

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie Chimique

**Projet de Fin d'Etudes pour l'Obtention du Diplôme
D'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

Thème
Adsorption de l'oxytétracycline sur de la bentonite naturelle

Proposé et dirigé par :

Dr F. MOHELLEBI
Dr F. KIES

Etudié par :

Melle S.ZIBOUCHE
Melle R.TEZKRATT

Soutenu le 14 Juin 2014, devant le jury composé de :

Mr E.H .BENYOUSSEF	Pr (ENP)	President
Mme S. HADDOUM	MAA (ENP)	Examinatrice
Mme J.ARRAR	MCA (ENP)	Examinatrice
Mme F. MOHELLEBI	MCA (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice

Promotion 2015

عنوان: ادمصاص الاكسيتيتراسيكلين علي البنتونيت الطبيعية

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطهير المياه التي تحتوي علي جزيئات ميكروملوثة و ذلك بالادمصاص علي طين ذات مصدر محلي : بنتونيت مغنية.

اخترنا كجزئية ميكروملوثة الاكسيتيتراسيكلين من عائلة المضادات الحيوية الواسعة الاستعمال في ميادين الطب و البيطرة و المتواجد في محطات معالجة المياه.

قمنا أولا بتحديد خواص البنتونيت المستعملة ثم درسنا تاثير عدة عوامل (الوقت، التركيز الابتدائي للاكسيتيتراسيكلين، كتلة البنتونيت و الحموضة) علي قدرة البنتونيت علي الادمصاص.

النتائج المتحصل عليها مشجعة تقريبا % 70 من الاكسيتيتراسيكلين تم التخلص منها في وقت التوازن (30 دقيقة) وذلك من اجل التركيز 20 و 50 مغ.ل⁻¹. حركية الادمصاص تتبع النموذج الاول و الايسوثرم تنتمي الي النوع الثاني. ادمصاص الاكسيتيتراسيكلين يتاثر بكتلة البنتونيت و يفضل في وسط حامضي.

الكلمات المفتاحية : الادمصاص، البنتونيت، الاكسيتيتراسيكلين، تطهير المياه.

Titre : Adsorption de l'oxytétracycline sur de la bentonite naturelle.

Résumé

L'objectif de la présente étude est le traitement des eaux chargées en micropolluants par adsorption en mode statique sur un matériau d'origine locale: la bentonite de Maghnia.

Le micropolluant choisi est l'oxytétracycline qui est un antibiotique largement employé dans les médecines humaine et vétérinaire et qui se retrouve dans les rejets des stations d'épuration des eaux.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le matériau utilisé puis, étudié les effets de divers paramètres (temps de contact, concentration initiale, masse d'adsorbant et le pH) sur la capacité sorptionnelle de la bentonite.

Les résultats obtenus sont prometteurs et près de 70 % sont éliminés au temps d'équilibre (30 min) et ce, pour les concentrations de 20 et 50 mg.L⁻¹. La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre et l'isotherme d'adsorption est de type II.

L'adsorption de l'oxytétracycline dépend de la masse d'adsorbant et est favorisée en milieu acide.

Mots clé : adsorption, oxytétracycline, bentonite, traitement des eaux uées.

Title: Adsoption of oxytetracycline on naturel bentonite.

Abstract

The objective of this work is the treatment of water containing micro pollutants by adsorption in static mode using a local material: bentonite of Maghnia.

The micro pollutant chosen is oxytetracycline that is an antibiotic widely used in human and veterinary medicine and found in the effluents of water treatment plants.

Firstly, the bentonite used was characterized and then the effect of various parameters on the sorption capacity (contact time, initial oxytetracycline concentration, adsorbent mass and pH) was studied.

The results obtained are promising and about 70% of oxytetracycline were eliminated at the equilibrium time (30 min) for the initial concentrations of 20 and 50 mg/L. The adsorption kinetics is well described by the first order model and the isotherm is of type II.

The adsorption of oxytetracycline depends on the adsorbent mass and improved in an acid environment.

Keywords: adsorption, bentonite, oxytetracycline, wastewater treatment.

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Professeur C.E. Chitour, sous la direction de Mlle F. Kies et de Mme Mohellebi.

Nous tenons à remercier nos promotrices : Mlle F.Kies et Mme F. Mohellebi, qui nous ont accompagnées tout le long de cette recherche avec beaucoup de patience et de pédagogie. Qu'elles veuillent bien trouver ici, l'expression de notre profond respect et de notre profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques objectives qu'elles nous ont prodigués tout au long de cette année en tant qu'élèves ingénieurs.

Nos remerciements vont, également, à Monsieur E.H. BENYOUSSEF, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider le jury. Que Mesdames S. HADDOUM et J. ARRAR, enseignantes à l'Ecole Nationale Polytechnique soient remerciées d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants de la famille Génie Chimique, sans exception qui ont contribué à notre formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, ainsi qu'aux responsables de la bibliothèque et au personnel du département de Génie Minier pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

Enfin, nous adressons notre profonde gratitude à tous ceux qui nous ont aidé et encouragé tout au long de cette étude.

Dédicaces

A nos très chers parents,
A nos adorables sœurs,
A nos chers frères.

En reconnaissance à tous vos sacrifices qui nous ont permis d'être ce que nous sommes aujourd'hui.

Avec toute notre tendresse.

A nos amis les plus chers avec lesquels nous avons partagé des moments inoubliables: Roza, Sadia, Hocine, Amar, Missipsa, Souma, Meriem, Intissar, Narimane, Amel, Lydia, Lylia, Lynda, Yamina, Imane, Zahra.

A tous nos enseignants.

A tous ceux qui sont proches de notre coeur et dont nous n'avons pas cité le nom.

Affectueuse reconnaissance.

Liste des nomenclatures

Symboles	Signification	Unité
b	Constante de Langmuir	(L.mg ⁻¹)
C	Constante caractéristique du couple adsorbat–adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat	
C _t	Concentration du soluté en solution au temps t	(mg.L ⁻¹)
C _e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mgL ⁻¹)
C ₀	Concentration initiale de soluté (Phénol)	(mg.L ⁻¹)
dp	Diamètre de la sphère équivalente	(µm)
E	Taux d'élimination	-
K _f	Constante de Freundlich	(min ⁻¹)
k ₁	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
k ₂	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	(g)
m _B	Masse de bentonite.	(g)
m _L	Masse du méthanol	(g)
ρ	Masse volumique	(g.cm ⁻³)
V _T	Volume du pycnomètre	(mL)
n	Constantes de Freundlich	(mg.g ⁻¹)
N _a	Nombre d'Avogadro	(molécules.mol ⁻¹)
P	Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience	(mmHg)
q _e	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	(mg.g ⁻¹)
Q	Quantité d'azote adsorbée	(mmol.g ⁻¹)
Q _e calculée	Quantité d'adsorption calculée à l'équilibre	(mg.g ⁻¹)
Q _e expérimentale	Quantité d'adsorption expérimentale	(mg.g ⁻¹)
q _m	Quantité d'adsorption maximale	(mg.g ⁻¹)
Q _m	Quantité d'adsorption d'une monocouche	(mmol.g ⁻¹)
q _t	Quantité de soluté adsorbé à un instant t	(mg.g ⁻¹)
S _{BET}	Surface spécifique	(m ² .g ⁻¹)
t	Temps	(°C)
T	Température	(tr.min ⁻¹)
W	Vitesse d'agitation	(L.mg ⁻¹)
1er ordre	Pseudo premier-ordre	(mg.L ⁻¹)
2ème ordre	Pseudo deuxième-ordre	(mgL ⁻¹)
ε	Porosité	-
λ	Longueur d'onde	nm
δ	Aire	Å ²

Liste des abréviations

BET	Brunauer, Emmett et Teller
CEC	Capacité d'échange cationique
CL ₅₀	Concentration Létale cinquante pourcents
CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression
CVMP	Proposition du Comité des Médicaments Vétérinaires
EDTA	Acide éthylène diamine tétracétique
EMA	Agence Européenne d'Évaluation des Médicaments
EXP	Expérimental
GAB	Guggenheim, Anderson et de Boer
IL	Indice de liquidité
IP	Indice de plasticité
LMR	Limites maximale de résidus
PAF	Perte A Feu
OTC	Oxytétracycline

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Généralités sur la bentonite	4
I.1.1. Structure	6
a. Hypothèse d'Hoffmann.....	6
b. Hypothèse d'Edelmann	7
I.1.2. Types de bentonite.....	7
I.1.3. Activation de la bentonite	8
a. Activation thermique	8
b. Activation chimique	8
I.1.4. Les propriétés	9
a. Gonflement.....	9
b. Formes	10
c. Surface spécifique	10
d. Capacité d'échange d'ions.....	11
e. Propriétés colloïdales	13
f. Gels de bentonite	13
g. Suspension de bentonite	13
h. La teinte de la bentonite	13
i. Plasticité	14
I.1.5. Utilisations de la bentonite	14
a. Industrie de la céramique.....	14
b. Génie civil	14
c. Industrie du pétrole.....	14
d. Industrie des cosmétiques.....	15
e. Domaine médical.....	15
I.2. L'oxytétracycline.....	16
I.2.1. Les tétracyclines	16
I.2.2. Structure de l'oxytétracycline.....	17
I.2.3. Propriétés physiques	18
I.2.4. Propriétés chimiques	18
I.2.5. Stockage / Conservation	20
I.2.6. Utilisation	20
I.2.7. Effets indésirables et toxiques	21
I.2.8. Normes	21

I.3.	Adsorption	22
I.3.1.	Définition.....	22
I.3.2.	Types d'adsorption	23
a.	Physisorption	23
b.	Chimisorption.....	24
I.3.3.	Capacité d'adsorption	24
I.3.4.	Cinétique d'adsorption	24
a.	Cinétique du pseudo-premier ordre	25
b.	Cinétique du pseudo-second ordre	25
I.3.5.	Isothermes d'adsorption	25
a.	Isotherme de Langmuir.....	27
b.	Isotherme de Freundlich	27
c.	Isotherme B.E.T	27
d.	Isotherme de GAB	28
I.3.6.	Facteurs affectant l'adsorption	28
a.	Propriétés de l'adsorbat	29
b.	Propriétés de l'adsorbant.....	29
I.3.7.	Différents types d'adsorbants	29
II.3.1.	La surface spécifique	31
a-	Principe de la méthode	31
b-	Résultats expérimentaux.....	32
II.3.2.	La capacité d'échange total et des cations échangeables.....	35
a-	Principe de la méthode	36
b-	Résultats expérimentaux.....	37
II.3.3.	Analyse chimique	37
a-	Principe de la méthode	38
b-	Résultats expérimentaux.....	38
II.3.4.	Analyse par spectroscopie Infra-Rouge	39
a-	Principe de la méthode	39
b-	Technique expérimentale.....	40
c-	Résultats expérimentaux.....	40
II.3.5.	Le pH	42
II.3.6.	La masse volumique	42
II.3.7.	La Porosité.....	43
II.3.8.	Le taux d'humidité.....	43
II.4.	Essais d'adsorption de l'oxytétracycline	44

II.4.2. Etude cinétique	45
a- Détermination du temps d'équilibre.....	45
b- Détermination de l'ordre de la cinétique	47
II.4.3.Détermination de l'isotherme d'adsorption	49
II.4.4.Influence de la masse de bentonite	51
II.4.5. Influence du pH	52
Conclusion générale.....	57
Bibliographie	

Liste des figures

Figure I. 1 : Tétraèdre de silice et Octaèdre d'aluminium.....	5
Figure I. 2 : Structure multi échelle de la montmorillonite.....	6
Figure I. 3 : Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses.....	9
Figure I. 4 : Forme des particules argileuses.....	10
Figure I. 5 : Structures interne et externe des particules argileuses (Adriano, 1986).....	11
Figure I. 6 : Charge de surface (Adriano, 1986).....	12
Figure I. 7 : Structure de l'oxytétracycline.....	17
Figure I. 8 : Chélation de l'oxytétracycline.....	18
Figure I. 9 : Caractère amphotère à prédominance basique de l'oxytétracycline.....	19
Figure I. 10 : Stabilité et persistance dans l'eau de l'oxytétracycline.....	19
Figure I. 11 : Mécanisme d'adsorption.....	23
Figure I. 12 : Classification des isothermes.....	26
Figure II. 1 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite.....	34
Figure II. 2 : Transformée BET.....	34
Figure II. 3 : Colonne de percolation (Pelloux, 1971).....	36
Figure II. 4 : Bandes caractéristiques de la phase argileuse.....	40
Figure II. 5 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'oxytétracycline.....	44
Figure II. 6 : Courbe d'étalonnage.....	45
Figure II. 7 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite pour deux concentrations ($m=0,2g$, $w=500tr.min^{-1}$, $V=50mL$, $T=20 \pm 1^{\circ}C$, $pH=8,9$).....	46
Figure II. 8 : Application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ($C_0=20mg.L^{-1}$).....	47
Figure II. 9 : Application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ($C_0=50mg.L^{-1}$).....	48
Figure II. 10: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite non traitée.....	49
Figure II. 11: Variation du taux d'élimination en fonction de la masse d'adsorbant ($C_0=50 mg.L^{-1}$).....	51
Figure II. 12 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de l'oxytétracycline ($C_0=50 mg.L^{-1}$)....	53

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses.....	11
Tableau II. 1 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de bentonite.....	37
Tableau II. 2 : Composition chimique de l'échantillon d'argile.....	38
Tableau II. 3 : Caractéristique physico-chimiques de l'échantillon de bentonite.....	43
Tableau II. 4: Paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite.	48
Tableau II. 5: Paramètres de l'isotherme de GAB.....	50

Introduction générale

La préoccupation mondiale concernant la présence de composés pharmaceutiques dans l'eau a considérablement augmenté ces dernières années.

Dans de nombreuses ressources en eau, une grande variété de composés pharmaceutiques, tels que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des agents de contraste ou des antiépileptiques, a récemment été mise en évidence à des concentrations non négligeables, de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre.

Ces produits sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leur excrétion métabolique par l'homme et les animaux, notamment via les effluents hospitaliers ou les effluents agricoles (médicaments vétérinaires).

Certaines de ces molécules notamment l'oxytétracycline (antibiotique) pourraient exercer des effets sur la santé d'espèces animales ou sur la santé humaine par une exposition prolongée à de faibles concentrations pouvant ainsi donner naissance à des troubles au niveau du développement, reproduction et l'apparition de résistance bactérienne aux antibiotiques. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières des eaux.

Cependant, peu de travaux se sont intéressés à l'élimination de ces micropolluants des eaux. C'est dans ce contexte général que nous proposons cette étude ayant pour objectif principal l'étude du traitement des eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur une bentonite algérienne naturelle.

L'adsorption s'avère une technique de choix pour l'élimination des polluants. L'avantage majeur de cette technique est sa possibilité d'employer plusieurs types d'adsorbant. Les argiles, surtout les bentonites, ont prouvé une efficacité certaine dans l'élimination des polluants des eaux usées.

Ce document est composé de deux parties :

Dans la première partie, nous avons présenté une revue bibliographique portant sur la bentonite, l'oxytétracycline et l'adsorption.

La deuxième partie du travail est expérimentale et porte :

- ❖ Sur les caractérisations physique, chimique et structurale de la bentonite de Maghnia à l'état naturel,
- ❖ Sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle.

Cette adsorption a porté sur la détermination de :

- ❖ La cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle.

Introduction générale

- ❖ L'influence de plusieurs paramètres cette adsorption à savoir, la concentration initiale, la masse de bentonite et le pH.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

L'argile est une roche plastique, imperméable et résistante quand elle est imbibée d'eau et qui durcit à la cuisson de façon irréversible. Les argiles, souvent employées dans l'industrie, constituent un groupe d'aluminosilicates hydratés formés par l'altération des roches feldspathiques comme le granite. Les grains individuels des minéraux argileux sont de taille microscopique et semblable à des plaquettes. Cette structure en feuillets, dont la surface est bien plus importante que l'épaisseur, leur permet d'absorber de grandes quantités d'eau par adhésion, ce qui leur confère des propriétés de plasticité et de gonflement pour certaines variétés. Ce feuilletage, qui présente de très nombreuses variantes selon le mode d'empilement des plaquettes élémentaires, est le principal critère de distinction de nombreuses variétés minérales : la kaolinite, l'illite, la montmorillonite, la smectite, la chlorite, les interstratifiées, la glauconite, etc.... Le degré de plasticité des argiles varie. Mélangées à de l'eau, elles se prêtent plus ou moins bien au moulage ou au façonnage.

Les argiles naturelles sont utilisées dans des domaines très variés : la chimie, l'environnement, le génie civil, le forage pétrolier, la cosmétique et la santé. Parmi ces nombreuses argiles et grâce à ces diverses propriétés, la bentonite est l'une des plus employée.

I.1. Généralités sur la bentonite

La bentonite a été découverte vers la fin du 19^{ème} siècle près du Fort-Benton dans le Wyoming (Etats Unis). Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application (Deribere et al., 1941).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) et de celle de Mostaganem (M'zila).

Les bentonites sont des matériaux argileux qui font partie de la famille smectite et elles contiennent plus de 75% de montmorillonite (Tucker, 1981).

La bentonite est composée de feuillets élémentaires constitués de deux minéraux principaux la silice et l'aluminium (Si et Al). L'ensemble cristallin de la bentonite est construit à partir de deux éléments de base qui sont le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'aluminium (figure I.1).

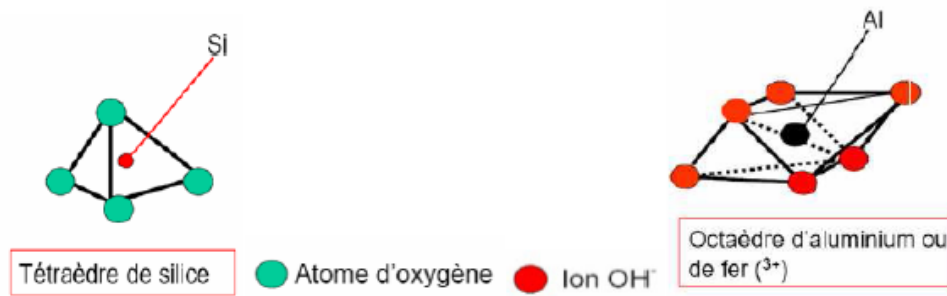


Figure I. 1 : Tétraèdre de silice et Octaèdre d'aluminium.

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique AlO_6 dont le centre est occupé par un cation Al^{3+} comprise entre deux couches tétraédriques SiO_4 dont le centre est un cation Si^{4+} (Daas, 2005). Chaque feuillet a une forme de « flocon » (*flake*), avec un diamètre de l'ordre de 0,1 à 1 μm . La distance entre deux feuillets consécutifs peut varier de 10 à 17,5 Å.

La liaison entre feuillets élémentaires est très faible, de telle sorte que des molécules d'eau peuvent trouver place non seulement sur la surface externe (cas de tous les types d'argile) mais aussi entre les feuillets.

En raison de la faiblesse de la liaison entre les feuillets, les particules de bentonite ont des dimensions très faibles (1 à 15 feuillets seulement dans une particule).

Les défauts de la structure cristalline de la montmorillonite (substitutions de Si par Al dans les couches tétraédriques, et de Al par Mg, Fe ou Zn dans la couche octaédrique) entraînent une charge négative structurelle, compensée par les cations échangeables.

En bordure des feuillets, la structure cristalline est perturbée et des sites ionisables sont exposés pouvant gagner ou perdre un proton. Les surfaces des bords de feuillets portent ainsi une charge variable qui dépend du pH et qui peut constituer jusqu'à 15 % de la charge négative totale des feuillets de montmorillonite

La distance basale de la montmorillonite sodique sèche (la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance interfoliaire) est de 9,55-9,6 Å. La distance interfoliaire est donc très faible, l'espace interfoliaire ne contenant que les ions sodium partiellement enfoncés dans les cavités hexagonales de la surface siloxane. Les empilements de feuillets sont regroupés en agrégats

de forme approximativement sphérique (figure I.2) et de diamètre de l'ordre de dizaines ou de centaines de micromètres.

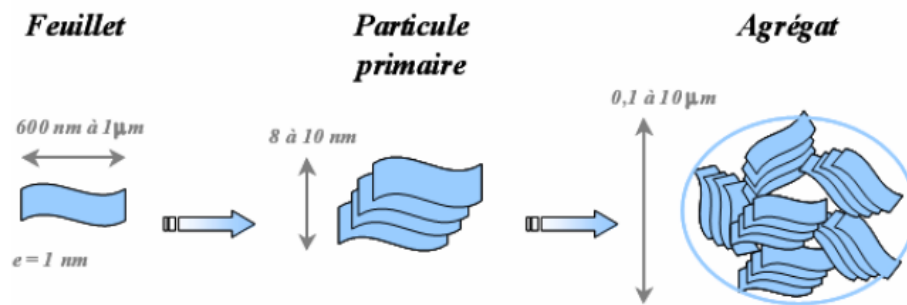


Figure I. 2 : Structure multi échelle de la montmorillonite.

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

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

I.1.1. Structure

Constituée, principalement, par la montmorillonite qui est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann (Edelmann et., 1940)

a. Hypothèse d'Hoffmann

D'après Hoffmann et collaborateurs (Edelmann 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 Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions 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

b. Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et 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 (Edelmann et al.,1940)

I.1.2. Types de bentonite

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

- ❖ Les bentonites sodiques où le sodium est le cation échangeable majoritaire. Elles augmentent de volume lorsqu'elles sont humides et peuvent absorber plusieurs fois leurs masses en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elles sont utilisées dans les puits de forages de pétrole et dans la recherche géothermique.
- ❖ Les bentonites calciques où le calcium est le cation échangeable majoritaire. Elles ont des pouvoirs de gonflement et d'adsorption plus faibles que les bentonites sodiques. Elles ont des applications parapharmaceutiques (excipients, pansement gastro-intestinaux).

I.1.3. Activation de la bentonite (Paradas et al., 1991)

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites, cette dernière est le plus souvent activée.

a. Activation thermique

L'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant suite à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption.

Le séchage d'une bentonite à une température de 110°C permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité sorptionnelle.

b. Activation chimique

Une amélioration de la capacité sorptionnelle lors d'un traitement par les acides conduira à la formation de « bentonite acide ». Il résulterait de cette modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par 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, l'activation chimique des argiles par traitement acide est dû 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.

L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique car il présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

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

- ❖ L'activation par échange d'ions,
- ❖ L'activation hydrothermale,
- ❖ L'activation par les acides organiques,
- ❖ L'activation par radioactivité.

I.1.4. Les propriétés

a. Gonflement

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer, dans leur structure, des molécules d'eau (Figures I.3) à cause de la faiblesse des liaisons inter feuillets. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- Le gonflement intraparticulaire ou interfoliaire ,
- Le gonflement interparticulaire.

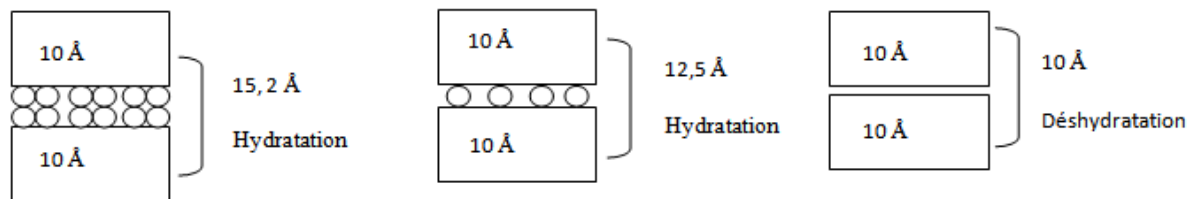


Figure I. 3 : Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10Å. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2,5 ou 5,2 Å d'épaisseur se développe (Bliefert et al., 2001).

Le gonflement qui est un des indices marquants un produit. Les bonnes bentonites commerciales augmentent de 15 à 20 fois leur volume initial. Certaines qualités de bentonite peuvent atteindre un gonflement de 40.

Cette propriété de gonflement est détruite par la chaleur. Elle est réversible et peut être activée par des additions (soude ou phosphate solubles) (Dehims , 2004).

Contrairement au gonflement interfoliaire ou intraparticulaire, il y a le gonflement interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles (Bliefert et al., 2001).

b. Formes

Les argiles se présentent sous trois formes (Figure I.4) (Adriano, 1986)

- en flocon, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente au 1/20 ième de la longueur;
- en latte, avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente au 1/20ième de la longueur;
- en aiguille.

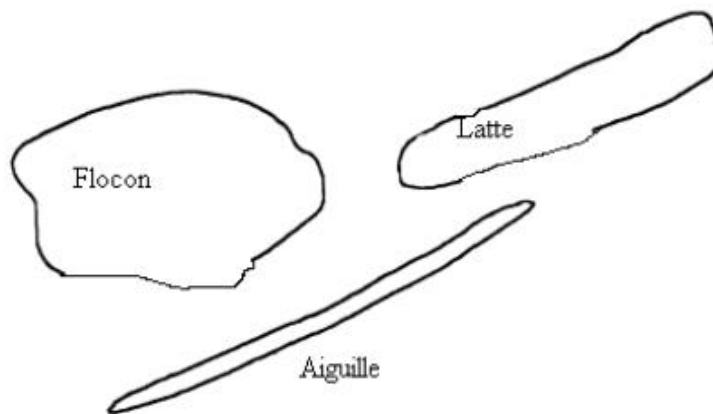


Figure I. 4 : Forme des particules argileuses

c. Surface spécifique

Les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de $0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la kaolinite à $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour des vermiculites ou des smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie (de moins de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les vermiculites à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les smectites) (figure I.5).

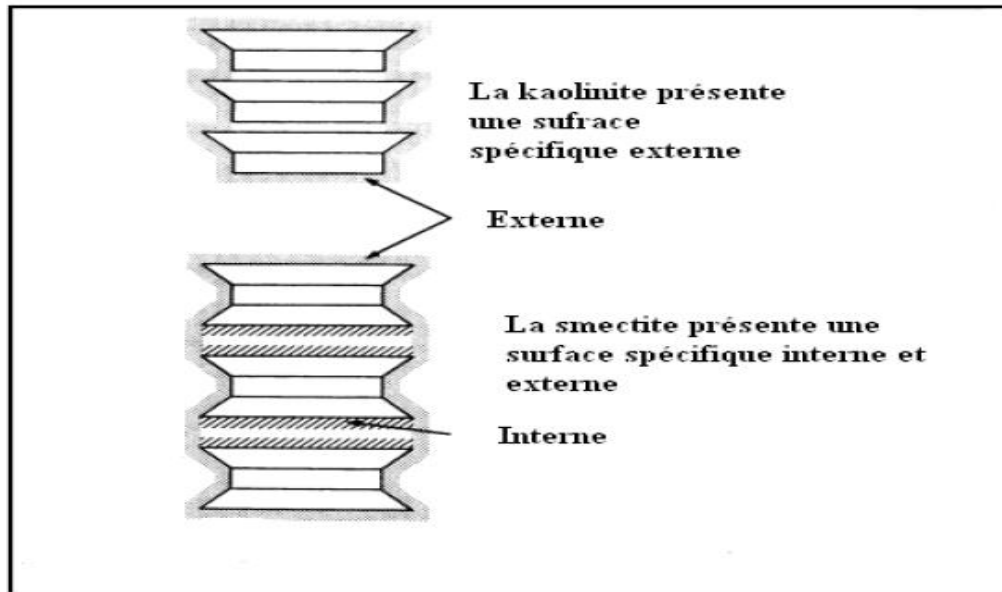


Figure I. 5 : Structures interne et externe des particules argileuses (Adriano, 1986).

Cette particularité conditionne, pour une partie, un bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique (forte capacité de sorption, plasticité...) (Daas et al., 2005).

Le tableau I.1 donne les valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Tableau I. 1 : Valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses (Eslinger et al., 1988).

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

d. Capacité d'échange d'ions

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. En milliéquivalents pour 100g de produit (meq.100g⁻¹). L'échange de cations n'est possible que

s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone interfoliaires) des cristaux (Meunier et al., 2002).

La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes (Meunier et al., 2002).

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 OH^- dominants conduisent au phénomène inverse et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC). A l'équilibre, 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.

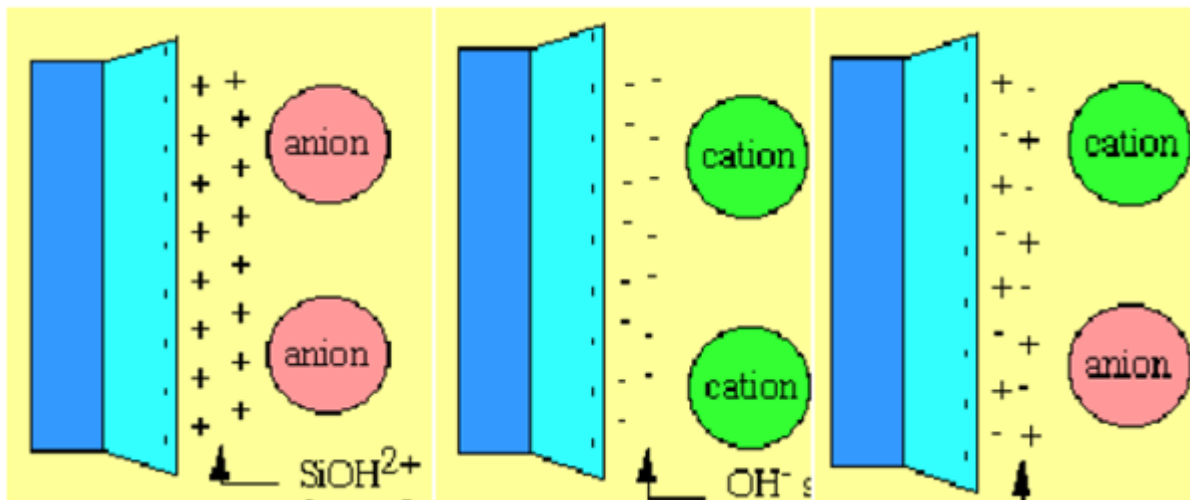


Figure I. 6 : Charge de surface (Adriano, 1986).

La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2/1 ; elle dépend donc des charges permanentes (Meunier et al., 2002).

La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre

les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles (caillère et al., 1982).

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80~150 meq.100g⁻¹) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique (Evans et al., 1978).

e. Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles (Gillot et al., 1984).

Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

f. Gels de bentonite

Si la quantité d'eau introduite dans une bentonite est faible, les particules s'immobilisent les unes contre les autres et on obtient des gels de dureté variable avec la concentration et dont la consistance augmente plusieurs heures après la préparation.

Ces gels manifestent le phénomène de thixotropie, c'est à dire qu'ils épaississent au repos prolongé et reprennent leur viscosité normale par simple agitation.

g. Suspension de bentonite

Si la quantité d'eau d'apport est forte par rapport à la quantité de bentonite, la dispersion atteint progressivement un degré très élevé. C'est ainsi qu'à des concentrations de l'ordre de 5% dans l'eau pure, les bentonites peuvent donner des suspensions qui demeurent stables pendant plusieurs jours.

Le pH de ces suspensions est généralement au voisinage de 9,8 qui correspond à l'optimum de stabilité. Les acides provoquent la précipitation à une rapidité croissante avec la variation du pH.

h. La teinte de la bentonite

La teinte de la bentonite est souvent indicatrice de ses applications. La bentonite de couleur vert brunâtre est généralement de qualité pour les boues de forage, tandis que la bentonite blanchâtre est bonne pour les moules de fonderie.

i. Plasticité

Du fait de leur richesse en particules colloïdales, les bentonites sont très plastiques. La plasticité est une propriété caractéristique des éléments très fins ou argileux du sol, en relation avec l'existence de couches d'eau adsorbée avec ou sans électrolytes dissociés. À titre d'exemple, les valeurs les plus fortes de cet indice sont obtenues avec les montmorillonites et plus particulièrement celles chargées du cation sodium (Na⁺).

L'étendue du domaine plastique (IP= indice de plasticité) des bentonites est élevée et varie de 700 à 500 suivant la nature de la bentonite. L'indice de plasticité mesure l'étendue de la plage de teneur en eau dans laquelle le sol se trouve à l'état plastique.

Les bentonites sont capables de retenir sous forme « rigide » une grande quantité d'eau (IL= indice de liquidité) de façon à constituer un état plastique. Les montmorillonites sodiques ont des valeurs qui vont de 350% à plus de 700% tandis que les montmorillonites calciques ont des valeurs de IL de 100 à 200 %.

I.1.5. Utilisations de la bentonite

a. Industrie de la céramique

L'argile est utilisée depuis l'antiquité par les potiers car elle se façonne aisément avec l'eau puis durcit en séchant sans perdre sa cohésion, ni s'écrouler en poudre. Les belles poteries et porcelaines existent depuis la nuit des temps et font partie de la technologie ancienne en constante évolution. Cependant, en présence de sources de carbone et d'azote, des nouvelles céramiques techniques à base d'argiles ont fait leur apparition dans la technologie moderne.

b. Génie civil

Il existe plusieurs variétés de Bentonite régulièrement employées pour la réalisation de nombreuses techniques de fondations spéciales (forage de pieux ou de barrettes, exécution de parois moulées ou d'écrans étanches, creusement de tunnel, injection de consolidation de sol...), sous forme de fluide de perforation, fluide de forage ou en mélange avec du ciment (CIM béton, 2003)

c. Industrie du pétrole

L'argile est un élément important dans l'industrie pétrolière pour ses propriétés rhéologiques comme boues de forage, mais aussi comme support de catalyseur dans le raffinage du pétrole.

d. Industrie des cosmétiques

La bentonite agit dans les soins cosmétiques comme:

- Agent absorbant,
- Stabilisateur d'émulsion,
- Agent de contrôle de la viscosité,
- Opacifiant,
- Détoxifiant.

La bentonite permet aussi de réduire les rides et ridules; elle présente un effet tenseur immédiat, elle est utile dans les soins du corps, des cheveux et du cuir chevelu; elle entre dans la formulation des crèmes, des masques et des shampoings.

e. Domaine médical

La bentonite est largement utilisée dans les traitements cliniques. Par exemple, elle peut être utilisée dans les traitements des troubles gastro-intestinaux, dans les traitements des ulcères oraux et stomatite pédiatrique, dans les traitements de l'entérite fongique, dans les traitements de l'ictère néonatal et infantile, dans les traitements du syndrome à avaler...etc.

I.2. L'oxytétracycline

Les micropolluants dans l'environnement aquatique sont un problème majeur tant pour la population humaine, utilisatrice des ressources en eau, que pour les écosystèmes aquatiques.

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs et ce, depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau. De plus, de nombreuses recherches montrent que différentes classes pharmaceutiques, telles que les antibiotiques, les analgésiques, les anti-inflammatoires, les agents de contraste ou les antiépileptiques, sont contenues dans les eaux (eaux usées, eaux traitées, eaux de surface, etc.)

La molécule traitée dans cette étude est l'oxytétracycline qui appartient à la famille des tétracyclines classées comme antibiotique.

I.2.1. Les tétracyclines

Les tétracyclines ou cyclines sont des molécules bactériostatiques de souches de *Streptomyces* isolées en 1945 par B. Duggar (Merck et al., 2008). Ces molécules doivent leur nom à leur structure tétracyclique : noyau naphtacéne-carboxamide. Elles ont été parmi les premiers antibiotiques disponibles en clinique possédant un large spectre d'activité. C'est à cette grande famille d'antibiotiques qu'appartient l'oxytétracycline. En raison de sa bonne efficacité et de sa faible toxicité, l'oxytétracycline est rapidement devenue en médecine vétérinaire un médicament de choix pour traiter un grand nombre d'affections, surtout chez les ruminants.

La 1^{ère} tétracycline fut l'Auréomycine, élaborée par des champignons Actinomycètes : *Streptomyces auréofaciens* et doit son nom au fait qu'à un certain stade de son développement, le champignon donne naissance à un pigment jaune d'or.

On peut distinguer les tétracyclines :

- de première génération, obtenues par des procédés fermentaires : chlorotétracycline, oxytétracycline, tétracycline, démélocycline.
- de deuxième génération, obtenues par hémi synthèse à partir des premières : doxycycline, minocycline.

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). L'oxytétracycline est un antibiotique naturel produit par un champignon *Streptomyces rimosus*. Son activité bactériostatique à spectre large s'exerce sur les bactéries à Gram négatif et positif.

I.2.2. Structure de l'oxytétracycline

La structure de l'oxytétracycline (figure I.7) se caractérise par :

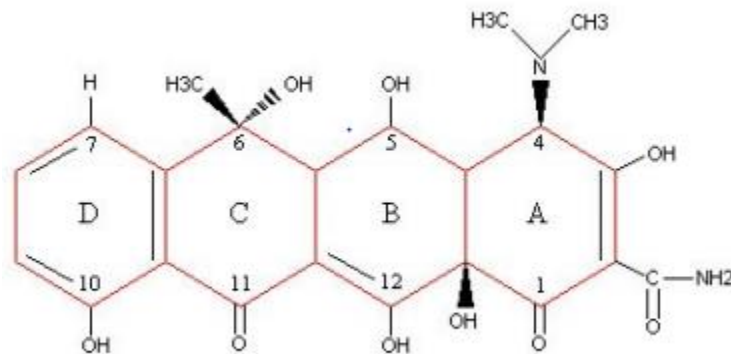


Figure I. 7 : Structure de l'oxytétracycline

- 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 enchaînement β -dicétophénolique, 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.

Toutes les tétracyclines ont en commun le même squelette tétracyclique, le noyau naphtacène, qui résulte de la condensation de quatre cycles insaturés à six chaînons.

I.2.3. Propriétés physiques

L'oxytétracycline se présente comme une poudre cristalline jaune, de masse molaire 460,4g/mole et de point de fusion de 182°C.

- La présence de plusieurs systèmes à doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule dans l'ultraviolet ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$ dans la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

La présence de plusieurs carbones asymétriques lui procure une action sur la lumière polarisée.

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais insoluble dans les solvants organiques.

I.2.4. Propriétés chimiques

L'oxytétracycline est capable de se chélater (figure I.8) avec de nombreux cations divalents ou trivalents : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . L'enchaînement β -dicétophénoïque en positions 11 et 12, ainsi que le groupe carboxamide en position 2 du cycle A expliquent ces propriétés chélatrices.

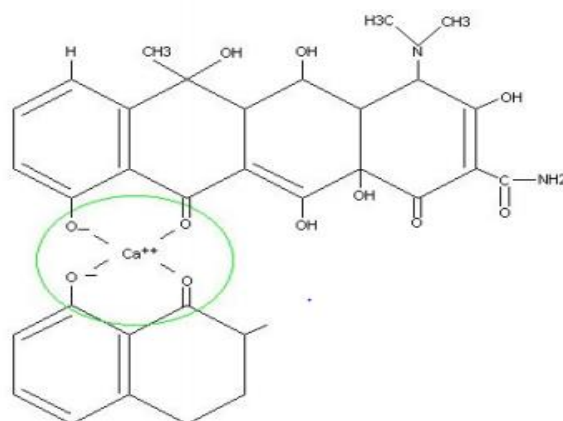


Figure I. 8 : Chélation de l'oxytétracycline.

L'ajout d'EDTA dans l'eau d'élevage est à ce titre intéressant car il fixe en partie les ions susceptibles d'inactiver l'oxytétracycline (Lunestad et al., 2001).

Revue bibliographique

L'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère (figure I.9) à prédominance basique. La présence d'un groupement diméthylamine (amine tertiaire) est à l'origine du caractère basique de cette molécule. Les fonctions cétones et alcools induisent quant à elles une acidité faible. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorures hydrosolubles, sels qui seront utilisés dans le nouveau protocole d'antibioprévention. Les solutions de ces sels sont acides, facilement hydrolysables et instables.

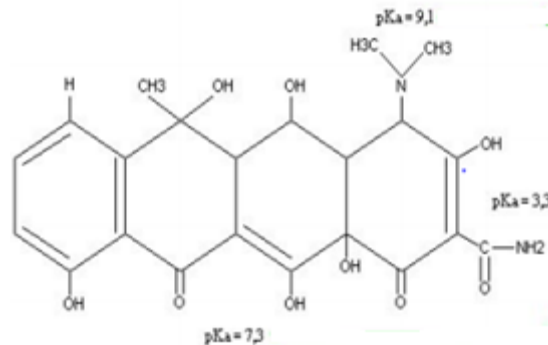


Figure I. 9 : Caractère amphotère à prédominance basique de l'oxytétracycline.

L'oxytétracycline est susceptible de subir une dégradation rapide en solution aqueuse. Elle peut donner naissance à la 4-épi-oxytétracycline lors d'une réaction d'épimérisation et à de l'anhydro-oxytétracycline instable puis de l' α - et β -apo-oxytétracycline lors d'une déshydratation en milieu acide (figure I.10). Ces dégradations sont d'autant plus rapides que la température est plus élevée et que la lumière naturelle ou artificielle est plus intense. Une étude a montré que l'oxytétracycline est dégradée rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle (Lunestad et al., 2001).

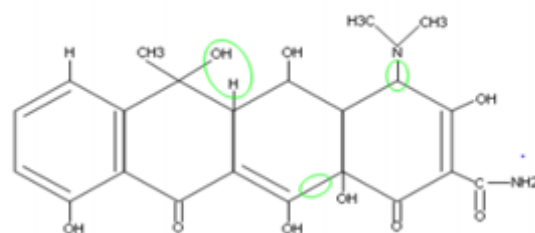


Figure I. 10 : Stabilité et persistance dans l'eau de l'oxytétracycline.

Les tétracyclines peuvent rester stables dans les milieux acides, mais non dans les milieux alcalins ; elles forment aussi des sels dans les deux conditions ioniques (Halling-Sorensen et al., 2002) .Tout comme pour les quinolones, les tétracyclines sont photosensibles (Toriniainen et al., 1996 ; Davies et al., 1979 ; Mitscher, 1978).

D'autre part, elles ont une certaine stabilité à travers une large gamme de températures (Budavary et al., 1996). Le maximum d'adsorption dans le sol se trouve à un pH de 4,3 ; elle diminue fortement à des pH au-dessus de 7 (Gu et al., 2007). Il a d'ailleurs été observé que la sorption de l'OTC sur les solides de rivière était plus faible à pH 8,3 qu'à pH 6,1 (Rose et al., 2005) . La sorption peut s'expliquer par l'attraction électrostatique aux charges négatives du sol et/ou par l'échange de cations (Jones et al., 2005). Les antibiotiques peuvent migrer selon leur solubilité et leurs interactions avec la matrice. Du côté environnemental, la sorption des tétracyclines au sol est plus forte à pH acide. Dans un sol acide, la sorption peut diminuer avec la compétition cationique (Terlaak et al., 2006).. L'ajout au sol de fumier enrichi en OTC a démontré une plus grande concentration en surface du sol (Deliguoro et al., 2003).

Les facteurs influençant la sorption de l'OTC par le sol sont la texture, la capacité d'échange de cations et le contenu en oxydes de fer et d'aluminium (Jones et al. , 2005).

I.2.5. Stockage / Conservation

Le stockage et la conservation de l'oxytétracycline doivent se faire entre 2 et 8°C et à l'abri de la lumière. Une fois reconstitué, le produit peut être conservé pendant une durée maximale de 30 jours à 2-8°C, à l'abri de la lumière.

I.2.6. Utilisation

L'oxytétracycline est un antibiotique à activité anti-infectieuse très étendue avec une action sur un grand nombre de bactéries Gram positif et Gram négatif ainsi que sur les mycoplasmes et rickettsies.

Ce très large spectre d'activité, associé à une excellente diffusion tissulaire, fait de l'oxytétracycline un anti-infectieux de choix dans de nombreuses infections rencontrées en médecine vétérinaire, notamment les affections microbiennes des appareils pulmonaire, digestif et génito-urinaire. L'oxytétracycline injectable est également utilisé en prophylaxie, après un traitement local de plaies, tel que le mal de Garot ou le piétin.

I.2.7. Effets indésirables et toxiques

L'étude des effets indésirables et toxiques de l'oxytétracycline est bien décrite chez les mammifères terrestres et de mieux en mieux chez les poissons. Une publications présente l'étude des effets toxiques des antibiotiques en élevage larvaire de crevettes (Williams et al., 1992). En considérant la Concentration Létale cinquante pourcents (CL₅₀) comme principal descripteur de la toxicité aiguë, certains scientifiques placent l'oxytétracycline au 3ème rang des molécules les plus sûres d'emploi parmi douze testées chez les larves de *Litopenaeus stylirostris*. La partie "Innocuité et détermination des CL₅₀" est consacrée à la recherche d'éventuels effets toxiques aigus de l'oxytétracycline.

I.2.8. Normes

Les Limites maximale de résidus (LMR) sont fixées au niveau européen par la Commission des communautés, sur proposition du Comité des Médicaments Vétérinaires (CVMP) de l'Agence Européenne d'Évaluation des Médicaments (EMEA). Elles sont publiées au Journal Officiel des Communautés et acquièrent alors une valeur réglementaire dans toute l'Union Européenne. La Limite Maximale de Résidus (LMR) préconisée par le CVMP/EMEA pour l'oxytétracycline est de 100 µg.kg⁻¹ (LMR« toutes espèces » dans le tissu cible « chair »).

I.3. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique, dans tous le cas, l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu (figure I.11). L'adsorption y est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. (Chitour C.E., 1992)

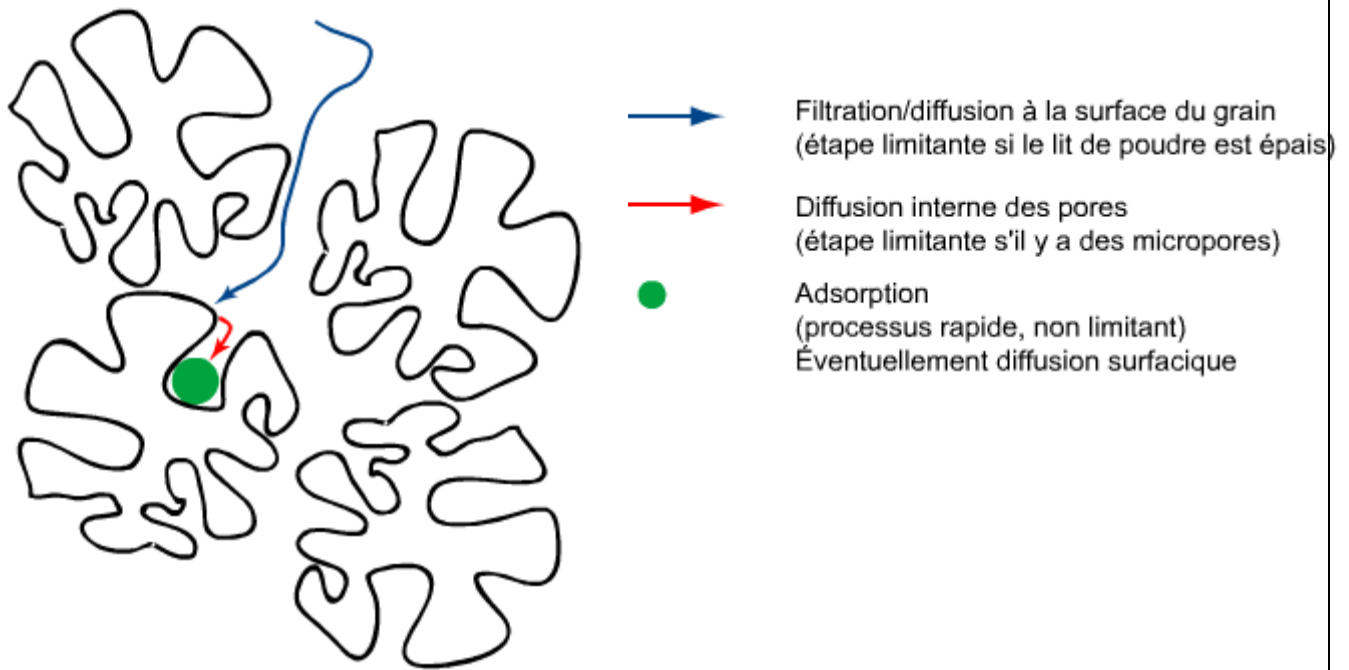


Figure I. 11 : Mécanisme d'adsorption.

I.3.2. Types d'adsorption

a. 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 sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole.

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. (Chitour C.E., 1992)

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépend de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat,
- la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température,
- une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ.mole^{-1} ,
- une réversibilité relativement facile.

b. Chimisorption

Elle 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 mise en commun d'électrons et en conséquence, la 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 élevée.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide),
- une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50/200KJ.mole⁻¹).
- une irréversibilité.

I.3.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, ...etc) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant, ...etc).

Elle est exprimée par la relation (I.1).

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad (I.1)$$

Avec

q_t : quantité adsorbée par le support (mg.g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹).

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

I.3.4. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. La constante de vitesse peut être déduite à partir de différents modèles.

a. Cinétique du pseudo-premier ordre

Dans le cas du modèle cinétique de pseudo-premier ordre, l'expression de la vitesse est donnée par Lagergren (1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.2})$$

Où

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg.g^{-1} à l'équilibre et à un instant t ,

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

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration de l'équation (I.2) entre l'instant initial et l'instant t (équation I.3).

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln } q_e - k_1 * t \quad (\text{I.3})$$

b. Cinétique du pseudo-second ordre

Dans le cas du modèle cinétique de pseudo-second ordre, l'équation de la vitesse s'écrit comme suit (Ho et Mckay, 1998) :

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

Où k_2 est la constante de vitesse du second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation conduit à l'équation (I.5).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{I.5})$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée de l'équation (I.6).

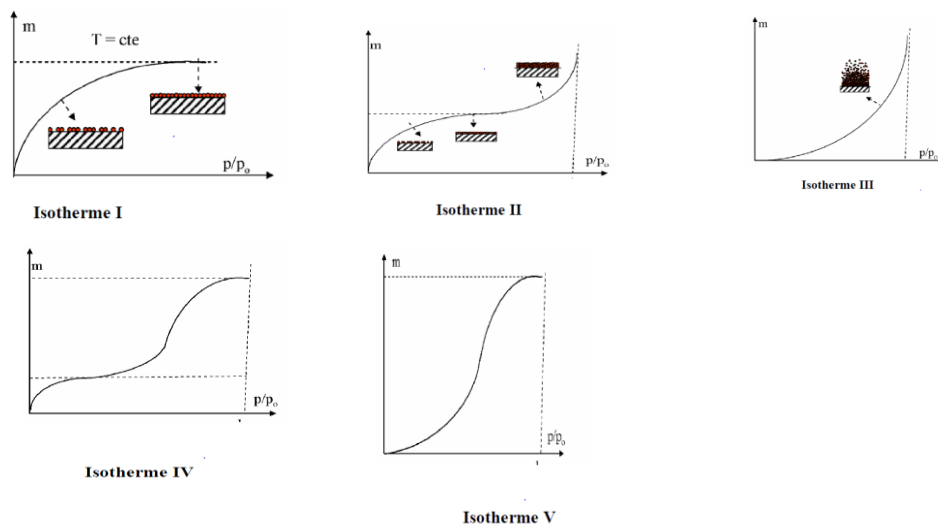
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.6})$$

I.3.5. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression

d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure (figure I.12). Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique (Duaufour, 1977).



P : pression à l'équilibre; P_0 : pression de vapeur saturante; m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

Figure I. 12 : Classification des isothermes.

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

- ❖ Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses avec un remplissage des micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe.
- ❖ Les isothermes de type III sont relativement rares. Elles indiquent la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes.
- ❖ Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- ❖ Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

a. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (Weber et al., 1991).

- ❖ 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.

Le modèle de Langmuir est défini par la relation suivante :

$$q_e = q_m * \frac{b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (I.7)$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m * b * C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.8)$$

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique, qui contrairement à celui de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites (Freundlich .H., 1907).

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = k_f * C_e^{1/n} \quad (I.9)$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.10)$$

c. Isotherme B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)

Brunauer, Emmett et Teller (1938) ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir. L'hypothèse de BET repose sur la formation de multicouches où les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées.

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation.

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.

L'équation de BET est donnée par l'expression suivante :

$$q_e = Q_m * \frac{b * C_e}{(1 - C_e) * (C_e * (b - 1) + 1)} \quad (\text{II.11})$$

Où

Q_m est la quantité adsorbée en monocouche (mg.g^{-1}).

d. Isotherme de GAB (Guggenheim - Anderson - Boer)

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

L'équation de GAB s'écrit selon la forme suivante :

$$q_e = Q_m \frac{a * C_e}{(1 - b * C_e) * (1 + c * C_e)} \quad (\text{I.12})$$

Où

q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_m est la quantité adsorbée en monocouche (mg.g^{-1}),

a est la constante de Guggenheim reliant la monocouche à la chaleur de sorption (L.mg^{-1}).

I.3.6. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat (Lajoie, 1999).

a. Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption dépend de :

- la polarité,
- la concentration de l'adsorbat,
- l'ionisation ou de la dissociation,
- la solubilité,
- la température.

b. Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- la surface spécifique,
- la distribution des tailles de pore,
- la nature physico-chimique de la surface,
- le pH, le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

I.3.7. Différents types d'adsorbants

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

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques.

CHAPITRE II

Adsorption de l'oxytétracycline sur la
bentonite naturelle

II.1. Origine de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de jaune.

La bentonite utilisée dans notre travail, est une bentonite naturelle sous forme de petites roches de taille différentes, extraite du gisement de Hammam- Boughrara à Maghnia à l'ouest de l'Algérie, d'appellation commerciale bentonite de forage. Cette argile, après un broyage effectué, se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration blanche.

Le choix de cette argile nous a été fixé essentiellement par sa disponibilité en Algérie, par son pouvoir sorptionnel remarquable et par son faible coût de revient.

II.2. Préparation de l'échantillon

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous $T = 105 - 110^{\circ}\text{C}$. Ensuite, nous lui faisons subir un broyage et un tamisage puis nous recueillons les fractions argileuses de taille inférieure à $100\mu\text{m}$.

II.3. Caractérisation de la bentonite

II.3.1. La surface spécifique

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation de phases gazeuses ou liquides.

L'aire massique S définit, en général, la surface totale par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes ou aux molécules.

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux.

La détermination de la surface spécifique de la bentonite brute a été réalisée par la méthode B.E.T (Brunauer-Emmet- Teller) à l'aide d'un appareil, l'analyseur micro méritics, modèle TRISTAR3000.

a- Principe de la méthode

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux.

Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à -196°C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 .

Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression P elle-même. La courbe représentant les rapports P_1/P_0 , P_2/P_0 ... en fonction des volumes d'azote injectés V_1 , V_2 ... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon.

b- Résultats expérimentaux

Une quantité de 0,74 g d'échantillon a été dégazée à 200°C pendant 24 heures sous un vide poussé (Mohellebi, 2001). Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77,3K) (figure II.1). La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0,02 \leq P/P_0 \leq 0,35$.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement (figure II.1) ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé (dans notre cas de l'azote) en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

La surface spécifique est calculée d'après l'équation BET:

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m * C} + \frac{C-1}{Q_m * C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{II.1})$$

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

Avec

Q : la quantité adsorbée (mmol/g),

Q_m : la quantité d'une monocouche (mmol/g),

C : la constante caractéristique du couple adsorbat–adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat,

P_0 : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience (mmHg),

Le tracé de la droite $\frac{1}{Q(\frac{P_0}{P}-1)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, de pente $\frac{C-1}{Q_m * C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m * C}$, conduit à la détermination de Q_m et de C (figure II.2).

La surface spécifique S_{BET} est alors calculée à partir de Q_m par l'équation suivante :

$$S_{BET} = Q_m * N_a * \delta \quad (\text{II.2})$$

Avec

Q_m : la quantité d'une monocouche (mmol.g⁻¹),

N_a : Nombre d'Avogadro $6.022 * 10^{23}$ (molécules.mol⁻¹),

δ : L'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de gaz adsorbé (azote). La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

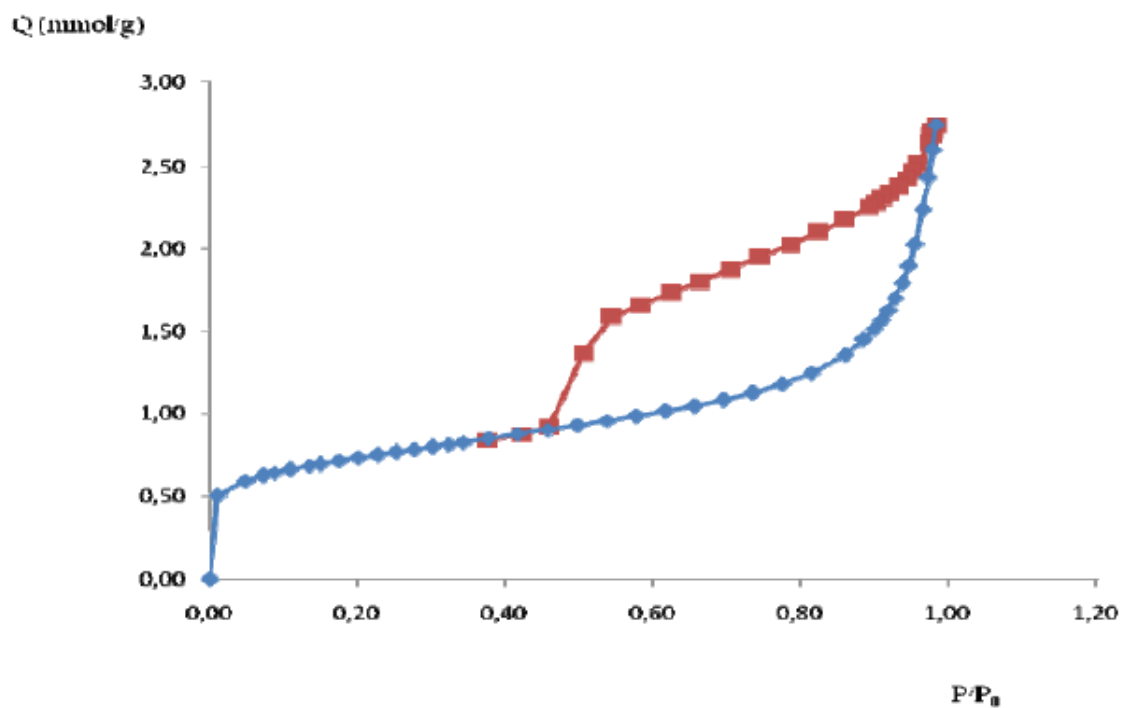


Figure II. 1 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite.

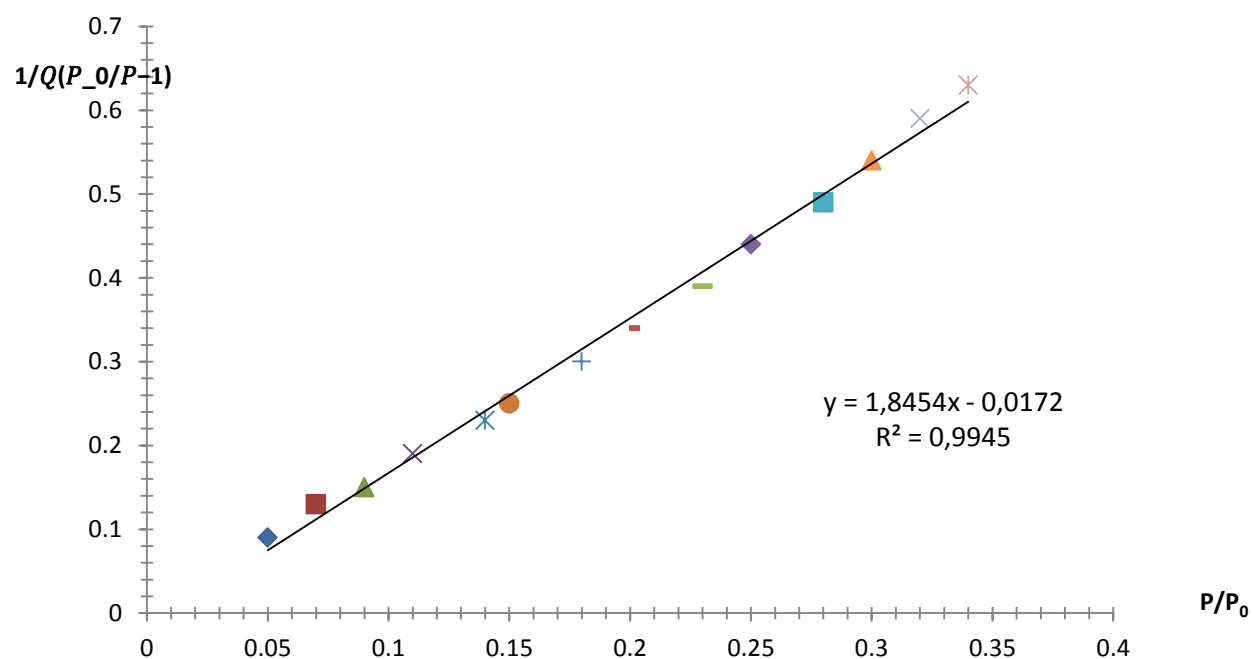


Figure II. 2 : Transformée BET.

En exploitant la droite on trouve :

$$\frac{1}{Q_m * C} = -0,017$$

$$\frac{C - 1}{Q_m * C} = 1,845$$

D'où :

$$Q_m = 0,547 \text{ mmol. g}^{-1}$$

$$C = -107,53$$

La surface spécifique, calculée par l'équation II.1 est égale à :

$$S_{BET} = 53,36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

II.3.2. La capacité d'échange total et des cations échangeables

On caractérise les phyllosilicates par leur capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100g d'argile (C.E.C en meq.100g⁻¹ d'argile). On distingue les phyllosilicates à la fois par leur densité de charge et par leur capacité d'échange cationique. Dans le cas des smectites, les cations compensateurs sont échangeables en quasi totalité.

L'argile est caractérisée par deux grandeurs essentielles :

- La capacité d'échange total (T),
- La teneur en cations échangeables (S).

(T) est la quantité maximale de cations que peut fixer l'argile. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de produit,

(S) est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime aussi en milliéquivalents pour 100 g de produit. Nous avons toujours $T \geq S$.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

La connaissance de tels facteurs est très importante:

En géologie : l'état de saturation d'une argile renseigne sur ses origines et sur les conditions de sa formation,

En agronomie : la fertilisation des sols est basée sur la fixation par la fraction argileuse de certains ions facilement assimilables par les plantes (K^+ , NH^4^+ ...),

En céramique : la nature du cation échangeable d'une argile influe sur sa plasticité.

a- Principe de la méthode

La détermination de la capacité d'échange total et des cations échangeables nécessite une extraction des cations sorbés sur l'argile. L'échantillon est soumis à une percolation à l'aide d'une solution normale tamponnée d'un sel neutre. Ce sel va se fixer sur l'échantillon et déplacer les cations sorbés qu'il suffira de recueillir et de doser.

Après élimination de l'excès de ce sel, l'opération est suivie d'une seconde percolation à l'aide d'un second sel qui déplacera le précédent et qui sera dosé pour la connaissance de la capacité d'échange totale.

La méthode utilisée est celle de Schollenberger (1927).

Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium ($pH = 7$) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. La colonne de percolation est schématisée par la figure II.3

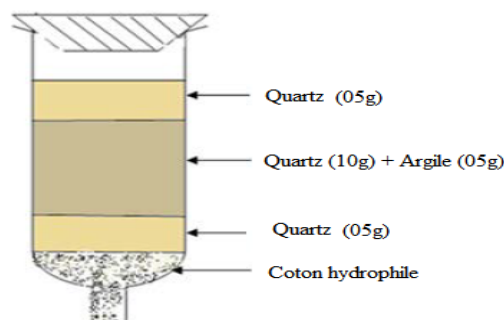


Figure II. 3 : Colonne de percolation (Pelloux, 1971).

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon de bentonite sont: Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ . Ces éléments ont été dosés par absorption atomique. L'ammonium recueilli, au cours de la seconde percolation, est distillé dans un appareil de BUCKIE et recueilli dans une solution d'acide borique. Le borate d'ammonium formé est titré par l'acide sulfurique.

b- Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.1 (Mohellebi, 2001).

Tableau II. 1 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de bentonite.

Eléments	Capacité d'échange (meq.100g ⁻¹ de produit sec)
Na ⁺	34,08
K ⁺	4,90
Ca ⁺⁺	69,12
Mg ⁺⁺	26,30
S	134,40
T	136,20

La détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange total a mis en évidence les éléments échangeables. Le calcium est l'élément échangeable prépondérant (72,58 meq.100g⁻¹ de produit sec). Cette quantité est 2,6 fois plus grande que celle du magnésium (28,26 meq.100g⁻¹ de produit sec). Pour les cations monovalents, nous constatons que Na⁺ est en quantité 7,14 fois plus importante que K⁺. Le calcium et le sodium sont donc les éléments échangeables prépondérants dans cette argile.

II.3.3. Analyse chimique

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentage d'oxydes. Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement (Maghnia-Algérie).

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

a- Principe de la méthode

- La silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 900°C et ce, pendant 10 à 15 minutes,
- le calcium a été déterminé par complexométrie à l'E.D.T.A (acide éthylène diamine tétracétique) après élimination du fer sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec du NH_4OH ,
- le Magnésium, le Fer, l'Aluminium ont aussi été dosés par complexométrie à l'E.D.T.A,
- le Sodium et le Potassium ont été déterminés par spectrophotométrie à flamme, le Titane par colorimétrie de l'ion pertitanique à l'eau oxygénée,
- le Phosphore a été dosé par colorimétrie du complexe phosphomolybdique,
- la perte au feu a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000°C jusqu'à poids constant. Elle comprend :
 H_2O (de la phase argileuse),
 CO_2 (provenant de la décomposition des carbonates),
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (provenant de la décomposition des matières organiques).

b- Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.2 (Mohellebi, 2001).

Tableau II. 2 : Composition chimique de l'échantillon d'argile.

Composition chimique (%)	
SiO_2	67,07
Al_2O_3	12,81
Fe_2O_3	1,43
CaO	2,64
MgO	2,01
K_2O	0,56
Na_2O	1,37
P_2O_5	0,07
TiO_2	0,20
SO_3	0,10
PAF	11,47
TOTAL	99,73

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau que :

L'échantillon d'argile est un silicate à tendance alumino-calcique. La valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la bentonite est élevée (5,23). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO_2 (silice libre). Ce rapport est présenté comme étant l'indice caractéristique de la Montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 (Glaeser, 1953)

La perte à feu de notre échantillon de bentonite est relativement faible et ce, comparativement à celles d'autres bentonites (Upton, Wyoming PAF = 14,70 ; Polkville, Mississippi PAF= 23,15). Cela peut s'expliquer par une faible adsorption d'eau (bentonite sous forme calcique).

II.3.4. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie d'absorption IR est donc une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

a- Principe de la méthode

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

b- Technique expérimentale

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°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 torr/cm² pendant deux minutes.

c- Résultats expérimentaux

La figure II.4 présente le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite étudiée (Mohellebi, 2001).

Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

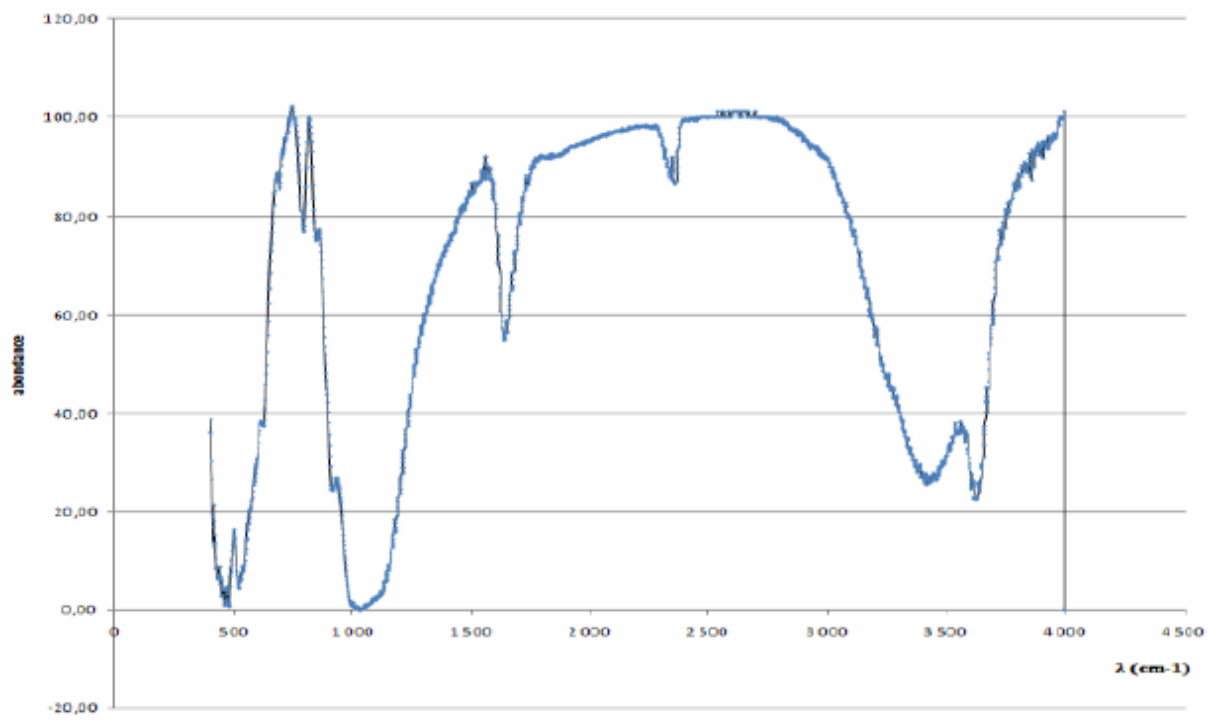


Figure II. 4 : Bandes caractéristiques de la phase argileuse.

- **Les groupements OH⁻**

Ils sont caractérisés par deux bandes d'absorption entre 3800-3400 cm⁻¹ et 1700-1600 cm⁻¹. La bande qui s'étale entre 1600-1700 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 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3620 et 3415 cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH⁻ de la couche octaédrique.

Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3415 cm⁻¹.

La bande centrée vers 1630 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

- **Liaisons Si-O**

Le spectre de notre échantillon présente une bande d'absorption intense entre 900 et 1200cm⁻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 cm⁻¹.

Pour notre argile, cette bande apparaît à environ 1010 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^{VI} (M : Al, Mg, Fe, Li. M^{VI} : métal en position octaédrique)**

Les vibrations de déformation de Si-O-Al^{VI} se manifestent pour les montmorillonites par un pic à 550 cm⁻¹. Dans notre argile, le pic apparaît à 520 cm⁻¹. En outre, nous observons un pic à environ 470 cm⁻¹ qui serait dû à la présence de Mg en sites octaédriques. Deux autres pics à 420 cm⁻¹ et 1430 cm⁻¹ confirment la présence du Fe et Ca respectivement en site octaédrique.

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

La région de 950 cm⁻¹ à 600 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation de M^{VI}-O-H. La position de cette bande est fortement influencée par la nature du cation auquel est lié le

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

groupement hydroxyle. Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . Dans notre cas, ce pic apparaît à 915 cm^{-1} .

- **Bandes caractéristiques des impuretés cristallines**

Les bandes spécifiques des calcites, caractérisées par les vibrations de valence et de déformation des carbonates CO_3^{2-} , apparaissent sous forme de pics à 2980, 2875, 2520, 1800, 875, et 730 cm^{-1} . Cette dernière apparaît, sur le spectre de l'argile naturelle, à 730 cm^{-1} .

L'échantillon contient également de la silice libre cristallisée (quartz) dont la bande d'adsorption la plus intense se situe à 1080 cm^{-1} . Elle est difficilement mise en évidence puisque masquée par la bande de liaison Si-O (aux environs de 1000 cm^{-1}).

II.3.5. Le 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'une électrode combinée verre Ag, AgCl.

II.3.6. La masse volumique

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, de masse volumique $0,79\text{ g.cm}^{-3}$, a été utilisé pour combler le vide existant entre les particules. La masse volumique est déterminée par la formule II.3:

$$\rho = \frac{m_B}{V_T - V_L} = \frac{m_B}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}} \quad (\text{II.3})$$

Avec

m_B : masse de bentonite en g.

m_L : masse du méthanol en g.

ρ_L : masse volumique du méthanol à la température d'expérience en g.cm^{-3} .

V_T : volume du pycnomètre en mL.

II.3.7. 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 atteindre un volume V_2 correspondant à une masse totale m_2 . La porosité est calculée au moyen de la formule II.4:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{m_2 - m_1}{m_{\text{méthanol}}} - V_2}{V_1} \quad (\text{II.4})$$

II.3.8. Le 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 .

$$\text{Humidité} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (\text{II.5})$$

Tableau II. 3 : Caractéristique physico-chimiques de l'échantillon de bentonite.

Paramètres	Valeurs
pH (à T=20°C)	9,73
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,095
Porosité (%)	62,24
Humidité (%)	6,80

- Le pH = 9,73 montre une basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques notamment les carbonates, les bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites.
- Si nous comparons la valeur de la masse volumique de notre bentonite avec celle de la bentonite de SIG (gisement de Mascara) ($\rho = 2,094 \text{ g.cm}^{-3}$) et celle de Dar-Embarek ($\rho = 2,653 \text{ g.cm}^{-3}$), nous remarquons qu'elle est plus élevée, donc nous pouvons dire que notre bentonite est plus lourde. Cette valeur est due à la grande teneur en alcalins et en carbonates (Benkorichi, 2008).
- La porosité est due à la présence dans la structure du solide de pore, de canaux et de cavité de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides. Notre bentonite se caractérise avec une porosité de près de 63%.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

- La valeur de la teneur en eau de l'échantillon est autour de 7 % Cette valeur est du même ordre de grandeur (5-20 %) que celle obtenue par Comega et al. (1997).

II.4. Essais d'adsorption de l'oxytétracycline

La technique d'analyse de l'oxytétracycline utilisée est la spectroscopie UV/visible, l'appareil utilisé est de marque JENWAY.

Nous avons, tout d'abord, procédé à un balayage du spectre d'absorption de l'oxytétracycline dans UV/visible afin de déterminer la longueur d'onde où l'absorption est maximale (figure II.5).

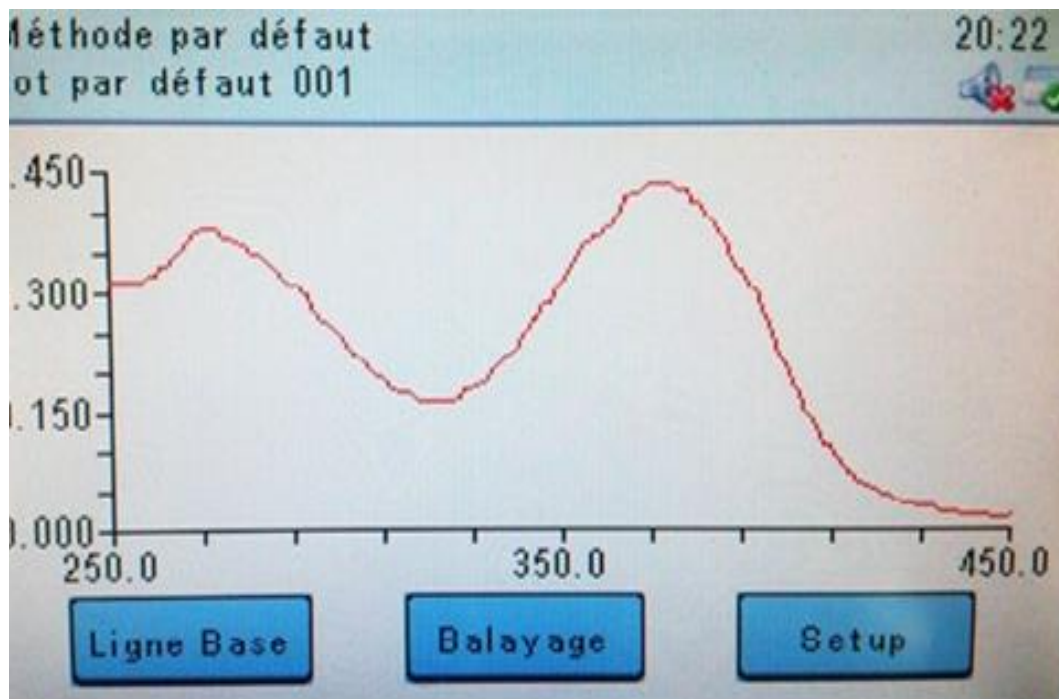


Figure II. 5 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'oxytétracycline.

Le pic qui correspond à la longueur d'onde $\lambda=364$ nm est celui le plus haut c'est-à-dire celui qui correspond à l'absorption la plus élevée.

II.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour obtenir la courbe d'étalonnage du composé étudié (l'oxytétracycline), nous avons préparé une solution mère de 50 mg.L^{-1} . A partir de cette solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations connues (5, 10, 20, 30, 40 mg.L^{-1}).

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

La courbe obtenue est donnée en figure II.6.

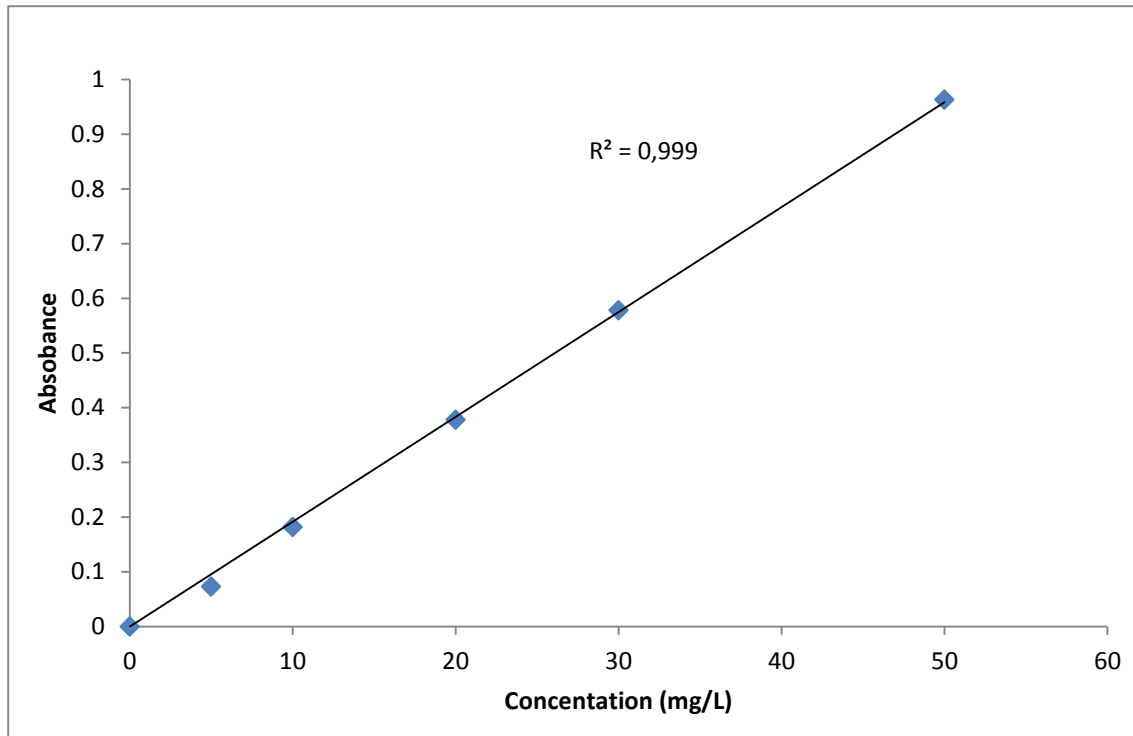


Figure II. 6 : Courbe d'étalonnage.

II.4.2. Etude cinétique

a- Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, une cinétique a été réalisée et ce, en mettant en contact une masse donnée d'argile, préalablement broyée et réduite à une granulométrie de $100 \mu\text{m}$ et séchée jusqu'à poids constant, avec des solutions d'oxytétracycline fraîchement préparées sous agitation continue. Les erlenmeyers sont recouvert de papier aluminium pour limiter la dégradation de la molécule avec la lumière.

Des prélèvements d'échantillons ont été effectués à des temps bien déterminés, centrifugés, filtrés puis analysés sous UV/visible.

Conditions opératoires :

- Volume de la solution d'oxytétracycline : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2 \text{ g}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 20,50 \text{ mg.L}^{-1}$,

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

- pH= 8,9,
- Température : $T = 20 \pm 1$ °C,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr.min⁻¹,
- Temps de contact : $t=2$ à 90 min.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.7.

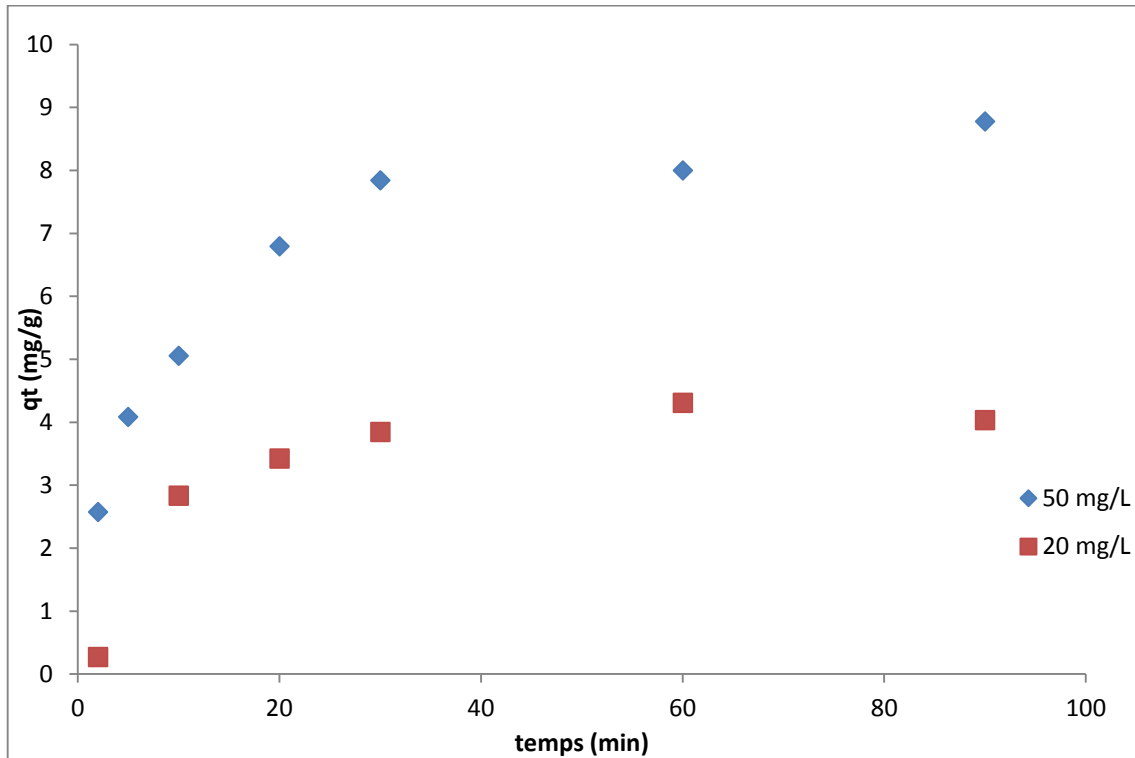


Figure II. 7 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite pour deux concentrations ($m= 0,2g$, $w=500tr.min^{-1}$, $V=50mL$, $T=20 \pm 1^{\circ}C$, $pH=8,9$).

Pour les deux concentrations choisies, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Les résultats obtenus sont prometteurs car près de 70 % sont éliminés au temps d'équilibre et ce, pour les concentrations de 20 et 50 mg.L⁻¹.

Les courbes obtenues font apparaitre deux phases distinctes :

- ❖ une première phase courte où la sorption est plus rapide, sorption due principalement à la disponibilité des sites d'échange dans la bentonite.
- ❖ la deuxième phase est relativement longue et l'élimination est faible à cause de la saturation et de l'occupation de la majorité des sites d'échange. Ce phénomène est probablement lié à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains des solides.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

La connaissance du temps d'équilibre est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou en multicouches.

Pour la suite de nos essais, nous considérerons un temps de 60 min, temps que nous jugeons suffisamment grand pour l'établissement de l'équilibre.

La capacité sorptionnelle de l'argile augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en oxytétracycline.

b- Détermination de l'ordre de la cinétique

L'ordre de la cinétique a été déterminé par l'application de deux modèles : le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren (1898) et le modèle de pseudo-second ordre de Ho et al. (1998). L'application des équations I.3 et I.4, à notre système, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (1944) a abouti, pour les deux concentrations, aux courbes des figures II.8 et II.9.

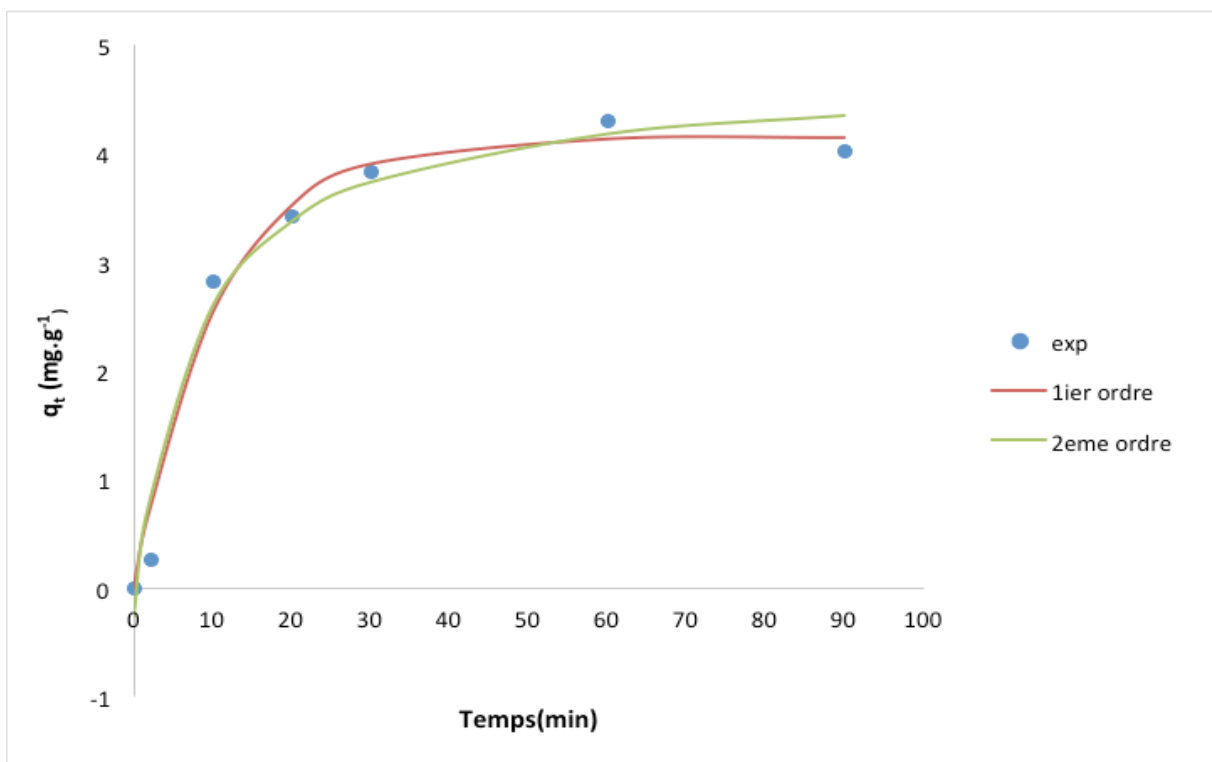


Figure II. 8 : Application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$).

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

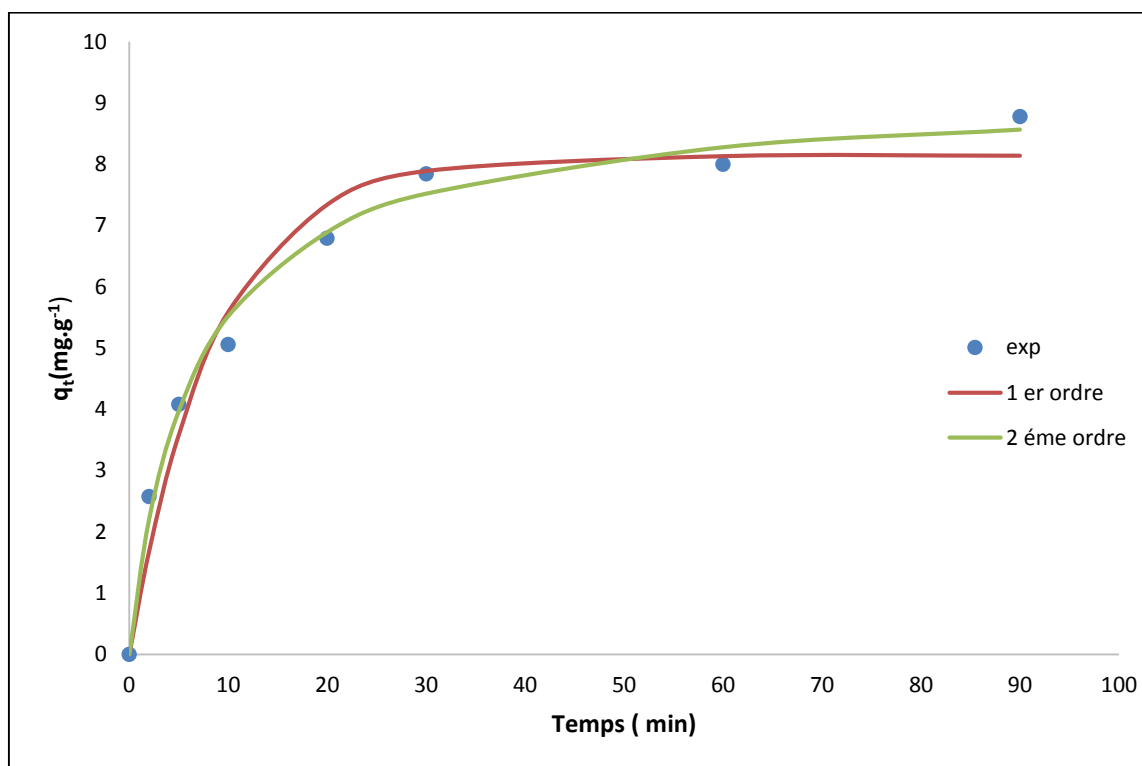


Figure II. 9 : Application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ($C_0=50\text{mg.L}^{-1}$).

D'après la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (1944), 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 la bentonite de Maghnia et ce, pour les deux concentrations considérées. Le tableau II.4 présente les paramètres de ce modèle.

Tableau II. 4: Paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite.

	$C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$	$C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$
Q_e expérimentale (mg.g^{-1})	4,06	8,00
Q_e calculée (mg.g^{-1})	4,73	9,21
k_2 en ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,027	0,016
R^2	0,98	0,99

Le tableau II.4 indique que les valeurs expérimentales de la quantité d'oxytétracycline adsorbé à l'équilibre et celles calculées par le modèle sont assez proches. L'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite s'effectue bien une cinétique de pseudo-second ordre.

II.4.3.Détermination de l'isotherme d'adsorption

La méthode retenue pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption consiste à mettre en contact des solutions d'Oxytétracycline de concentrations connues (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 80 mg.L⁻¹) avec 0,2 g de bentonite non traitée de granulométrie (<100µm) sous continue agitation pendant un temps suffisamment long pour être à l'équilibre.

Conditions opératoires :

- Volume de la solution d'oxytétracycline : $V = 50$ mL,
- Granulométrie de l'adsorbant : $dp < 100 \mu m$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2$ g,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ et 80 mg.L⁻¹,
- pH libre,
- Température : $T = 20 \pm 1$ °C,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr.min⁻¹,
- Temps de contact : $t = 60$ min.

Les résultats obtenus sont présentés en figure II.10.

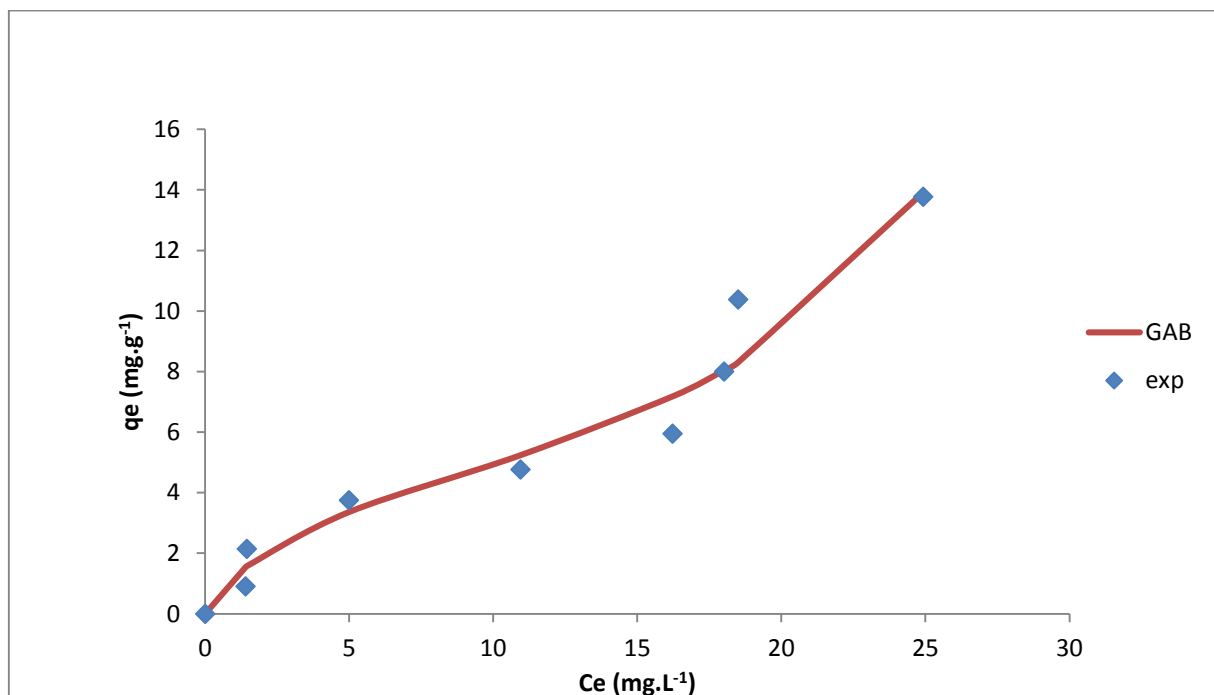


Figure II. 10: Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite non traitée.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

L'isotherme obtenue est de type II. Elle comporte trois zones bien distinctes :

❖ Zone 1 : Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit.

L'adsorption des molécules de l'oxytétracycline se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

❖ Zone 2 : Adsorption des molécules sur la monocouche.

L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'oxytétracycline est dans un état intermédiaire entre le solide et le liquide.

❖ Zone 3 : L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que la molécule d'oxytétracycline soit présente dans les pores de la bentonite.

Afin de modéliser l'isotherme obtenue, nous avons appliqué différents modèles théoriques à nos résultats expérimentaux à savoir : Freundlich, Langmuir, BET et GAB. Les trois premiers modèles ont pu être appliqués uniquement pour les concentrations faibles. Le modèle de GAB a pu être appliqué sur toute la plage de concentrations considérées (figure II.10).

La régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (1944) a permis de déterminer les paramètres de l'isotherme de GAB. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II. 5: Paramètres de l'isotherme de GAB.

$Q_m \cdot a$ (L.g ⁻¹)	1,556
b (L.mg ⁻¹)	0,028
c (L.mg ⁻¹)	0,339
R ²	0,954

L'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite est bien une isotherme caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

II.4.4. Influence de la masse de bentonite

Pour ce faire, nous avons travaillé avec des masses comprises entre 0,005g et 0,5g. Les différents contacts solution d'oxytétracycline à 50mg.L^{-1} avec les différentes masses retenues se sont faits sous agitation continue durant 60min.

Conditions opératoires

- Volume de la solution d'oxytétracycline : $V = 50\text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100\ \mu\text{m}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$,
- $\text{pH} = 8,9$,
- Température : $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : 60 min.

Le taux d'élimination $E(\%)$ est défini par l'équation II.6 et schématisé par la figure II.12.

$$E\ \% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (\text{II.6})$$

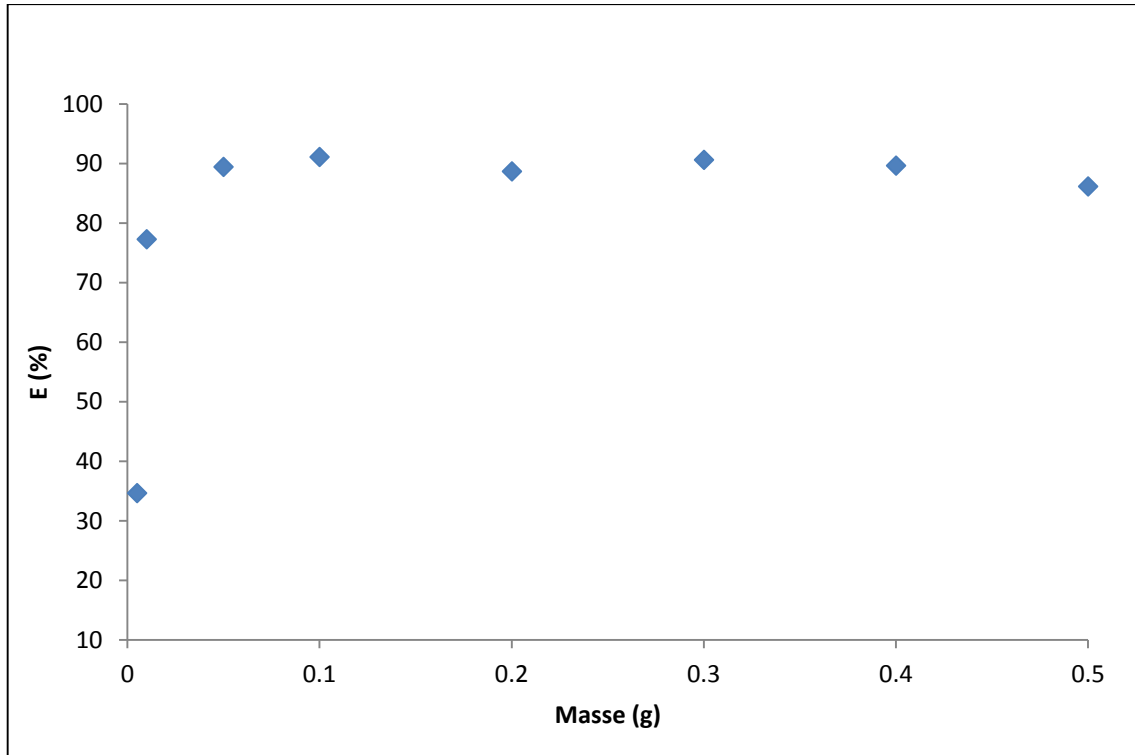


Figure II. 11: Variation du taux d'élimination en fonction de la masse d'adsorbant ($C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$).

D'après cette figure, le taux d'élimination de l'oxytétracycline, à la concentration étudiée, par la bentonite augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une masse de 0,05g. Au-delà, la masse n'a plus d'influence sur le taux d'élimination qui atteint les 90 %.

II.4.5. Influence du pH

Pour ce faire, nous avons fait varier le pH entre de 2 et 12 par ajout de solutions acide (HCl) ou basique (NaOH).

Ces essais ont été réalisés avec une solution d'oxytétracycline à 50 mg.L^{-1} et une masse de bentonite de 0,2 g. Les différents contacts ont été effectués sous agitation continue pendant un temps de 60 min.

Conditions opératoires:

- Volume de la solution d'oxytétracycline : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- masse de la bentonite : 0,2 g,
- Température : $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 60 \text{ min}$.

Les résultats de ces essais sont mis en évidence dans la figure II.13.

Adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite naturelle

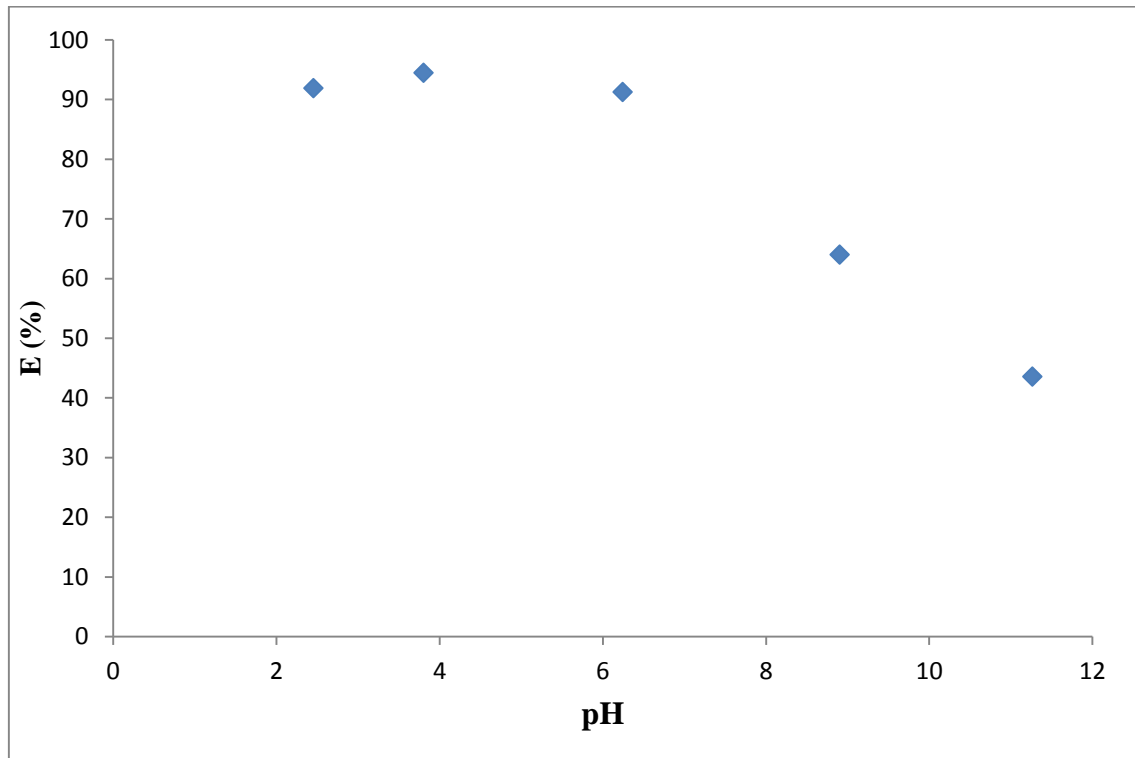


Figure II. 12 : Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de l'oxytétracycline ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Dans la gamme des pH testés, nous constatons que les rendements d'élimination sont peu influencés par le pH de la solution dans la zone pH=2 à pH=6. Au-delà de cette dernière valeur, nous assistons à une forte diminution de ce taux d'élimination qui passe de 91% à 43% lorsque le pH augmente de 6 à 11, 2.

Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque les pH sont acides.

Il est à noter que l'élimination de l'oxytétracycline augmente de 43% à 91%, à une diminution du pH de la solution de 11.26 à 2.45.

Compte tenu de nos résultats, la rétention à des pH acides s'expliquerait par une plus faible solubilité dans l'eau et donc une meilleure adsorbabilité de la forme moléculaire neutre par rapport à la forme ionisée, dissociée des composés (Kong et al., 2012). Il semble également que les faibles pH ($\text{pH} < 6$), impliqueraient des distances inter-lamellaires plus grandes dans la structure de la bentonite et qui favoriseraient donc la diffusion des molécules organiques.

(Michel et al., 1994)

Conclusion générale

Les antibiotiques largement utilisés dans le domaine médical portent atteinte à l'environnement en contaminant les eaux de surface par lessivage et les eaux souterraines par lixiviation. Cette pollution exerce des effets néfastes sur la santé des espèces animales, et sur la santé humaine suite à une exposition prolongée et même à des faibles concentrations.

Dans un souci de protection de notre environnement, nous avons choisi d'entreprendre cette étude portant sur l'adsorption d'un produit pharmaceutique largement utilisé (l'oxytétracycline) sur une bentonite algérienne (La Roussel).

Avant d'entreprendre les expériences, nous avons présenté une synthèse bibliographique relative à l'argile utilisée, au produit pharmaceutique testé et au phénomène d'adsorption.

La partie expérimentale a commencé par la caractérisation physico-chimique et structurale de l'argile utilisée (Mohellebi, 2001). Les résultats obtenus montrent :

- ❖ l'appartenance de notre argile à la famille des silicates de type Montmorillonite. En effet, l'analyse chimique donne un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 5,23 ce qui est, d'après la bibliographie (Glaeser, 1953), l'indice caractéristique de présence de Montmorillonite.
- ❖ la spectroscopie infra rouge confirme la prépondérance de la Montmorillonite.
- ❖ la détermination des cations échangeables montre que l'élément échangeable prépondérant est le Ca^{2+} .
- ❖ la basicité de l'argile ($\text{pH}=9,73$) est due certainement à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.
- ❖ la surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée par la méthode B.E.T ($53,36 \text{ m}^2/\text{g}$) peut être attribuée à la structure feuilletée de ce sorbant et à sa porosité.

L'étude de l'adsorption de l'oxytétracycline sur la bentonite a mis en relief les points suivants:

- ❖ la cinétique d'adsorption est de nature rapide pour une masse de 0,2 g en bentonite dans 50 mL d'oxytétracycline,
- ❖ Le temps d'équilibre est de 30 min,
- ❖ le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire les cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline et ce, pour les deux concentrations initiales utilisées,
- ❖ l'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale,

Conclusion générale

- ❖ L'isotherme d'adsorption est de type II et est modélisée par le modèle de GAB,
- ❖ la capacité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant jusqu'à une valeur de 0,05 g. Au-delà, la masse n'a plus d'influence sur le taux d'élimination,
- ❖ le rendement d'élimination est peu influencé par le pH de la solution dans la zone pH=2 à pH=6. Au-delà de cette dernière valeur, nous assistons à une forte diminution de ce taux d'élimination qui passe de 91% à 43% lorsque le pH augmente de 6 à 11, 2,

Les premiers résultats obtenus montrent que l'adsorption de produits pharmaceutiques sur bentonite est possible. Cependant afin d'améliorer encore cette nouvelle alternative, nous suggérons d'affiner l'expérimentation en jouant notamment sur la structure de la bentonite en procédant à son activation, sur la granulométrie et sur le mode de contact.

Références bibliographiques

A

Adriano, D., 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*, s.l.: Springer-Verlag New- York Inc.

B

Benkorichi, A et Mesbahi, A; 2008. Caractérisation de la bentonite et essai de fixation du cation Ni⁺². Projet de fin d'étude. Département Génie Chimique. ENP.

Bliefert, C. et Perraud, R., 2001. *Chimie de l'environnement*, s.l.: (traduit de l'allemand), De Boeck, Paris.

Brunauer S, Emmett P H & Teller E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), p. 309-319.

Budavary, S. et Neil et A. Smith (Eds.), M., 1996. *The Merck Index*. Merck and Co. Dans: s.l.:s.n.

C

Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M., 1982. *Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2*, s.l.: Paris: Masson. 184p et 189 p.

Chitour C.E., 1992. *Physico-chimie des surfaces, OPU, Alger, volume 2*, alger: s.n.

CIM , b., 2003. centre d'information des ciments et applications. *route n°85*.

Coméga, L et Didier ,G;1997. Influence of initial hydration conditions on GCL leachate permeability and acceptance criteria for geosynthetic clay liners. ASTM STP 1308, edited by Larry W. Well.

D

Daas., F., Chitour, C. et Haddoum, S., 2005. *Contribution à l'élaboration et à la caractérisation d'une argile à pilliers*, s.l.: Projet de fin d'études. Ecole nationale polytechnique..

Davies, A., McKellar, J. et Philipps et A.G. R, G., 1979.. *Photochemical oxidation of tetracycline in aqueous solution. Journal of chemical society Perkins II: 369-375.*, s.l.: s.n.

De Liguoro, M. et al., 2003.. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfert to manure and soil.. Dans: s.l.: *Chemosphere* 52: 203-212..

Dehim.S., 2004. *Etude géologique des argiles bentonitiques*, s.l.: PFE, USTHB..

Deribere, M. et Esme, A., 1941. *"La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois"*, s.l.: Ed. Dunod.

Duaufour, P., 1977. *Pédologie.*, Paris: Pédogénèse et classification. Masson.

E

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

Eparadas, G. et al., 1991. *Evolution of surface propriétés in bentonite as a fonction of acide and heat traitement*, s.l.: J TECH BIOTECHONLY 52.211-218.

Eslinger, E. et Peaver, D., 1988. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, s.l.: SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Evans, J. M. A. A. S., s.d. *J. M. Adams And S. Evans; "determination of the cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry » Edward Davies Chemical Laboratories, , s.l: s.n.*

F

Freundlich .H., 1907. *Ueber die adsorption in loesungen [en ligne]*, s.l.: Z Phys. Chem., 1907, 57, 385-470.

G

Gillot et Jack, E., 1984. « *Clay engeneering Geology* » John Wiley et Sons, Inc., s.l: s.n.

Glaeser, R. (1953) *Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables*. Thèse, 113, Paris.

Gu, C., Karthikeyan, ., K. et Sibley et J.A. Peders, S., 2007. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid.. Dans: s.l.:Chemosphere 6(8): 1494-1501.

H

Halling-Sørensen, B., Sengelov, G. et Ingerslevet L., F., 2002. *Reduced antimicrobial potenties of oxytetracycline, tylosin, sulfadiazine, streptomycin, ciprofloxacin, and olaquinoxidone to environmental processes*. *Archives of Environmental Contaminati*, s.l: s.n.

Ho, Y. et McKay, G., 1998. *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum mosspeat*, s.l.: Water Res, 2000, p 735–742.

J

Jones, A., Bruland, G., Agrawal, S. et Vasude, D., 2005. Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environmental Contamination and Toxicology* 24: 761 770.. Dans: s.l.:s.n.

Kong,W; Qiao,M; Li, Cet Dohli,J;2012.*Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical-chemical propreties*.Chemsphere Volume 87,p.542-548.

L

T.P. Labuza, A. Kanane and J.Y. Chen, ‘*Effect of Temperature on the Moisture Sorption and Water Activity Shift of two Dehydrated Foods*’, *J. Food. Sci.*, 50, 385-391, 1985.

Lagergren, S., 1898. *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*.. s.l.:Vetenskapsakad.Handbook,24,1-39.

Lajoie, S., 1999. *Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite » mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences de l’université de Laval.*, s.l.: s.n.

Levenberg, K., 1944, A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares, Quarterly of Applied Mathematics, 2: 164–168.

Liguoro, D. et al., 2003. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. *Chemosphere* 52:203-212.

Lunestad, B. et Samuelsen, O., 2001. *Effects of seawater on the activity of antimicrobial agents used in aquaculture ; implications for MIC testing.*, s.l.: Aquaculture, 196, 319-323.

M

Michel E., Essington; Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite, Soil.Sci. 1994, Vol 158, 3, p 278-286.

Merck et Co., 2008. *The merck veterinary Manual*, s.l.: Inc published in educational partnership with Merck Ltd, USA.

Meunier et Alain, 2002. *Argiles*, s.l.: Edition scientifique GB.

Mitscher, L., 1978. The chemistry of the tetracycline antibiotics. Mark Dekker Ltd.. Dans: s.l.:First Edition.

Mohellebi , F; 2001, *Analyse et régénération des huiles usagées*, Thèse de Doctorat, Département Génie Chimique, ENP.

P

Pelloux.P, 1971. *Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols.*, Paris: s.n.

R

Rose, P. et Pedersen, J., 2005. Fate of oxytetracycline in streams receiving aquaculture discharges: model simulations.. Dans: s.l : Environmental Toxicology and Chemistry 24: 40-50.

S

Schollenberger, C., 1927. A rapid approximate method for determining soil organic matter. *Soil Sci.* 24:65-68.

T

TerLaak, T., Gebbonk, W. et Tolls., J., 2006. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. . Dans: s.l.:Environmental Toxicology and Chemistry 25: 904-911.

Toriniainen, K. et Tammilehto V. Ulvi.,S., 1996. *The effect of pH, buffer type, and drug concentration on the photodegradation of ciprofloxacin. International Journal of Pharmaceutics* .132: 53-61, s.l.: s.n.

Tucker, M., 1981. *Sedimentary petrology*, s.l: An introduction. Blackwell.

V

Visseaux, C., 2009. *Pharma-Memo Médicaments*, éditions Vernazobres-Grego: s.n.

W

Weber, W., Mc Ginley, R. et Katz L, E., 1991. *Water Research*,25,499-528, s.l: s.n.

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, 262-270.