

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE BLIDA 1



FACULTE DE TECHNOLOGIE DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Option : Technologie des Matériaux

Laboratoire Eau Environnement et Développement Durable 2E2D

Etude comparative de l'adsorption par Méthyle Orange et Oxytétracycline, Acide Humique, Paracétamol sur des billes poreuses séchées pilier en fer et en Aluminium à base d'argiles pontées

Présenté par :

AID Nesrine

HARAZI Meriem

Encadreurs :

Professeur BOURAS Omar

Dr. CHABANE Leila

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Ce travail à été réalisé au laboratoire Eau Environnement et Développement Durable 2E2D au niveau de Département de Génie des Procédés de l'Université BILDA 1.

Nous devons à remercier « ALLAH » le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la volonté d'effectuer ce modeste travail.

Nous remercions tous ceux qui, de près ou de loin, qui nous ont prêté main forte lors de la réalisation de ce présent mémoire de fin d'études et particulièrement notre promoteur Monsieur le professeur Omar Bouras pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Nous tenons à remercier notre promotrice Mme Leila Chabane pour avoir accepté de nous superviser pour son suivi et ses conseils et aussi pour le temps précieux qu'elle nous a consacré.

Nous adressons nos remerciements aussi à M^{me}Zermane Faiza

Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail et assister à notre soutenance de mémoire.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier tous les enseignants qui ont contribué à notre

Formation, tous ceux et celles qui nous ont aidé à réaliser ce travail et à tout le personnel de département de génie des procédés particulièrement les ingénieurs et les techniciens et les étudiants de la promotion 2019/2021 sans exception

Merci à toutes et à tous.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail, fruit de mes études à :

Ma tendre mère qui m'a entouré de son amour

*A mon cher père qui m'a encouragé tout le long de mes
études*

A mes sœurs : Khedidja et Wissem

A mes frères : Abdelkader et Billel

Sans oublier la petite Rouaa Mélissa



AID Nesrine

Dédicaces

*Avant tout, je dois remercier ALLAH qui m'a donné
l'envie et la force pour mener à terme ce travail*

Je dédie ce modeste travail :

*A la lumière de Ma vie. Ma raison d'être : ma très
chère mère qui m'a toujours encouragé. C'est grâce
à elle que je suis aujourd'hui au stade final de mes
études. Qu'ALLAH le guide pour moi.*

A mes chères sœurs

Chaimae Raihane Karima

A mes frères

Younes et Habib



Meriem

Résumé

L'objectif principal de cette étude est d'effectuer des tests d'adsorption de quelques polluants organiques (Méthyle Orange MO ; Acides Humiques AH ; Paracétamol PC ; Oxytétracycline OT) sur une nouvelle génération des billes poreuses séchées à base d'argiles pontées en Aluminium et en Fer.

Dans un premier temps, en systèmes monocomposés simples, l'étude comparative a porté sur la cinétique et les isothermes d'adsorption de ces quatre polluants pour évaluer l'effet du temps de contact, de la concentration initiale et du pH de la solution sur la capacité adsorptionnelle de ces billes.

En systèmes monocomposés simples, l'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de 20 à 60 min est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre adsorbant-adsorbat. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'adsorption de ces quatre polluants augmente lorsque la concentration initiale diminue et le pH de la solution augmente. Les résultats isothermes d'adsorption montrent aussi que l'équilibre adsorption est bien représenté par le modèle de Freundlich et Langmuir.

Abstract

The main objective of this study is to carry out adsorption tests of some organic pollutants (Methyl Orange MO ; Humic Acids AH ; Paracetamol PC ; Oxytetracycline OT) on a new generation of dried porous beads based on bridged clays. Aluminum and Iron.

Initially, in simple single-component systems, the comparative study focused on the kinetics and adsorption isotherms of these four pollutants to evaluate the effect of the contact time, the initial concentration, and the pH of the solution. On the adsorption capacity of these beads.

In simple single-component systems, the kinetic study has shown that a contact time of 20 to 60 min is sufficient to reach a state of adsorbent-adsorbate pseudo-equilibrium. The experimental results obtained show that the adsorption of these four pollutants increases when the initial concentration decreases and the pH of the solution increases. The adsorption isothermal results also show that the adsorption equilibrium is well represented by the Freundlich and Langmuir model.

ملخص

يُعالق الهدف الرئيسي من هذه الدراسة باختبارات امتصاص الملوثات العضوية (مثيل البرتنال ، حمض الهيدروميك) (الباراسينامول ، أوكسي تتراسيكليين) على جيل جديد من الحبيبات المسامية المجففة القائمة على الطين المعمد باللمنيوم والحديد.. في البداية، في أنظمة أحادية المكونات البسيطة، ركزت الدراسة على الخواص الحركية ومتساويات الهزاز للملوثات الأربعة لتقييم تأثير وقت التماس، والتركيز الأولي، ودرجة الحموضة للمحلول على قدرة امتصاص المحلول.

تبعاً ،. في نظام بسيط أحادي المكونات، أوضحت الدراسة الحركية أن وقت التماس من 20 الى 60 دقيقة كاف للوصول إلى حالة من التوازن الزائف لمادة الامتصاص. بالإضافة إلى ذلك ، تُظهر النتائج بشكل عام أن البيانات التجريبية موصولة جيّداً بالرسوم البيانية ني حين. أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص الملوثات الأربعة يزداد مع زيادة التركيز الأولي ودرجة الحموضة للمحلول. تُظهر نتائج متساوي الهزاز أيضاً أن توازن الهزاز يتم تمثيله جيّداً بواسطة نموذج Freundlich-Langmuir.

Listes des Figures

Chapitre I. Partie théorique

Figure I.1. Schéma de principe de l'encapsulation des particules solides... ..	2
Figure I.2. Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification.....	5
Figure I.3. Essai de Compression... ..	7
Figure I.4. Structure de la montmorillonite	9
Figure I.5. Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain... ..	11
Figure I.6. Classification des isothermes selon Brunauer et al... ..	12
Figure I.7. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al... ..	16
Figure I.8. Structure Chimique Méthyle Orange	22
Figure I.9. Structure Chimique d'Acide Humique.....	24
Figure I.10. Structure chimique du paracétamol	27
Figure I.11. Structure chimique de Oxytétracycline.....	29
Figure III.1 : Courbes donnant les valeurs de pH_{PZC}	46
Figure III.2: Histogramme montrant la perte de masse (%) en fonction de pH	47
Figure III.3: Courbes d'étalonnage.....	50
Figure III.4 : : Cinétiques d'adsorption de polluants utilisés sur les billes poreuses séchées à base d'argile pontée en Aluminium.....	53
Figure III.5: Isothermes d'adsorption des polluants utilisées sur les billes séchées.....	56
Figure III.6 : Variation de la quantité d'adsorption des polluants utilisées en fonction du pH.....	57
Figure III.7 : Evolution de la charge de couple adsorbant /adsorbat en fonction de pH...59	
Figure III.8 : Histogrammes montrant l'étude comparative de l'adsorption des polluants sur les différentes billes séchées	60

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Classification des techniques d'encapsulation selon la nature du procédé	4
Tableau I.2	Matériaux enrobants utilisés dans la microencapsulation	6
Tableau I.3	Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique ...	10
Tableau I.4	Les isothermes d'adsorption.....	13
Tableau I.5	Présentation les modèles, formules, et les propriétés.....	15
Tableau I.6	Classification des colorants en fonction de leur utilisation.....	21
Tableau I.7	Les principaux procédés d'élimination de la matière organique.....	26
Tableau II.1	Réactifs et propriétés.....	37
Tableau II.2	Les différentes propriétés physico-chimique des adsorbats utilisés.....	38
Tableau II.3	la structure chimique des adsorbants utilisés.....	39
Tableau III.1	Caractérisation des billes poreuses séchées.....	45
Tableau III.2	Bandes caractéristiques des différents supports BSAL.....	48
Tableau III.3	Bandes caractéristiques des différents supports étudiés à base de fer....	49
Tableau III.4	Les valeurs des quantités fixées des adsorbats à l'équilibre par les billes séchées en (mg.g ⁻¹).....	55
Tableau III.5	Résultats de la modélisation des isotherme d'adsorption des MO ,OTC ,AH ,PARACETAMOL sur BSAL/BSFer.....	61
Tableau III.6	Constantes des vitesses du 1 ^{ere} ordre et 2 ^{eme} ordre pour C ₀ =10mg.L ⁻¹	63
Tableau III.7	Constantes des vitesses du 1 ^{ere} et 2 ^{eme} ordre pour C ₀ =20mg.L ⁻¹	63
Tableau III.8	Constantes des vitesses du 1 ^{ere} et 2 ^{eme} ordre pour C ₀ =50mg.L ⁻¹	64

LISTE DES ABREVIATIONS

PC : Paracétamol

Al : Aluminium

MO : Méthyle Orange

AH : Acides Humiques

OCT : Oxytétracycline

CC : Carbonate de Calcium

PVA : Alcool polyvinylique

POA : Procédés d'oxydation avancée.

pH : Potentiel d'Hydrogène

pHpzc : Point zéro charge

pKa : Constante d'acidité

CPCB : Central Pollution Control Board (Delhi, India)

OCT : Oxytétracycline

BSAl : Billes poreuses séchées à base de montmorillonite à piliers d'Aluminium.

BSFe : Billes poreuses séchées à base de montmorillonite à piliers de Fer.

BSAl1 : Billes poreuses séchées à base de montmorillonite à piliers d'Aluminium attaquées par HCl

BSFe1 : Les billes poreuses séchées à base de montmorillonite à piliers de fer attaquées par HCl

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale d'absorption en nm

Qe : Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre en mg. g⁻¹

Qt : Quantité adsorbée de polluant à l'instant (t) en mg. g⁻¹

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption en mg.g⁻¹

R : Taux d'élimination %

ρ : Densité.

s : Porosité.

Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	

I. Partie Bibliographique

I. Introduction générale.....	1
-------------------------------	---

I.1.Encapsulation

I.1.1.Définition.....	2
I.1.2.Procédés d'encapsulation.....	3
I.1.3.Méthode d'encapsulation et synthèse de billes.....	4
I.1.4.Microsphères.....	5
I.1.5.Principaux matériaux utilisés pour l'encapsulation.....	6
I.1.6.Propriétés des billes.....	7
I.1.7.Argile.....	7
I.1.7.1.Structure générale.....	8

I.2.Adsorption

I.2.1.Définition de l'adsorption.....	9
I.2.1.1.Adsorption physique (physisorption).....	10
I.2.1.2.Adsorption chimique (chimisorption).....	10
I.2.2.Mécanisme d'adsorption.....	10
I.2.3.Isothermes d'adsorption.....	12
I.2.4.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	13
I.2.5.Modèles d'adsorption en phase aqueuse.....	14
I.2.6.Classification des isothermes d'adsorption.....	16

I.2.7.Cinétique d'adsorption.....	16
I.2.8.Facteurs influents sur l'adsorption... ..	17
I.2.8.1.La température.....	17
I.2.8.2.Facteurs caractérisant l'adsorbat... ..	18
I.2.9.Facteurs caractérisant l'adsorbant... ..	18
I.2.9.1.La surface spécifique	18
I.2.9.2.La structure de l'adsorbant... ..	18
I.2.9.3.La polarité	18
I.2.9.4.Porosité.....	19
I.2.9.5.La taille de la molécule... ..	19

Les Polluants

I.3.1.Les Colorants... ..	19
I.3.2.Origine des colorants... ..	20
I.3.3.Classification des colorants	21
I.3.4.Colorants azoïques	22
I.3.5.Toxicité des colorants... ..	22
I.3.6.L'élimination des colorants.....	22
I.3.6.1.Méthode physique	22
I.3.6.2.Méthode biologique	23
I.3.2.Acides humiques	24
I.3.2.1. Définition.....	24
I.3.2.2.Caractéristiques chimiques des substances humiques.....	25
I.3.2.3.Techniques d'élimination des substances humiques	25
I.3.3.Paracétamol... ..	27
I.3.3.1.Généralités.....	27
I.3.3.2.Toxicité et impact environnementale	27
I.3.4.Oxytétracycline	28
I.3.4.1.Définition... ..	28
I.3.4.2.Les sources de contaminations... ..	29

Les pratiques vétérinaires...	30
-------------------------------	----

II. Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

II.1.Introduction.....	33
II.2.Adsorbants utilisés.....	33
II.3.Caractérisation des billes séchées.....	34
II.3.1.Mesure de la densité	34
II.3.2.Teneur en eau.....	34
II.3.3.Mesure de la porosité.....	34
II.3.4.Diamètre des billes... ..	35
II.3.5.Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	35
II.3.6.Détermination de pH _{pzc}	36
II.3.7.Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes séchées	36
II.4.Application à l'adsorption.....	37
II.4.1.Produits et matériels utilisés	37
II.4.1.1.Réactifs utilisés	37
II.4.1.2.Polluants utilisés	38
II.4.1.3.Matériels utilisés... ..	39
II.4.2. Méthodes de dosage	40
II.4.3.Essais d'adsorption	41
II.4.3.1.Effet du temps de contact	41
II.4.3.2.Effet de pH du polluant	42
II.4.3.3.Effet de concentration initiale.....	42
II.4.3.4.Effet type d'adsorbant	42
II.4.3.5.Calcul de la quantité adsorbée (Q _t).....	42
II.4.3.6.Détermination du taux d'élimination des métaux (E%).....	43

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.Caractéristiques physiques et chimiques des billes poreuses séchées.....	45
III.1.1.Caractérisation physique des billes poreuses séchées.....	45
III.1.2.Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc).....	45
III.1.3.Etude de la stabilité chimique... ..	47
III.1.4.Caractérisation des billes poreuses séchées par IRTF.....	47
III.2.Adsorption en systèmes monocomposés simples	50
III.2.1.Courbe d'étalonnage	50
III.2.2.Cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les billes séchées a base d'aluminium etde fer	51
III.2.3.Effet de concentration initiale.....	55
III.2.4.Effet du pH.....	57
III.2.5.Effet du type d'adsorbant	60
III.2.6.Modélisation des isothermes d'adsorption	61
III.2.7.Modélisation des cinétiques d'adsorption	62
CONCLUSION.....	65

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,) ou agricole (pesticides, engrais,) est devenue actuellement un problème crucial et grande inquiétude, puisqu'elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

De nombreuses industries utilisent particulièrement des colorants synthétiques et d'autres produits chimiques toxiques. Ces polluants qui se retrouvent, par la suite dans le milieu aquatique par activités anthropiques, sont susceptibles de persister dans l'environnement et constituent, aujourd'hui, l'une des plus importantes sources de pollution des eaux.

D'autres polluants sont d'origine d'industries pharmaceutiques comme le paracétamol, ou encore d'origine liée aux activités agricole surtout oxytétracycline.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine, ...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Notre travail effectué dans ce cadre est présenté en deux parties :

Dans la première partie, nous présentons une synthèse bibliographique sur l'encapsulation notamment sur les principaux procédés d'encapsulation permettant d'assurer la mise en forme des poudres adsorbants. Des notions de phénomène d'adsorption et des connaissances sur les polluants organiques que nous avons utilisé dans de cette étude sont présentées également dans cette partie.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale qui traite le protocole de préparation des billes poreuses séchées, les méthodes de leur caractérisation (les analyses IRTF, pH_{pzc},), la procédure expérimentale utilisée dans les différents tests de cinétiques et d'isothermes d'adsorption du Méthyle Orange (MO), Acides Humiques (AH), Oxytétracycline (OCT) et du Paracétamol (PC)

Cette partie est traite aussi la présentation des résultats et discussion obtenus dans cette étude.

Enfin, une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

I.1.Encapsulation

I.1.1.Définition

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation (Figure I.1).

En développant cette technique, l'homme n'a fait que reproduire la nature variété de méthodes d'encapsulation [1].

L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides [2].

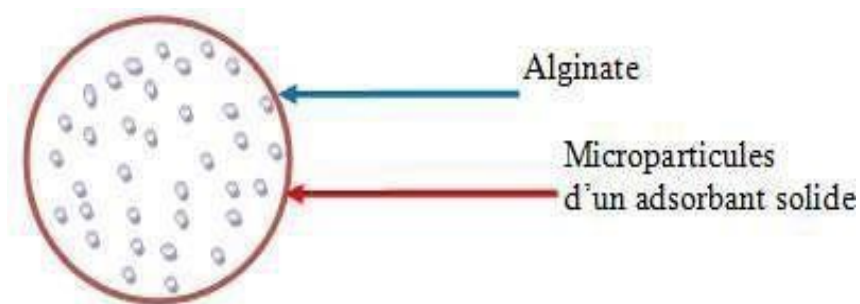


Figure I.1. Schéma de principe de l'encapsulation des particules solides[2].

Dans ce travail de mémoire, nous avons utilisé un polymère naturel, d'origine polysaccharide. Il s'agit de l'alginate de sodium qui bénéficie d'une longue expérience d'utilisation dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et traitement des eaux usées comme adsorbant et/ou matériau d'encapsulation[1].

Il est considéré aujourd'hui comme produit non toxique et biodégradable.

Les concepts des structures des particules :

- Structure matricielle : dispersion du (ou des) actif(s) au sein du matériau support (billes, microparticules, microsphères) ;
- Structure cœur / membrane : l'actif (pur ou non) est confiné dans un cœur par une

ou plusieurs membranes (microparticules, microcapsules).

- Les deux structures peuvent être combinées : cœur matriciel / membrane, ou cœur / membrane matricielle (un actif dans le cœur et un autre dans la membrane) etc... [3].

I.1.2.Procédés d'encapsulation

Il existe plusieurs manières de classer les procédés industriels d'encapsulation suivant différents critères [4].

- L'utilisation ou non de solvant organique,
- La nature du milieu dispersant : liquide, gazeux ou à l'état supercritique,
- L'utilisation de polymères préformés, de lipides ou de monomères,
- Le procédé utilisé pour réaliser la micro encapsulation.

Cette dernière manière de classer les procédés industriels est la plus couramment utilisée.

-**Les procédés physico-chimiques** sont basés sur la maîtrise de paramètres telles que la solubilité et la précipitation des polymères en fonction de l'ajout d'un non-solvant, du pH ou de la température mais aussi sur la maîtrise des changements d'état (fusion, solidification) des polymères.

-**Les procédés chimiques** sont basés sur la formation in situ du matériau enrobant par polycondensation, polymérisation radicalaire ou polymérisation anionique d'unités monomères. De ce fait, ils se distinguent des méthodes physico-chimiques et mécaniques qui utilisent des matériaux enrobant préformés (polymères, Lipides).

-**Les procédés mécaniques** mettent en œuvre des techniques de pulvérisation, de formation de gouttes ou de gouttelettes et d'extrusion.

Tableau I.1 : Classification des techniques d'encapsulation selon la nature du procédé [5].

Type de procédé	Mode encapsulation	Type de microparticules
Procédés physicochimiques	Séparation de phases ou coacervation (simple ou complexe)	Microcapsules Microsphères
	Evaporation – extraction de solvant	Microsphères
	Gélification thermique d'émulsions (hot melt)	Microsphères
Procédés chimiques	Polycondensation interfaciale	Microcapsules
	Polymérisation interfaciale	Microcapsules
Procédés mécaniques	Nébulisation/ séchage (spray drying)	Microsphères
	Gélification ou congélation de gouttes (priling)	Microsphères
	Enrobage en lit fluidisé (spray-coating)	Microcapsules
	Extrusion/Sphronisation	Microsphères

I.1.3.Méthodes d'encapsulation et synthèse de billes

L'encapsulation peut être réalisée sous forme de film [6] ou de billes. Différentes méthodes de synthèse de billes ont été décrites dans la littérature. En effet, ces synthèses sont développées à partir de solutions colloïdales, et font appel aux méthodes d'extrusion ou d'émulsification.

Dans l'extrusion, la solution (à base de bios polymères) et le matériau encapsulé sont mélangés pour obtenir une suspension ou une solution colloïdale.

Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte dans la solution réticulant à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les diamètres des billes dépendent du diamètre de l'aiguille.

Dans le cas d'une émulsification, le mélange qui contient le matériau à encapsuler (phase discontinue) est émulsionné dans une huile végétale (phase continue). L'émulsion d'eau dans huile est continuellement homogénéisée par agitation.

Il existe plusieurs différences entre les deux techniques. L'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées généralement billes, tandis que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules.

Les capsules ont des tailles très inférieures à celles des billes mais la répartition de tailles des capsules est moins homogène que celles des billes.

De plus, l'extrusion est une méthode plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'extrusion est moins onéreuse que l'émulsification car ce dernier procédé nécessite plus de matières premières comme l'huile végétale, ou des tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion [7].

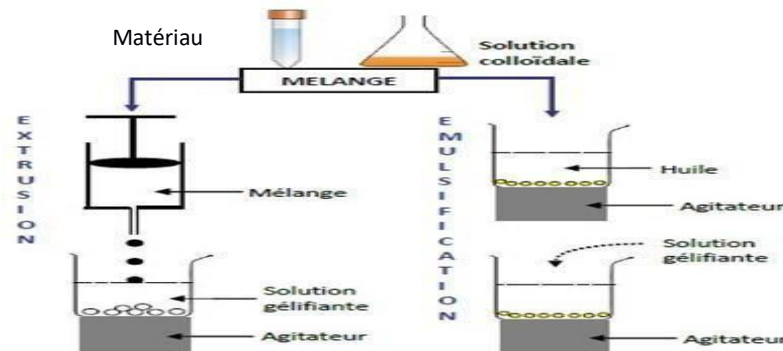


Figure I.2 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification [7].

I.1.4. Microsphères

Les microsphères peuvent être appelées billes ou microbilles, suivant le procédé de fabrication. Les microsphères sont souvent décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20 nm et 2000 μm et sont composés

d'un ou plusieurs matériaux polymériques.

Les microcapsules sont sensiblement similaires aux microsphères, mais elles sont constituées d'une substance cœur comprenant le composé actif et d'une matrice polymère formant une capsule ou paroi (barrière protectrice ou excipient).

Les microsphères sont préparées soit à partir de molécules inorganiques et/ou organiques se présentant sous forme de monomères, soit à partir de polymères d'origine naturelle, semi synthétique ou synthétique.

Elles sont fabriquées par une large variété de techniques de polymérisation que nous allons détailler par la suite.

Ces nombreuses méthodes donnent naissance à des microsphères de taille, forme, texture (porosité et surface spécifique), structure (réseau, rigidité), différentes.

Les microsphères préparées peuvent présenter des propriétés spécifiques soit par elles même, ou bien par le jeu d'encapsulation de molécules ou particules présentant ces propriétés (fluorescence, radioactivité ou magnétisme) avec des degrés de porosité variables et des coefficients de diffusion différents [8].

• Matériaux utilisés pour préparer des microsphères

Parmi les polysaccharides naturels utilisés dans l'encapsulation, ce sont les alginates qui sont les plus utilisés. En effet, ils présentent l'avantage d'être non toxiques biocompatibles, biodégradables et se caractérisent par des grandes propriétés de gélification.

I.1.5.Principaux matériaux utilisés pour l'encapsulation

Nous nous intéresserons tout d'abord aux Matériaux enrobants utilisés dans la microencapsulation .

Tableau I.2. Matériaux enrobants utilisés dans la microencapsulation [9].

Polymère naturel	Polymère synthétique
Alginate de sodium Chitosane Amidon Gélatine Polymères cellulosiques Ethylcellulose (EC) Hydroxypropylcellulose (HPC) Hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) Esters de cellulose entérosolubles Phtalate d'Hydroxypropylméthylcellulose	Copolymères acryliques et Méthacryliques Polyoléfines Copolymères vinyliques Homopolymères et copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique (PLA, PLGA) Lipides solides Corps gras solides (esters, alcools, acides gras) Glycérides Cires (d'abeilles, de Carnauba, de Candelilla..)

I.1.6. Propriétés des billes

Tests de compression

Une autre approche est de mesurer la déformation des billes sous un chargement uniaxial (Figure I.3).

Il est possible de réaliser l'expérimentation sur plusieurs billes et donc d'avoir accès aux propriétés mécaniques de celles-ci [10-12].

La force nécessaire à la rupture d'une capsule est estimée grâce à cette méthode. Deux aspects pratiques requièrent une attention particulière. D'une part, la vitesse à laquelle le chargement uniaxial est réalisé et, d'autre part, le moyen de détecter la rupture à un chargement donné.

En termes de viscosité, la force de rupture, pour une capsule, dépend aussi bien de l'épaisseur de la membrane que des propriétés du noyau de celle-ci.

A noter tout de même qu'aucune information n'est disponible, à ce jour, quant à la contribution relative de chacune des deux composantes à la robustesse globale de la bille.

Comme le montre la Figure I.3, l'évolution de la force F s'exerçant sur la bille (qui est placée entre deux plaques planes parallèles) est suivie en fonction de la distance comprise entre les plaques.

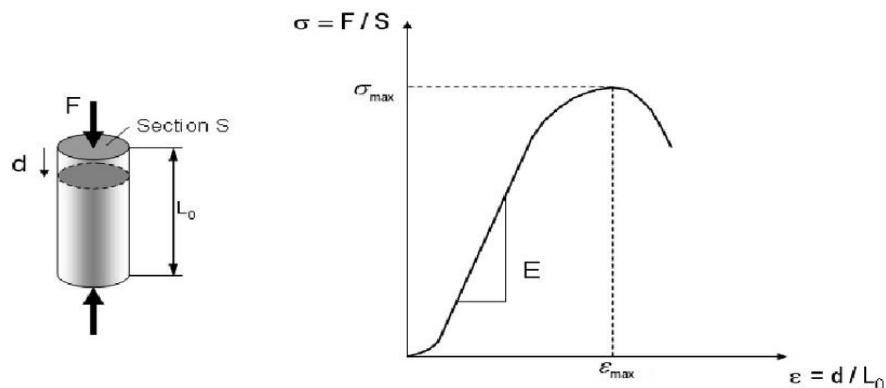


Figure I.3. Essai de Compression [10].

I.1.7. Argile

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'alumino-silicates hydratés de structure lamellaire, provenant en général de l'altération de silicates à

charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths.

Elle peut être une matière localement abondante, très diverse, traitée ou raffinée avant emploi, à la fois meuble ou plastique (souvent après addition d'eau) ou à pouvoir desséchant, absorbant ou dégraissant, voire à propriétés collantes ou encore réfractaires, pour servir par exemple autrefois selon des usages spécifiques, souvent anciens, au potier et au briquetier, au maçon et au peintre, au teinturier et au drapier, au verrier et à l'ouvrier céramiste [13].

I.1.8. Structure générale

Les minéraux argileux qui sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique.

Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est le résultat de la superposition de couches tétraédriques de silice notées (T) et de couches structurales octaédriques d'hydroxydes d'aluminium ou de magnésium notées (O).

Dans une couche tétraédrique (SiO_2), l'ion silicium Si^{4+} est placé au centre d'un tétraèdre entouré de quatre atomes d'oxygène. Dans une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, le cation (Al^{3+} , Mg^{2+}) est entouré d'un octaèdre d'ions hydroxydes OH^- .

Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre d'association de ces couches, mais aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi trois types d'association de feuillets [14,15].

Feuillet de type 1 : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;

Feuillet de type 2 : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;

Feuillet de type 2: ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

a. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [16,17], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite [$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]. Dans le cas de la montmorillonite, cette

formule devient $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+} (2-x) \text{Mg}^{2+}\text{X}(\text{OH})_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure I.4).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile.

Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

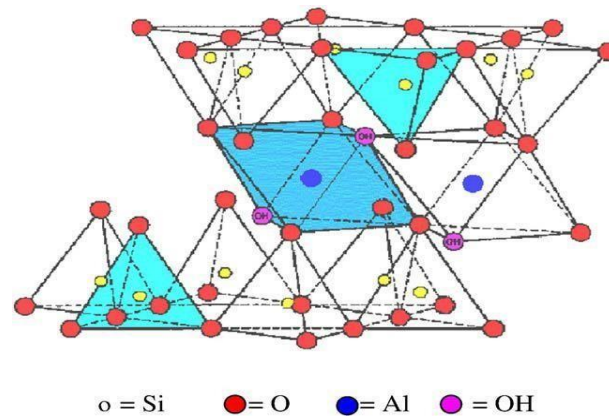


Figure I.4. Structure de la montmorillonite [18].

I.2. Adsorption

I.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Elle tire son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des condensées (liquides ou solides) [19].

La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat.

Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.

I.2.1.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de Van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est fort, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ.mol^{-1}) à l'eau.

I.2.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant [20].

Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ.mol^{-1} [21].

Tableau I.3: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [21].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible compare à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est Conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal.mol^{-1}	Supérieur à 10 kcal.mol^{-1}
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et Monocouches	Formation en monocouche

I.2.2. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à retenir à leur surface des molécules (gaz, ions métallique, molécules organiques et inorganiques) d'une manière

plus ou moins réversible.

Elle concerne des espèces organiques et inorganiques aux interfaces solide-solution et air-solution. Il y a un transfert de matière de la phase fluide vers la surface solide. Ce phénomène est utilisé pour le traitement des fluides : épuration de liquide et de gaz [22].

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide [23]. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- ❖ Adsorption par échange d'ions,
- ❖ Adsorption mettant en jeu une paire d'électrons,
- ❖ Adsorption par polarisation des pontes d'hydrogène,
- ❖ Adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique,

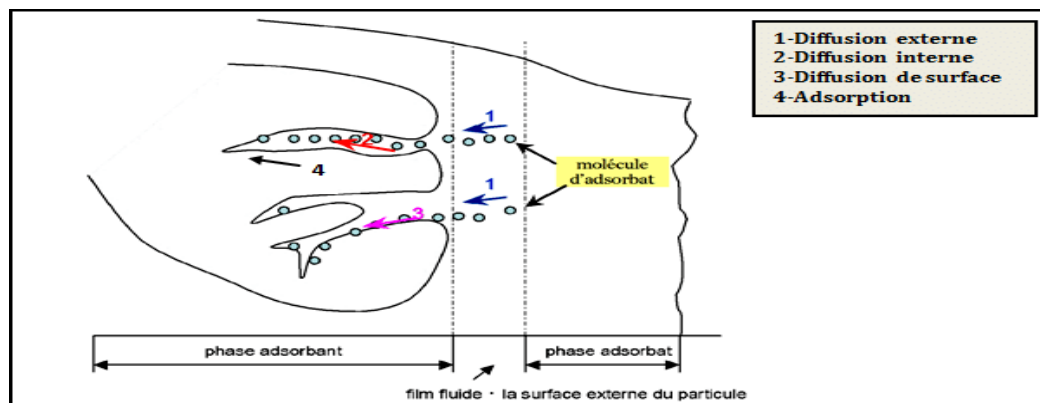


Figure I.5. Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [23].

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées [24] :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert du soluté dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [25].

I.2.3. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est souvent traité en raison de son comportement. Les courbes isothermes traduisent la relation actuelle de l'équilibre d'adsorption entre la quantité absorbée et la concentration de la substance dissoute dans un solvant donné à température constante.

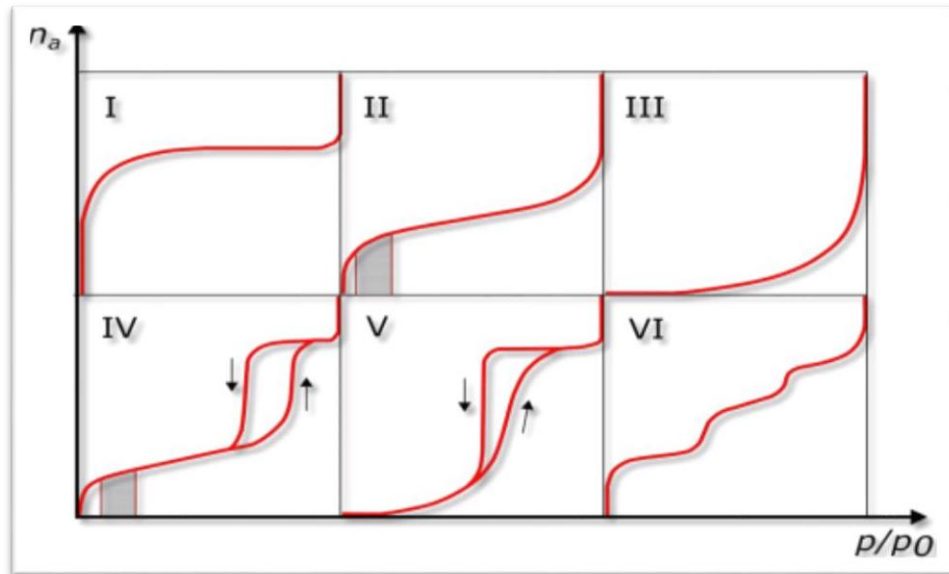


Figure I.6. Classification des isothermes selon Brunauer et al [25].

Tableau I.4. Isothermes d'adsorption[25].

Type d'isothermes	Explication
Type I	Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_s , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
Type II	Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
Type III	Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
Type IV	L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
Type V	Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
Type VI	Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

I.2.4.Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [26-27].

Ces modèles sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume [28].

Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [28].

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C .

La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [29].

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}),

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1}),

C_e : Concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1}),

V : Volume de la solution (L),

m : Masse d'adsorbant (g),

I.2.5. Modèles d'adsorption en phase aqueuse :

De nombreux auteurs ont établi la relation entre la quantité du soluté adsorbé et sa concentration à l'équilibre, dans la phase liquide.

Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich, Temkin...

Tableau I.5. Présentation des modèles, formules et des propriétés [30].

Modèles	Formule	Les propriétés
Modèle de Langmuir	$\theta = \frac{na}{nm} = \frac{bp}{1 + bp}$	-Formation d'une seule couche d'adsorbat. - Inexistence d'interaction entre les molécules adsorbées. -Adsorbant énergétiquement homogène.
Modèle BET (Brunauer, Emmet, Teller)	$na = nm \frac{c \frac{p}{p_0}}{(1 - \frac{p}{p_0})(1 - \frac{p}{p_0} + \frac{p}{p_0} c)}$	-Ce modèle étend celui de Langmuir à la formation de plusieurs couches. - les isothermes d'adsorption de type II observés chez les gaz près de leurs points d'ébullition. -e modèle BET suppose que les molécules adsorbées sur la surface du solide peuvent devenir elles-mêmes des sites d'adsorption pour les couches subséquentes.
Modèle de Dubinin-Astakhov	$\theta = \frac{na}{nm} = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right) n \right]$ Pour $E_{min} < E < E_{max}$ Pour $E < E_{min}$ ou $E > E_{max}$	-le modèle de Dubinin Astakhov décrit l'adsorption d'un gaz dans les pores étroits d'un adsorbant microporeux. -L'équation d'Unilan est une relation empirique qu'on obtient en subdivisant la surface en sous-éléments ayant chacun un caractère idéal de sorte que le modèle de Langmuir puisse s'appliquer à chacun d'entre eux. -Le modèle Unilan est construit à partir d'une distribution uniforme d'énergie appliquée aux isothermes locales de Langmuir
Modèle de Toth	$na = nm \frac{b_0 p \exp(\frac{E}{RT})}{(1 + (b_0 p \exp(\frac{E}{RT}))^n)^{1/n}}$	-Le modèle de Toth est un modèle empirique très souvent utilisé pour décrire les isothermes d'adsorption de type 1
Modèle de Freundlich	$q = k f c^1/n$	-Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches

Le modèle de Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. Celui de Freundlich est fort proche de Langmuir aux concentrations moyennes et il est commode pour étudier les adsorbants naturels.

I.2.6. Classification des isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [22].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

La Figure I.7 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

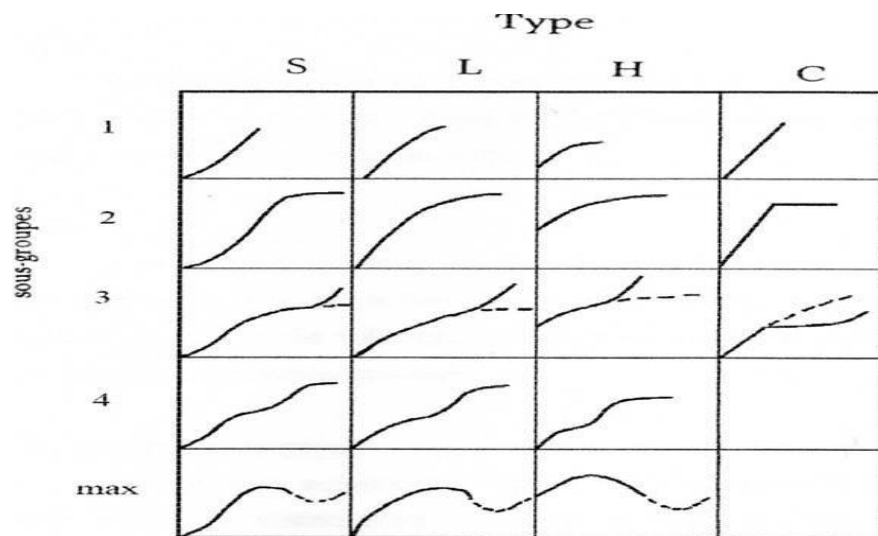


Figure I.7. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [23].

I.2.7. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant.

Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques sont été proposés dans la littérature parmi lequel nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre [32], le modèle de Pseudo-second ordre [33], le modèle d'Elovich [34] et le modèle de diffusion intra-particulaire [35].

a- L'équation du pseudo-premier ordre est :

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

Où K_1 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}), q_e et q_t (mg.g^{-1}) sont les quantités de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement.

b- L'équation du pseudo second ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.3})$$

Où K_2 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e et q_t (mg g^{-1}) sont les quantités du soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement.

c- Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (\text{Eq.I.4})$$

Où α est le taux d'adsorption initial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $t_0 = 1 / (\alpha \times \beta)$) et β est une constante (mg.g^{-1}) liée à la surface externe et l'énergie d'activation de l'adsorption (chimisorption).

d- Le modèle de diffusion intra-particule a été proposé par Weber et Morris. Il est formulé par :

$$q_t \approx k_p t^{0.5} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Où K_p ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) est la constante de diffusion intra particule. Elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.2.8.Facteurs influençants sur l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants ; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

I.2.8.1.Température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

I.2.8.2.Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De la solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- Des concentrations.

I.2.9.Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

I.2.9.1.Surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

I.2.9.2.Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

I.2.9.3.Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour les solutés que pour le solvant [35,36].

I.2.9.4.Porosité

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption était l'une des techniques les plus utilisées. La détermination des phénomènes de transports et de diffusion du soluté dans les pores des billes était l'intérêt principal de plusieurs chercheurs.

Il y a autant de paramètres à prendre en considération dans les phénomènes de diffusion et d'adsorption comme la porosité des billes, la composition des billes, la nature et la taille des solutés [37].

I.2.9.5.Taille de la molécule

La taille de la molécule a également une influence directe sur l'adsorption, les molécules dont leur taille appropriée à celle des pores seront adsorbées plus favorablement, car ils ont plus de points de contact avec la surface du charbon actif.

Au contraire la molécule se déplace difficilement à l'intérieur des pores à cause de sa taille relativement importante

I.3.Les Polluants

Dans cette partie, nous définissons les polluants, que nous avons utilisés en présentant leur historique, classifications, propriétés ...etc.

I.3.1.Colorants

Les colorants, sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions.

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de copage, qui facilitent son utilisation.

Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [38].

I.3.2.Origine des colorants

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [39].

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H .

Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochromes à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur.

Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

Un composé est rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge [38].

A. Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques.

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques.

Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau Alors que l'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve [38].

B. Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille.

C'est pour cette raison que les colorants de synthèse sont communément appelés colorants de goudron de houille.

À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [38].

I.3.3. Classification des colorants

Selon le Conseil central de contrôle de la pollution (CPCB) de l'Inde, il existe environ un million de colorants et de colorants connus, dont 5 000 sont commercialisés.

En fonction de leur classification basée sur l'utilisation, les colorants sont divisés en différents groupes comme dans le tableau I-7 [40].

Tableau I.6. Classification des colorants en fonction de leur utilisation [40].

Type de colorants	Selon CPCB	Selon la banque mondiale
Colorants azoïques	coton	coton
Colorants basiques	acrylique	papier
Teinture directe	Coton, papier et synthétique	Coton ou soie de coton
	Les colorants	
Disperse les colorants	polyester	
Colorants alimentaires	Alimentation, cosmétiques	
Colorants métalliques	coton	
Mordant colorants	La laine	
Agent blanchissant	Plastique, papier, savon	
Colorants pigmentaires	Peintures et plastiques	
Colorants réactifs	Laine et coton	Selon la banque mondiale
Colorants au solvant	synthétique	coton
Colorants au soufre	Coton et synthétique	papier
Vat dye	Coton et synthétique	Coton ou soie de coton

I.3.4. Colorants azoïques

Le nom (AZO) vient de l'azote, le nom français de l'azote. Ce sont des composés portant le groupe fonctionnel $R-N=N-R'$ dans lequel R et R' peuvent être des groupes alkyle ou aryle.

En raison de la délocalisation, les composés arylazoïques ont des couleurs vives, en particulier le rouge, l'orange et le jaune, de sorte qu'ils sont utilisés comme colorants et sont communément appelés colorants azoïques.

Les colorants azoïques couramment utilisés sont le rouge de méthyle et l'orange de méthyle [41].

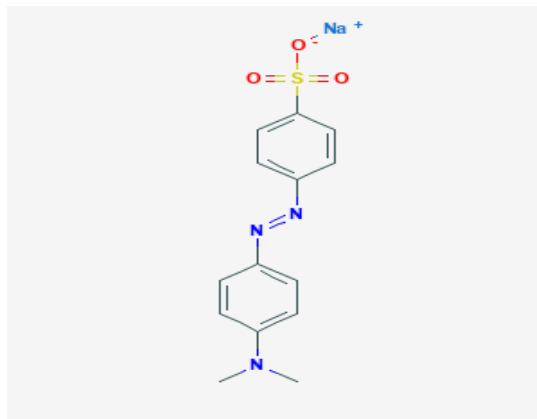


Figure 1.8. Structure Chimique de Méthyle orange [42].

I.3.5. Toxicité des colorants

À mesure que la concentration de colorant textile augmente dans les masses d'eau, elle arrête la capacité de désoxygénation de l'eau réceptrice et de la lumière solaire coupée, bouleversant ainsi l'activité biologique dans la vie aquatique [43].

Le processus de photosynthèse des plantes aquatiques ou du stade est également effectué. Il a été observé que les produits chimiques utilisés pour produire des colorants aujourd'hui sont offerts effets toxiques et explosifs hautement cancérigènes sur notre environnement.

I.3.6. Elimination des colorants

I.3.6. 1. Méthodes physiques

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants.

De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants.

Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants [44,41].

Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives.

Dans ce contexte, Rafatullah et al. [45] ont répertorié dans une mise au point, les différents adsorbants de faible coûts utilisés telles que les argiles, les bio adsorbants et les déchets pour adsorber le bleu de méthylène.

I.3.6.2.Méthode biologique

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux modes pour ce type de traitement :

- Mode de traitement aérobie qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation [45,46].

- Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité important pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevé. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux [47].

I.3.2.Acides humiques

I.3.2.1.Définition

Les acides humiques constituent une des fractions les plus importantes de l'humus. Ils sont peu mobiles, mais sont capables de se lier plus ou moins fortement selon leur type avec d'autres corps présents dans le sol et en particulier avec l'argile.

Dans ce cas, on parle d'acides humiques gris ; le complexe formé avec l'argile ou complexe argilo-humique est très stable.

Grâce à leurs groupes fonctionnels hydrophiles de type acide carboxylique), ils peuvent retenir environ quinze fois leur poids d'eau et jouent ainsi un rôle fondamental dans la rétention en eau et la réserve utile en eau d'un sol [48].

Il existe également des acides humiques bruns qui constituent des composés relativement peu stables.

Les acides humiques sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone mais moins riches en oxygène.

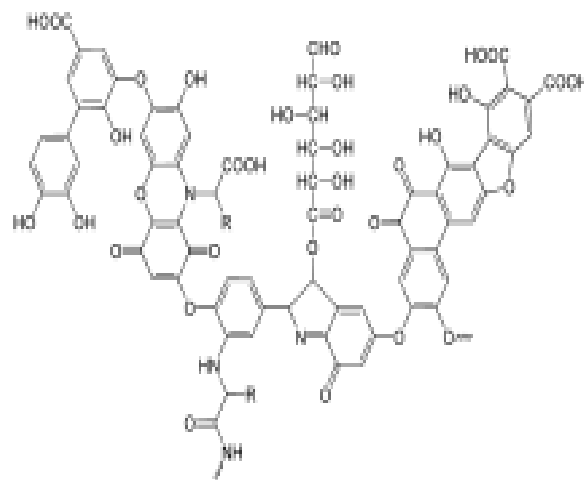


Figure I.9. Structure Chimique de l'acide humique [48].

Les substances humiques résultent de mécanismes d'humification ou de genèse complexes impliquant une variété de réactions chimiques et de procédés de transformation biologiques.

Parmi les nombreux facteurs qui les influencent, se trouvent l'origine et la nature de la matière organique, les micro-organismes qui en assurent la dégradation et la microfaune comme facteurs biologiques ainsi que le pH, la température, l'humidité et l'aération comme paramètres physiques.

I.3.2.2. Caractéristiques chimiques des substances humiques

Une substance humique typique est un mélange de nombreuses molécules, dont certaines sont basées sur un motif de noyaux aromatique avec des substituants phénoliques et carboxyliques, liés ensemble ; l'illustration montre une structure typique.

Les groupes fonctionnels qui contribuent le plus à la charge de surface et à la réactivité des substances humiques sont les groupes phénoliques et carboxyliques [50].

Les acides humiques se comportent comme des mélanges d'acides dibasiques [49] avec une valeur pK_1 d'environ 4 pour la protonation des groupes carboxyle et d'environ 8 pour la protonation des groupes phénolate.

Il existe une similitude globale considérable entre les différents acides humiques [51]. Pour cette raison, les valeurs de pK_a mesurées pour un échantillon donné sont des valeurs moyennes relatives aux espèces constitutives.

L'autre caractéristique importante est la densité de charge. En effet, les molécules peuvent former une structure supramoléculaire maintenue ensemble par des forces non-covalente, telles que la force de van der Waals, les liaisons π - π et CH- π [52].

La présence de groupes carboxylate et phénolate donne aux acides humiques la capacité de former des complexes avec des ions tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

De nombreux acides humiques ont au moins deux de ces groupes disposés de manière à permettre la formation de complexes chélates [53].

La formation de complexes (chélates) est un aspect important du rôle biologique des acides humiques dans la régulation de la biodisponibilité des ions métalliques [52].

I.3.2.3. Techniques d'élimination des substances humiques

De nombreuses méthodes de traitement de la pollution due aux substances humiques sont abordées dans la littérature. Ce sont entre autres, la bio-filtration), les technologies membranaires, la coagulation, l'échange ionique, l'adsorption, les procédés d'oxydation

avancées (POA).

Dans le tableau I.8 sont présentés ces principaux procédés avec les avantages et les inconvénients de chacun.

Le choix de l'utilisateur dépend d'une part de l'objectif (réduction partielle ou élimination totale de la charge polluante), d'autre part, des équipements techniques dont il dispose.

Cependant, l'adsorption et la photocatalyse sont les plus prometteurs pour la simplicité de leur mise en œuvre et retiennent l'attention de nombreux travaux dans le domaine du traitement de la matière organique [54].

Tableau I.7. Principaux procédés d'élimination de la matière organique

Méthode	Avantages	Inconvénients
Adsorption	-Fort taux d'élimination atteint -Mise en place simple -Utilisation simple	-Efficacité trop dépendante certains paramètres (exemple pH) -saturation de l'adsorption
Photocatalyse	-Efficacité et rapidité -pas de produit chimique -Peut être incorporé à un système de traitement déjà existant	-Energétique si source non solaire
Coagulation	-Taux d'élimination élevée -Faible cout	-Grande consommation de produits chimiques -Concentration élevé en aluminium dans l'eau
Procédés biologiques	-Fraction biodégradables de la matière organique éliminée	-Ajout de nutriment -Production de boue
Procédés membranaires	-Efficace pour enlever les fractions fines de la matière organique	-Saturation de la membrane -Cher et énergivore
Echanges ionique	-Efficace dans le traitement de la fraction hydrophile de la matière organique	-Coût élevé

I.3.3.Paracétamol

I.3.3.1.Généralités

Le paracétamol est une substance active aux propriétés analgésiques et antipyrétiques non salicylés qui rentre dans la composition de nombreuses spécialités pharmaceutiques.

Il est classé par l'OMS comme antalgique de palier 1 « analgésique non opioïde », utilisé seul ou en association avec d'autres antalgiques.

Il est envisagé en première intention dans le traitement symptomatique de la fièvre et la prise en charge des douleurs d'intensité faible à modérée, et a fait preuve d'efficacité sur un large éventail de douleurs aiguës ou chroniques par excès de nociception.

C'est l'antalgique de référence chez les jeunes enfants, personnes âgées, les femmes enceintes ou allaitantes en raison de sa bonne tolérance et son bon rapport bénéfices/risques associé à de moindres effets secondaires avec un profil d'innocuité favorable [55].

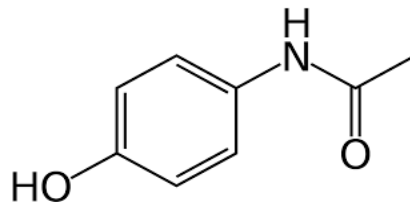


Figure I.10.Structure chimique du paracétamol [55].

I.3.3.2.Toxicité et impact environnementale

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du mg.L⁻¹ au µg.l⁻¹ [56].

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques [57].

L'utilisation croissante et la disposition inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et « persistance » dans les milieux écologiques.

Pour atteindre le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, les médicaments doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles [58].

De plus, ils doivent être assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés.

Ces caractéristiques sont comparables à celles de nombreuses substances toxiques et cénobiotiques connus en raison de cet usage inadapté et inconsideré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques ces substances constituent un vrai danger éco-toxicologique.

Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus (résistance bactérienne liée aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées ; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...), les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues.

Une des difficultés du suivi des médicaments dans l'environnement est due à la très grande variété des molécules tant sur le plan de leurs propriétés pharmacologiques que sur ceux de leur structure chimique et de leurs propriétés physicochimiques.

L'origine des effluents pharmaceutique :

- Les rejets d'origine domestique- Les rejets des établissements de soins.
- Les rejets d'élevages - Les rejets d'origine industrielle (L'industrie chimique fine et L'industrie pharmaceutique).

Le devenir des médicaments au cours de leur usage thérapeutique et après rejet dans l'environnement est très variable et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées [58].

I.3.4.Oxytétracycline

I.3.4.1.Définition

L'oxytétracycline est un antibiotique à large spectre du groupe des tétracyclines. Elle agit sur la capacité des bactéries à produire des protéines essentielles. Sans ces protéines, les bactéries ne peuvent pas croître, se multiplier et augmenter en nombre.

L'oxytétracycline arrête donc la propagation de l'infection et les bactéries restantes sont tuées par le système immunitaire ou finissent par mourir.

L'oxytétracycline est un antibiotique à large spectre, actif contre une grande variété de

bactéries.

Cependant, certaines souches de bactéries ont développé une résistance à cet antibiotique, ce qui a réduit son efficacité pour le traitement de certains types d'infections.

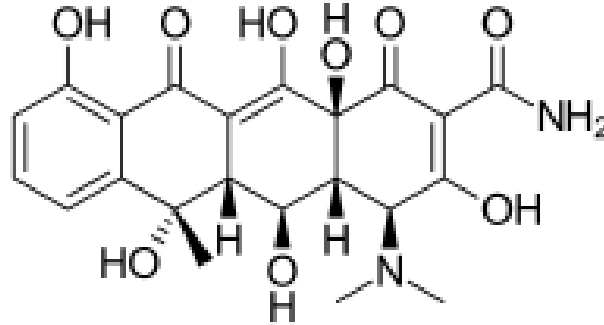


Figure I.11. Structure chimique de l'Oxytétracycline

L'oxytétracycline se caractérise par :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment : un noyau phénol, un enchainement β -dicét ophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et éolique et 2 fonctions cétones, un hydroxyle éolique,
- une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine), – une fonction carboxamide [59].

I.3.4.2.Sources de contamination

Les élevages industriels piscicoles posent un problème particulier parce que les médicaments sont directement émis dans les eaux douces et les eaux marines.

Les manipulations de poissons dans les élevages provoquent des stress importants à l'origine de la baisse d'efficacité de leur système immunitaire avec des risques de colonisation bactérienne et d'infection.

De plus, les conditions d'hygiène incluant une forte densité de poissons, les difficultés d'isolement des animaux malades et l'absence de barrière sanitaire augmentent le risque de propagation des infections d'où l'usage des antibiotiques à titre préventif.

Ces antibiotiques sont administrés le plus souvent mélangés à l'alimentation. Les plus utilisés sont les tétracyclines. Cependant, une part considérable des aliments n'est pas consommée par les poissons et ces aliments sont ainsi rejetés dans l'environnement.

De plus, absorbés, ces antibiotiques peuvent traverser le système digestif des poissons et être éliminés en grande partie inchangés ou sous forme de métabolites toxiques.

Environ 70 à 80 % des antibactériens administrés sont rejetés dans l'environnement où ils peuvent atteindre des concentrations parfois importantes dans les écosystèmes à proximité des fermes piscicoles. Les concentrations de résidus d'antibiotiques peuvent ainsi atteindre des valeurs variant du ng au µg/L.

Ainsi qu'une étude portant sur 13 cas d'élevage intensif de poissons aux États-Unis, Thurman *et al.* ont mesuré des teneurs de 0,17 à 10 µg/L d'oxytétracycline, de 0,10 à > 15 µg/L de sulfadiméthoxine et de 0,10 à 0,61 µg/L pour la tétracycline.

Une partie importante de ces résidus se retrouve aussi dans les sédiments où ils peuvent se concentrer [60], mais ils peuvent aussi être transportés sur de longues distances et être ingérés par des poissons sauvages ou des coquillages qui les concentrent.

Un autre problème est celui de l'appauvrissement de la diversité de la flore microbienne et du plancton, amplifiée par l'eutrophisation provoquée produite dans l'environnement de ces fermes par les gros apports en nutriments (C, N, P) générés par l'alimentation non ingérée et les déjections des poissons [61].

I.3.4.3. Pratiques vétérinaires

En ce qui concerne les médicaments vétérinaires, ils sont utilisés pour le traitement des animaux domestiques et, en très grande majorité, en agriculture.

Ils sont comme chez les hommes, métabolisés et excrétés par les animaux et introduits dans l'environnement directement par traitement des animaux et par leurs déjections ou indirectement par épandage de fumier et de lisier. Ils se retrouvent ensuite dans les milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration des eaux dans les sols.

Il s'agit là aussi d'une contamination diffuse. Les classes de substances les plus utilisées en agriculture sont :

- les antibiotiques appartenant aux sous-classes tétracyclines, sulfonamides et macrolides,
- les antiparasitaires,
- les hormones [62].

En pisciculture, les antibiotiques sont administrés aux poissons généralement par l'intermédiaire de la nourriture. Environ 70 à 80% des antibiotiques administrés ne sont pas consommés ou sont excrétés et se retrouvent dans le milieu aquatique.

Les proportions de substances pharmaceutiques provenant de l'usage vétérinaire rejetées dans l'environnement restent inconnues [63].

II. PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSES

II.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale comparative de l'adsorption sur des billes poreuses séchées à base de montmorillonite pontée en fer/ ou en aluminium pour l'élimination en systèmes monocomposés simples le méthyle orange (colorant anionique) ; le paracétamol ; l'oxytétracycline ; les acides humiques à partir de solutions aqueuses.

Les effets des conditions opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale du polluant le pH de la solution, et le type de matériau adsorbant sont examinés.

II.2.Adsorbants utilisés

Les billes poreuses séchées à base de montmorillonite à piliers d'aluminium/fer utilisées pour cette étude ont été synthétisé selon deux méthodes différentes :

Première méthode

Cette première méthode est basée sur l'élaboration des billes gélifiées poreuses et renforcées à base de montmorillonite à piliers d'aluminium/fer, alginate de sodium, alcool polyvinylique (PVA) et carbonate de calcium (CaCO_3) par la méthode d'extrusion.

A l'aide d'une pompe péristaltique, en introduisant le mélange réticulé dans un bain contenant du 200 mL de chlorure de calcium (0,1 M), et d'acide borique (6 %) pour former les billes.

Les billes formées ont été submergées dans une solution d'acide HCl à 1M pendant 18h puis elles sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de HCl et séchées à une température de 40 °C pendant 48h.

Les conditions opératoires de cette méthode sont les mêmes que la méthode développée par Chabane et al. 2007 [64].

Deuxième méthode

Les billes poreuses séchées ont été obtenues en appliquant l'étape de l'acidification par HCl à 1M pendant 18h après séchage des billes gélifiées renforcées.

Après 18h les billes ont été rincées avec de l'eau distillée puis séchées pour une deuxième fois à une température de 40 °C pendant 48h.

II.3. Caractérisation des billes séchées

II.3.1. Mesure de la densité

La mesure de la densité réelle des billes séchées a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de billes séchées puis les mettre dans une éprouvette graduée.

L'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$$

II.3.2. Teneur en eau

(Eq.II.1)

Nous mettons une masse des billes poreuses séchées dans de l'eau distillée 50 mL durant 24 heures.

La teneur en eau (taux de gonflement) est calculée par la formule suivante :

$$x\% = \frac{(m_f - m_0) * 100}{m_0} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où :

m_0 : représente la masse initiale des billes poreuses séchées en g.

m_f : représente la masse finale des billes poreuses humides en g.

II.3.3. Mesure de la porosité

La mesure de la porosité (ϵ) des billes poreuses séchées a été effectuée en réalisant les étapes suivantes :

- Peser une éprouvette de 10 mL vide et noter sa masse m_0 .
- Remplir l'éprouvette avec les billes poreuses séchées jusqu'à une graduation donnée. Noter le volume apparent v_a .
- Peser de nouveau l'éprouvette contenant les billes poreuses séchées et noter la masse m_1 .
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à la saturation. On lira le volume v_b , (les billes +

l'eau dans les pores + l'eau surnageant)

- Peser à nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter m_2 .

La porosité est calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{v_b} ((m_1 - m_2) - (v_0 - v_a)) \quad (\text{Eq.II.3})$$

ε : représente la porosité de la bille séchée.

m_1 : la masse de l'éprouvette contenant les billes séchées.

m_2 : la masse de l'éprouvette contenant les billes séchées et l'eau distillée.

v_b : le volume des billes séchées et l'eau distillée.

v_a : le volume des billes Séchées.

II.3.4.Diamètre des billes

Pour déterminer le diamètre des billes séchées, nous avons utilisé l'analyse granulométrique.

Les tamis choisis ont des diamètres de 1.5 mm , 2.5mm.

II.3.5.Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides.

Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \lambda > 400 \text{ cm}^{-1}$) correspond au

Domaine d'énergie vibrationnelle des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes, etc.

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre (SHIMADZU, série : FTIR-8900 sur une gamme de nombre d'ondes allant de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge.

La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids).

II.3.6.Détermination du pH_{pzc}

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre billes poreuses séchées, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH ou les charges positives sont égales aux charges négatives.

Le protocole expérimental de la détermination du pH_{pzc} est le suivant:

- Pour l'optimisation du pH, une masse de 0,01g de billes poreuses à base de Al/Fe a été introduite dans 100mL d'eau distillée
- Les titrages ont été réalisés à l'aide de l'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration de 0,01 mol. L⁻¹. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées.
- Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexations de surface de Stumm[]. Ce modèle montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte des réactions acidobasiques de surface.
- Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface .

$$Q = \frac{(C_b - C_a) + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{m} \quad (\text{Eq.II.4})$$

Q : charge de surface en mol. g⁻¹.

m : masse de billes poreuses séchées g.

C_a : concentration d'acide ajoutée en mol. g⁻¹.

C_b : concentration de base ajoutée en mol. g⁻¹.

Les concentrations de [OH⁻] et [H₃O⁺] ont été déterminées comme suit :

$$\begin{array}{l} \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{array}$$

II.3.7.Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes séchées

Nous nous sommes focalisées à examiner la stabilité chimique des différentes billes composites séchées en fonction de l'évolution du pH.

Des échantillons quantité égale à 2g de billes séchées sont immergés séparément dans des flacons contenant 50 mL de solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

Le pH est ajusté à la valeur désirée dans la gamme [1-13] en ajoutant quelques gouttes de solutions diluées d'hydroxyde de sodium ou celles d'acide chlorhydrique. L'ensemble est laissé au repos, sans agitation, durant une semaine à la température ambiante de 20 ± 2 °C.

Après les séchage dans un air , les billes sont soumises à une succession de pesées jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

La perte de masse est calculée en utilisant la formule suivante :

$$Perte\ de\ masse(\%) = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.5})$$

Où les paramètres suivants représentent :

m_0 : Masse initiale des billes séchées en g.

m_f : Masse finale des billes séchées en g.

II.4.Application à l'adsorption

II.4.1.Produits et matériel utilisés

II.4.1.Réactifs utilisés

Pour étudier l'adsorption, nous utilisons une gamme de réactifs et de produits

Tableau II.1 : Réactifs et propriétés

Produits	Propriétés
Acide nitrique (HNO ₃)	Densité : 1,33 Pureté : 52,5% Masse molaire : 63,01 g.mol ⁻¹
Acide chlorhydrique (HCl)	Densité : 1,19 Pureté : 37% Masse molaire : 36,5 g.mol ⁻¹
Soude (NaOH)	Pureté : 97% Masse molaire : 40 g.mol ⁻¹
Chlorure de sodium (NaCl)	Pureté : 99,5% Masse molaire:58,44 g.mol ⁻¹
Alginate	Pureté : 90,8 – 106,0 % Masse molaire : 198,1059 g.mol ⁻¹
Alcool polyvinylique (PVA)	Degré d'hydrolystation : 97,5 - 99,5 % Masse molaire : 44,0526 g.mol ⁻¹
Carbonate Calcium (CaCO ₃)	Pureté : 97% Masse molaire : 100,0869 g.mol ⁻¹

II.4.1.2. Polluants utilisés

Les solutions de polluants organiques ont été préparées dans de l'eau distillée. Les propriétés physico chimique ainsi que les structures des molécules ont été présentées dans le tableau II.2

❖ Méthyle orange (MO)

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques.

Il est choisi comme colorant modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

❖ Oxytétracycline (OTC)

L'oxytétracycline de formule $C_{22}H_{24}N_2O_9$ est un antibiotique à large spectre du groupe des tétracyclines.

❖ Paracétamol (PC)

Le paracétamol est une substance chimique utilisée en médecine pour soulager les douleurs modérées et la fièvre.

❖ Acides humiques (AH)

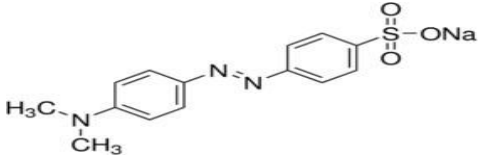
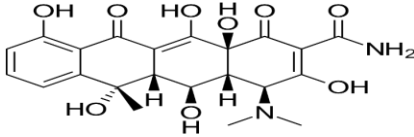
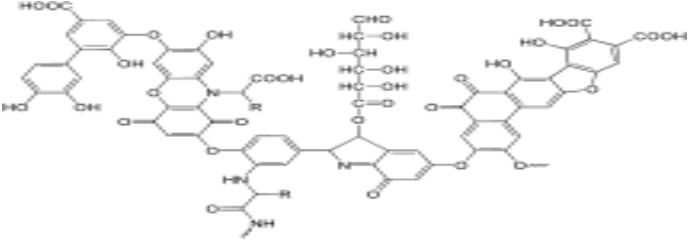
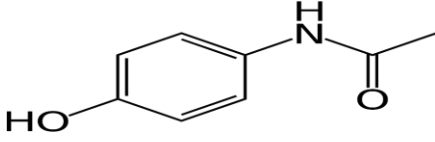
Les acides humiques sont des polymères à haut poids moléculaire chargé négativement et sont de couleur noire

Tableau II.2 : Différentes propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés

Adsorbats	Masse molaire	$\lambda_{max}^{(*)}$	pKa
Méthyle Orange	327,33 g.mole ⁻¹	465nm	3,39
Oxytétracycline	460,434 g.mole ⁻¹	325 nm	9,5
Acide Humique	Entre 1000 à 100000 g.mole ⁻¹	254nm	7,59
Paracétamol	151,163 g.mole ⁻¹	242,5nm	9,38

(*) Déterminée dans cette étude

Tableau II.3: la structure chimique des adsorbants utilisés

Adsorbats	Structure chimique
MO	
OTC	
AH	
PC	

II.4.1.3. Matériels utilisés

Le matériel utilisé est présenté comme suit :

- **pH-mètre**

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type Adwa de gamme professionnelle à L'AD1000 qui mesure le pH, l'ORP et la température avec précision.

Principales caractéristiques:

-Calibrage en mémoire jusqu'à 5 points (pH 1.68, 4.01, 6.86, 7.01, 9.18, 10.01, 12.45).

-L'étalonnage de l'appareil est effectué avec des tampons commerciaux de pH 3, 7 et 10.

Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorhydrique(HCl) ou la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

II.4.2.Méthodes de dosage

La détermination des concentrations résiduelles des différents polluants organiques est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées.

✓ Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

Dans un spectrophotomètre à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon.

L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un « blanc » d'absorbance nulle ou connue, l'autre passe par l'échantillon. Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc.

• Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en %

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon I C} \quad (\text{Eq.II.6})$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot I \cdot C \quad (\text{Eq.II.7})$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

ϵ : le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante).

c : est la concentration de l'entité chimique.

✓ Préparation des solutions mères

- Les solutions standards de méthyle orange et d'oxytétracycline ont été préparées avec des concentrations de (1g/L) en dissolvant les masses correspondantes (1g) de poudre de chaque polluant dans des volumes (1L) de l'eau distillée.

- Les solutions diluées de paracétamol ont été préparées à l'aide d'une solution mère de paracétamol de concentration de 10g.L⁻¹.
- Pour les acides humiques, une masse de 1 g de poudre AH est mélangé avec 63,5 mL de NaOH (0,01 N) puis complété à 1 L avec de de l'eau distillée sous agitation pendant 24 h.

La courbe d'étalonnage correspondant à chaque adsorbat a été obtenue en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les absorbances en fonction des concentrations des solutions aqueues du MO, OTC, Paracetamol et AH.

Les spectres de l'analyse qualitative qui permet la détermination de λ_{max} des quatres solutions d'adsorbat sont présenté en Annexe

II.4.3.Essais d'adsorption

Les expériences se sont déroulées en batch dans des flacons fermés de volume 250ml, à température ambiante dans un secoueur de type « Edmund Bühler GmbH » et à une vitesse de 225 tr.min⁻¹.

Dans ce context, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres à savoir le temps de contact, le typ-de l'adsorbat/ l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat et l'effect du pH.

II.4.3.1.Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption des polluants sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée pour déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption[.]

Les expériences se sont déroulées dans une série des flacons de 250 mL. Chaque flacon contient un volume constant de 100 mL de la solution (MO, OTC, AH et Paracétamol) à concentration initiale égale 10 , 20 et 50 mg/L et avec une masse constante de 0,1 g de l'adsorbant de billes poreuses séchées.

Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un secoueur à une vitesse de 225 tr.min⁻¹ pendant différents temps de contact.

Les prélèvements permettant de suivre les cinétiques d'adsorption sont effectués à des intervalles de temps, qui permettent d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions.

II.4.3.2.Effet de pH du polluant

Pour étudier l'effet du pH entre 6.65 et 7.75, des masses de billes poreuses séchées (0,1g) ont été introduit dans des volumes (100 mL) de la solution de polluant (MO , AH, OTC ou PC), dont la concentration initiale est égale à 10 mg.L⁻¹.

L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH en ajoutant soient quelques gouttes de 'HCl ou quelques gouttes de NaOH dans la gamme de pH allant de 3, 7, 9 et 11.

II.4.3.3.Effet de la concentration initiale

Pour déterminer l'effet de la concentration du polluant, nous avons varié la concentration du chaque adsorbat entre 10 jusqu'à 50 mg.L⁻¹.

La masse des adsorbants est maintenue égale à 0,1 g, avec des volumes de 100 mL de la solution de polluant (MO , AH, OTC ou PC). L'ensemble est agité à une vitesse de 225 trs.min⁻¹ pendant 24 heures.

Les tests d'adsorption sont effectuées à pH de milieu de chaque solution.

II.4.3.4.Effet du type d'adsorbant

Dans le but de comparer l'influence de l'étape d'acidification sur l'efficacité des billes poreuses dans l'élimination des polluants organiques, nous avons testé deux types d'adsorbant préparé selon deux méthodes différentes :

- Billes poreuses séchées obtenues après attaque des billes gélifiées humides avec acide (HCl 1M) ;
- Billes poreuses séchées obtenues après deuxième séchage des billes gélifiées séchées (c à d les billes ont subit une acidification avec l'acide chlorhydrique (HCl 1M) à son état sec ;

II.4.3.5.Calcul de la quantité adsorbée (Qt)

L'étude de l'adsorption d'un polluant organique sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée pour déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les expériences se sont déroulées dans une série des flacons de 250 mL. Chaque flacon contient un volume constant de 100 mL de la solution Adsorbat à concentration initiale égale à $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et avec une masse constante de 0,1 g de l'adsorbant de BSAI/BSFe.

Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un secoueur à une vitesse de $225\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant différents temps de contact.

Les prélèvements permettant de suivre les cinétiques d'adsorption sont effectués à des intervalles de temps, qui permettent d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions.

La solution a été séparée de l'adsorbant et filtrée, puis analysée par un spectrophotomètre UV-visible.

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (\text{Eq.II.8})$$

Q_t : Capacité d'adsorption ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_t : Quantité de polluants adsorbée par l'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du polluant dans la phase aqueuse ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume initial de solution (L)

II.4.3.6 Détermination du taux d'élimination (E%)

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité adsorbée de polluant à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse[].

$$E (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100 \quad (\text{Eq.II.9})$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III. Résultats et discussion

Dans cette partie d'étude, nous présentons-les différents résultats expérimentaux liés à la caractérisation des deux types des billes séchées (à base d'aluminium et à base de fer) et l'étude de performance d'adsorption relatives à l'élimination du méthyle orange, de l'oxytétracycline, des acides humiques et du paracétamol.

III.1.Caractéristiques physiques et chimiques des billes poreuses séchées

III.1.1.Caractérisation physique des billes poreuses séchées

Les résultats de certaines propriétés des billes que nous avons étudié au niveau de en laboratoire, sont présentées dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Caractérisation des billes poreuses séchées.

Caractéristiques		Résultats
Densité (g.cm ⁻³)	BSAl	1.67
	BSFe	1.66
Porosité	BSAl	1.98
	BSFe	1.84
Taille des billes (mm)	BSAl	1.6 <d<2
	BSFe	
Teneur de l'eau en %	BSAl	50
	BSFe	51

III.1.2.Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc)

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbant est nulle.

La courbe de Q en fonction du pH permettant de déterminer le pHpzc est présenté dans la Figure III.1

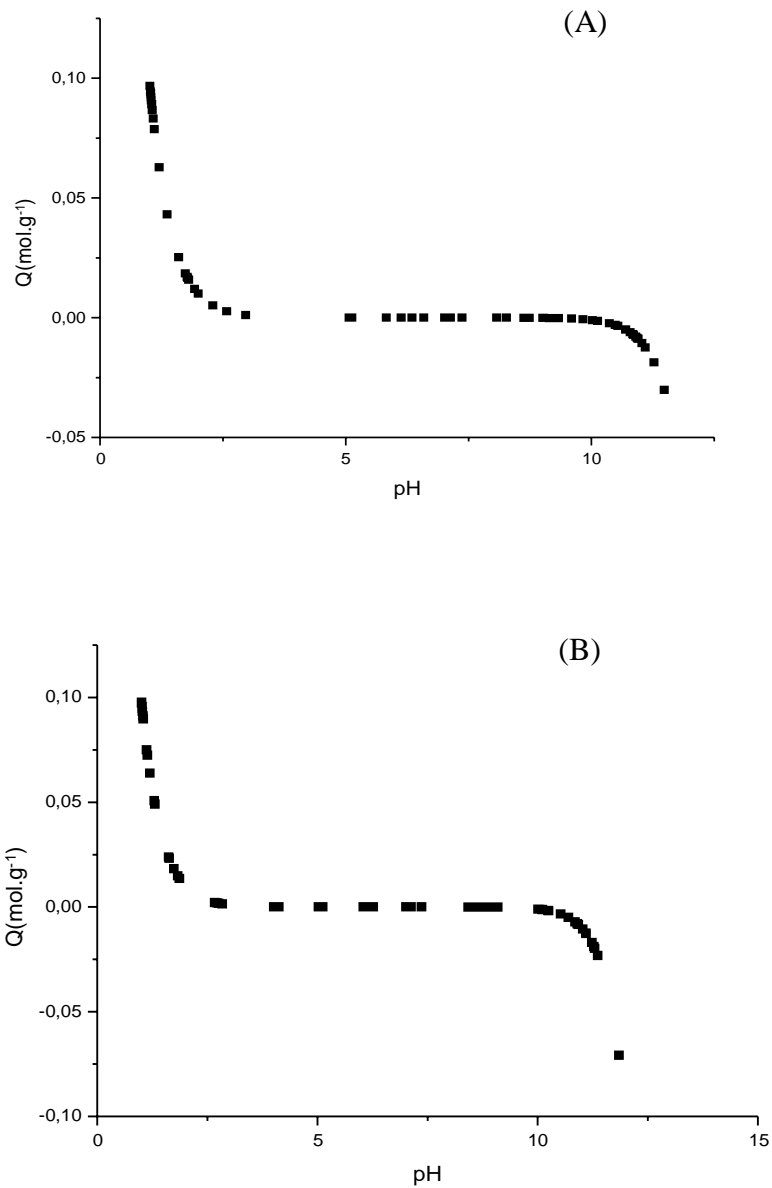


Figure III.1 : Courbes donnant les valeurs de pH_{PZC} (A) BSAI ; (B) : BSFe.

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Dans le cas contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement favorise l'adsorption des polluants cationiques par l'augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de

l'adsorbant et la charge positive de polluant.

III.1.3. Etude de la stabilité chimique

L'objectif de l'étude de stabilité permet de déterminer la résistance et la rigidité des billes séchées adsorbantes dans des milieux fortement ou moyennement acide ou basiques.

L'examen de la Figures III.2 montre que la masse diminue en milieu très acide et en milieu très basique. Ceci indique que les billes séchées sont stables dans la gamme de pH allant de 4 à 9.

Aussi, il y a une différence entre les billes séchées à base Al et les billes séchées à base de fer puisque les billes séchées à base d'Al sont plus stables que celles à base de fer dans le milieu basique Parce que les Billes sont complètement désintégrées.

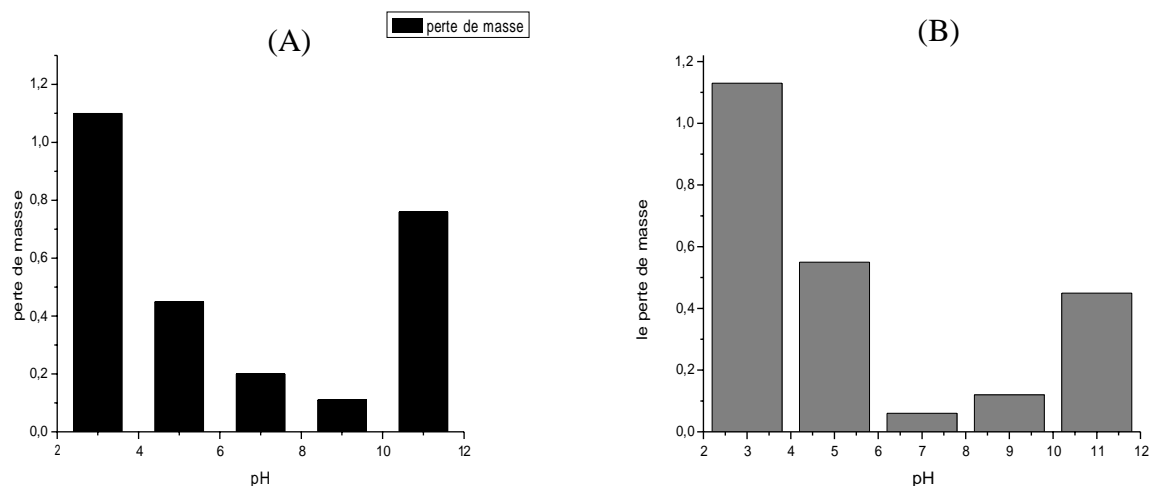


Figure III.2: Histogramme montrant la perte de masse (%) en fonction de pH

(A) : BSAI ; (B) : BSFe.

III.1.4. Caractérisation des billes poreuses séchées par IRTF

Les Tableaux III.2, III.3 présentent les spectres IRTF des différents échantillons étudiés telles que les billes poreuses séchées à base de montmorillonite à piliers d'aluminium/fer avant et après adsorption de MO, OTC, AH et PC.

Tableau III.2 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés BSFe.

Bandes d'adsorption en cm^{-1}	Groupement fonctionnel correspondant	commentaire	Références	Produits
3556.49-3894.01	Liaison O-H libre	bande fine	[65]	BSFe
3300-3390.5	Vibrations de valence des groupements OH	bande large	[65] [66]	PC
3608,57-3921.01	Liaison O-H libre	Bande fine	[65]	PC
2333.71-3232.47	Liaison O-H des acides carboxyliques	Bande large	[65]	PC
1037.63-1635.52	Vibrations de valence des liaisons de O-Si-O	Bande large	[67]	PC
3492.85-3685.71	Liaison O-H libre	Bande fine	[65]	OTC
1631.67-3411.84	Elongations de valence asymétrique de COO^-	Bande fine		OTC
1041-1244	Liaison N-H des amides	recouverte par celle du C=O	[65]	OTC
3747,93-3836.15	Vibrations de valence des groupements OH		[65]	L'Alginate

Tableau III.3 : Bandes caractéristiques des différents supports étudiés BSAI.

Bandes d'adsorption en cm⁻¹	Groupe ment fonctionnel correspondant	Commentaire	Références	Produits
2700-2900	Liaison C-H de CHO		[65]	
2958.60-3693.43	Liaison C-H de CHO		[65]	PC
1639.38-2308.63	Anion carbonate	Apparition dans le spectre de CaCO ₃ en poudre	[64]	Billes d'aluminium
466.74-919.98	Vibrations de valence de la liaison – Al ^{VI} -OH et de déformation de la liaison-si-o- Al ^{VI}	Apparition dans les spectres AP	[64]	
3624	Groupements OH	Atténuation avec une petite déviaion des positions des bandes dans les spectres BS	[64]	Alginate
1423.37	Liaison O-H des acides carboxyliques	1 bande supplémentaire entre 850 et 950 éventuellement	[65]	
3544.92	Vibrations de valence des groupements OH	Apparition dans le spectre de AS en poudre	[65]	AH
1633.59	Liaison C=O des cétones aromatique		[65]	
1039.56	Liaison C-OH alcool primaire		[65]	
1425.30	Elongations de valence asyétrique et symétrique de COO-			MO

III.2. Adsorption en systèmes monocomposés simples

III.2.1. Courbe d'étalonnages

La Figure III.3. présente les courbes obtenues pour chaque adsorbats. Dans tous les cas, la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation proche de 0.99.

Ces courbes serviront à la détermination des concentrations résiduelles des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

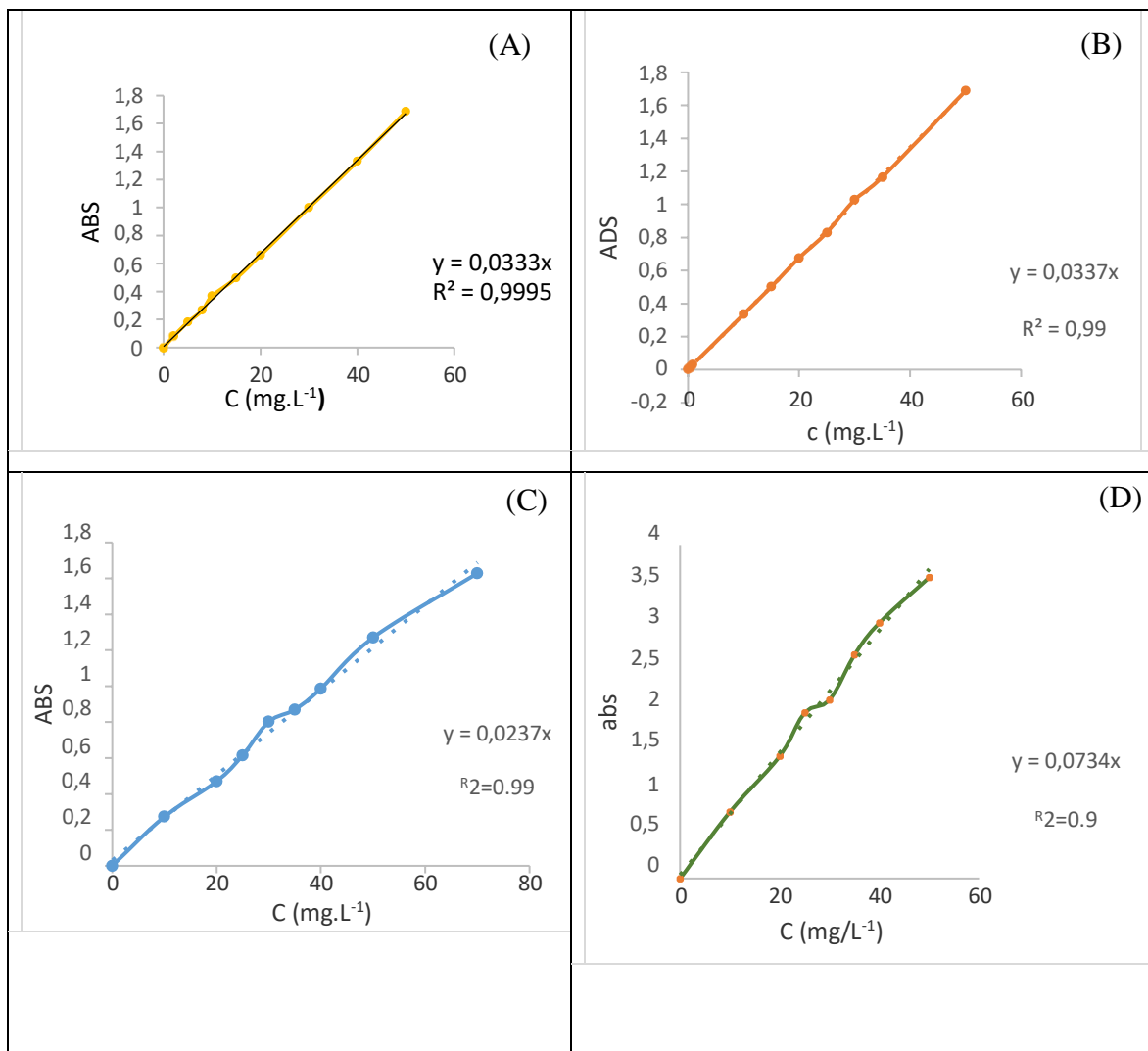


Figure III.3: Courbes d'étalonnage.

A) OTC B) méthyle orange ; C) acide humique ; D) paracetamol .

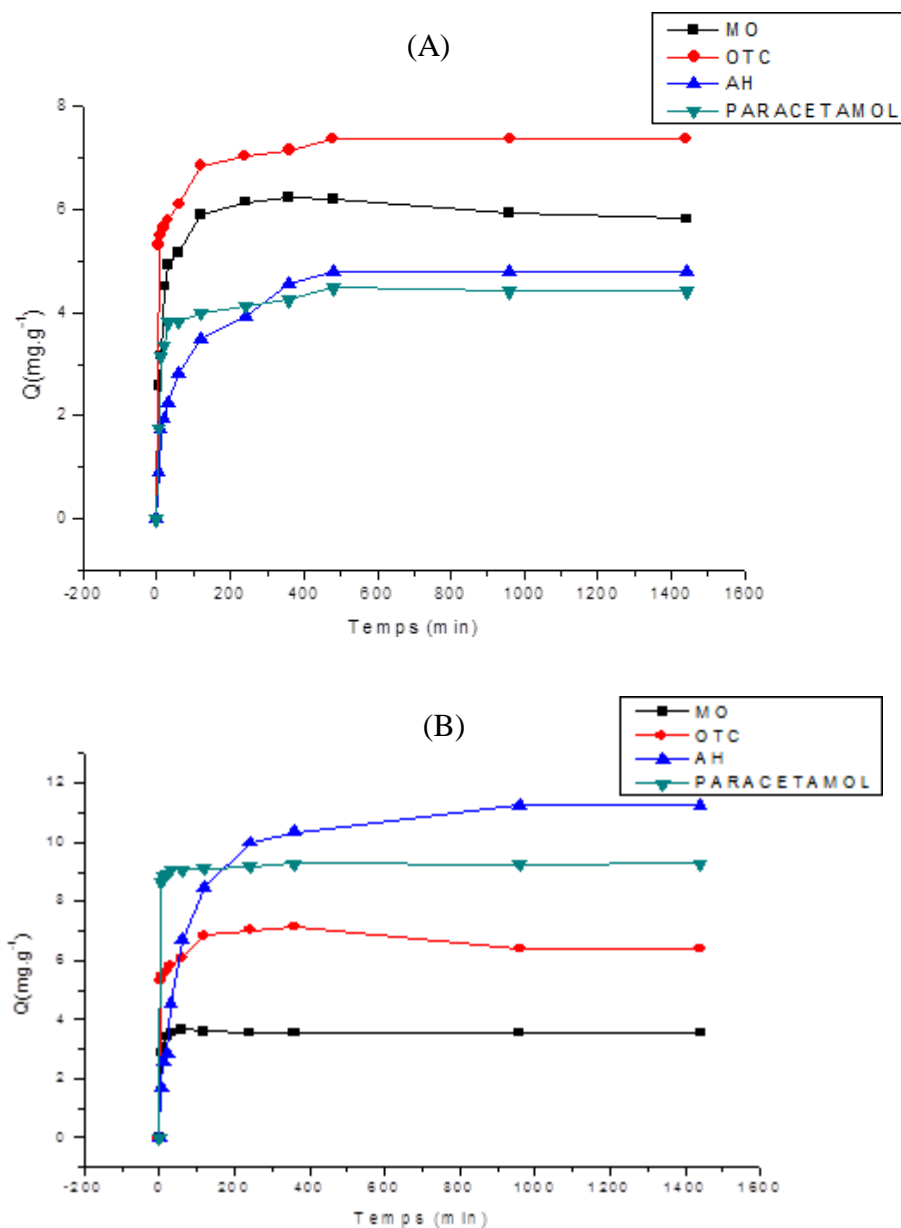
III.2.2. Cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les billes séchées à base d'aluminium et de fer

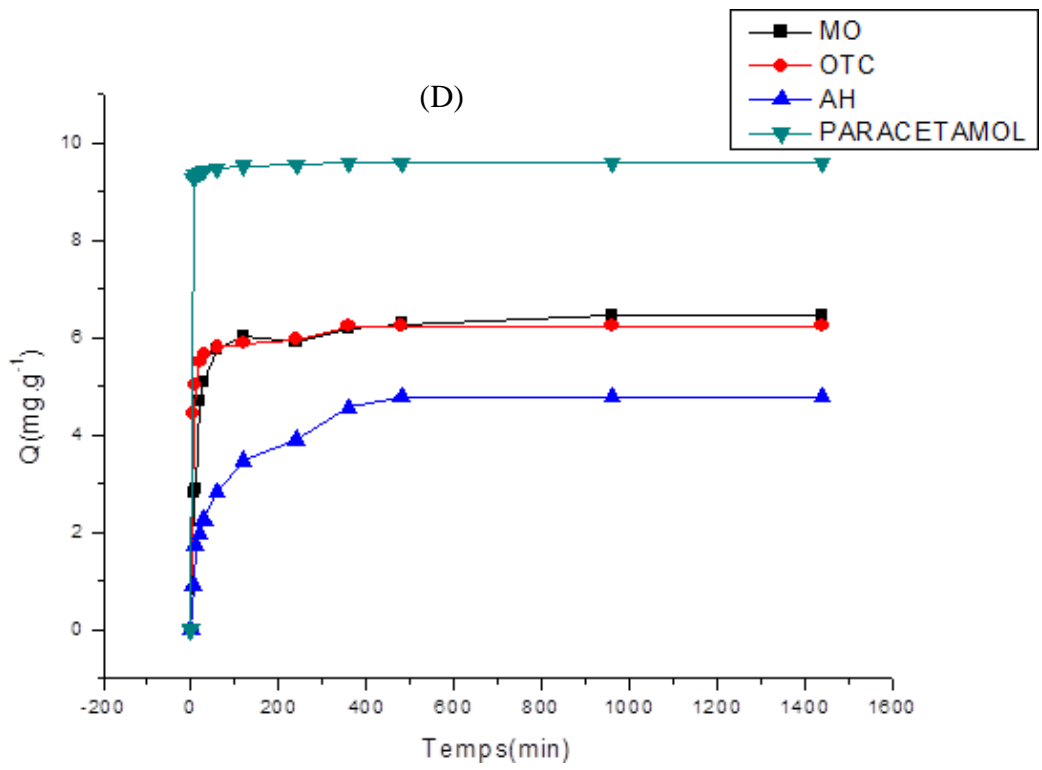
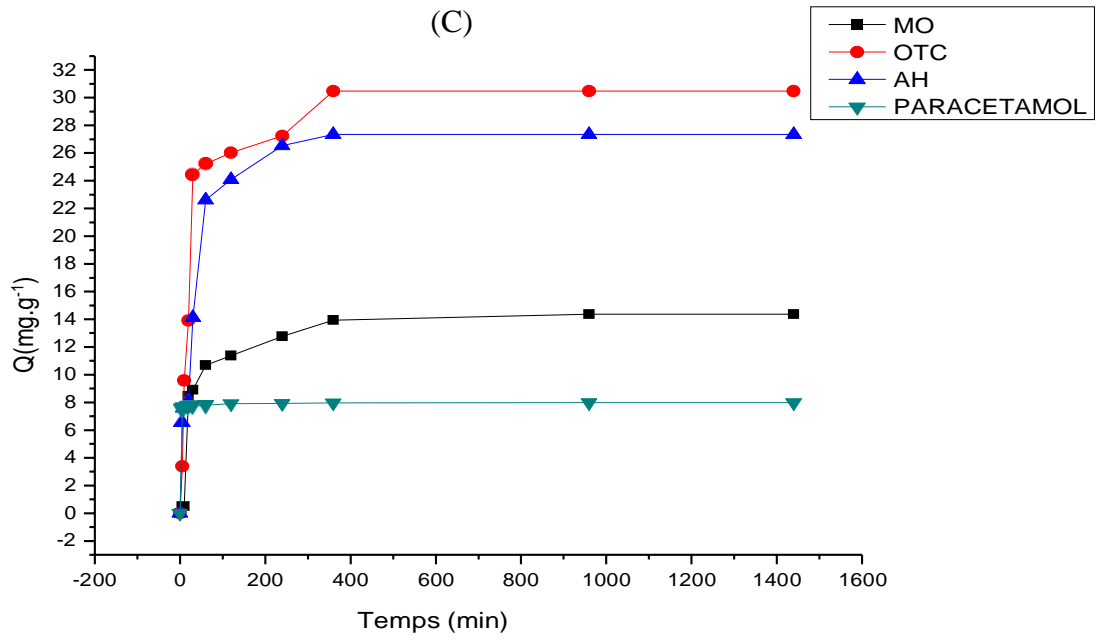
Les cinétiques d'élimination d'un polluant sur un adsorbant décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption.

Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du méthyle orange, paracétamol, acide humique et oxytétracycline, pour une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 50 mg.L^{-1} , au pH du milieu entre 6.75 et 7.75, avec des masses de 0.1g des billes poreuses séchées à base d'argile pontée en fer ou en aluminium.

Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure III.4 suivante :





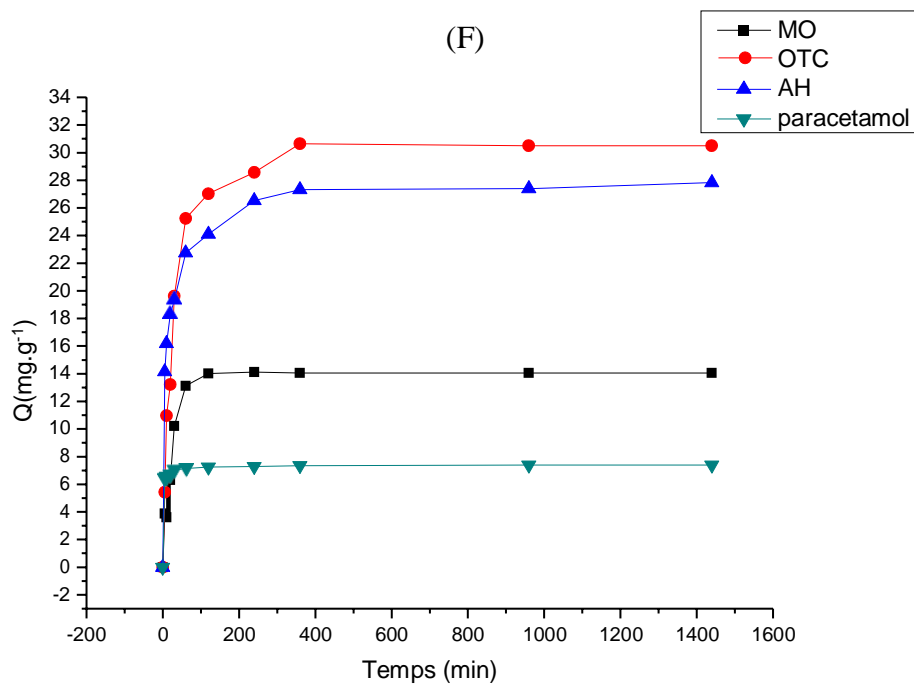
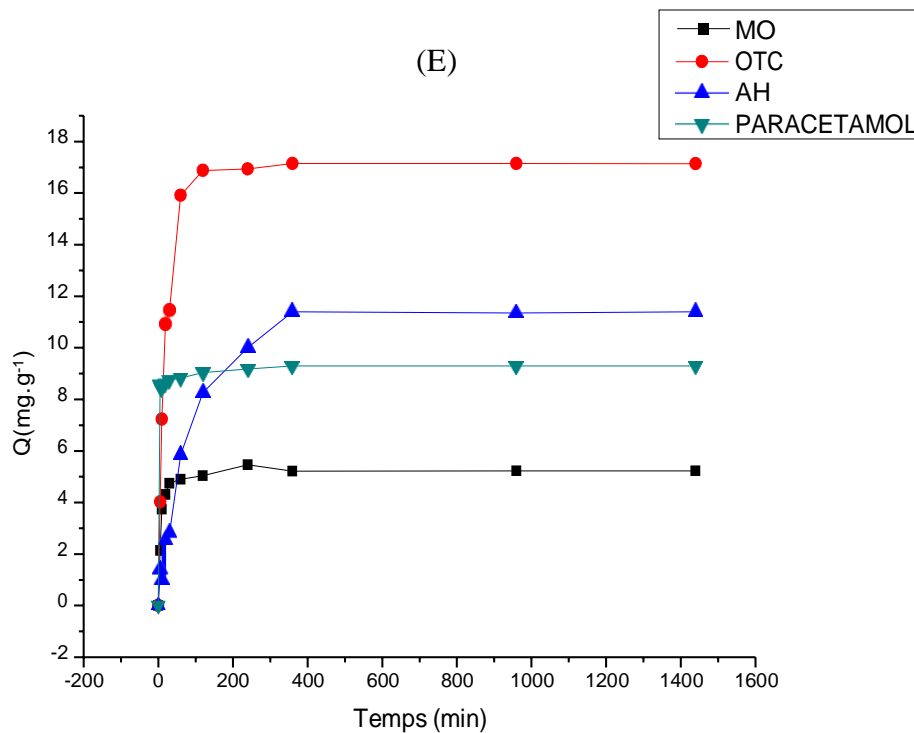


Figure III.4 : Cinétiques d'adsorption de polluants utilisés sur BSAI.
 B) $C_i = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; B) $C_i = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; C) $C_i = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ et BSFe. D)
 $C_i = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; E) $C_i = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; F) $C_i = 50 \text{ mg.L}^{-1}$
 ($pH [6.75 \text{ et } 7.75]$, $V = 100 \text{ mL}$, $m_{\text{Adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$.)

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur ces figures, montrent que l'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par les billes séchées à base d'argile pontée en fer /aluminium peut être décomposée en deux phases:

- ✓ une première très rapide allant de 0 jusqu'à 20min pour les pollunats : MO ($C_0 = 10, 20, 50 \text{ mg. L}^{-1}$ pour BSFe et $C_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$ pour BSAI); Paracétamol ($C_0 = 10, 20, 50 \text{ mg.L}^{-1}$ pour BSFe et $C_0 = 20, 50\text{mg.L}^{-1}$ pour BSAI) ; OTC ($C_0 = 10, 20 \text{ mg. L}^{-1}$ pour BSFe). Pour AH la première zone d'adsorption (rapide) allant de 0 jusqu'à 400min.
- ✓ une deuxième de rapidité lente, pour atteindre le palier de saturation (de 20 min jusqu'à 1440min pour MO, Paracétamol et OTC et de 400min jusqu'à 1440min pour le AH et OTC ($C_0 = 10, 50\text{mg.L}^{-1}$ pour BSAI).

Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

D'après les figures précédentes, le temps d'équilibre varie entre 200 et 400 minutes pour toutes les cinétiques réalisées.

Pour expliquer les résultats ainsi obtenus, et les relier à la caractérisation physico-chimique des billes poreuses séchées à base d'argile pontée en aluminium ou au fer, nous avons constaté en premier lieu que les rendements calculés pour les billes poreuses séchées sont de l'ordre de 73% et 70 % respectivement pour les billes séchées à base d'argile pontée en aluminium et celles pontées au fer.

Tableau III.4. : Valeurs des quantités fixées des adsorbats à l'équilibre par les billes séchées en (mg. g⁻¹).

	Billes séchées à base de Al			Billes séchées à base de Fer		
	Concentration (mg.L ⁻¹)					
Quantité adsorbée (mg g ⁻¹)	C=10	C=20	C=50	C=10	C=20	C=50
MO	2,84	5,56	14,36	2,759	5,22	14,05
OTC	7,35	7,14	29,5	6,24	6,39	30,48
AH	4,34	11,26	27,34	4,78	11,39	22,17
paracétamol	4,41	9,275	7,975	9,595	9,298	7,379

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que nos billes à base d'aluminium offrent des capacités adsorption efficaces pour réduire les concentrations en MO et OTC et alors que les billes séchées à base de fer présentent de meilleurs affinités envers AH et paracétamol.

Des résultats similaires ont été observés par plusieurs auteurs. En effet et selon Pauletto, et al. [65], l'emploi du CA a permis d'éliminer 76 % de paracétamol en 300 min

Pour leur part, Tyao et al. [66] et Jong-Chan et al. [67] ont utilisé des billes hybrides à base d'alginate pour adsorber 414,66 mg.g⁻¹ de MO

III.2.3. Isotherme d'adsorption

En général, l'adsorption dépend de la concentration initiale du polluant. Nous avons varié la concentration initiale de MO, OTC, AH et PC de 10 à 100 mg. L⁻¹. Les résultats correspondants sont exploités sous forme de courbes dans les Figures III.5

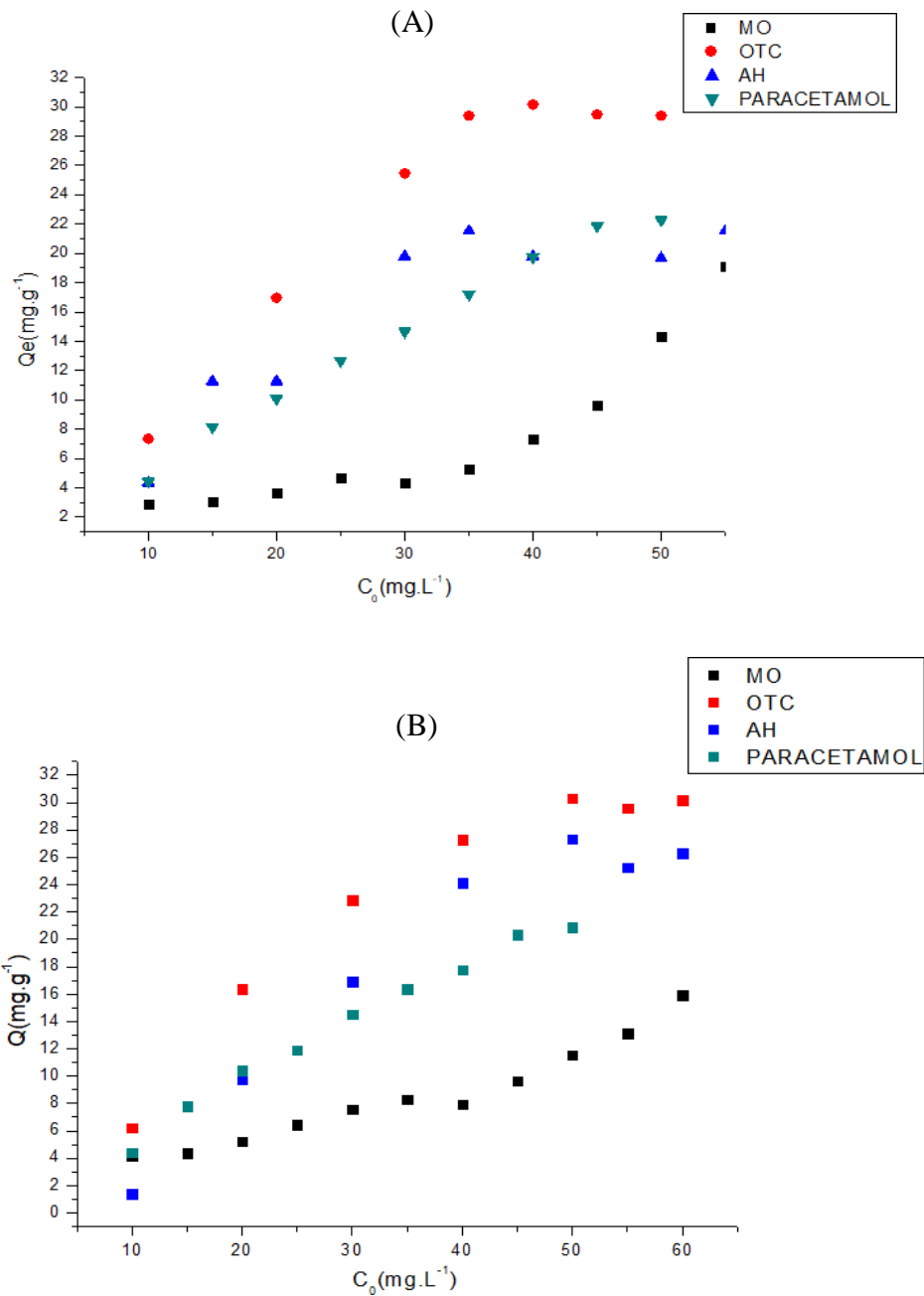


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption des polluants utilisés sur les billes séchées (A) BSAI ; (B) BSFe ($m = 0,1g$, $V = 100 mL$, $t = 24h$)

Selon les résultats présentés sur la figure.III.5, nous pouvons constater que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de concentration initiale. On peut donc conclure que les sites d'adsorption disponibles deviennent de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption. La concentration optimale du colorant est obtenue à partir des concentrations est de 10 mg/L.

III.2.4.Effet du pH

Nous avons représenté sur le figure III.6, les variations de la quantité adsorbée en fonction du pH. (A) (B)

Le pH des solutions a été ajuster à l'aide de l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium. La concentration initiale de chaque polluant est de 10 mg/L et la masse des billes séchées à base d'argile pontée en fer /aluminium utilisée est egale à 0.1g.

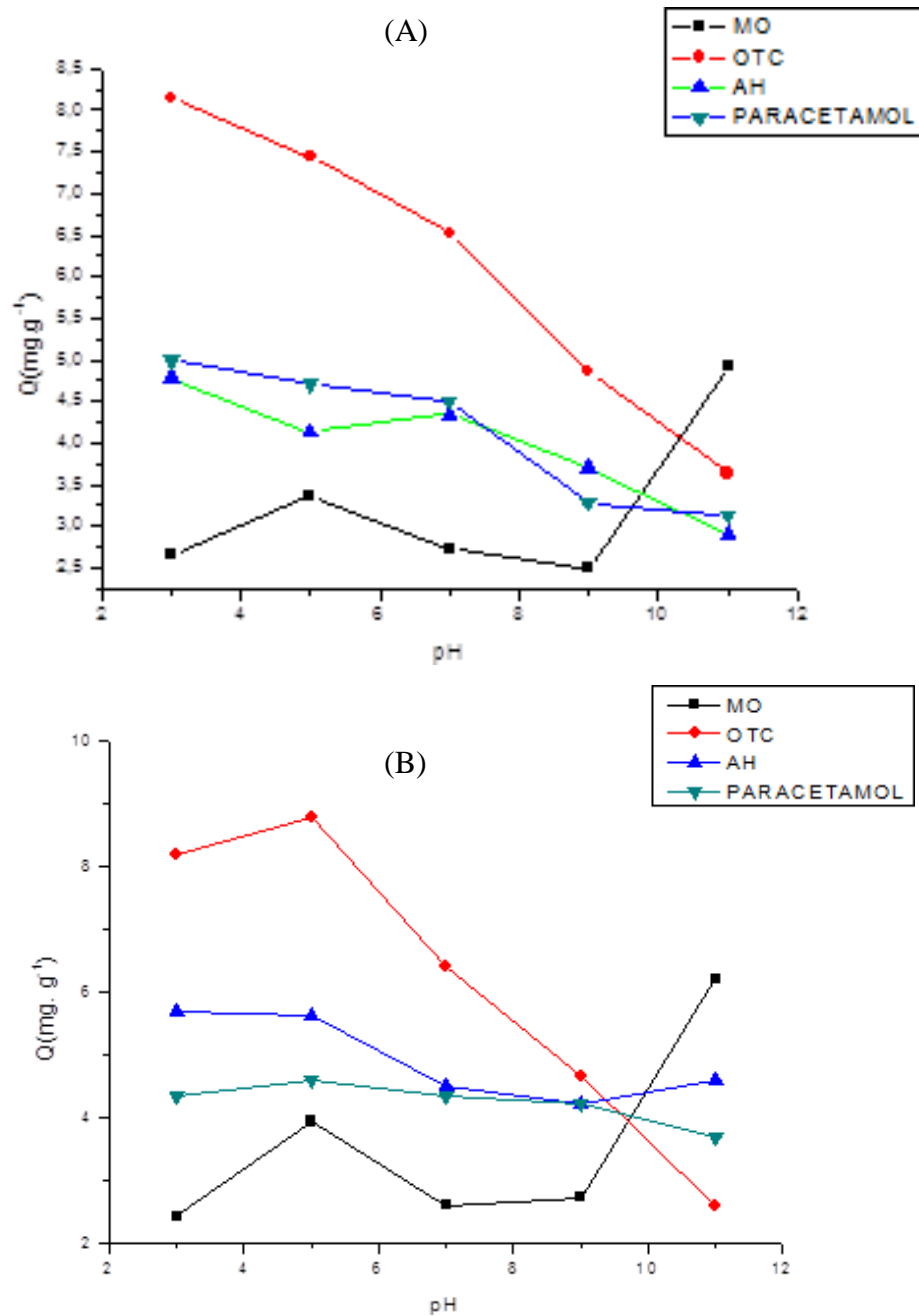


Figure III.6 : Variation de la quantité d'adsorption des polluants utilisées en fonction du pH. A) : billes séchées à base de Al ; (B) : billes séchées à base de fer ,Cinitiale = 10mg/L, m= 0.1, V = 100 mL ,t= 24h,)

- Pour le méthyle orange, le pH semble n'avoir aucun effet sur la quantité adsorbée dans les milieux acides ou neutres. Nous remarquons une nette augmentation de la quantité adsorbée dans les milieux très basiques au-delà de pH=9.
- Pour l'oxytétracycline, le paracétamol et les acides humiques la quantité d'adsorption augmente au fur et à mesure que le pH diminue.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante,

L'augmentation de la quantité adsorbée du OTC, paracétamol et AH dans les milieux acide est due au fait que la molécule contient des groupements qui sont ionisables par quaternisation avec H^+ , ce qui entraîne une augmentation de la quantité adsorbée. Nous remarquons que la capacité d'adsorption diminue avec un accroissement du pH initial de la solution d'oxytétracycline, des acides humiques et du paracétamol.

Ce comportement s'explique par le fait que pour le pH=3, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par excès de protons H^+ . Donc la surface acquiert une charge positive.

De plus, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH. En effet, plus le pH augmente et plus la solution est concentrée en ions OH^- (les groupes fonctionnels des surfaces seront deprotonés par la présence des ions (OH^-) de la solution). Donc la surface a une charge négative qui exerce un phénomène de répulsion ayant pour conséquence une diminution de la capacité d'absorption.

Le travail réalisé par TIAN[68] concernant l'adsorption des colorants sur de billes poreuses à base de graphéna a montré qu'une augmentation du pH du milieu induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution de la capacité d'adsorption au-delà de pH=2

Une autre étude [69] montre que des taux élevés d'élimination de l'oxytétracycline d'environ 97,58 % et 89,95 % sont obtenus par les nanohydroxyapatites non calcinées et calcinées à pH=2

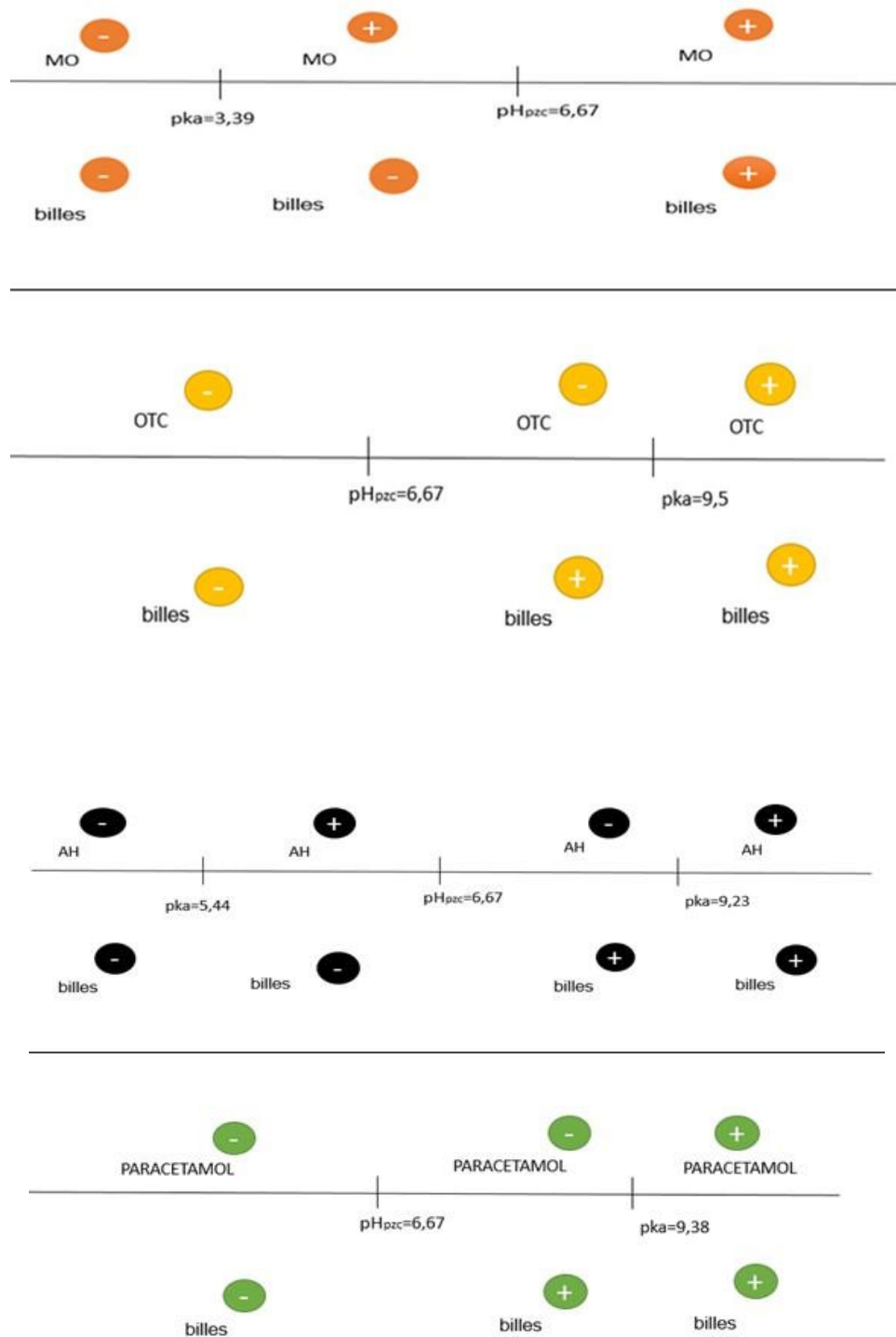


Figure III.7 : Evolution de la charge de couple adsorbant /adsorbate en fonction de pH

D'après la figure correspondante, Il y a une grande relation entre la capacité d'adsorption, le pKa de l'adsorbate et le pH_{pzc} de l'adsorbant. Cette relation est traduite par l'attraction des ions positifs de l'adsorbate avec les ions négatifs de l'adsorbant.

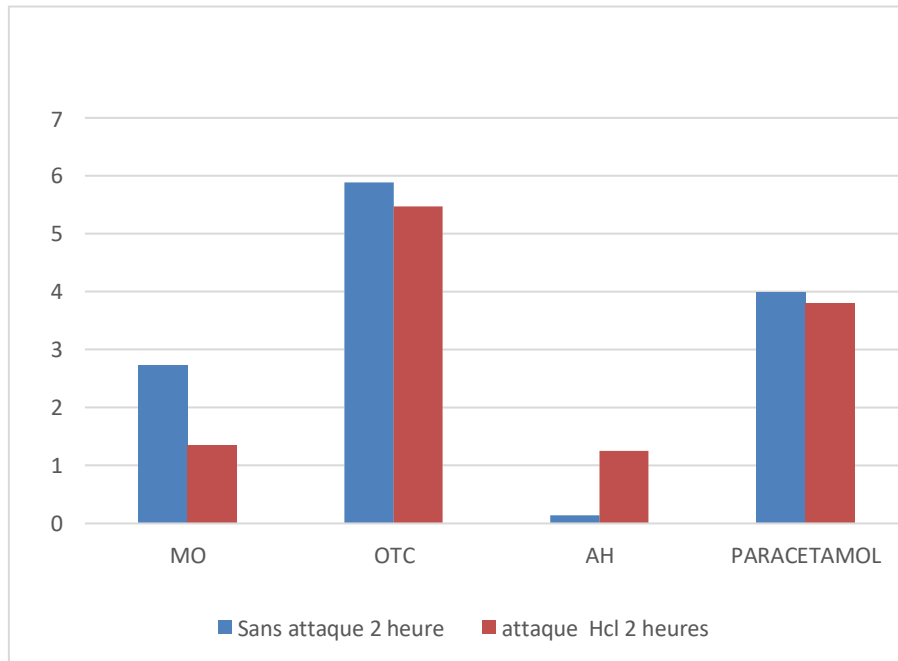
III.2.5.Effet de type de l'adsorbant

Les résultats des tests de sorption effectués sur les différentes billes séchées de natures différentes ont permis de tracer les histogrammes dans la Figure III.8

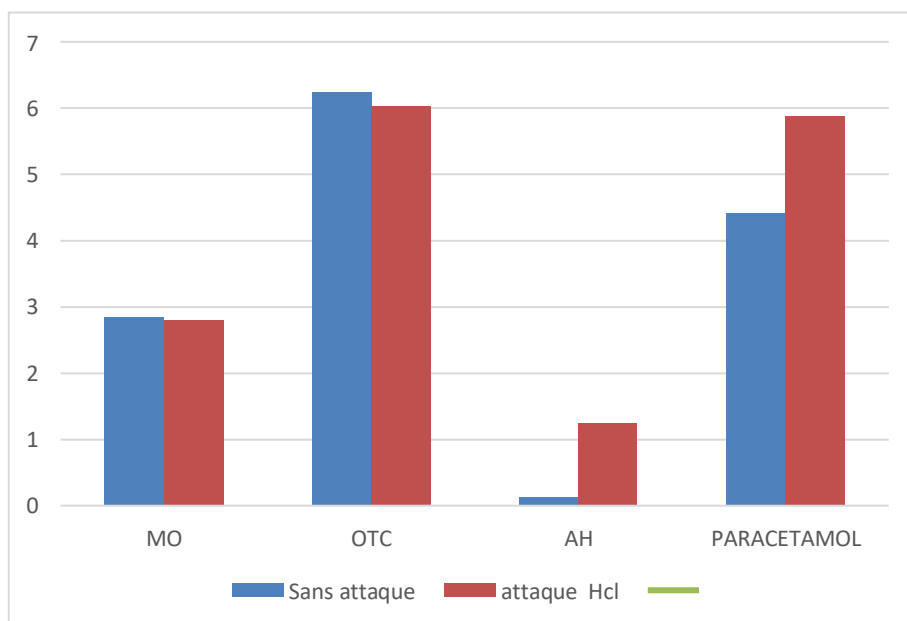
L'examen de ces résultats fait apparaître les phénomènes suivants :

- Forte capacité d'adsorption des AH sur BSA11
- Forte capacité d'adsorption du Paracetamol pour BSFe

(A)



(B)



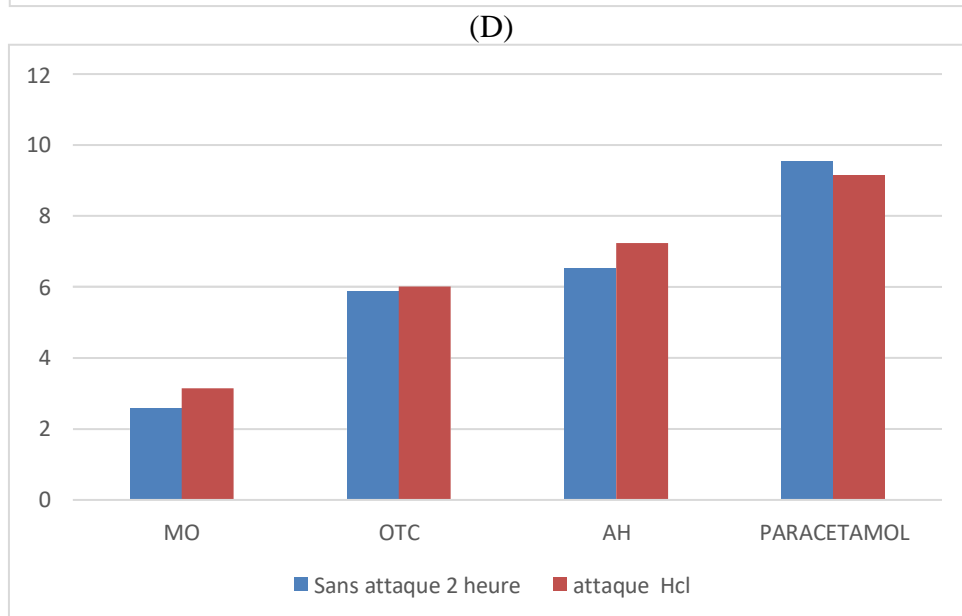
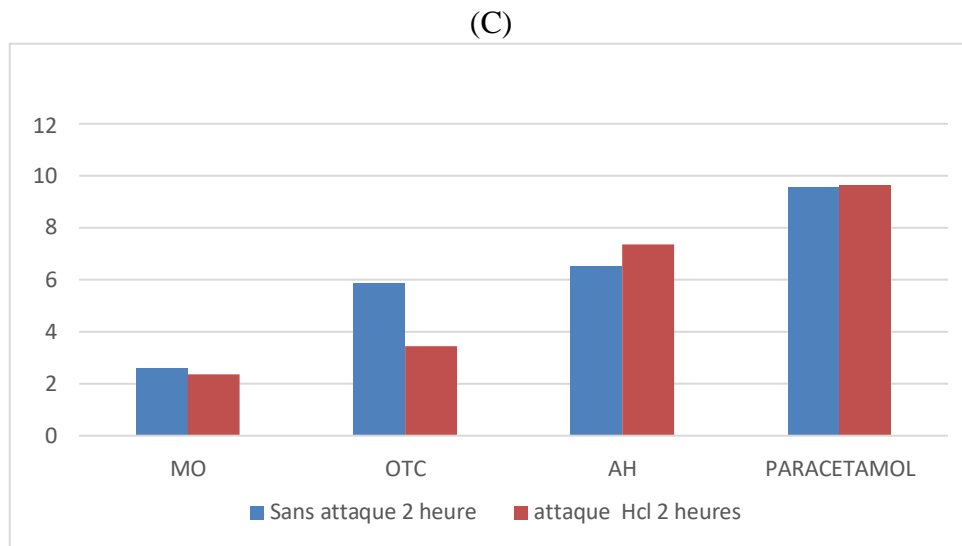


Figure III.8 : Histogrammes montrant l'étude comparative de l'adsorption des polluants sur les différentes billes séchées (A) : BSAI et BSA11 pendant 2 heures (B) : BSAI et BSA11 pendant 24heures, (C) : BSFe et BSFe1 pendant 2 heures, (D) : BSFe et BSFe1 pendant 2 heures.

III.2.6.Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie, nous traitons la modélisation par emploi des deux modèles classiques (Langmuir et Freundlich) en utilisant la régression non linéaire il consiste à ajuster un modèle (Langmuir et Freundlich) (grâce au logiciel Origin 8. Celui-ci nous a permis, en effet, d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

Ainsi donc, les isothermes d'adsorption des quatre polluants (MO, OTC, AH, PC) sur les billes séchées à base d'Al ou de fer ont été modélisées. Les résultats correspondants obtenus sont illustrés dans le Tableau III. 5 ci-après

Tableau III.5 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des MO, OTC, AH, PC sur BSAI et/ou BSFe

Polluant		Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
		K(L.mg ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²	K	n	R ²
MO	BSAI	0,076	0,078	0,75	0,21	0,202	0,899
	BSFe	0,01	13,61	0,80	1,548	2,04	0,90
OTC	BSAI	0,068	51,94	0,92	5,53	1,81	0,9
	BSFe	0,015	29,41	0,93	13,194	0,89	0,88
AH	BSAI	0,0129	77,07	0,92	1,585	1,308	0,93
	BSFe	0,025	58,82	0,70	0,6	0,936	0,80
PC	BSAI	0,0147	81,66	0,97	1,541	1,209	0,96
	BSFe	1,001	0,336	0,91	1,26	2,656	0,93

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R² du modèle de Freundlich sont plus élevées et s'approchent de l'unité (1) que celles du modèle de Langmuir.

Visiblement, les résultats liés au modèle de Freundlich s'approchent de quelques résultats expérimentaux. Il s'avère donc le plus représentatif pour quelques adsorbats avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants (R² > 0,96).

III.2.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides adsorbants.

La modélisation des cinétiques d'adsorption a été effectuée à l'aide de logiciel Origin 8

Tableau III.6: Constantes des vitesses du 1^{ère} ordre et 2^{ème} ordre pour $C_0=10\text{mg.L}^{-1}$

Adsorbats	Adsorbants	1 ^{er} ordre			2 ^{ème} ordre		
		$K_v(\text{min}^{-1})$	qe	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$	qe	R^2
MO	BSAl	0,074	6,13	0,96	0,06	2,857	1
	BSFe	10,562	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,70	0,184	2,771	0,99
OTC	BSAl	6,693	0,1379	0,94	0,131	7,392	0,99
	BSFe	0,031	30,83	0,86	0,243	6,289	0,99
AH	BSAl	3,97	0,189	0,92	0,144	4,37	0,99
	BSFe	-0,0016	26,30	0,74	0,034	4,894	0,99
PC	BSAl	9,47	0,771	0,99	0,128	4,642	0,99
	BSFe	0,01	30,89	0,97	2,233	9,606	1

Tableau.III.7 : Constantes des vitesses du 1^{ier} et 2^{ème} ordre pour $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$

Adsorbats	Adsorbants	1 ^{er} ordre			2 ^{ème} ordre		
		$K_v(\text{min}^{-1})$	qe	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$	qe	R^2
MO	BSAl	0,294	3,53	0,98	1,623	3,53	0,99
	BSFe	0,11	5,134	0,98	0,351	5,252	0,99
OTC	BSAl	0,311	6,37	0,92	0,016	6,915	0,97
	BSFe	0,04	16,96	0,99	0,075	11,02	0,86
AH	BSAl	0,01	10,68	0,97	0,017	8,591	0,97
	BSFe	0,01	11,30	0,99	6,238	21,97	0,90
PC	BSAl	0,59	9,11	0,99	0,0201	14,08	0,97
	BSFe	0,59	8,97	0,98	0,028	16,36	0,90

Tableau III.8 : Constantes des vitesses du 1^{er} et 2^{eme} ordre pour $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$

		1 er ordre			2eme ordre		
Adsorbats	Adsorbants	$K_v(\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	R^2
MO	BSAl	0,029	13,51	0,92	0,02	9,90	0,93
	BSFe	0,037	14,15	0,98	30,08	8,40	0,68
OTC	BSAl	0,04	29,033	0,96	-0,036	8,92	0,74
	BSFe	0,034	29,48	0,98	0,036	8,368	0,70
AH	BSAl	0,025	26,94	0,97	0,043	28,57	0,99
	BSFe	0,093	25,24	0,87	0,04	28,57	0,99
PC	BSAl	0,637	7,85	0,99	1,014	8	1
	BSFe	0,434	7,13	0,98	0,51	7,339	1

CONCLUSION GENERALE

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des billes séchées à base d'argile pontée à Al et/ou au Fe, Génie des procédés (Mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et Environnement (traitement des eaux).

La caractérisation physico-chimique de nos billes séchées a permis d'accéder à quelques caractéristiques telle que la granulométrie, le point de charge nulle pH_{pzc} et la stabilité chimique.

Les cinétiques d'adsorption des quatre polluants ciblés sur les billes séchées à base de Al et/ou de fer ont confirmé la grande affinité sorptionnelle de cette nouvelle génération de billes séchées hydrophobes et organophyles. Ces cinétiques sont influencées par le pH entre 6,65 et 7,75.

Les cinétiques d'adsorption des polluants utilisés sur les différentes billes ont permis de sélectionner les billes séchées à base d'argile pontée à Al comme adsorbant le plus favorables vis-à-vis à Méthyle Orange et Oxytétracycline.

Les cinétiques d'adsorption des adsorbats (MO, OTC, AH et PC sur les billes (BSAl et BSFe) sont toutes de pseudo second ordre.

Les études comparatives effectuées à différentes concentrations initiales ($C_0=10$ et 20 et 50 mg.L^{-1}) et à différents pH (3 à 11) ont confirmé la grande efficacité de cette nouvelle génération de billes séchées envers les colorants industriels et les polluants organiques en général à trois concentrations.

L'adsorption de (MO, OTC, AH, PC) sur le BSAl est mieux décrite par le modèle de Freundlich qui donne des coefficients R^2 proches de 1. Ceci suppose donc une adsorption en monocouche avec absence d'interactions entre les molécules adsorbées et celles encore au cœur de la solution.

Références bibliographiques

- [1] **Gouin S.** "Microencapsulation : industrial appraisal fexisting technologies and trends" Trends in Food Sci.and Technol.15, (2007),330-347.
- [2] **Poncelet D, Dreffier C, Subra-Paternault P, Vandamme T.** Introduction aux techniques demicro encapsulation. Edition Tecet Doc Lavoisier, Paris, (2007),pp3-7.
- [3] www.capsulae.com
- [4] **J. Richard et J.P. Benoît.**(200)Microencapsulation. Technique de l'Ingénieur. J2 210.
- [5] **Nesterenko A., Françoise S., Vanessa D.,** « Etude et fonctionnalisation de protéines végétales en vue de leur application en micro encapsulation», Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 20-21, (2012).
- [6] **Alboofetileh,**.exposé ,Innovative microencapsulation.capsulae. 2013.
- [7] **krasaekoopt,**.exposé ,Encapsulation capsulae ,2003.
- [8] **Rabeau S,** « Etude d'un procédé continue de microencapsulation basé sur un micro-mélangeur », Thèse doctorat de l'institut nationale polytechnique de lorraine, 2009.
- [9] **Richad J.,Benoit J.P.,**(2000),Microencapsulation, Technique de l'Ingenieur. J 2210.
- [10] **Ely, A. BauduM. Basly J. P., KankouM.O.S.O.** "Copperand nitro phenol pollutants removalbyNa-montmorillonites /alginate microcapsules" .J.Hazard. Mater.171, (2009).
- [11]. **C.h ciles a.pdsilva;a.easton,**colloid.
- [12]. **Lezehari M.** "préparation et caractérisation de supports adsorbants innovates à base l'argile pontée et d'alginates" .Thèse de doctorat,(2011) , Université Saad Dahlab de Blida.
- [13] **M. Tholomier,** pratique microscope électronique à balayage, chapitre C.6,174-182.(1984).
- [14] **BrindlyG.W.,BrownG.,** Crystal structure of clay mineral sand their X-ray identification, Mineralogical society Ed.(1980).
- [15] **JOUENNEC.A.,**"Traité de céramique et matériaux minéraux"Ed.Septima(1990),Paris

- [16] **Ashour, I., Abu Al-Rub F. A., Sheikha D. and Volesky B.** " Biosorption of naphthalene from refinery simulated waste-water on blank alginate beads and immobilized dead algalcells ". *Separ. Sci.Technol.*43, (8),(2008),2208-222.
- [17] **Fiol, N., Poch J. and Villaescusa I.** "Chromium(VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies". *Chem. Spec.Bioavailab.*16(1-2),(2004),25-33.
- [18] **KrishnaG.B., Susmita.S.G.** "Adsorption of a few heavy metal ions on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review" *Advances in Colloid and Interface Sci.*,140, (2008), 114–131.
- [19] **Bougdah N.,** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Aout 55-Skikda, (2007).
- [20] **Leonard, Lauwerys. (1980)-** Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mut. Res.*, 76, 227-239,
- [21] **Mancuso T.F. (1991)-** Consideration of chromium as an industrial carcinogen. *Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.*
- [22] **Ait Maamar L, Choudar N.,** Elimination des ions de chrome (VI) par adsorption sur des microsphères préparées à base de PVC et imprégnées avec l'Aliquat-336. Mémoire de Master, Université A/Mira de Bejaia, (2011).
- [23] **Scheitzer P.,** *Technique separation for chemical engineering, Ed. Mc Graw.Hill, New York, 204(153), (1979).*
- [24] **Desjardins R.,** *Le traitement des eaux. Ecole Polytechnique, Montréal, (1997).*
- [25] **Weber Jr W.J. et Van Vliet In B. M.,** Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. *Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers, Inc., 2(417), (1980).*
- [26] **Zer O....,** Removal A. of Pb(II) ions from aqueous by sulphuric acid-treated wheat bran. *J. of Hazardous Materials.*, 141, (753), (2007).
- [27] **Nordine N.,** Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse Cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes Faculté des Sciences Exactes Sidi Bel Abbés,(2018).

- [28] **Rorrer G, Huang F et Hussein M. A.** Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from waste water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(2170), (1993).
- [29] **Limousin G., Charlet J.P. L., Szenknet S., Barthèse V et Krimissa M.,** Sorption Isotherme : a reviews on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(294), (2007).
- [30] Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogene. follivi kloutse a yevide. *Mémoire. Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières*, 69 p. Août 2015.
- [31] **Zhou M.L.,** Martin G., Taha S et Santanna F., Adsorption isotherm comparison and Modeling in liquid phase onto activated carbon. *Wat. Res.*,32 (1109), (1998).
- [32] **Lagergren, S.** Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* ,24(1), (1898).
- [33] **McKay, G.Y-S.** Ho, Pseudo-second order model for sorption processe. *Process Biochem*, 34(451), (1999).
- [34] **Chein, S.H.** Clayton, W.R. Application of Elovich equation to the Kinetics of phosphate release and sorption in soils. *J. Soil Science Society of America*. 44(265), (1980).
- [35] **Weber, W.J. Morris, J.C.** Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J Sanit Eng Div, Amer Soc Civ Eng*. 89(31), (1963).
- [36] **Barceló, D. Petrovic, M.** Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment-Editorial, *Anal Bioanal Chem*,387(1379), (2007).
- [37] **Mersiowsky, I.** Long-term fat of PVC products and their additives in landfills, *Prog.Polym. Sci*,27(2227),
- [38] **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette,** *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique,1999.
- [39] **Zawlotzkiguivarch. E..** "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée(2004).
- [40] **H.A.Erkurt** ,Biodegradation of azo dyes, *Environmental chemistry* (Springer,p:

9,(2010)).

- [41] **O.D.Tyagi and M.Yadav**, Classification of Dyes ,A text book of synthetic dyes (Anmol publication pvt.limited.,ISBN -81-7041-349-4, p:66-77,(2001).
- [42] **Kennan N, Sundaram MM**: Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons -a comparative study. Dyes and Pigments 2001; 51:25-40.
- [43] **Freundlich H**. Colloid and capillary chemistry. Methuen. London (1926).
- [44] **Wang L**: Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Environmental Management 2012; 102:79-87.
- [45] **Hitz HR, Huber W, Reed RH**: Publication sponsored by etad the adsorption of dyes on activated sludge. Journal of the Society of Dyers and Colourists 1978;94:71-76.
- [46] **Pagga U, Taeger K**: Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. Water Research 1994;28:1051-1057.
- [47] **Weber E,J, Lee Wolfe N**: Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. Environmental toxicology and chemistry 1987;6:911- 919.
- [48] **René Renault**, *La biosphère*, Eyrolles, 1958, p. 182.
- [49] **ADAFER KAC** Caractérisation physico chimique des acides humiques et acidesfulviques de co-compost de sous produit oléicoleI.
- [50] **Stevenson F.J.**, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, New York, John Wiley & Sons, 1994.
- [51] **E.A. Ghabbour et Davies, G.** (Editors), *Humic Substances: Structures, Models and Functions*, Cambridge, U.K., RSC publishing, 2001([ISBN 978-0-85404-811-3](#)).
- [52] **Piccolo, A.**, The Supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science, vol. 75, coll. « Advances in Agronomy », 2002,57–134 p. ([ISBN 978-0-12-000793-6](#),DOI 10.1016/S0065-2113(02)75003-7).
- [53] **Tipping**, « WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding

by humic substances », *Computers and Geosciences*, vol. 20, no 6, -p. 973 ,1994
(1023DOI 10.1016/0098-3004(94)90038-8,Bibcode 1994CG.... 20..973T)

- [54] **Soumahoro Gueu**. Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse. Chimie. Université de Lorraine; Institute National Polytechnique Felix HouphouëtBoigny, 2019. Français. ffNNT : 2019LORR0043ff. fftel-02327873f
- [55] **Driad y**. stabilité du paracétamol: application à un sachet produit en industrie pharmaceutiques [Thèse Pour l'obtention du Diplôme d'état de Docteur en Pharmacie]. Nancy: Université Heneri Poincare, Faculté de Pharmacie; 07 Déc 2009.
- [56] **Kümmerer**, 2001; Heberer. 2002; Miège et al., 2006)
- [57] **Aguirre E. et al.**, 2009. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. *Plant Physiol. Biochem.*, **47**, 215-223.
- [58] **Yallaoui L.**, Récupération du paracétamol présent dans les effluents aqueux par un bio adsorbant,2018-2019.
- [59] **Metcalf et al**, 2003;[Paxeues]2004.
- [60] **Jorgensen et Halling-Sorensen, 2000**La mobilité des molécules ou de leurs métabolites dans le sol d'etermine alors leur devenir.
- [61] **Raphaël Delépée**, Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole, Submitted on 16 Jan 2009.
- [62] <http://www.sfsp.fr/santepublique/pagint/sommaires>.
- [63] **J.P.GHESTEM** substances pharmaceutiques à usage vétérinaire dans les effluents agricoles :synthèse bibliographique,. décembre 2009.
- [64] **L.Chabane**. Etude Physico-mecanique Des Billes GelifieesComposites A Base De Montmorillonites Pontees, D'alginat Et De Polyvinyle Alcool: Application A D'adsorption Dynamique De Polluants Organiques Sur Lit Fixe, thèse de doctorat, USDB , 2017. |
- [65] **Peretz, S., Anghel, D.F.**, Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C. and Zgherea, G.,“Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate

porousbeads”, Polymer Bulletin, V. 72, n° 12, (2015) 3169 – 3182.

- [66] **Qiusheng, Z., Xiaoyan, L., Jin, Q., Jing, W. and Xuegang, L.**, “Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions”, RSC Adv., 5, (2015), 2100 – 2112.
- [67] **Khalaf, H., Bouras, O. and Perrichon, V.**, “Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite”, Microporous Master.
- [68] **Yao, T., Qiao, L., & Du, K. (2020).** High tough and highly porous graphene/carbon nano tubes hybrid beads enhanced by carbonized polyacrylonitrile for efficient dyes adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292(24), 109716. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109716>.
- [69] **Garcia, C. F., Marangon, C. A., Massimino, L. C., Klingbeil, M. F. G., Martins, V. C. A., & Plepis, A. M. de G. (2021).** Development of collagen/nanohydroxyapatite scaffolds containing plant extract intended for bone regeneration. *Materials Science and Engineering C*, 123 (November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111955>.

ANNEXE I

COURBES D'ETALONNAGE

Tableau A MO

C	0	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	10	20	25	30	35	50
ABS	0	0.006	0.009	0.01	0.02	0.027	0.334	0.501	0.675	1.027	1.164	1.688

Tableau B : OTC

c	0	2	5	8	10	15	20	30	40	50
Abs	0	0.078	0.181	0.265	0.368	0.496	0.661	0.999	1.331	1.686

Tableau C : AH

C	0	10	25	30	35	40	50	70
Abs	0	0.469	0.616	0.802	0.868	0.986	1.27	1.628

Tableau D : PARACETAMOL

C	0	10	20	25	30	35	40	50
Abs	0	0.801	1.467	1.989	2.142	2.683	3.068	3.612

ANNEXE II

Tableau E : Variation de la quantité d'adsorption des polluants Utilisées en fonction du pH.

Q (mg.g ⁻¹)	MO		OTC		AH		PC	
	BSAI	BSFe	BSAI	BSFe	BSAI	BSFe	BSAI	BSFe
3	2.667	2,424242424	8,13814	8,1988	4,78261	5,684	5	4,347
5	3.363	3,939393939	7,44745	8,7989	4,13043	5,616	4,71233	4,608
7	2.727	2,606060606	6,51652	6,3966	4,34783	4,506	4,50685	4,347
9	2.485	2,727272727	4,86486	4,6545	3,69565	4,219	3,28477	4,217
11	4.909	6,212121212	3,63363	2,582	2,91304	4,589	3,12329	3,695

Tableau F : la comparaison de la capacite d'adsorption entre les (BSFe ,BSAI) et (BSFe1 ,BSA11) en fonction dutemps

			2 heures	24 heures
MO	BSAI	BSAI	2.729	2.848
		BSA11	1.36	2.8
	BSFer	BSFe	2.581	2.581
		BSFe1	2.356	3.141
OTC	BSAI	BSAI	5.885	6.246
		BSA11	5.47	6.02
	BSFer	BSFe	5.88	5.88
		BSFe1	3.44	6.01
AH	BSAI	BSAI	0.14	0.13
		BSA11	1.25	1.25
	BSFer	BSFe	6.521	6.521
		BSFe1	7.36	7.24
PC	BSAI	BSAI	4	4.4109
		BSA11	3.8	5.87
	BSFer	BSFe	9.539	9.539
		BSFe1	9.654	9.14

ANNEXE III

Photographies numériques montrant l'appareillage et la méthodologie utilisées, les billes préparées et les spectres d'absorption en UV-Visible



(MO)



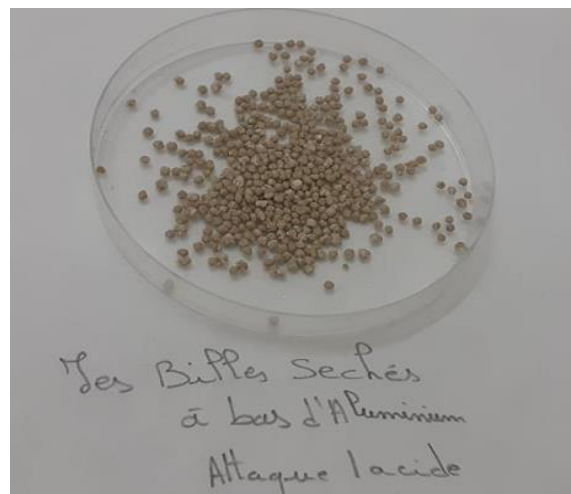
(PC)

Figure :A Photo de solution fille



Des Billes séchées
à base d'Aluminium

BSAl



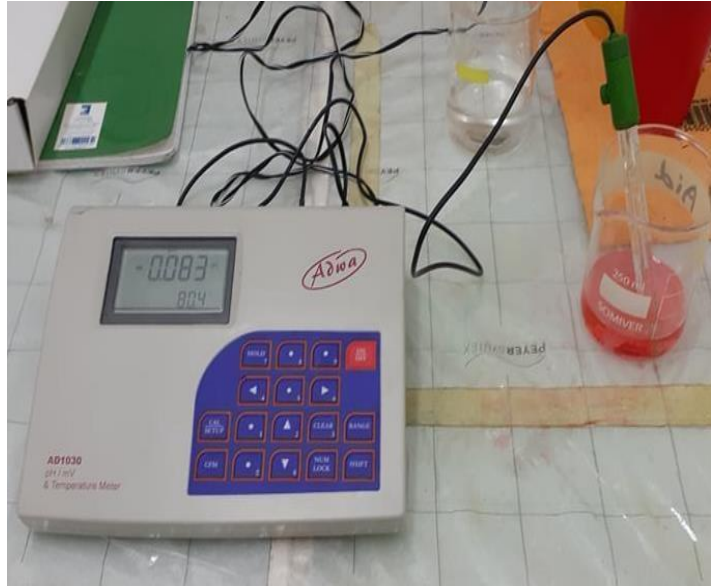
Des Billes séchées
à base d'Aluminium
Attaque l'acide

BSFer

Figure B : Billes préparées BSFe /BSFe1



balance de laboratoire



pH-mètre

Figure C: pH-mètre et balance de laboratoire



Figure D : Secouer



Figure E : Spectrophotomètre IRTF



Figure F : Spectrophotomètre Thermo.

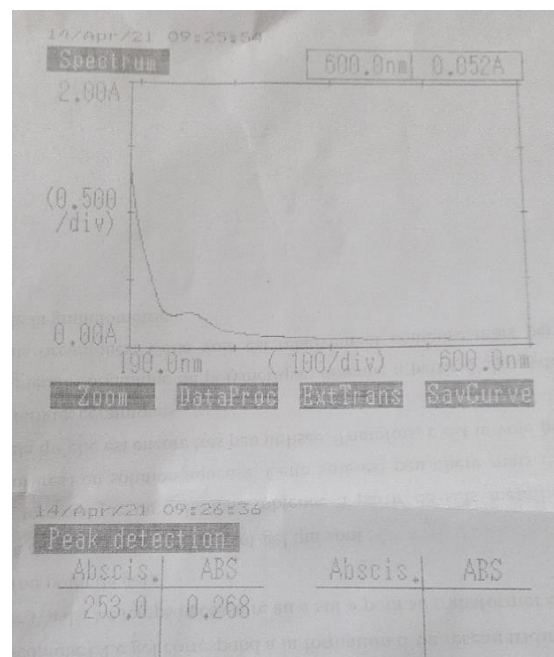
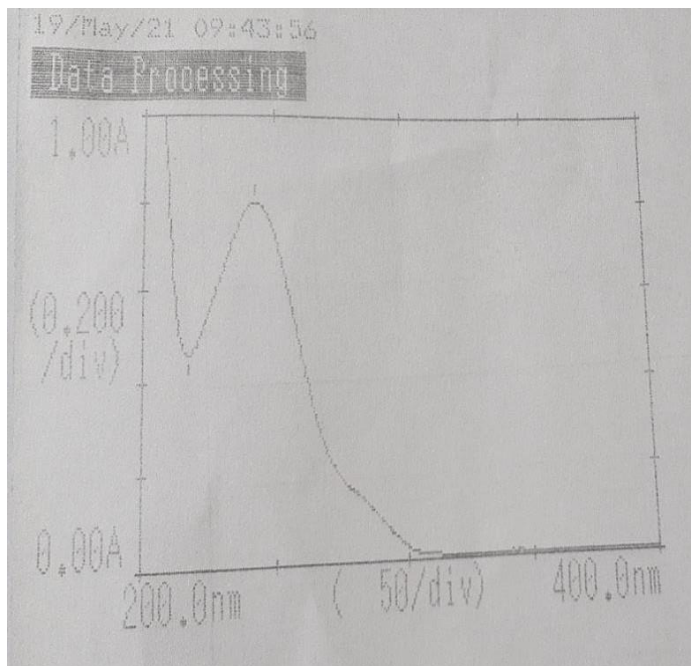


Figure G : la longueur d'onde (PC ,MO).