité de fixation des adsorbants naturels.

## **2.7.4. La température**

En général, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures (Dulman et CucuMan, 2009 ; Goswami et Purkait, 2010).

## **2.8. Grands types d'adsorbants**

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui

du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, Gadd (2009), Crini (2006, 2005), Volesky (2001) et McKay (1996) ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques suivantes :

- facilement disponible,
- posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique,
- être stable d'un point de vue chimique et thermique,
- présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides,
- présenter des sélectivités importantes,
- être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, ...),
- être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques (Crini, 2005). De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre. Par exemple, les charbons actifs sont très efficaces vis-à-vis des colorants acides et basiques mais ils sont inefficaces pour les colorants de type métallifère (Aksu, 2005). Les charbons complexent les métaux mais ils se saturent rapidement. Enfin, ils sont généralement utilisés pour abattre la DCO ou les pesticides (Radovic et al., 2000 ; Streat et al., 1995). Les résines organiques sont surtout utilisées pour échanger des ions (Crini, 2006). Il n'existe donc pas de matériau unique capable de complexer tous les types de polluants utilisés par les différentes filières industrielles.

## Chapitre 3 : L'Oxytétracycline.

## **Chapitre 3 : L'Oxytétracycline**

La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Or de nombreux antibiotiques comme la doxycycline, l'oxytétracycline, ou la lévofloxacine sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement.

De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement de traitement des eaux ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels ou artificiels et des dysfonctionnements apparaissent au sein des systèmes d'assainissement (Levi, 2006).

Il est donc devenu très important de se préoccuper des rejets de résidus de médicaments dans la nature, d'en évaluer les impacts et les risques, afin de protéger l'environnement et en particulier le bon état des milieux aquatiques et des ressources en eau, mais aussi la santé publique.

### **3.1. Les antibiotiques**

Les antibiotiques sont des substances d'origine naturelle (élaborées par des champignons) ou des molécules obtenues par synthèse qui ont le pouvoir de s'opposer à la multiplication des germes microbiens. Leur action s'exerce de deux façons :

- en inhibant leur multiplication : c'est l'action bactériostatique.
- en les détruisant : c'est l'action bactéricide.

Vu leur pouvoir antimicrobien, les antibiotiques sont largement utilisés dans le domaine médical afin d'améliorer la santé humaine, et de prévenir et traiter les animaux et les infections de plantes ainsi que de promouvoir la croissance dans l'élevage (Martinez, 2009 ; Cabello, 2006). Toutes ces applications font que les antibiotiques peuvent être libérés en grandes quantités dans les écosystèmes naturels et surtout dans le milieu aquatique.

Les antibiotiques pourraient influencer ou même altérer les fonctions des écosystèmes des sols et augmenter le risque de transfert de gènes de résistance aux antibiotiques pour le corps humain à travers la chaîne alimentaire (Zhu, 2009). Ils sont considérés aussi comme micropolluants émergents qui sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans

le milieu aquatique. Ce sont ces risques encourus qui font de la présence des antibiotiques, dans l'environnement, un souci majeur.

Parmi les différentes familles d'antibiotiques, les tétracyclines sont les plus connus et les plus utilisés.

### **3.2. Les tétracyclines**

Les tétracyclines doivent leur nom à leur structure tétracyclique : noyau naphtacène-carboxamide. La 1ère tétracycline fut l'Auréomycine, élaborée par des champignons Actinomycètes : *Streptomyces auréofaciens* (Diaztorres et al., 2003) et doit son nom au fait qu'à un certain stade de son développement, le champignon donne naissance à un pigment jaune d'or.

Elle est indiquée contre un grand nombre d'infections bactériennes à Gram positif, Gram négatif et anaérobie, mais aussi contre certains autres microorganismes. On l'utilise également pour produire de nombreux dérivés semi-synthétiques de la classe des tétracyclines (Roberts, 2003).

Les tétracyclines peuvent être (Roberts, 2003):

- de première génération, obtenues par des procédés fermentaires comme la chlortétracycline, l'oxytétracycline, la tétracycline et la déméclocycline.
- de deuxième génération, obtenues par hémi synthèse à partir des premières comme la doxycycline et la minocycline.

### **3.3. L'oxytétracycline**

L'oxytétracycline est une tétracycline de première génération (Visseaux, 2009), obtenue par des procédés fermentaires à partir de l'actinomycète *Streptomyces rimosus* (Merck et al., 2008). Son activité bactériostatique à spectre large s'exerce sur les bactéries à Gram négatif et positif d'où son utilisation dans une grande variété d'affections cliniques.

La formule moléculaire brute de l'oxytétracycline est  $C_{22}H_{24}N_2O_9$  et sa nomenclature chimique est la suivante : (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octanhydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2-carboxamide.

L'antibiotique oxytétracycline peut être commercialisé sous 2 formes (Ndong- Ekorezock, 2006) :



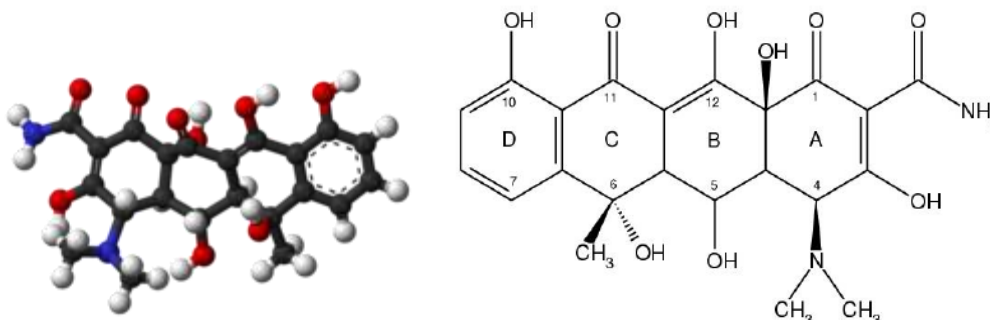
- sous forme de chlorhydrate, de formule :  $C_{22}H_{24}N_2O_9, HCl$ .
- sous forme de dihydrate, de formule :  $C_{22}H_{24}N_2O_9, H_2O$ .

### 3.3.1. Structure et propriétés de l'oxytétracycline

#### a. Structure (Ndong- Ekorezock, 2006)

La structure chimique de l'oxytétracycline (Figure III.1) se caractérise par :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment :
  - ✓ un noyau phénol,
  - ✓ un enchainement bêta-dicetophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,
  - ✓ un hydroxyle énolique,
  - ✓ une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
  - ✓ une fonction carboxamide.



**Figure 3. 1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline.**

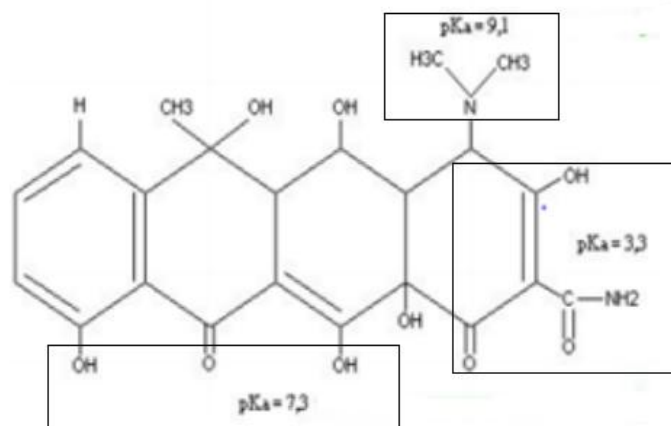
#### b. Propriété physiques (Delépée, 2003)

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

### c. Propriétés chimiques (Delépée, 2003)

#### c.1. Caractère acido-basique

La présence d'un groupement diméthylamine est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pKa à 3,3 (fonction phénolique, carboxamide et cétone du cycle A), 7,3 (enchaînement dicetophénolique) et 9,1 (groupement diméthylamine) (Figure 3.2).



**Figure 3. 2 : Différents pK<sub>a</sub> de la molécule de l'oxytétracycline (Delépée, 2003).**

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Son point isoélectrique se situe à un pH de 5,0. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorures. Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables.

#### c.2. Caractère chiral

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

aspects de sa toxicité chez les Mammifères. Les principales propriétés chimiques de l'oxytétracycline et leurs conséquences pratiques sont résumées sur la figure 3.3.

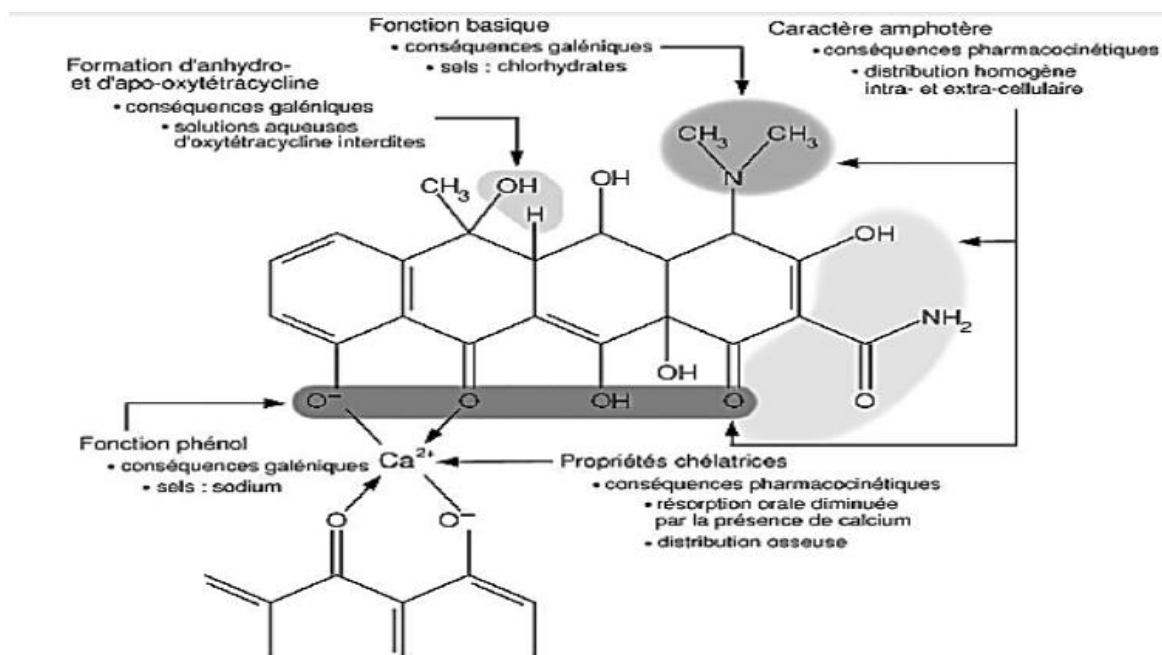


Figure 3. 3 : Réactivité chimique de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992).

### 3.3.2. Activité bactérienne et mode d'action (Chopra et Roberts, 2001)

La molécule d'oxytétracycline est active sur les bactéries anaérobies, les mycoplasmes, les rickettsies, les Chlamydiae et les leptospires. Elle possède aussi une activité sur les amibes, les coccidies ainsi que sur les Histomonas. L'oxytétracycline a une action bactériostatique, le mode d'action principal réside dans l'inhibition de la synthèse protéique en empêchant la liaison de l'aminoacyl-ARNt à la sous-unité 30 S du ribosome bactérien. L'oxytétracycline a également pour action l'inhibition de nombreux systèmes enzymatiques microbiens par chélation des cations des métaux bivalents (Figure 3.4).

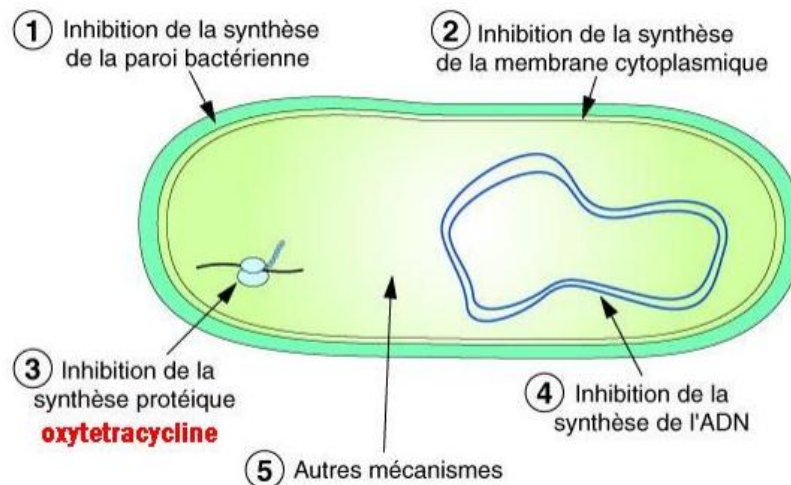


Figure 3. 4 : Les modes d'action des antibiotiques chez les bactéries.

### 3.3.3. Dégradation et stabilité

La molécule d'oxytétracycline présente une bonne stabilité à l'état solide et une diminution de son activité en milieu aqueux. Elle accuse une dégradation en fonction du pH, de la température, de la lumière et de l'humidité. Doi et Stoskopf, (2000) ont étudié l'importance de ces paramètres. Le temps de demi-vie diminue de 14 à 0,26 jours lorsque la température augmente de 25 °C à 43 °C et de 46,4 à 9,1 jours quand le pH passe de 3 à 10. Cette même étude montre que la dégradation de l'oxytétracycline est trois fois plus importante à la lumière qu'à l'obscurité. La photo-dégradation ainsi que l'hydrolyse de cette molécule varie proportionnellement aux variations du pH. Sa stabilité est maximale pour un pH compris entre 0,5 et 2,5. Loftin et al. (2008) ont observé que la dégradation de l'oxytétracycline est favorisée en milieu alcalin. Delépée (2003) a aussi mis en évidence l'effet du pH et de la luminosité sur la dégradation de l'oxytétracycline. L'effet du pH peut laisser supposer l'existence de phénomènes d'hydrolyse et l'effet de la luminosité rend compte d'une réelle photosensibilité de cette molécule.

### 3.3.4. Devenir de l'oxytétracycline dans l'environnement

Les antibiotiques à usage vétérinaire, lorsqu'ils sont administrés à des animaux en élevage intensif, se retrouvent en grande majorité dans le lisier. La mobilité des molécules ou de leurs métabolites dans le sol détermine leur devenir (Jorgensen et Halling-Sorensen, 2000). Elles

peuvent alors contaminer les eaux de surface par lessivage ou contaminer les eaux souterraines par lixiviation.

Dans le cas où l'oxytétracycline est administré à des animaux en pâturage, les molécules sont alors rejetées directement sur le champ dans les urines et les fèces et suivront le même cheminement que l'oxytétracycline dispersé avec le lisier. Les quantités rejetées par cette voie de contamination sont cependant moins importantes que les précédentes. L'aquaculture constitue une source de contamination plus directe de l'environnement. L'oxytétracycline est généralement administré aux poissons sous forme d'aliments médicamenteux. Ce mode d'administration conduit à ce qu'une grande partie atteigne l'environnement, car les molécules diffusent dans l'eau à partir de l'aliment non consommé, et rejetées par les poissons. Ainsi, 70 à 80% de l'oxytétracycline administrés sous forme d'aliments médicamenteux en aquaculture atteignent l'environnement (Hektoen et al., 1995).

Une autre cause de la présence de l'oxytétracycline dans les eaux de surface est les STEP. En effet, dans les STEP, la biodégradation conduit à des transformations non complètes des molécules. De ce fait, les résidus de médicaments non retenus dans les STEP sont rejetés dans les eaux de surface.

L'oxytétracycline peut se trouver aussi dans les sédiments et même dans les aliments.

Donc l'analyse des données disponibles permet de conclure que l'oxytétracycline est présent dans l'environnement à des concentrations très variables ainsi que dans des milieux aquatiques et terrestres et dans les déjections des animaux d'élevage. Le tableau 3.1 donne quelques valeurs de l'oxytétracycline mesurées par quelques chercheurs.

**Tableau 3. 1 : Teneurs de l'oxytétracycline dans l'environnement.**

Localisation		Concentration dans l'environnement		Références
		minimale	maximale	
Eau de surface		< 0,10 µg.L <sup>-1</sup>	0,34 µg.L <sup>-1</sup>	Kolpin et al., 2002
Sédiments (aquaculture)		0,1 mg.kg <sup>-1</sup>	11 mg.kg <sup>-1</sup>	Halling-Sorensen et al., 1998
Sédiments		0,1 mg.kg <sup>-1</sup>	285 mg.kg <sup>-1</sup>	
Sol agricole			< 0,01 mg.kg <sup>-1</sup>	Hamscher et al., 2004
Sédiments organiques		10,9 mg.kg <sup>-1</sup>	285 mg.kg <sup>-1</sup>	Thiele-Bruhn, 2003
Sol		2,5 mg.kg <sup>-1</sup>	50 mg.kg <sup>-1</sup>	
Déjections animales	Bétail bovin	19 mg.kg <sup>-1</sup>		Hamscher et al., 2004
	Lagune de lisier	5 µg.L <sup>-1</sup>	700 µg.L <sup>-1</sup>	Meyer et al., 2000

### 3.3.5. Toxicité de l'oxytétracycline

#### a. Toxicité sur l'homme

Une contamination des aliments n'est pas à exclure. La présence des antibiotiques est envisageable du fait de plusieurs facteurs :

- les antibiotiques utilisés à des fins de production sont probablement présents dans la chair des animaux destinés à la consommation ou dans le lait et produits dérivés, mais les médicaments à usage vétérinaire sont aussi concernés,
- les sols contaminés par les excréments des animaux d'élevage sont parfois utilisés pour des productions végétales,
- les sols peuvent être contaminés par les antibiotiques ou leurs métabolites encore présents dans les boues des stations d'épuration qui sont épandues dans les champs.

La méconnaissance de ces transferts empêche de faire une véritable évaluation des risques pour l'homme. Il ne faut pas oublier néanmoins qu'une réglementation relative aux résidus de médicaments vétérinaires est déjà en place, malgré ses faiblesses.

Il existe différents risques pour l'homme comme l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et coquillages commercialisés avec le risque de perturber la flore intestinale normale. Cette ingestion concerne aussi les viandes et peut aussi générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer. Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries antibiorésistantes à certains antibiotiques. Le danger principal est bien la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert de gènes de résistance. Cette nocivité indirecte a déjà eu pour conséquence une restriction drastique de l'utilisation de l'oxytétracycline en aquaculture dans de nombreux pays (Haguenoer, 2010).

En plus, les bactéries inoffensives possédant des gènes de résistance aux antibiotiques peuvent transférer ces gènes à des bactéries pathogènes qui se trouvent dans le même milieu. Les éléments génétiques qui sont transférés sont souvent porteurs de facteurs qui confèrent la résistance à plus d'un type d'antibiotique. Le transfert de tels éléments génétiques donne lieu à la création de « supermicrobes » résistants à de nombreux antibiotiques différents. On voit de plus en plus d'éclosions d'infections dangereuses causées par de tels supermicrobes. Au cours des dernières décennies, le recours aux antibiotiques nous a permis de lutter contre de nombreuses infections graves. Cependant, à mesure que les souches résistantes se répandent

en raison d'ajustements évolutifs naturels et inévitables, les antibiotiques perdent leur valeur comme outil thérapeutique pour lutter contre les maladies infectieuses.

Donc, Il est indispensable que des contrôles de la qualité des aliments soient faits afin de permettre une diminution des expositions humaines à ces antibiotiques.

### **b. Toxicité sur l'environnement**

Les résidus d'antibiotiques rejetés dans l'environnement sans être transformés peuvent rester biologiquement actifs et présenter des risques pour l'environnement. L'utilisation excessive d'antibiotiques entraîne l'émergence de bactéries résistantes aux antibiotiques et maintient, dans l'environnement, des taux élevés de microorganismes résistants aux antibiotiques. Les bactéries résistantes aux antibiotiques constituent un risque pour l'environnement. Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme, les exemples étant assez nombreux. Des phénomènes d'hépatotoxicité et de génotoxicité se sont exercés sur diverses espèces : poissons, micro-algues, crustacés, la cible variant avec l'antibiotique. Par exemple, les tests de toxicité aiguë de l'oxytétracycline ont montré une plus grande sensibilité sur des microalgues que sur des crustacés (Ferreira et al., 2007). L'oxytétracycline possède des effets immunosuppresseurs (Rijkers et al., 1980) et hépatotoxiques chez les poissons (Bruno, 1989). Pour ces raisons, il a été plus ou moins remplacé par d'autres antibactériens comme le florfenicol (Ferreira et al., 2007). Des effets synergiques ont été observés avec des combinaisons d'érythromycine et d'oxytétracycline sur des microorganismes de boues activées de STEP (Christensen et al., 2006), ce qui montre bien que les impacts sur l'écosystème spécifique des STEP doivent être évalués. Sur les écosystèmes terrestres, les antibiotiques peuvent aussi affecter la qualité des sols en perturbant la communauté bactérienne ou en créant des résistances parmi les bactéries environnementales en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et les purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux (Haguenoer, 2010).

**Deuxième partie :**  
**Partie expérimentale et**  
**discussion**



**Chapitre 4 :**  
**Activation des argiles et**  
**caractérisation.**

## **Chapitre 4 : Activation des argiles et caractérisation.**

### **4.1. Introduction**

Compte tenu de l'abondance de la bentonite dans notre pays, de ses propriétés excellentes particulièrement texturales, nous avons cherché dans un contexte de développement durable local de valoriser cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation. La présente contribution vise à étudier l'effet de différentes méthodes de traitement de cette argile dans le but de chercher une amélioration de leurs propriétés sorptionnelles et ce, en vue de leur valorisation entre autres dans les technologies de dépollution.

Dans un premier temps, notre démarche expérimentale a consisté en la préparation de la bentonite brute et en sa caractérisation. Par la suite, nous avons procédé à l'activation de cette argile par deux traitements, l'un acide par HCl et l'autre par le chlorure de sodium (NaCl). Ces argiles ainsi activées ont été ensuite caractérisées par différentes techniques.

### **4.2. Activation de la bentonite**

L'argile brute utilisée dans ce travail est une bentonite prélevée du bassin naturel du gisement de Hammam-Boughrara à Maghnia à l'ouest de l'Algérie dont les réserves sont estimées à 2 millions de tonnes. Cette argile a été broyée dans un broyeur à boulets de marque RETSCH (Ref. PM100). La bentonite réduite a été tamisée (RETSCH, AS 200) et les fractions inférieures à 100  $\mu\text{m}$  ont été retenues puis séchées à une température de 105°C jusqu'à poids constant.

#### **4.2.1. Activation par HCl**

Le pouvoir sorptionnel de la bentonite naturelle est peu élevé. Il peut être amélioré par un traitement acide.

##### **a. Principe de l'activation acide**

Le principe de l'activation consiste en l'attaque des argiles brutes par les acides minéraux, pour échanger les ions de la série alcaline et alcalino-terreuse et les éléments du 3<sup>ème</sup> groupe du tableau périodique, contre des ions  $\text{H}^+$ . Il a été en particulier montré que cette étape s'accompagne d'une dissolution progressive de l'argile. Cette dissolution peut conduire à la dislocation, voire à l'effondrement sous des conditions sévères d'attaque du réseau cristallin

et à la formation de silice amorphe. Les cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) sont remplacés au cours de l'activation par des protons  $\text{H}^+$ .

### **b. Mode opératoire**

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre (Figure IV.1a), nous avons introduit la bentonite sèche, puis la solution d'acide chlorhydrique à 8%. Le mélange sous agitation continue est alors chauffé jusqu'à environ  $98^\circ\text{C}$ , température maintenue constante durant tout le processus d'activation. Le temps de contact de 6 heures est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint  $98^\circ\text{C}$ . La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide qui est vérifiée à l'aide de  $\text{AgNO}_3$ . En effet, l'absence dans le filtrat d'un précipité de  $\text{AgCl}$  indique la fin du lavage. La bentonite, débarrassée ainsi des ions chlorures, est alors séchée à  $105^\circ\text{C}$ , puis broyée et tamisée à une fraction inférieure à  $100\mu\text{m}$ .

### **4.2.2. Activation par NaCl**

Le but de l'activation est toujours d'améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en jouant sur sa structure.

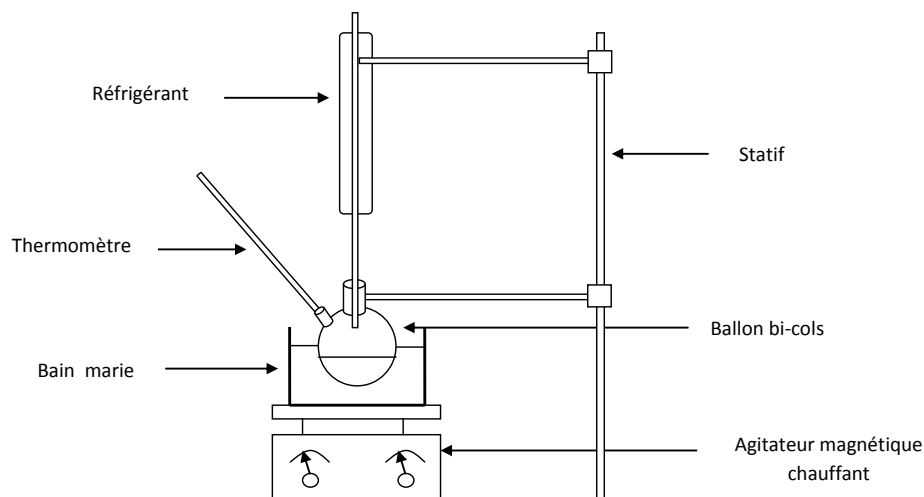
#### **a. Principe de l'activation**

Le principe de l'activation des argiles par  $\text{NaCl}$  est d'homo-ioniser l'argile et de remplacer tous les cations échangeable par les cations  $\text{Na}^+$  qui sont facilement échangeables par rapport aux autres cations. Facilement hydratables, ils permettent aussi un meilleur gonflement des argiles ce qui provoque une augmentation de l'espace interfoliaire.

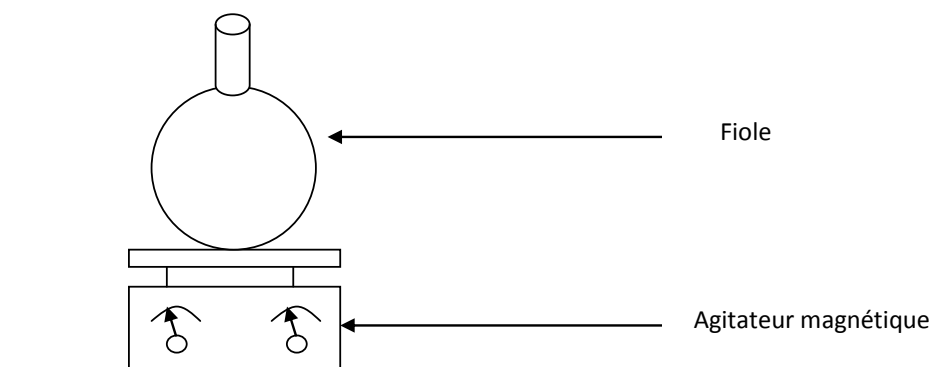
#### **b. Mode opératoire**

La fraction granulométrique réduite à  $100\mu\text{m}$  et séchée à  $105^\circ\text{C}$ , est mise en contact, dans un ballon de  $1000\text{ cm}^3$ , avec du  $\text{NaCl}$  1M dans un rapport solide-liquide  $S/L=100$  (g/L) pendant 24 heures sous agitation continue (Figure IV.1b). Ensuite, la bentonite est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des ions  $\text{Cl}^-$  introduits par ce traitement soit éliminée. Ceci est vérifié par l'absence de précipité blanc d' $\text{AgCl}$  en présence de quelques gouttes de solution saturée d' $\text{AgNO}_3$ .

Cette opération est répétée 5 fois. Au bout du cinquième contact, la bentonite est lavée, filtrée, séchée et broyée à  $100\mu\text{m}$ .



**a. Activation par HCl**



**b. Activation par NaCl**

**Figure 4. 1 : Appareils d'activation de la bentonite.**

### 4.3. Caractérisations physico-chimique et structurale des argiles

Différentes techniques d'investigation ont été utilisées pour l'analyse et la caractérisation des matériaux argileux avant et après activations.

#### 4.3.1. Caractérisation physico-chimique

##### a. Détermination de la surface spécifique (Essai au bleu de méthylène)

Cet essai permet de mesurer la capacité des éléments fins à adsorber du bleu de méthylène. Cette capacité rend compte globalement de l'activité de surface de ces éléments. On appelle «valeur au bleu» des particules fines, la quantité exprimée en grammes de bleu de méthylène adsorbée par 100 g de particules fines. On injecte successivement des doses élémentaires d'une solution de bleu de méthylène dans le bain aqueux contenant la prise d'essai. On contrôle l'adsorption du bleu après chaque ajout, en effectuant le test de la tâche.

La valeur au bleu est calculée par le biais de la formule 4.1 :

$$VB = \frac{\text{volumedebledeméthylèneutilisé} \times \text{CBM}}{M_{\text{bentonite}}} \times 100g \quad (4.1)$$

VB: valeur au bleu pour 100g de solution (g),

CBM : concentration de bleu de méthylène (0,01 g.mL<sup>-1</sup>),

M<sub>bentonite</sub> : la masse de la prise d'essai (25g).

Avant de commencer l'essai, tous les échantillons ont été séchés à une température de 105 °C pendant 24 H. La masse de la prise d'essai est fonction de la taille des particules d'argile selon le tableau IV.1 (NF EN 933-9, 1999).

**Tableau 4. 1 : Masse de la prise d'essai.**

Fraction	<400 microns	<180 microns	<80 microns
Ms (g)	50	25	10

Une concentration de 10g/L en bleu de méthylène a été choisie selon la norme suscitée. Le test à la tâche est effectué après chaque injection de bleu. Ce test consiste à prélever à l'aide de la tige en verre une goutte de suspension que l'on dépose sur le papier chromatographique. La tâche ainsi formée se compose d'un dépôt central de matériau coloré d'un bleu, généralement entouré d'une zone humide incolore. Le test est dit positif si, dans la zone humide, apparaît autour du dépôt central une auréole bleu clair persistante, il est dit négatif si l'auréole est incolore, Le dosage se fait à l'aide de la burette, en ajoutant successivement des doses de bleu de méthylène, cette addition étant suivie du test de la tâche sur le papier. A partir d'une certaine dose, l'auréole se colore en bleu clair et c'est le signe que toute la bentonite a atteint sa capacité d'adsorption maximale. A ce moment, sans rien ajouter, on laisse s'opérer l'adsorption du bleu, qui n'est pas instantanée. Tout en effectuant des tests de minute en minute. Si l'auréole bleu clair disparaît dans les 2 minutes, on ajoute encore une quantité de bleu de méthylène, chaque addition doit être suivie d'essais d'une minute en minute, on renouvèle ces opérations jusqu'à ce que l'essai demeure positif pendant 5 minutes consécutives. Les volumes de titrage pour les 3 bentonites sont donnés dans le tableau 4.2.

**Tableau 4. 2 : Volumes de titrage.**

Volumes de titrage (mL)		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
8	13	10

Les valeurs au bleu des trois argiles exprimées en grammes de bleu de méthylène pour 100 g de bentonite sont données dans le tableau 4.3.

**Tableau 4.3 : Valeurs au bleu des trois bentonites.**

Valeur au bleu		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
0,32	0,52	0,40

La surface spécifique pour 100 g de bentonite est déterminée par le biais de l'équation 4.2.

$$S_s = \left( \frac{VB}{100} \times \frac{6,02 \times 10^{23}}{373,91} \times 130 \times 10^{-20} \right) \quad (4. 2)$$

Où

$130 \times 10^{-20}$  représente la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène.

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.4.

**Tableau 4.4 : Surface spécifique des trois argiles.**

Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
6,72	10,92	8,40

Nous remarquons que selon cette méthode, les résultats de la surface spécifique sont inférieurs à ceux obtenus par la méthode BET. Toutefois, malgré ces faibles valeurs nous constatons une amélioration de la surface spécifique du fait de ces activations.

### **b. Détermination du pH**

La procédure de mesure adoptée consiste en la mise en solution, à température ambiante, de 5g de bentonite dans un volume d'eau distillée de 50mL. Le mélange est agité pendant 30 minutes afin d'homogénéiser la solution. Après 3h de décantation, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pHmètre de marque Hanna Instruments (pH 210) d'une électrode combinée verre, Ag,AgCl. Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.5.

**Tableau 4. 5 : Valeurs de pH des trois bentonites.**

pH		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
9,72	4,26	8,86

Le pH de 9,72 révèle la basicité de la bentonite naturelle qui serait due aux sels solubles basiques comme les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites.

Quant à la bentonite activée par HCl, son pH est acide à cause de la saturation de la bentonite par les ions  $H^+$  qui se sont substitués aux autres cations échangeables.

La basicité de la bentonite activée par NaCl peut s'expliquer de la même manière que pour la bentonite brute à la différence près que cette bentonite a un seul cation échangeable qui est le  $Na^+$ .

### c. Détermination de la Porosité

Pour la mesure de cette grandeur, nous avons mis, dans une éprouvette de 10 mL, une masse de bentonite  $m_1$  équivalente à un volume  $V_1$ . Ensuite, nous avons ajouté du méthanol jusqu'à recouvrement de la bentonite. Le volume de méthanol versé ( $V_2$ ) correspond au volume poreux. La porosité est calculée au moyen de la formule 4.3.

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \quad (4.3)$$

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.6.

**Tableau 4. 6 : Porosité des trois bentonites.**

Porosité (%)		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
56,14	72,37	63,54

Nous remarquons que les porosités des deux bentonites activées sont meilleures que celle de l'argile naturelle. Pour la bentonite activée par HCl, la porosité a augmenté à cause de la destruction de la montmorillonite ce qui a donné plus de vide dans la structure.

Pour la bentonite activée par NaCl, la porosité a augmenté à cause de l'écartement de l'espace interfoliaire.

### d. Détermination de la masse volumique

La masse volumique des échantillons d'argile a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre.

Une masse  $m_B$  de bentonite, préalablement broyée et séchée sous une température de 105°C jusqu'à poids constant, est introduite dans un pycnomètre de volume  $V_T$ . Le méthanol a été utilisé pour combler le vide existant entre les particules. La masse volumique est déterminée par la formule 4.4:

$$\rho = \frac{m_B}{V_T - V_L} \quad (4.4)$$

Avec

$m_B$ : masse de bentonite (g),

$V_T$  : volume total du pycnomètre (mL),

$V_L$  : volume du méthanol (mL).

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.7.

**Tableau 4.7 : Masse volumique des trois bentonites.**

Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
2,40	1,93	2,14

Nous remarquons que les masses volumiques obtenues sont inférieures à celles trouvées pour l'argile Roussel (2,61g.cm<sup>-3</sup>), M'zila (2,72g.cm<sup>-3</sup>) et Dar-Embarek (2,65g.cm<sup>-3</sup>). Nous pouvons expliquer cela par une grande teneur en alcalins.

La masse volumique de la bentonite activée par HCl est inférieure à celle de la bentonite naturelle. Ceci pourrait être dû à la destruction de sa structure provoquée par l'attaque de l'acide ce qui augmente la porosité (tableau 4.6) et donc la masse volumique diminue.

Pour la bentonite activée par NaCl, la porosité a relativement augmenté (tableau 4.6) à cause de l'écartement de l'espace interfoliaire (le volume des particules augmente), et donc la masse volumique diminue.

### e. Détermination du taux d'humidité

Une masse  $m_1$  de bentonite a été séchée à l'étuve à une température de 105 °C jusqu'à poids constant  $m_2$ . Le taux d'humidité est donné par la formule 4.5.

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (4.5)$$

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.8.



**Tableau 4.7 : Taux d'humidité des trois bentonites.**

Taux d'humidité (%)		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
22	25	43

Nous remarquons que l'humidité de l'argile sous forme H<sup>+</sup> est proche de celle de l'argile naturelle. L'argile sodique présente le taux d'humidité le plus élevé qui serait dû au caractère hydrophile de la bentonite sodique.

### f. Détermination de l'indice d'absorption

Pour la détermination de l'indice d'absorption, nous avons adopté le protocole suivant :

- Mettre 0,3g de bentonite, tamisée à 100 µm et préalablement séchée à T=105 °C jusqu'à poids constant, dans 25 ml d'eau distillée et porter à ébullition pendant 2 à 3 minutes.
- Laisser refroidir puis ajouter 1mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N et agiter.
- Titrer ensuite avec du bleu de méthylène à 3g/L en procédant de la façon suivante : toutes les 20 secondes, verser 1mL dans la suspension et agiter. Prendre une goutte de la suspension obtenue et la déposer sur du papier chromatographique. L'indice d'un excès de colorant libre fera ressortir autour de la tâche sombre de la goutte une auréole bleue. Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes.

L'indice d'absorption A est calculé par le biais de la formule :

$$A = \frac{c \times V}{M} \tag{4.6}$$

Avec

C : la concentration de la solution bleu de méthylène (3000 mg/L),

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

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

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.9.

**Tableau 4.8 : Indice d'adsorption des trois bentonites.**

	Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
Volume de titrage×10 <sup>3</sup> (L)	6	5	7
Indice d'absorption (mg.g <sup>-1</sup> )	60	50	70

### g. Détermination de la colloïdalité

Pour déterminer la colloïdalité des argiles, nous avons suivi la démarche suivante :

- Mettre 4g d'argile, préalablement séchée à T=105 °C jusqu'à poids constant et passée au tamis de 0,2 mm, dans 100 ml d'eau distillée avec 0,2 g de MgO et agiter.
- Laisser ensuite la suspension obtenue au repos pendant 24 H.

La colloïdalité est alors déterminée par la relation 4.7.

$$C = 100 - V \quad (4.7)$$

Avec :

C : la colloïdalité (%),

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

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 4.10.

**Tableau 4.9 : Colloïdalité des trois bentonites.**

Colloïdalité (%)		
Bentonite naturelle	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par NaCl (1M)
55	60	75

La bentonite activée par NaCl présente la colloïdalité la plus élevée car les composés colloïdaux sont ceux qui présentent un taux d'humidité élevé. En effet, certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle micelles.

### 4.3.2. Caractérisations chimique et structurale de la bentonite

#### a. Analyse chimique par Fluorescence X

L'analyse chimique a pour but de déterminer la teneur en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, ... etc. Cette analyse a été faite par le biais de la fluorescence X au niveau du laboratoire ORGM (Office National de Recherches Géologique et Minière) de Boumerdes.

## a.1. Principe de la fluorescence X

Les rayons X utilisés ont de longueurs d'ondes comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angstrom. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre d'identifier les atomes étudiés (aspect qualitatif). La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va, quant à elle, permettre de déterminer la composition centésimale de l'échantillon analysé (aspect quantitatif).

## a.2. Mode opératoire

- ✓ Appareil utilisé : spectromètre AXIOS PANalytical.
- ✓ Seuil de détection de l'ordre de 0,05%.
- ✓ Méthode de préparation utilisée : Pastille avec mélange (d'acide borique et cellulose), puis passage au spectromètre.
- ✓ Etalonnage par les standards internationaux.

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons de bentonites naturelle et activées, sont donnés par le tableau 4.11.

**Tableau 4. 10 : Analyse chimique des bentonites.**

	Analyse par fluorescence X (Teneur en %)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PAF
<b>Bentonite naturelle</b>	68,31	16,28	2,45	0,28	3,07	2,35	2,90	0,27	<0,05	<0,05	4,21
<b>Bentonite activée par HCl (8%)</b>	85,58	8,05	0,17	0,08	0,75	0,70	2,09	0,46	<0,05	<0,05	2,67
<b>Bentonite activée par NaCl (1M)</b>	70,74	13,37	2,92	0,48	2,36	1,56	2,81	0,47	<0,05	<0,05	5,75

Nous remarquons que les constituants prédominants des trois bentonites sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont égales à 4,2 ; 10,63 et 5,3 respectivement pour la bentonite naturelle, pour la bentonite activée par HCl et celle activée par NaCl. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de présence de montmorillonite dans la bentonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 (Caillere et Henin, 1956). Nous pouvons donc conclure que l'activation de la bentonite par NaCl n'a pas affecté la structure de la montmorillonite, tandis que l'activation par HCl a provoqué la destruction de sa structure. En effet, Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure

d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique qui passent en solution alors que le silicium, insoluble, reste dans la structure et accuse une augmentation relative. La diminution de la teneur en CaO, MgO et Na<sub>2</sub>O est due principalement à la substitution des cations par les ions H<sup>+</sup>.

### b. Analyse structurale par Diffraction aux rayons X (DRX)

Cette analyse a été faite au niveau du laboratoire du CRD (Centre de Recherche et Développement) relevant de la Sonatrachde Boumerdes.

#### b.1. Principe

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines (figure 4.2). Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (équation 4.8).

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (4.8)$$

Avec

**d**: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,

**λ**: Longueur d'onde des rayons X,

**θ**: L'angle de diffraction,

**n**: L'ordre de la diffraction.

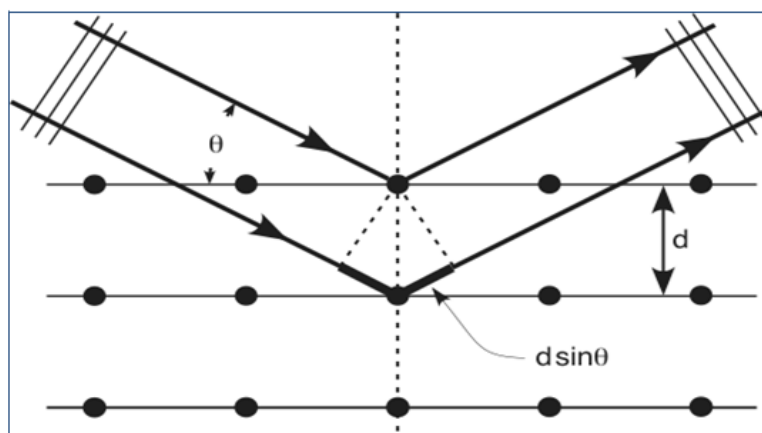
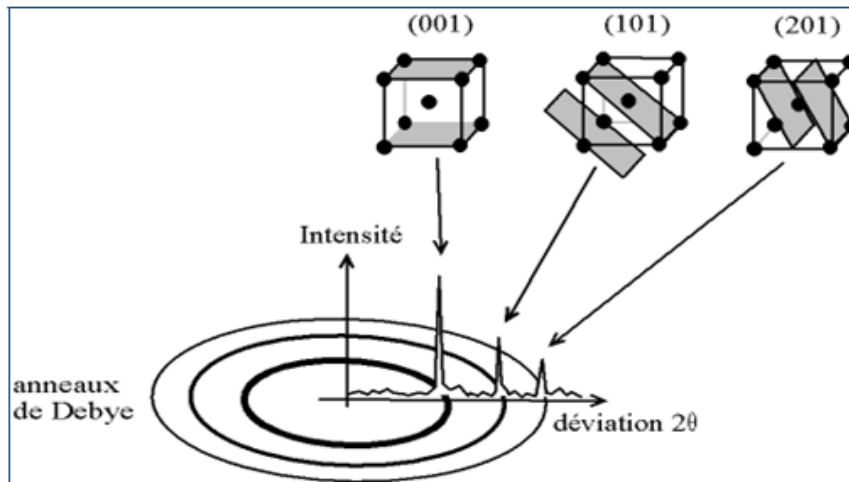


Figure 4. 2 : Schéma représentant le principe de la diffraction.

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction (figure 4.3).



**Figure 4. 3 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.**

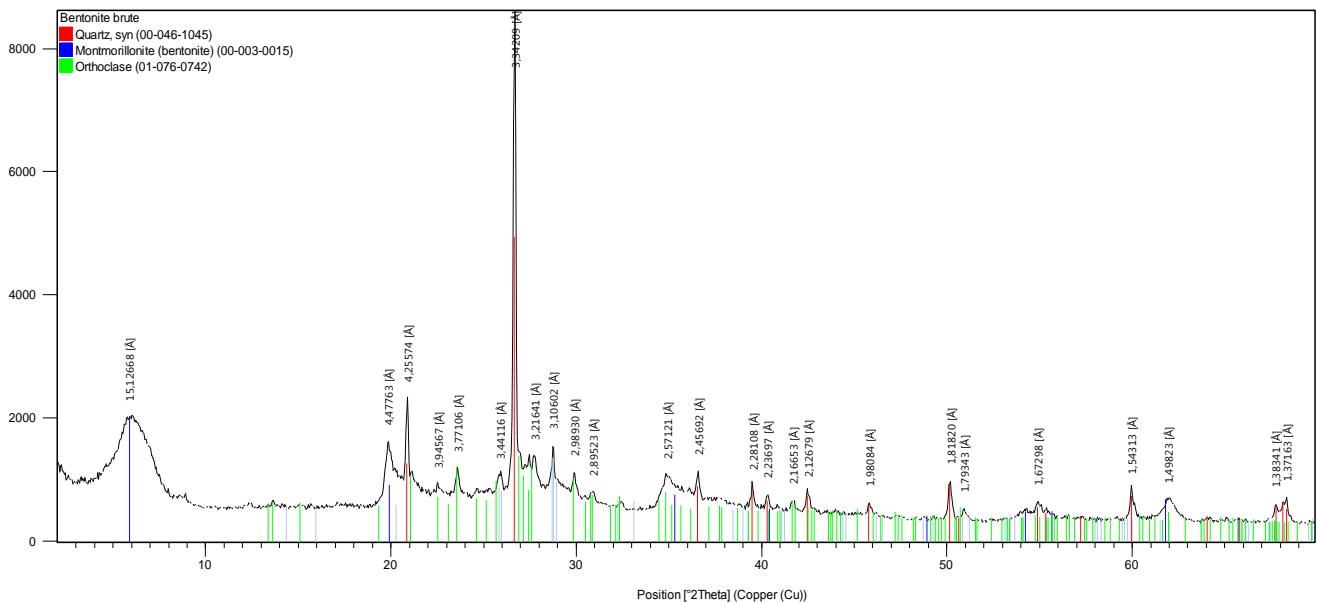
### **b.2. Mode opératoire**

Les spectres de la diffraction des rayons X (DRX) des argiles naturelle et activées ont été obtenus par un diffractomètre, de marque PANalytical (ref : XPERT-PRO), constitué d'un tube radiogène en céramique muni d'une anticathode de cuivre, tel que :

- puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV
- Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [ $\text{\AA}$ ]: 1,5418.
- Angle de départ  $[2\theta]$ : 2,0000.
- Angle final  $[2\theta]$ : 70,0000 roche totale et 35,0000 pour les argiles orientées.
- Taille du pas  $[2\theta]$ : 0,0170.
- Temps du pas [s]: 87,2256.
- Logiciel pour l'acquisition des données (DataCollector de PANalytical)
- Logiciel pour le traitement des données (HighScore Plus de PANalytical).

L'analyse par DRX a donné les diffractogrammes suivants (Figures 4.4, 4.5 et 4.6).

- **Bentonite naturelle :**



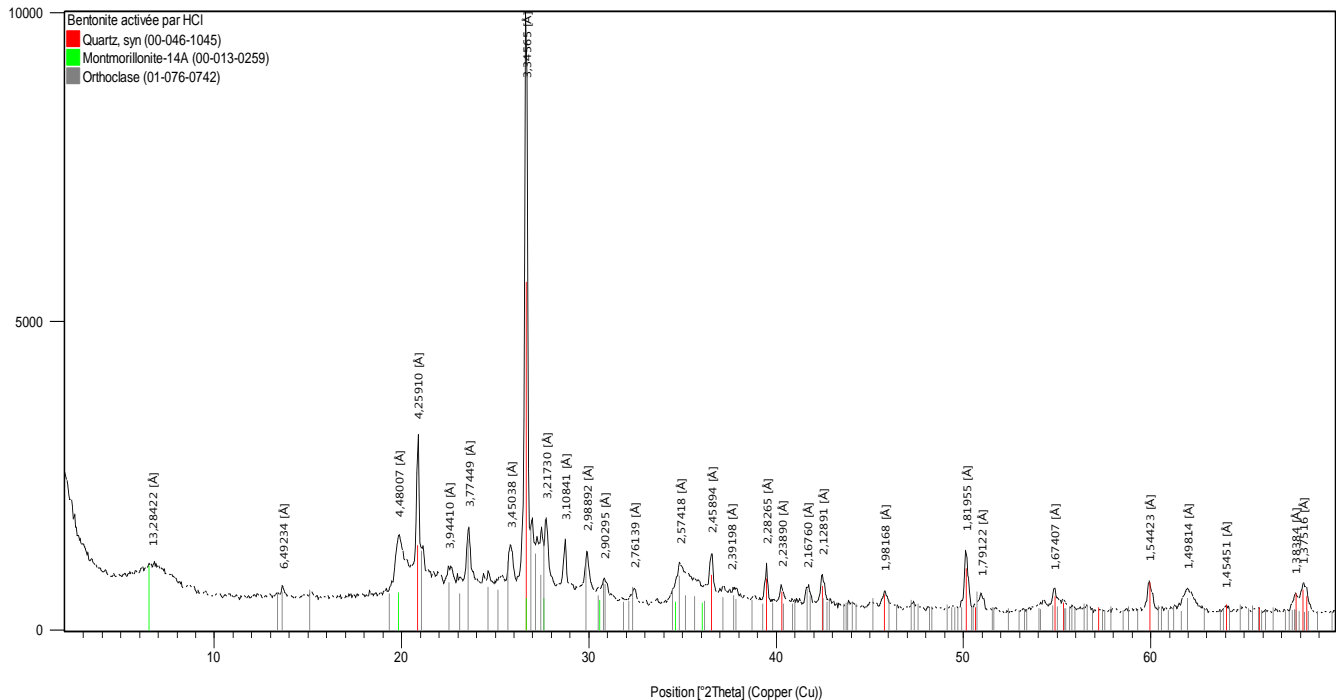
**Figure 4. 4 : Diffractogramme RX de la bentonite naturelle**

L'examen du diffractogramme de la bentonite naturelle montre que les valeurs angulaires peuvent être converties en espace basal  $d$  (en Angströms), et ce en appliquant la loi de Bragg (4.8) et en utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. L'identification et la classification de l'abondance sont basées sur la hauteur relative de pics et la structure cristalline des minéraux (Annexe 1). Les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite naturelle et identifiées par DRX sont :

- ✓ L'argile naturelle présente une dominance des raies caractéristiques de la montmorillonite (15,12; 4,48; 2,57 et 1,49 Å). Nous notons que la raie correspondant à  $d = 15,14$  Å est la plus large.
- ✓ Les pics à 3,44 et 3,11 Å sont des pics caractéristiques de l'illite
- ✓ Nous notons aussi la présence de quelques pics caractéristiques des feldspath en particulier l'orthoclase (3,95 ; 3,77 ; 3,22 et 2,17Å), et du quartz (3,34 Å).

Il apparaît d'après le diffractogramme RX que l'argile naturelle est une smectite, contenant un peu d'illite, de l'orthoclase et du quartz.

- **Bentonite activée par HCl :**



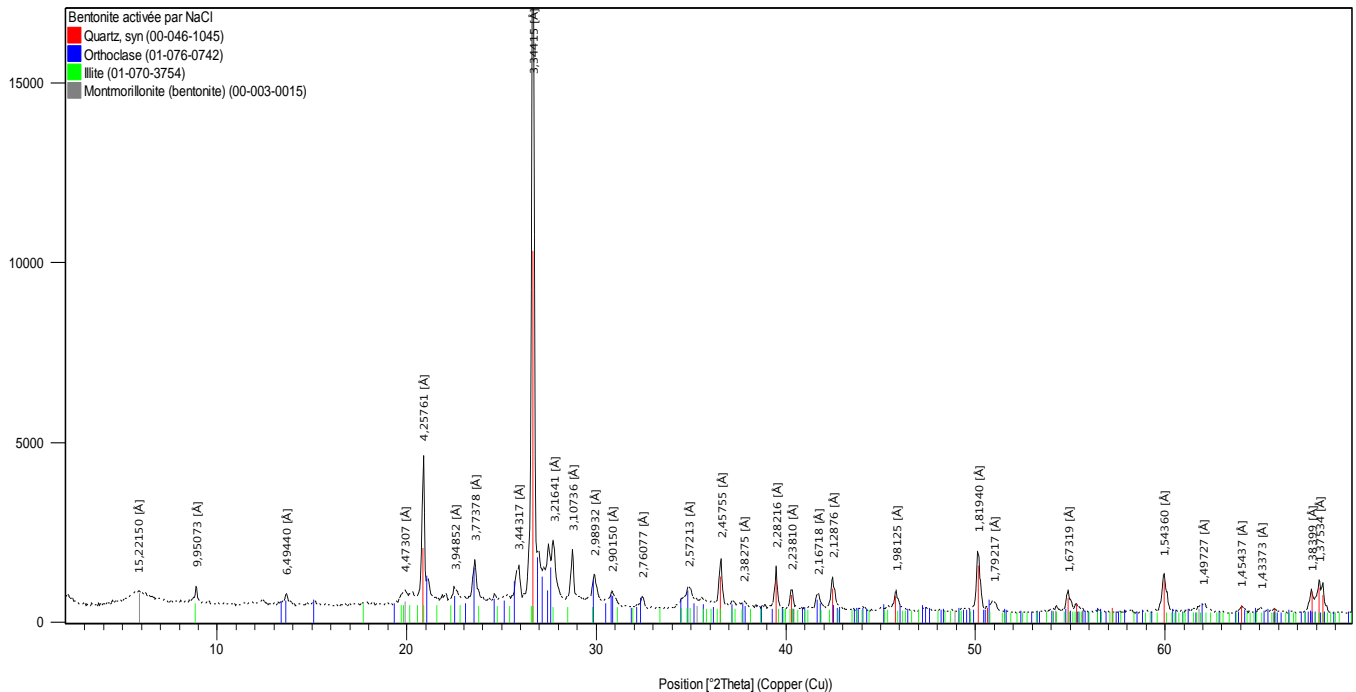
**Figure 4. 5 : Diffractogramme de la bentonite activée par HCl.**

L'examen du diffractogramme de la bentonite activée par HCl montre que :

- ✓ l'argile activée présente une dominance des raies caractéristiques de la montmorillonite (13,28 ; 4,48 Å). Nous remarquons bien que la raie correspondant à  $d = 13,28 \text{ \AA}$  est la plus large.
- ✓ Nous constatons aussi la présence de quelques pics caractéristiques des feldspath en particulier l'orthoclase (6,49 ; 2,57 et 3,77 Å), et du quartz (3,34 Å).

Il apparaît d'après le diffractogramme RX que l'argile activée est une smectite, contenant de l'orthoclase et du quartz.

- **Bentonite activée par NaCl :**



**Figure IV. 6 : Diffractogramme de la bentonite activée par NaCl.**

L'examen du diffractogramme de la bentonite activée par NaCl montre que :

- ✓ l'argile activée par NaCl présente une dominance des raies caractéristiques de la montmorillonite (15,22 ; 4,47 Å). La raie correspondant à  $d = 15,22 \text{ \AA}$  est la plus large.
- ✓ nous constatons aussi la présence de quelques pics caractéristiques des feldspath en particulier l'orthoclase (6,49 ; 2,90 et 3,22 Å), du quartz (3,34 Å) et de l'illite (9,95 ; 3,11 Å).

Il apparaît d'après le diffractogramme RX que l'argile sodique est une smectite, contenant un peu d'illite, de l'orthoclase et du quartz.

En comparant les diffractogrammes des deux argiles activées avec le diffractogramme de l'argile naturelle, nous observons une diminution de l'intensité des pics de diffraction de la montmorillonite.



### **c. Analyse structurale par Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier**

Cette analyse a été faite au niveau du laboratoire du CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger). Pour cette analyse, nous n'avons pu faire que celle de la bentonite naturelle.

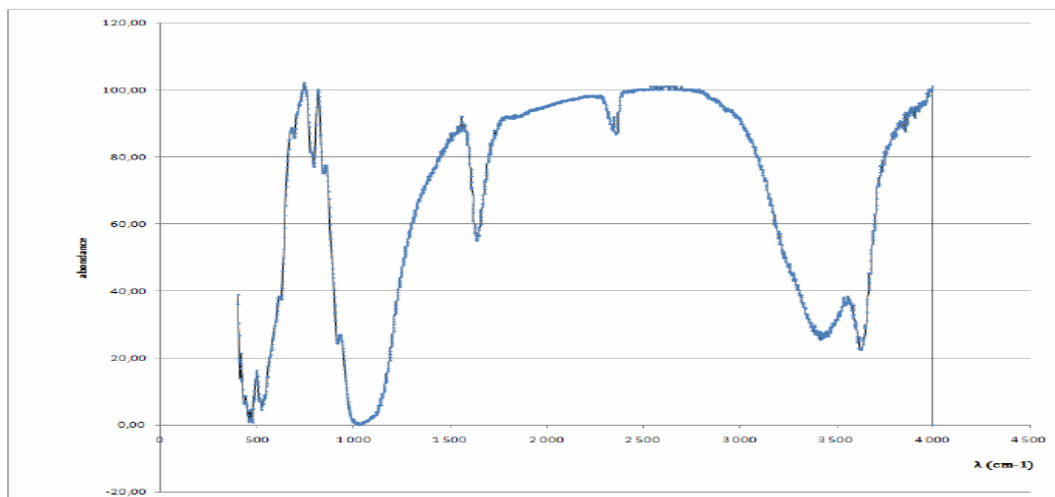
#### **c.1.Principe**

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire où l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion. La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

#### **c.2. Mode opératoire**

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Perkin Helmer à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. La méthode de spectroscopie infrarouge consiste à préparer, à partir de la poudre à analyser et du KBr, des pastilles fines. Les échantillons en poudre sont préalablement broyés pendant cinq minutes et le KBr est séché pendant au moins vingt-quatre heures à  $120^{\circ}\text{C}$ . La pastille est préparée avec un mélange de 95% massique de KBr et 5 % de l'échantillon à analyser; elle est ensuite pressée à  $10\text{ torr/cm}^2$  pendant deux minutes.

La figure 4.7 présente le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite naturelle. Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.



**Figure 4. 7 : Spectre infra rouge de la bentonite naturelle.**

- **Les groupements OH**

Ils sont caractérisés par deux bandes d'absorption entre  $3800-3400\text{ cm}^{-1}$  et  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ . La bande qui s'étale entre  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. La bande située dans l'intervalle  $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic intense et des épaulements à  $3620$  et  $3415\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. Les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont caractérisées par la bande  $3415\text{ cm}^{-1}$ . La bande centrée vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets.

- **Liaisons Si-O**

Le spectre de cet échantillon présente une bande d'absorption intense entre  $900$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La largeur de cette bande, qui peut varier d'un échantillon d'argile à un autre, est caractéristique des silicates en feuillets. Dans la montmorillonite, cette bande est généralement centrée à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Pour notre argile, cette bande apparaît à environ  $1010\text{ cm}^{-1}$ . Le déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents substitués au silicium et à la présence d'ions ferriques, dans les sites octaédriques, qui perturbent les vibrations Si-O.

- **Liaisons Si-O-M<sup>VI</sup> (M : Al, Mg, Fe, Li)**

Les vibrations de déformation de Si-O-Al<sup>VI</sup> se manifestent pour les montmorillonites par un pic à  $550\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre argile, le pic apparaît à  $520\text{ cm}^{-1}$ . En outre, nous observons un pic à

environ  $470\text{ cm}^{-1}$  qui serait dû à la présence de Mg en sites octaédriques. Deux autres pics à  $420\text{ cm}^{-1}$  et  $1430\text{ cm}^{-1}$  confirment la présence du Fe et Ca respectivement en site octaédrique.

- **Liaisons  $M^{VI}\text{-O-H}$  (M : Al, Mg, Fe)**

La région de  $950\text{ cm}^{-1}$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de  $M^{VI}\text{-O-H}$ . La position de cette bande est fortement influencée par la nature du cation auquel est lié le groupement hydroxyle. Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à  $915\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre cas, ce pic apparaît à  $915\text{ cm}^{-1}$ .

- **Bandes caractéristiques des impuretés cristallines**

Les bandes spécifiques des calcites, caractérisées par les vibrations de valence et de déformation des carbonates  $\text{CO}_3^{-2}$ , apparaissent sous forme de pics à 2980, 2875, 2520, 1800, 875 et  $730\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière apparaît, sur le spectre de l'argile naturelle, à  $730\text{ cm}^{-1}$ . L'échantillon contient également de la silice libre cristallisée (quartz) dont la bande d'adsorption la plus intense se situe à  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Elle est difficilement mise en évidence puisque masquée par la bande de liaison Si-O (aux environs de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.4. Conclusion

Au terme de cette partie relative à la caractérisation des différentes matrices argileuses, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

- D'après les analyses chimiques, les argiles sont principalement constituées de :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ .
- L'analyse DRX a montré, pour les trois échantillons étudiés, la présence de montmorillonite confirmée par l'analyse par spectroscopie infra-rouge.

Les résultats de l'analyse physico-chimique des trois bentonites regroupés dans le tableau récapitulatif (4.12) montrent entre autre une augmentation de la surface spécifique, de la porosité et du taux d'humidité du fait de l'activation. La masse volumique diminue du fait de la disparition de certains constituants de la structure (activation acide) et du fait de l'augmentation de l'espace interfoliaire (activation avec NaCl).

**Tableau 4. 11 : Récapitulatif de la caractérisation physico-chimique des trois échantillons.**

	<b>Bentonite naturelle</b>	<b>Bentonite activée par HCl (8%)</b>	<b>Bentonite activée par NaCl (1M)</b>
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	6,72	10,92	8,4
<b>Porosité (%)</b>	56,14	72,37	63,54
<b>Colloïdalité (%)</b>	55	60	75
<b>Indice d'absorption (<math>\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	60	50	70
<b>Humidité (%)</b>	22	25	43
<b>Masse volumique (<math>\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}</math>)</b>	2,40	1,93	2,14
<b>pH</b>	9,72	4,26	8,86

**Chapitre 5 :**  
**Adsorption de**  
**l'oxytétracycline sur les**  
**différentes bentonites**

## Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites

L'objet de cette étude est de tester la capacité sorptionnelle des trois échantillons d'argile vis-à-vis de l'oxytétracycline (principe actif de provenance Sidal Médéa). Après adsorption, les concentrations résiduelles de l'oxytétracycline sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible de marque Jenway (6700/05/15).

### 5.1. Spectrophotométrie UV/Visible

#### 5.1.1. Principe

La spectrophotométrie d'absorption ultraviolet/visible est une méthode d'analyse directe souvent employée pour la quantification des molécules. Le principe de cette technique repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses d'une longueur d'onde donnée.

En analyse spectrophotométrique, le faisceau lumineux monochromatique traverse une longueur 'l' de solution et mesure l'absorption 'A' du rayon incident. Les photons mis en jeu ont des longueurs d'onde ' $\lambda$ ' dans les domaines de l'UV (200 - 400 nm) et du visible (400 - 800 nm).

L'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert (équation 5.1) qui exprime la proportionnalité entre l'absorbance A (adimensionnel) de la lumière à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  et la concentration C (mole.L<sup>-1</sup>) de la solution.

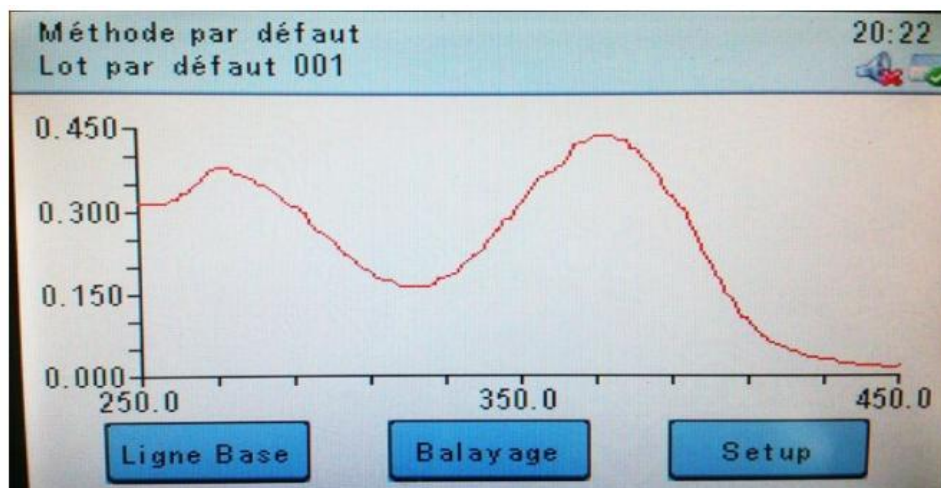
$$A = \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (5.1)$$

Où :

- $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire (L.mole<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>),
- l est la longueur de la cuve (m),
- $I_0$  et I, les intensités lumineuses transmises respectivement à travers le solvant pur et la solution du composé à analyser (cd).

#### 5.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

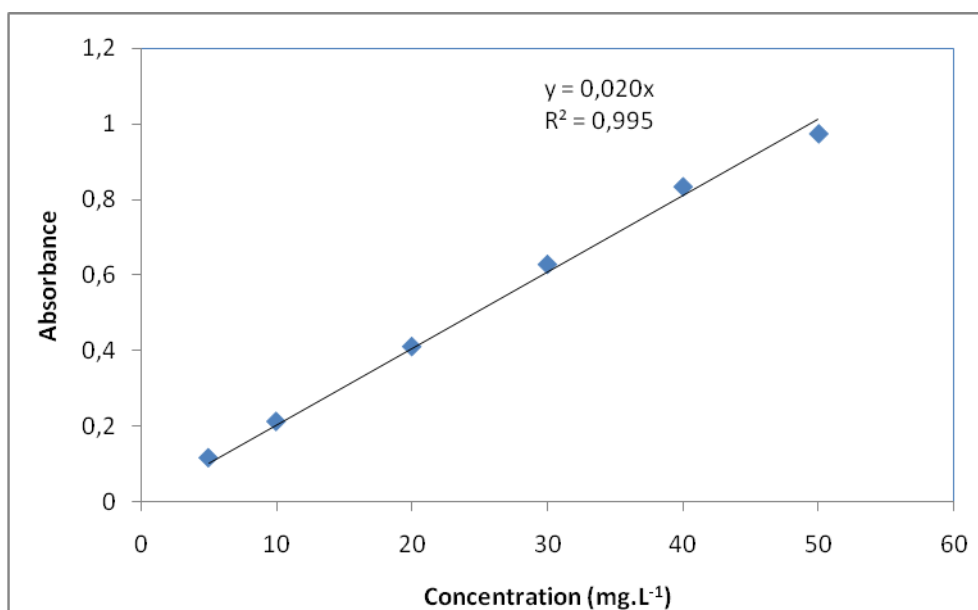
Avant d'établir la courbe d'étalonnage, il faut effectuer un balayage spectral (figure 5.1) pour déterminer la longueur d'onde pour une absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ).



**Figure 5. 1 : Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline.**

De cette figure, nous pouvons constater que cette longueur d'onde maximale se situe à 356 nm. La courbe d'étalonnage  $A = f(C)$  de l'espèce est ensuite déterminée à la valeur  $\lambda_{\max}$ , à partir d'une gamme de solutions diluées de concentrations connues, l'eau distillée étant utilisée comme référence (blanc).

A partir de la solution étalon d'oxytétracycline à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , nous avons préparé les solutions de concentrations 10 ; 20 ; 30 ; 40 et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette courbe d'étalonnage représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde de 356 nm (figure 5.2).



**Figure 5. 2: Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.**

### 5.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites

Dans cette partie expérimentale, tous les essais ont été reproduits au moins trois fois. Les résultats présentés sont issus d'une moyenne arithmétique. La précision des mesures a été estimée à 10%.

#### 5.2.1. Détermination du temps d'équilibre

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

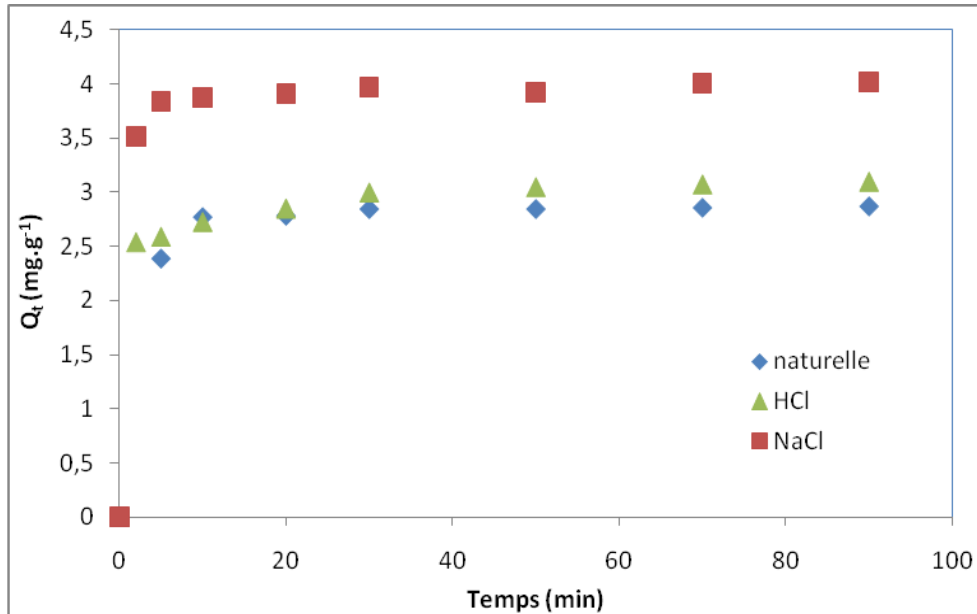
Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de l'oxytétracycline, des expériences ont été réalisées sur un volume de 50 mL d'une solution d'oxytétracycline de concentrations égales à 20 mg.L<sup>-1</sup> et à 50 mg.L<sup>-1</sup>.

A des intervalles de temps réguliers, nous effectuons des prélèvements. Après centrifugation, les échantillons aqueux sont filtrés sur filtres seringues (0,45µm) puis analysés par spectrophotomètre UV/Visible à  $\lambda = 356\text{nm}$ . Nous avons exprimé les résultats obtenus par la variation de la quantité adsorbée ( $Q_t$ ) de l'oxytétracycline en fonction du temps pour la bentonite sous ces trois états différents. Les conditions opératoires choisies sont :

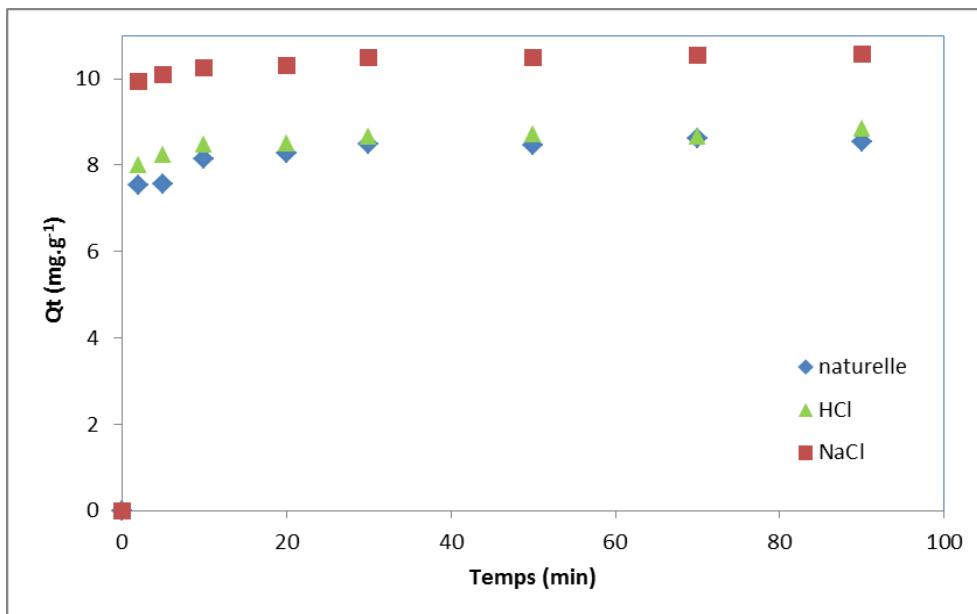
- Volume de la solution d'oxytétracycline :  $V = 50\text{ mL}$ ,
- Adsorbants : bentonite naturelle, bentonite activée avec HCl (8%), bentonite activée avec NaCl (1 M),
- Granulométrie de l'adsorbant :  $d_p < 100\ \mu\text{m}$ ,
- Masse de l'adsorbant :  $m = 0,2\ \text{g}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbat :  $C_0 = 20\ \text{et}\ 50\ \text{mg.L}^{-1}$ ,
- Température :  $T = 19 \pm 1\ ^\circ\text{C}$ ,
- Vitesse d'agitation :  $w = 500\ \text{tr.min}^{-1}$ ,
- Temps de contact :  $t = 2\ \text{à}\ 90\ \text{min}$ .

Les résultats obtenus sont schématisés par les courbes des figures 5.3 et 5.4.





**Figure 5. 3 : Cinétique d’adsorption de l’oxytétracycline sur les bentonites naturelle, activée avec HCl et activée avec NaCl ( $C_0=20 \text{ mg/L}$  ;  $m=0,2\text{g}$  ;  $w=500\text{tr/min}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=19^\circ\text{C}$ ).**



**Figure 5. 4: Cinétique d’adsorption de l’oxytétracycline sur les bentonites naturelle, activée avec HCl et activée avec NaCl ( $C_0=50 \text{ mg/L}$  ;  $m=0,2\text{g}$  ;  $w=500\text{tr/min}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=19^\circ\text{C}$ ).**

Dans l’ensemble, nous observons que :

- Toutes les courbes obtenues présentent une même allure,

- La vitesse d'adsorption au départ est très rapide, ce qui indique une bonne affinité de l'oxytétracycline avec les sites actifs de la bentonite,
- La quantité adsorbée par la bentonite activée NaCl est plus grande comparée aux deux autres bentonites,
- Les taux d'élimination sont de 50, 60 et 70% pour la bentonite naturelle, la bentonite activée avec HCl et activée avec NaCl respectivement, pour une concentration initiale de 20mg.L<sup>-1</sup> en oxytétracycline. Ces pourcentages augmentent avec l'augmentation de la teneur du polluant. En effet, des efficacités de 65, 70 et 80% ont été obtenues pour une concentration initiale de 50mg.L<sup>-1</sup>,
- Les 30 premières minutes sont suffisantes pour atteindre l'état d'équilibre pour les trois types de bentonite.

### a. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques, et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

L'ordre de la cinétique a été déterminé par l'application de deux modèles qui sont :

#### a.1. Le modèle cinétique de pseudo premier ordre

L'équation de Lagergren(Srivastava et al, 2006) décrivant ce modèle s'écrit comme suit (équation 5.2):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_s - Q_t) \quad (5.2)$$

Après intégration, nous obtenons l'équation (V.3) :

$$Q_t = Q_s (1 - \exp(-k_1 \times t)) \quad (5.3)$$

Avec

$k_1$ : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>),

$Q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t (mg.g<sup>-1</sup>),

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

#### a.2. Le Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation (5.4) donnée par Ho et McKay(1999):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_s - Q_t)^2 \quad (5.4)$$

Après intégration, nous obtenons l'équation (5.5) :

$$Q_t = Q_e - \frac{Q_e}{1 + Q_e \times k_2 \times t} \quad (5.5)$$

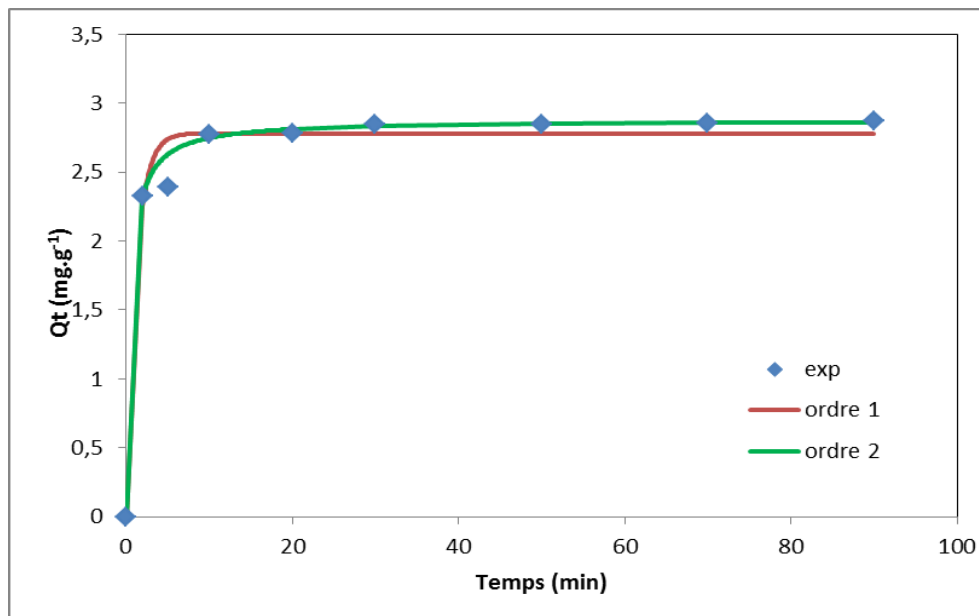
Avec

$k_2$ : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

$Q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

L'application de ces deux modèles, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt, a abouti, pour les deux concentrations, aux courbes des figures 5.5 à 5.10.



**Figure 5. 5 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour la bentonite naturelle ( $C_0=20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).**

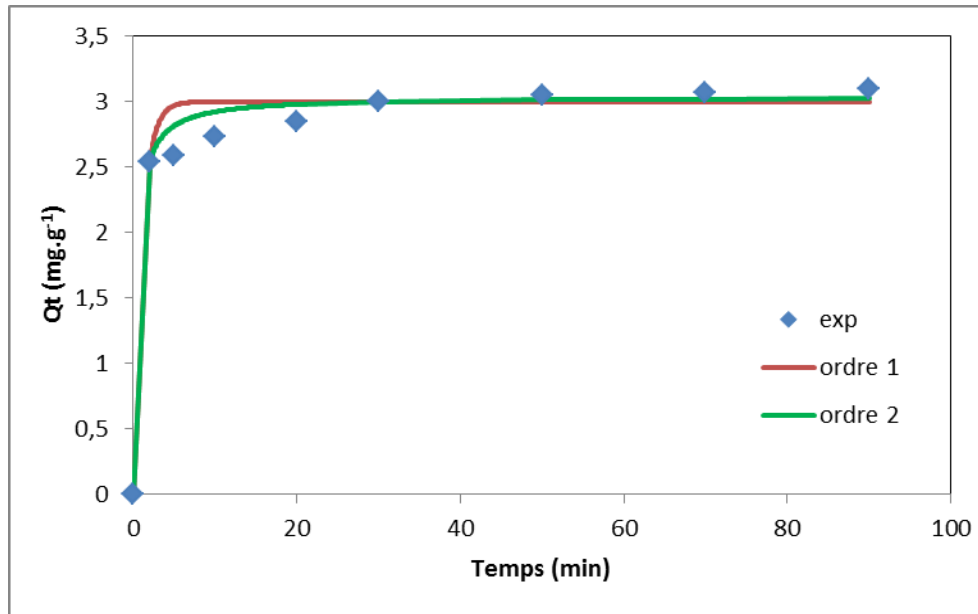


Figure 5. 6 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour la bentonite activée avec HCl ( $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$ ).

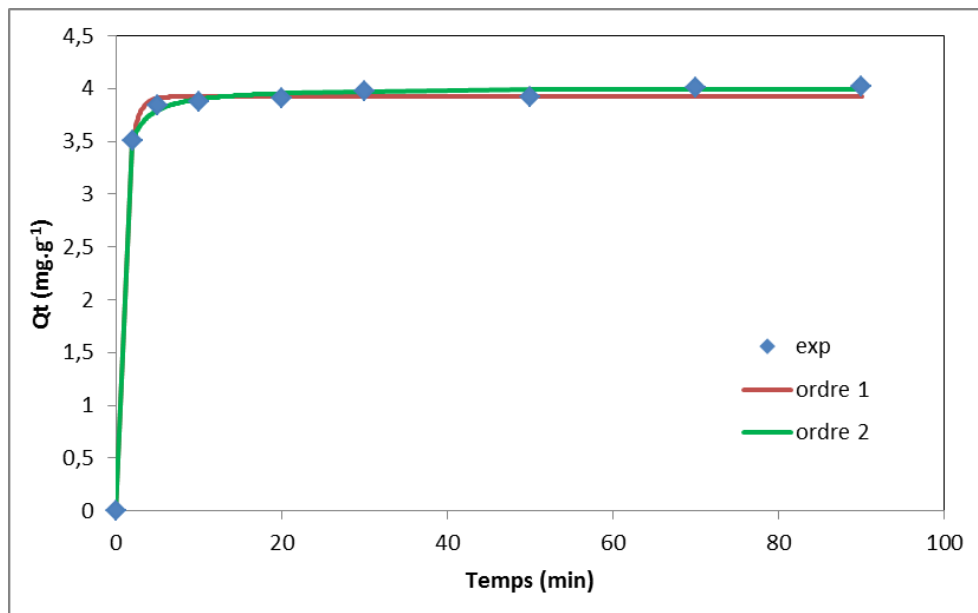


Figure 5. 7 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour la bentonite activée avec NaCl ( $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$ ).

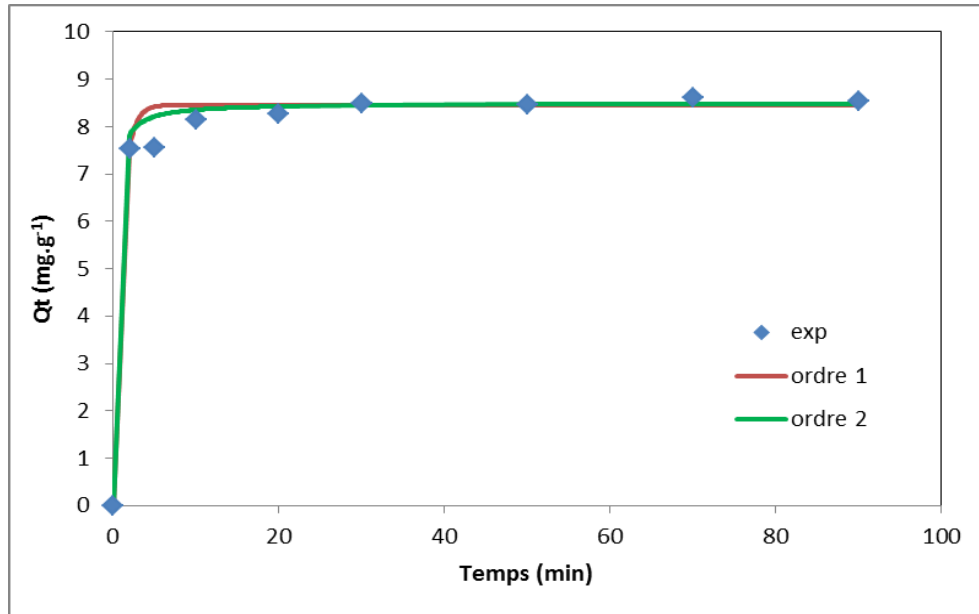


Figure 5.8: Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour la bentonite naturelle ( $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$ ).

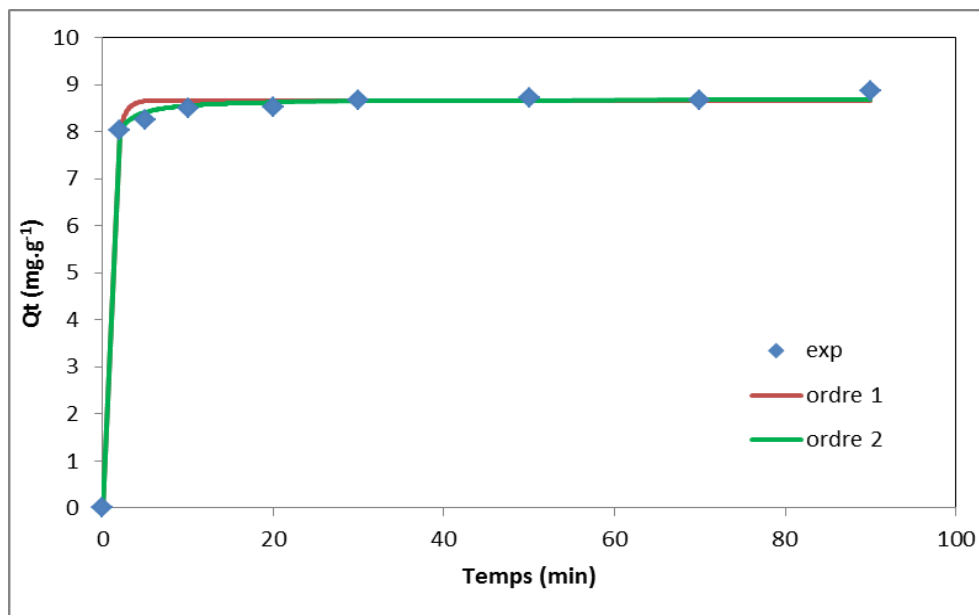
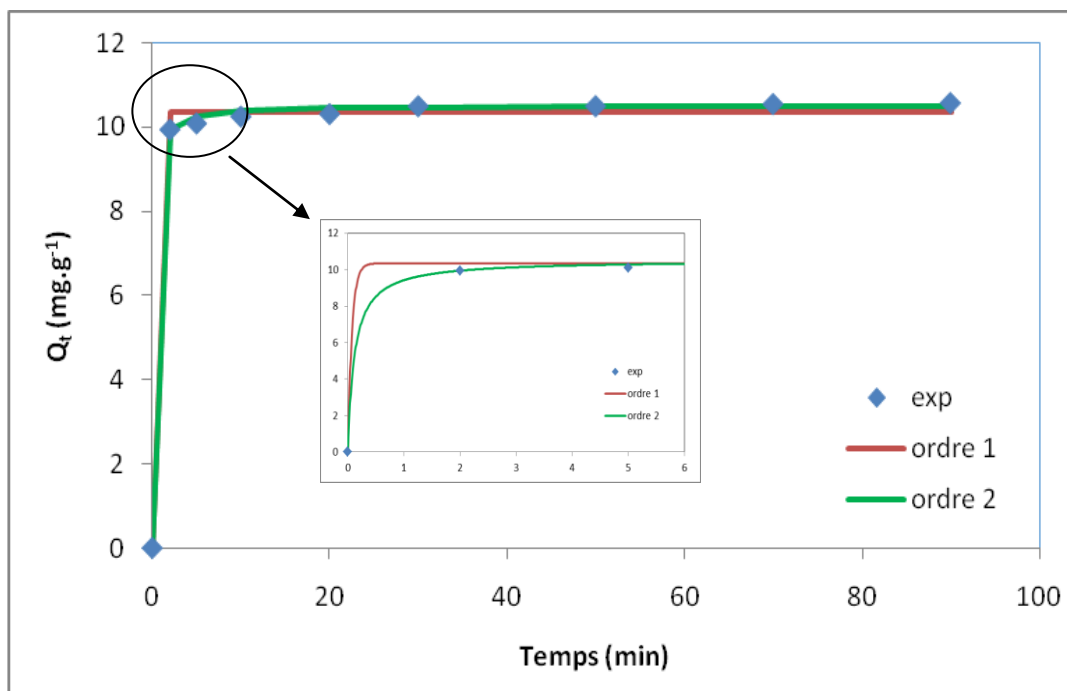


Figure 5. 9: Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour la bentonite activée avec HCl ( $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$ ).



**Figure 5. 10: Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour la bentonite activée avec NaCl ( $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$ ).**

Les paramètres cinétiques déterminés à l'aide de la régression non linéaire sont regroupés dans les tableaux 5.1 et 5.2.

**Tableau 5. 1 : Paramètres cinétiques des deux modèles appliqués (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites ( $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$ ).**

Pseudo-premier ordre			
Paramètres	Bentonite naturelle	Bentonite activée HCl (8%)	Bentonite activée NaCl (1M)
$Q_{e\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	2,856	3,051	3,982
$Q_e \text{ cal} (\text{mg.g}^{-1})$	2,782	2,995	3,923
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,831	0,939	1,127
$R^2$	0,9782	0,9664	0,998
Pseudo-second ordre			
Paramètres	Bentonite naturelle	Bentonite activée HCl (8%)	Bentonite activée NaCl (1M)
$Q_{e\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	2,856	3,051	3,982
$Q_e \text{ cal} (\text{mg.g}^{-1})$	2,878	3,034	4,010
$k_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,733	0,841	0,877
$R^2$	0,9978	0,9850	0,9992

**Tableau 5. 2 : Paramètres cinétiques des deux modèles appliqués (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes bentonites ( $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ).**

Pseudo-premier ordre			
Paramètres	Bentonite naturelle	Bentonite activée HCl (8%)	Bentonite activée NaCl (1M)
$Q_e \text{ exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	8,521	8,731	10,526
$Q_e \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	8,453	8,663	10,340
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,105	1,300	13,940
$R^2$	0,9961	0,9961	0,9960
Pseudo-second ordre			
Paramètres	Bentonite naturelle	Bentonite activée HCl (8%)	Bentonite activée NaCl (1M)
$Q_e \text{ exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	8,521	8,731	10,526
$Q_e \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	8,497	8,697	10,520
$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,456	0,681	0,812
$R^2$	0,9944	0,9988	0,9991

D'après les tableaux 5.1 et 5.2, nous remarquons que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour représenter et modéliser la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les trois types de bentonites pour deux raisons majeures :  $R^2$  proches de l'unité et valeurs de  $Q_e$  calculées proches de celles déterminées expérimentalement.

Le modèle pseudo second ordre, développé par Ho et McKay(1999), est celui qui est le plus utilisé pour décrire les cinétiques pour de nombreux adsorbants. Ce modèle suggère que la réaction d'adsorption est l'étape limitante qui contrôle le procédé d'adsorption.

### 5.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation, à température constante, de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. L'étude des isothermes d'adsorption est fondamentale pour décrire le comportement des interactions entre soluté et adsorbant et pour évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Elle est essentielle dans la conception d'un système d'adsorption. Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

### a. Modèle d'adsorption de Langmuir (1918)

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (5.6)

$$Q_e = \frac{Q_m \times k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e} \quad (5.6)$$

Avec

$Q_m$  : la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

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

### b. Modèle d'adsorption de Freundlich (Freundlich, 1907)

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de la formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface. En outre, les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation (5.7).

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5.7)$$

Avec

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

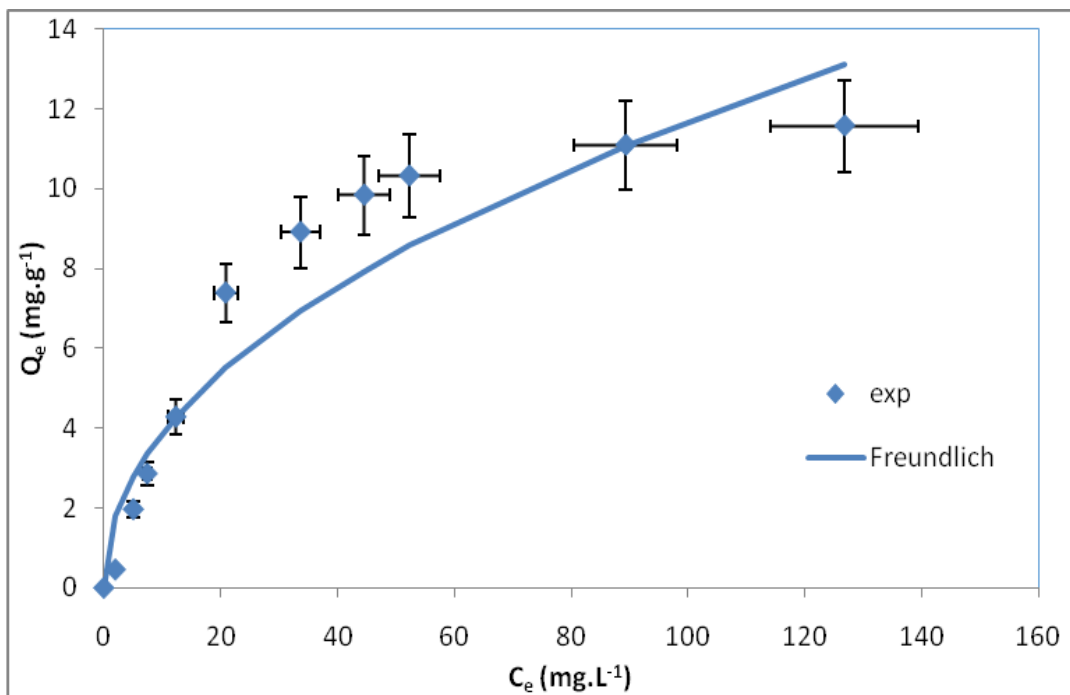
$k_F$  et  $n$  sont les constantes caractéristiques de l'adsorbant.

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption, nous avons adopté les conditions opératoires suivantes :

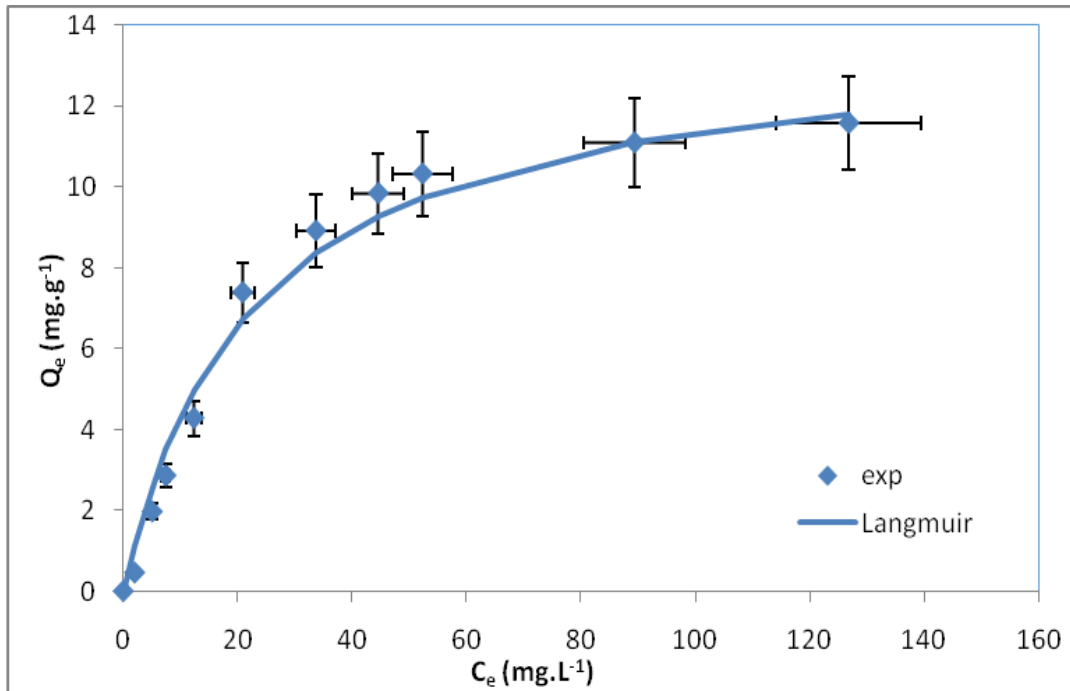
- Volume de la solution d'oxytétracycline :  $V = 50 \text{ mL}$ ,
- Adsorbants : bentonite naturelle, bentonite activée avec HCl (8%), bentonite activée avec NaCl (1 M),
- Granulométrie de l'adsorbant :  $d_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$ ,
- Masse de l'adsorbant :  $m = 0,2 \text{ g}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbé :  $C_0 = 5, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 100, 150 \text{ et } 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ,
- Température :  $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- Vitesse d'agitation :  $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$ ,
- Temps de contact :  $t = 60 \text{ min}$ .



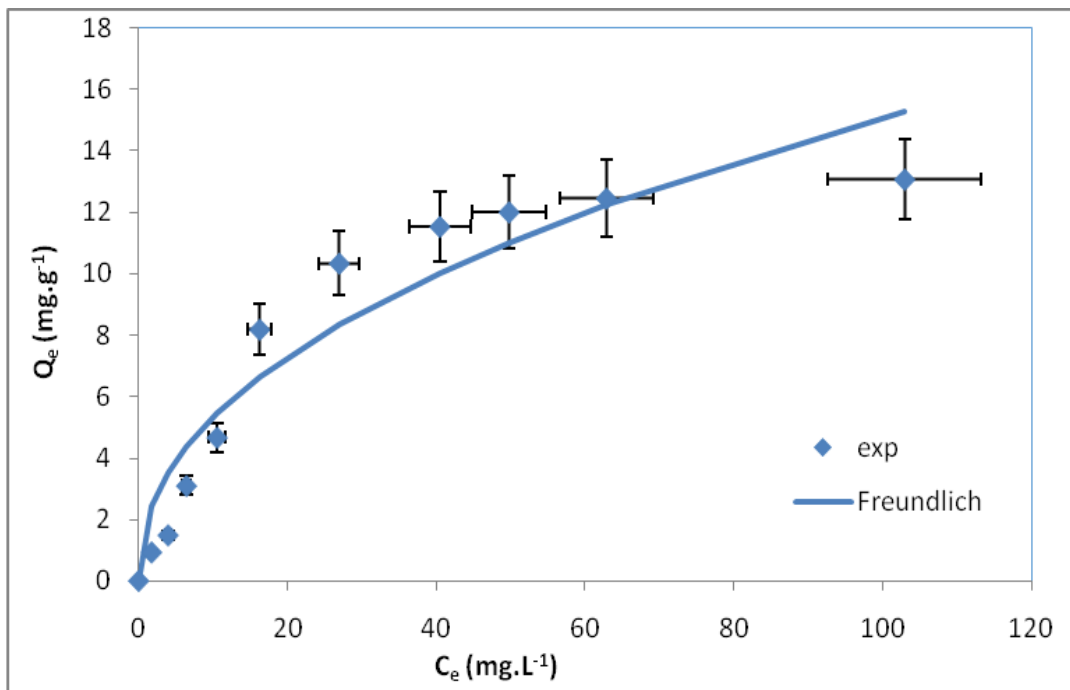
Les résultats expérimentaux sont illustrés par les courbes des figures 5.11 à 5.16. L'allure des isothermes indique que lorsque la concentration initiale de l'antibiotique augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des supports. Ces isothermes d'adsorption sont de type L. L'application de la régression non linéaire de Levenberg-Marquard, en tenant compte de l'erreur moyenne estimée à 10%, a permis de déterminer le modèle le plus représentatif des résultats expérimentaux.



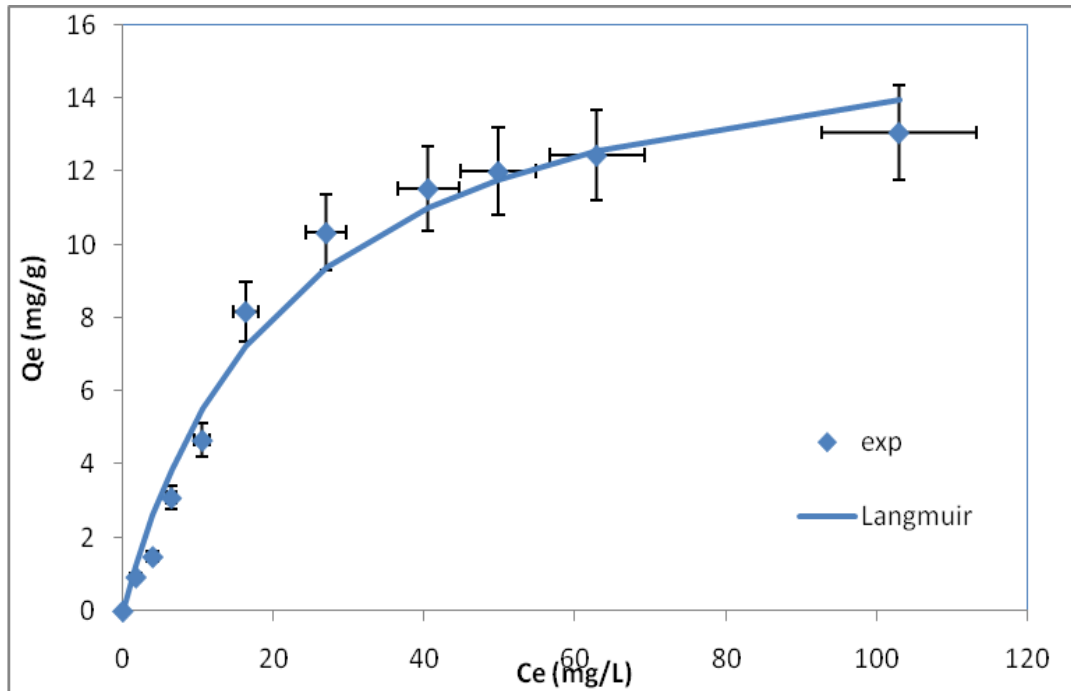
**Figure 5. 11: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle (t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL ; T=19°C) : application du modèle de Freundlich.**



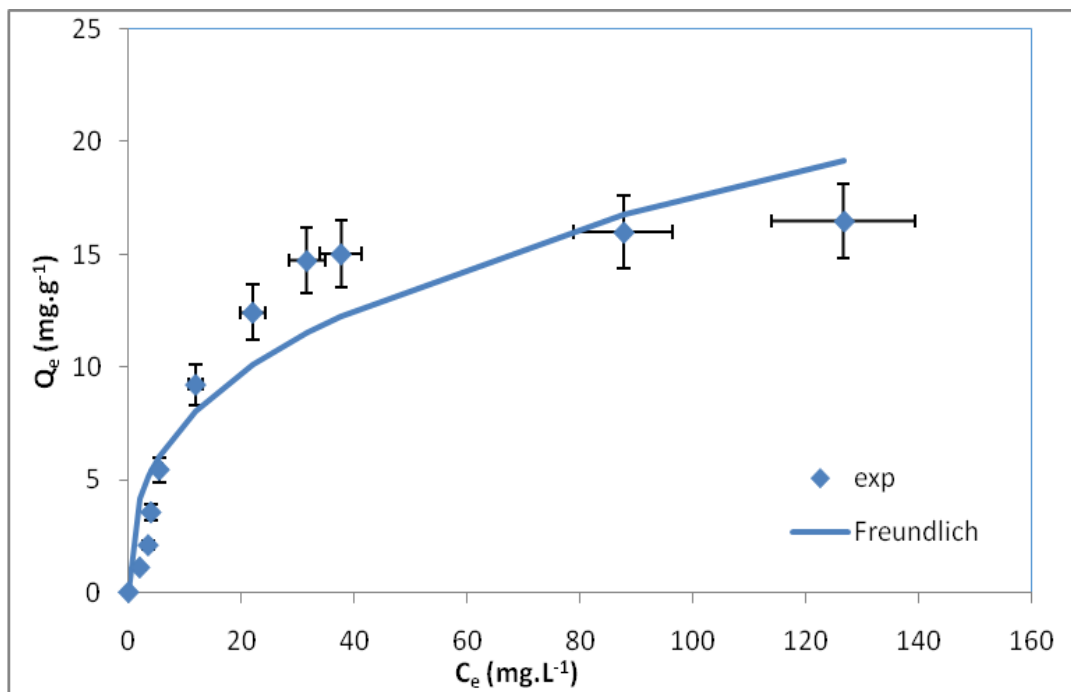
**Figure 5. 12:** Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle ( $t=60$  min ;  $m=0,2g$  ;  $w=500tr/min$  ;  $V=50mL$  ;  $T=19^{\circ}C$ ) : application du modèle de Langmuir.



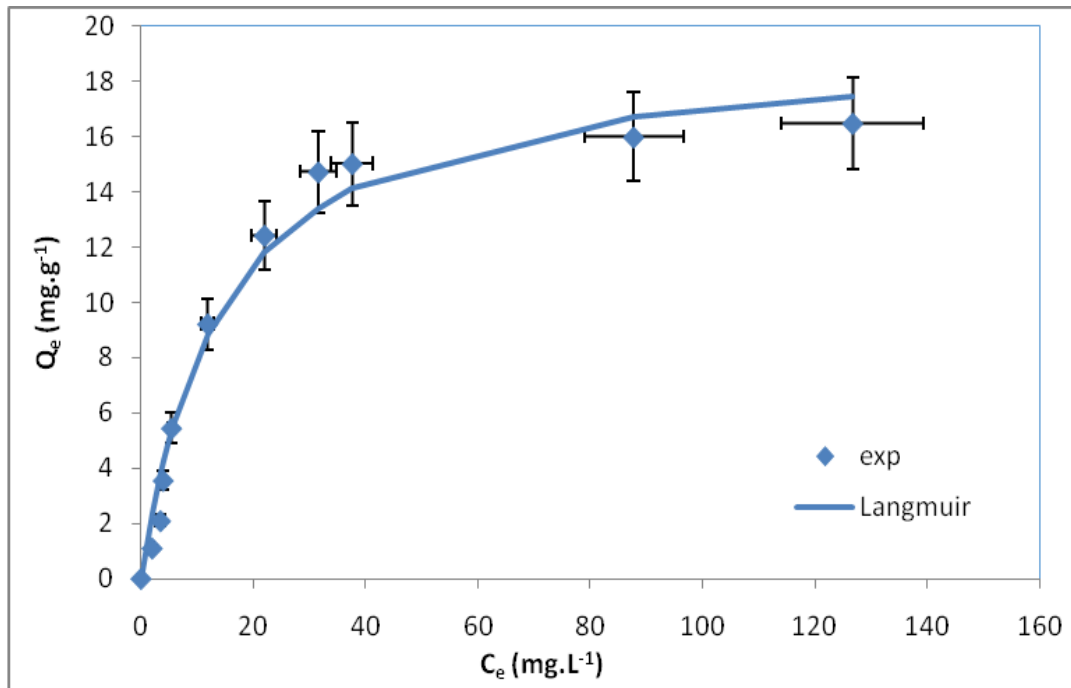
**Figure 5. 13:** Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec HCl ( $t=60$  min ;  $m=0,2g$  ;  $w=500tr/min$  ;  $V=50mL$  ;  $T=19^{\circ}C$ ) : application du modèle de Freundlich.



**Figure 5. 14: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec HCl ( $t=60$  min ;  $m=0,2g$  ;  $w=500tr/min$  ;  $V=50mL$  ;  $T=19^{\circ}C$ ) : application du modèle de Langmuir.**



**Figure 5. 15: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec NaCl ( $t=60$  min ;  $m=0,2g$  ;  $w=500tr/min$  ;  $V=50mL$  ;  $T=19^{\circ}C$ ) : application du modèle de Freundlich.**



**Figure 5. 16: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite activée avec NaCl cT=19°C) : application du modèle de Langmuir.**

Les paramètres caractérisant les deux modèles sont regroupés dans le tableau 5.3.

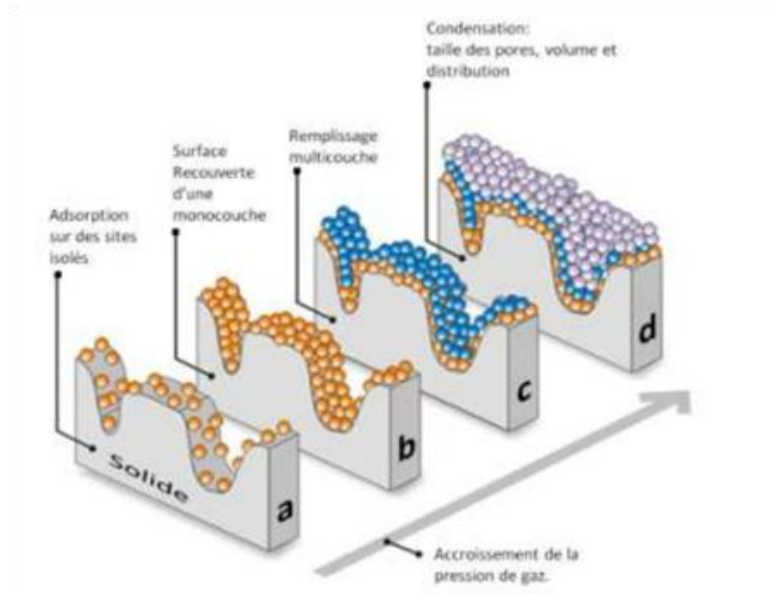
**Tableau 5. 3: Paramètres des isothermes de Freundlich et Langmuir.**

Modèle	Freundlich			Langmuir			
	Paramètres	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$Q_m(mg.g^{-1})$	$b$	$R^2$
Bentonite naturelle		1,281	0,480	0,8991	13,81	0,0459	0,9824
Bentonite activée HCl (8%)		1,892	0,451	0,9118	16,88	0,0462	0,9784
Bentonite activée NaCl (1M)		3,233	0,367	0,8691	19,37	0,0710	0,9768

Il apparait clairement que le modèle de Langmuir est celui qui décrit au mieux nos données expérimentales sur toute la gamme de concentrations considérées et ce, pour les trois bentonites utilisées. La concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle suscité est attribuée, notamment, au fait que :

- ✓ L'adsorption a lieu sur des sites spécifiques de l'adsorbant,
- ✓ Tous les sites d'adsorption de l'adsorbant sont indépendants et énergétiquement équivalents,
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur des sites voisins,
- ✓ La surface de l'adsorbant est homogène,

- ✓ Une seule molécule s'adsorbe sur chaque site, formant ainsi une monocouche (figure 5.17),
- ✓ L'adsorbant a une capacité finie vis-à-vis de l'adsorbat.



**Figure 5. 17 : Adsorption en surface d'un solide poreux. Avec (a) Adsorption localisée ; (b) Monocouche; (c) Remplissage des micropores ; (d) Multicouches et Condensation capillaire.**

### 5.3. Influence de la température

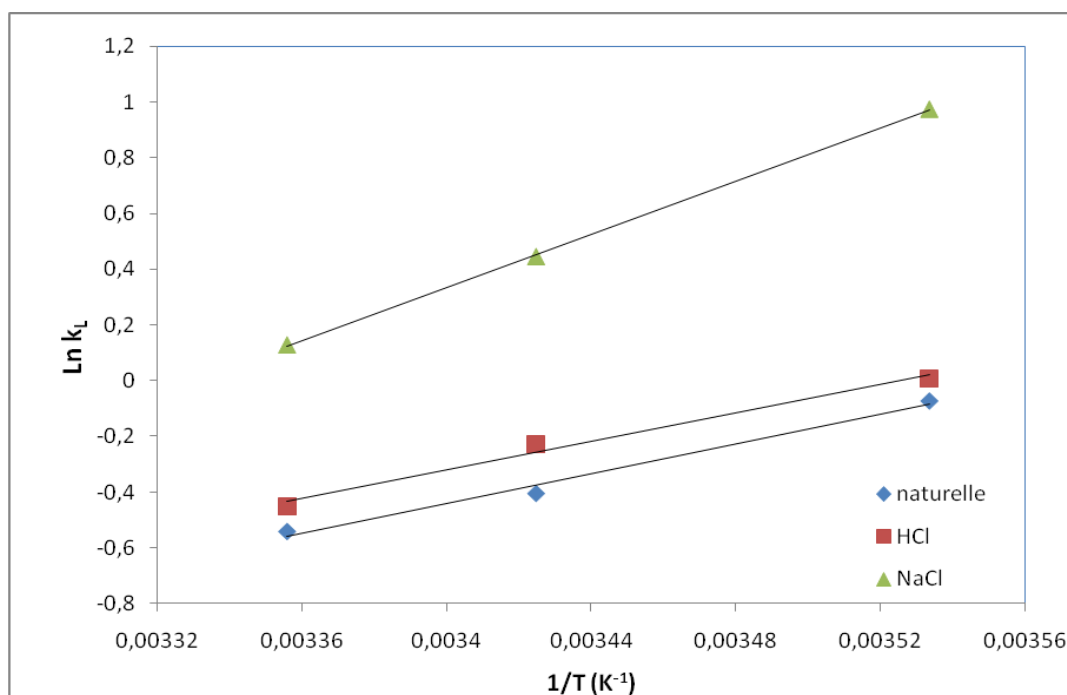
Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons choisi de travailler dans l'intervalle de température 10-25°C. Les conditions opératoires appliquées sont :

- Volume de la solution d'oxytétracycline :  $V = 50 \text{ mL}$ ,
- Adsorbants : bentonite naturelle, bentonite activée avec HCl (8%), bentonite activée avec NaCl (1 M),
- Granulométrie de l'adsorbant :  $d_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$ ,
- Masse de l'adsorbant :  $m = 0,2 \text{ g}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbat :  $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,
- Température :  $T = 10, 19, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- Vitesse d'agitation :  $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$ ,
- Temps de contact :  $t = 60 \text{ min}$ .

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la variation de la température sur le phénomène d'adsorption sont illustrés par le tableau 5.4 et la figure 5.18 :

**Tableau 5. 4: Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.**

Bentonite naturelle			
T (°C)	10	19	25
Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	10,161	9,381	9,022
Efficacité (%)	78,79	72,74	69,96
Bentonite activée par HCl (8%)			
T (°C)	10	19	25
Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	10,334	9,814	9,257
Efficacité (%)	80,13	76,10	71,78
Bentonite activée par NaCl (1M)			
T (°C)	10	19	25
Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	11,782	11,114	10,569
Efficacité (%)	91,36	86,18	81,95



**Figure 5. 18: Effet de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline en solution aqueuse par les bentonites naturelle, activée par HCl et activée par NaCl (C<sub>0</sub>=50 mg.L<sup>-1</sup> ; t=60 min ; m=0,2g ; w=500tr/min ; V=50mL)**

A partir de la figure 5.18, nous remarquons que l'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) ont été déterminés en utilisant les équations 5.8 et 5.9 (Cheng et al., 2014) et présentées dans le tableau 5.5.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_L \quad (5.8)$$

$$\text{Ln}k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.9)$$

Avec :

$k_L$  : Constante de Langmuir,

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$T$  : Température absolue (K).

**Tableau 5. 5: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur bentonites.**

	Bentonite Naturelle			Bentonite par HCl (8%)			Bentonite par NaCl (1M)		
$\Delta S^0$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-78,91			-74,84			-131,81		
$\Delta H^0$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-22,13			-21,23			-39,60		
<b>T (K)</b>	283	292	298	283	292	298	283	292	298
$\Delta G^0$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-7250	-7480	-7634	-7234	-7465	-7618	-6223	-6421	-6553

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique que le processus d'adsorption de l'oxytétracycline est thermodynamiquement possible.

La valeur négative de  $\Delta H^0$  indique que le processus d'adsorption est exothermique donc l'augmentation de la température défavorise l'adsorption.

Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent que le processus d'adsorption de l'oxytétracycline est isentropique.

En général, la variation de l'enthalpie due à la physisorption est inférieure à  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle est moins importante que celle due à la chimisorption (de 40 à  $120 \text{ kJ/mol}$ ). L'adsorption de l'oxytétracycline sur les trois bentonites est donc de nature physique.

Il ressort, de cette partie portant sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les différentes argiles utilisées, les points suivants :

- Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour représenter et modéliser la cinétique d'adsorption,
- L'isotherme de Langmuir semble être la plus représentative du phénomène d'adsorption. Ce modèle qui suppose que l'adsorption se fait en monocouche sur les sites actifs,
- L'adsorption de l'oxytétracycline sur les trois différentes bentonites est favorisée par les basses températures.

# Conclusion générale



## Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire est une contribution à la valorisation des argiles algériennes en particulier la bentonite de Maghnia. Cette étude a porté d'une part sur la préparation et la caractérisation de trois supports minéraux : bentonite naturelle, bentonite activée par HCl à 8% et bentonite activée par NaCl 1M, et d'autre part, sur l'application de ces bentonites pour l'adsorption d'un polluant pharmaceutique susceptible d'être présent dans les eaux à savoir : l'Oxytétracycline et ce, dans un souci de protection de l'environnement. Il ressort de ce travail de recherche les observations suivantes :

- Les caractérisations par les différentes techniques d'investigation ont montré que les constituants prédominants des trois bentonites sont: la montmorillonite, la silice et l'alumine,
- Les activations des argiles ont conduit vers une amélioration de la surface spécifique par rapport à celle de la bentonite à l'état naturel,
- Le taux d'humidité le plus élevé a été enregistré pour la bentonite activée avec NaCl,
- L'élimination de l'oxytétracycline par les trois types de bentonite est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 min d'agitation,
- Le taux d'élimination de l'oxytétracycline varie d'un type de bentonite à l'autre. Il est de l'ordre de 70% pour la bentonite activée avec NaCl (1M), de 60 % pour l'activée HCl (8%) et de 50 % pour la bentonite naturelle et ce, pour une concentration initiale en polluant de  $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ces taux d'élimination augmentent en moyenne de 10% lorsque la concentration initiale en polluant augmente à  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour représenter le phénomène d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite de Maghnia (naturelle et activée),
- Les isothermes d'adsorption obtenues pour les trois échantillons d'argile sont de type L et suivent le modèle de Langmuir,
- Une augmentation de la température défavorise l'adsorption.

Cette étude ouvre aussi un portail de recherches relatif à l'usage des bentonites activées pour le traitement des effluents pharmaceutiques présents dans les différentes matrices d'eau. Ces recherches pourraient porter sur l'amélioration du mécanisme d'activation en procédant d'abord à une activation de l'argile par NaCl suivie d'une activation acide et ce,

dans un souci de minimiser la quantité d'acide à utiliser et le temps d'activation. Pour se rapprocher au mieux des conditions réelles de pollution, il est nécessaire de travailler avec des effluents pharmaceutiques réels et voir ainsi l'efficacité de ces argiles.

# **Références bibliographiques**

## Bibliographie

### -A-

- Abdelouhab C A: Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et Zn (II). Thèse de Magister, U.S.T.H.B, Alger, p217, 1987.
- Adriano, D., Trace elements in the terrestrial environment, s.l.: Springer-Verlag New-York Inc, 1986.
- AFNOR, NF EN 933-9, 1999, Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats – Partie 9 : Qualification des fines — Essai au bleu de méthylène, Paris, Association Française de Normalisation (AFNOR), 16 p., 1999.
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. Biochemical Process 40, 997-1026, 2005.
- Albert, A. et Rees, T., Avidity of the tetracycline for the caption of metals. Nature, Volume 177, pp. 433-434, 1956.
- Alkan .M, Demirbas .Ö, M. Dogan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, Micropor. Mesopor. Mater. 101, 388–396, 2007.
- Allen, S.J., Mckay, G., Khandar, K. Y. H., J. Chemical Technology and Biotechnol, 1989.
- Andrianarisoa R , l'argile. édition scientifique GB, 2002.
- Ashelford, K., Fry, J. C., Day, M. J., Hill, K. E., Learner, M. A., Marchesi, J. R., Perkins, C. D., Weightman, A. J., Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitas. FEMS Microbiology Ecology, 23 (1997), 81-94

### -B-

- Bendjama A , Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger 1982.
- Benkorichi, A et Mesbahi, A; Caractérisation de la bentonite et essai de fixation du cation Ni<sup>+2</sup>. Projet de fin d'étude. Département Génie Chimique. ENP, 2008

## Références bibliographiques

---

- Bliefert, C. et Perraud, R. Chimie de l'environnement, (traduit de l'allemand), De Boeck, Paris, 2001.
- Bruno DW, An investigation into oxytetracycline residues in atlantic salmon, *Salmo salar* L.J. fish, *Fish Dis*, 12, 77-86, 1989.
- Blieffert, C., Perraud, R., Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris: Editions DeBoeck Université, Paris 2001, p. 102-477

### -C-

- Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M., Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2., s.l.: Paris: Masson. P. 184 et p. 189 , 1963.
- Caillère S. et Hénin, S. , Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184, 1982.
- Carreteo M. , Clay minerals and their beneficial effects on human health. *Applied clay science* 21, 155-165, 2002.
- Canizares P., the role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. *applied clay science* 16,273-287, 2000.
- Cavet, R., Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole, 2003.
- Chauvel A., G. Monnier, sur la signification générale et l'analyse granulométrique en pédologie; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. *C.R.Zcad. Sci.*, 264, série 1,1969-1972.
- Chitour, S. E. , Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Tome 2, 2ème édition, OPU, Alger, 2004.
- Chopra, I., Hawkey, P. et Hinton, M. , Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 29(3), p. 245- p. 277, 1992.
- Chopra, I. et Roberts, M.. Tetracycline antibiotics : Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* , 65(2), p. 232- p. 260, 2001.
- Crini G., Badot P.M., Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon , p. 493 , 2010.

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

### -D-

- Decarreau A : Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications, p. 179, 1990.
- Delépée, R., Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole: thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.
- Deribere M , la bentonite / les argiles colloïdales et leurs emplois, 1943.
- Diaz-Cruz, M. S., Lopez De Alda, M. J. et Barcelo, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, N° 6, p. 340- p. 351, 2003.
- Diaz-torres, M., McNab, R., spratt, D. et Villedieu, A., Novel tetracycline resistance determinant from the oral metagenome. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 47(4), p. 1430- p. 1432, 2003.
- Doi, A. et Stoskopf, M., The kinetics of oxytetracycline degradation in deionized water under varying temperature, pH, light, substrate, and organic matter.. *Journal of Aquatic Animal Health*, 12(3), p. 246- p. 253, 2000.
- Dulman V., Cucu-Man S.M., Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1457-1464, 2009.

### -E-

- Edelman, C. et Favejee, J. C. L., On the cristal structure of "montmorillonite and hallosite", s.l: Ed. Kriste, 102, 417, 1940.

### -F-

- Ferreira CSG, Nunes BA, de Melo Henriques-Almeida JM, Guilhermino L, Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicol Environ Saf*, 67, 452-458, 2007.

- Frédéric B., Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des ponts et des chaussées, Paris, 2001.

### -G-

- Gadd G.M., Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 13-28, 2009.
- Goswami A., Purkait M.K. Kaolin as an Adsorbent for Color Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 8, p. 131- p. 160, 2010.
- Grimm R.E ,clay minerology. *Mc Cram-Hill series in geology*, 1953.

### -H-

- Haguenoer Jean-Marie, « Santé Publique » 23 Vol. 22 , p. 325 à 342, 2010.
- Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanrky PF, Ingerslev F, Holten Lützhof HC, Jorgensen SE, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A review, *Chemosphere*, 36, 357-393, 1998.
- Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17, 2002.
- Hecktoen H, Berge JA, Hormazabal V, Yndestad M, Persistence of antibacterial agents in marine sediments, *Aquaculture*, 133, 175-184, 1995.
- Ho, Y.S., McKay, G., *Process. Biochem.* 34 ,451, 1999.
- Howard J. MC. Connel, *J.Phys Chemi:* 71, 2974, 2981, 2991, 1967.

### -J-

- Jones, O. A., Lester, J. N., Voulvoulis, N., Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, 23 , 163-167, 2005.
- Jorgensen SE, Halling-Sorensen B, *Drugs in the environment*, editorial, *Chemosphere*, 40, 691-699, 2000.

- Jouenne C.A. Traité de céramiques et matériaux minéraux. 2ème Edition, Tome II, Masson, Paris, 1964.

### -K-

- Kahr G., Madsen F.T., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, Appl.Clay, 1995.
- Kanouri R. et Labide A. , Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, mémoire de master en génie chimique, université Kasdi Merbah Ouargla, p 3, 2013.
- Kohn, K. , Mediation of divalent metal ions in the binding of tetracycline to macromolecules.. Nature, Volume 191, pp. 1156-1158, 1961.
- Kolpin DW., Furlong ET., Meyer MT., Thurman EM., Zaugg SD., Barber LB., Buxton HT., Pharmaceuticals, hormones, and organic wastewater contaminants in US streams : a national reconnaissance, Environ Sci-Technol, 36, 1202-1211, 2002.

### -L-

- Lagergreen, S., About The Kinetic of So Called Adsorption of Soluble Substances, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl, 1898.
- Lepluard L., Nanocomposites epoxy-amine-montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p. 252, 2002.
- Levi Y, Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux, Environ-Risques Santé, 5, 261-265, 2006.
- Loftin, K., Adams, C., Meyer, M. et Surampalli, R., Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. Journal of Environmental Quality, Volume 37, p. 378– p. 386, 2008.
- London, Oxford University Press, p.383, 1957.

### -M-

- Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonzalez, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), J.Chem. Thermodynamics, 39, 488–492, 2007.



## Références bibliographiques

---

- Mc Conald A. Benedjama, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes » ENP, Alger. 1982.
- Merck. The merck veterinary Manual, s.l.: Inc published in educational partnership with Merial Ltd, USA, 2008.
- Missana T, Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. Applied clay science 26,137-150, 2004.

### -N-

- Naidja L, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p.23, 2010.
- Narayanan, G., et al., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. Applied catalysis A:General 193, 17-27, 2000.
- Ndong Ekorezock Joël, Thèse de doctorat d'état en Pharmacie, Mali, 2006.

### -O-

- Ovcharenko F.D propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux, 1961.

### -R-

- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker, Ed., New York, USA, Chapitre 27, p. 227- p. 405, 2000.
- Rijkers GT, Teunissen AG, van Oosteron R, van Muiswinckel WB, The immune system of cyprinid fish: the immunosuppressive effect of the antibiotic oxytetracycline in carp (*Cyprinus carpio* L.), Aquaculture, 19, p. 177-p. 189, 1980.
- Roberts , M.C, Tetracycline therapy. Update. Clin. Infect. Dis. 36: p. 462- p. 467, 2003.
- Rodrigues. M.G.F., Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraiba, Brazil, Ceramica, 49, p.146– p.150, 2003.

### -S-

## Références bibliographiques

---

- Saye, J. D., Ogunseitan, O. A., Sayler, G. S., Miller, R. V., Transduction of linked chromosomal genes between *pseudomonas aeruginosa* strains during incubation in situ a freshwater habitat. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, p.140- p.145, 1990.
- Slejko, E.L.,Dekker, M, Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.Dkker, New York, 1985.
- Srasra E ,Surface properties of an activated bentonite discoloration of rapeseed oils, *Applied clay science*. 4. pp 411-4212, 1989.
- Srivastava V.C., M.M. Swamy, D. Malli, B.Prasad et I.M. Mishra. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 272, p.89- p.104, 2006.

### -T-

- Thiele-Bruhn S, Aust MO, Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil, *Arch Environ Contam Toxicol*, 47, p.31- p.39, 2004.
- Tien C., Adsorption Calculations Modeling. Ed.: Butterworth-heinemann, Boston, USA, p. 244, 1994.

### -V-

- Viallis-Terisse H, interaction es silicates de calcium hydratés, principaux constituant du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'université Bourgogne, 2000.
- Visseaux, C., Pharma-Memo Médicaments, éditions Vernazobres-Grego: s.n, 2009.
- Volesky B., Detoxification of metal-bearing effluents: biosorptionfor the next century. *Hydrometallurgy* 59, p.203- p.216, 2001.

### -W-

- Weber W.J., Smith E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology* 21, 1040-1050.
- Williams, R., Bell, T. et Lightner, D., 1992. Shrimp antimicrobial testing II : toxicity testing and safety determination for twelve antimicrobials with penaeid shrimp larvae. Dans: s.l:Journal of Aquatic Animal Health, 4, p.262- p.270.

- Weigel, S., Kuhlmann, J. Huhnerfuss, H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment*, 295, p.131- p.141, 2002.

**-Z-**

- Zhu Y, Soil science in the understanding of the security of food systems for health. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, Volume 18, p.516– p.519, 2009.
- Zoufougarov Z.G et al. *D.A.N Azerb. S.S.R.*, N°9 ,1970.
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355, p.1789- p.1790, 2000.

# Annexe

**Tableau 1: Différents minéraux argileux constituant la bentonite naturelle**

N° Pic	2 $\theta$ (°)	d <sub>hkl</sub> ASTM	Plans hkl	Nature des phases
1	19,81	4,50	110, 020	M
		4,46	110, 020	I-M
2	20,8611	4,23	320, 221	Q
3	21,9802	4,00	420, 403	Q
		4,03	101	D
4	23,6044	3,77	200	M
5	25,7878	3,33	431, 333	Q
		3,33	005	I-M
6	26,6174	3,34	101	Q
		3,35	066	I
7	27,6588	3,21	114	M
8	29,4505	3,02	005	M
		3,03	104	C
9	30,8623	2,90	113	I
		2,89	104	D
10	34,9981	2,58	006	M
		2,58	100	I
11	36,5449	2,45	117	Q
12	39,409	2,27	040	I
		2,28	113	C
13	40,2178	2,23	111	Q
14	41,6755	2,15	007	M
15	42,4056	2,127	200	Q
		2,14	202	I
16	45,7485	1,97	201	Q
17	50,0872	1,81	112	Q
		1,80	018	D
18	50,9306	1,78	116	D
19	53,9904	1,70	009	M
		1,69	133	I
20	59,9521	1,54	211	Q
		1,54	122, 027	D
21	61,8894	1,493	060	M
		1,50	119	C
		1,48	426	I
22	68,1621	1,37	203	Q

Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C)

