

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle}. Bechiche Naima
M^{elle}. Doubbi Ouidad

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie organique

Sujet :

Récupération de Diclofénac sodique par les complexes
« alumino-silicates/tensioactif »

Soutenu le : 1 Juillet 2025
Devant les membres de jury :

M^{me} Drissi Mokhtaria	Présidente	Prof	UNIV .Tiaret
M^r Daho Bouabdellah	Examineur	MCA	UNIV .Tiaret
M^{me} Belkassa Kheira	Encadreur	MCA	UNIV .Tiaret

2024/2025

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail :

À mes parents, en témoignage et en gratitude de leur incessants encouragements, leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité. Je ferais mon maximum pour vous rendre fière de moi.

À ma petite chère soeur Amel qui a toujours été présent lorsque j'en ai eu besoin.

À mon binôme ouïdad qui est partagée avec moi les moments les plus difficiles mais aussi les meilleurs.

À mes chères amies Rachida, Marwa et Rabab.

À tous qui ont croient à moi.

Naïma



...

Dédicace

Je dédie ce travail

*Je dédie ce travail A mes chers parents... Merci pour les
valeurs nobles, l'éducation, l'orientation et le soutien
permanent venu de vous.*

A mes soeurs, qui m'ont toujours encouragé ...

*A mon frère qui n'a pas cessé de me donner des précieux
conseils...*

Ouidad



Remerciements

Nous remercions Dieu « elhamdolillah » pour tout le courage qu'il nous a donné pour mener à bien et jusqu'au bout de ce modeste travail.

Ce modeste travail a été effectué au laboratoire de recherche chimique, département de chimie, Université Ibn-Khaldoun Tiaret.

*Nos remerciements les plus vifs vont à notre directrice de recherche Madame **Belkassa Kheira**, pour son encadrement, sa disponibilité et son aide.*

*Nos remerciements vont aussi aux nos enseignants : Monsieur **Daho Bouabdellah** et Madame **Drissi Mokhtaria** d'avoir accepté de jury ce travail.*

*Nos remerciements vont également aux techniciens de laboratoire: Monsieur **Elaarbi** , et mademoiselle **Sahnoune Nadia** pour leur présence, patience et gentillesse.*



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE..... 18

Chapitre I : Considérations Générales

I.1. Généralités sur les argiles :..... 4

I.1.1. Introduction 4

I.1.2. Définition des argiles :..... 4

I.1.3. Structure des argiles :..... 5

I.1.4. Classification des argiles : 7

I.1.4.1. Kaolinites :..... 7

I.1.4.2. Illites : 7

I.1.4.3. Chlorites :..... 8

I.1.4.4. Smectites :..... 8

I.1.5. Les propriétés physico-chimiques des argiles :..... 9

I.1.5.1. Capacité de gonflement : 10

I.1.5.2. Capacité d'échange cationique : 10

I.1.5.3. Propriétés colloïdales :..... 10

I.1.6. Utilisation des argiles : Elles peuvent être utilisées dans différents domaines :..... 11

I.1.7. La bentonite : 11

I.1.7.1. Structure de la bentonite : 11

I.1.7.2. Types de la bentonite : 12

I.1.7.2.1. Bentonites naturelles :..... 12

I.1.7.2.2. Bentonites calciques (Ben-Ca^{2+}) :..... 12

I.1.7.2.3. Bentonites sodiques (Ben-Na^+) :..... 12

I.1.7.2.4. Bentonites permutées :..... 12

I.1.7.2.2. Bentonites activées : 13

I.1.7.3. Application de la bentonite : 13

I.1.7.4. La bentonite en Algérie :..... 14

I.1.7.5. Avantage d'utilisation de bentonite : 14

I.1.7.8. La montmorillonite K10 : 14

I.2. La Pollution :..... 14

I.2.1. Introduction :..... 14

I.2.2. Pollution aquatique :	15
I.2.2.1. Types de pollution aquatique :	15
I.2.2.1.1. Pollution chimique :	15
I.2.2.1.2. Pollution radioactif :	15
I.2.2.1.3. Pollution par les hydrocarbures :	16
I.2.2.1.4. Pollution organique :	16
I.2.2.2. Les paramètres révélateurs de la pollution organique :	16
I.2.2.2.3. Conductivité électrique :	17
I.2.3. Généralités sur les rejets pharmaceutiques :	17
I.2.3.1. Historique des produits pharmaceutiques :	17
I.2.3.2. Produits pharmaceutiques :	17
I.2.3.3. Classification des substances pharmaceutiques :	18
I.2.3.4. Les effluents pharmaceutiques :	18
I.2.3.5. L'origine des effluents pharmaceutiques :	18
I.2.3.5.1. Les rejets d'origine domestique :	18
I.2.3.5.2. Les rejets des établissements de soins :	19
I.2.3.5.3. Les rejets d'origine industrielle :	19
I.2.3.5.3.1. L'industrie chimique fine :	19
I.2.3.5.3.2. L'industrie pharmaceutique :	19
I.2.3.6. Les conséquences des rejets d'effluents pharmaceutiques :	19
I.2.3.7. Diclofénac :	20
I.2.3.7.1. Introduction générale :	20
I.2.3.7.2. Définition de Diclofénac sodique :	20
I.2.3.7.3. Propriétés de Diclofénac :	21
I.2.3.7.4. Propriétés pharmacologiques de Diclofénac :	22
I.2.3.7.4.1. Absorption :	22
I.2.3.7.4.2. Distribution :	22
I.2.3.7.4.3. Biotransformation :	22
I.2.3.7.4.4. Excrétion :	22
I.2.3.7.5. Toxicité du Diclofénac sodique :	22
I.2.3.7.5.1. Toxicité aiguë :	22
I.2.3.7.5.2. Toxicité chronique :	23
I.2.3.7.6. Toxicité du Diclofénac comme polluant :	23
I.3. L'adsorption :	23
I.3.1. Introduction :	23
I.3.2. Définition :	24
I.3.3. Les type d'adsorption :	24

I.3.3.1. Adsorption chimique :	24
I.3.3.2. Adsorption physique :	25
I.3.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :	25
I.3.4.1. Les caractéristiques de l'adsorbant :	25
I.3.4.2. Les caractéristiques de l'adsorbat :	25
I.3.4.3. Les conditions opératoires :	25
I.3.5. Domaine d'application de l'adsorption :	25
I.3.6. Description du mécanisme d'adsorption :	26
I.3.7. Classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse :	26
I.3.7.1. Les isothermes de type S :	27
I.3.7.2. Les isothermes de type L :	28
I.3.7.3. Les isothermes de type H :	28
I.3.7.4. Les isothermes de type C :	28
I.3.8. Modèles cinétiques d'adsorption :	28
I.3.8.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre :	28
I.3.8.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre :	29
I.3.8.3. Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire :	29
I.3.9. Modélisation des isothermes d'adsorption :	29
I.3.9.1. Modèle de Langmuir :	29
I.3.9.2. Modèle de Freundlich :	30

REPERENCFS BIBLIOGRAPAHIQUES

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1.Objectif de travail :	32
II.2. Date et lieu de travail :	32
II.3: Produits chimiques et verreries utilisées :	32
II.3.1 : Produits chimiques :	32
II.3.2 : Les verreries et dispositifs expérimentaux :	32
II.3.3. Hydroxytrimethyl ammonium bromide HDTMA:	33
II.3.4 : Montmorillonite k10 :	34
II. 4 : préparation et modification des matériaux :	34
II. 4. 1 : purification de Bentonite :	34
II.4.2. Modification des matériaux :	35
II.5 : Méthodes de caractérisation et d'analyses :	36
II.5.1 : Diffraction des rayons X (DRX) :	36
II.5.2. La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier FTIR :	37
II.5.3. Spectrophotométrie UV/Visible :	38
II.6. Récupération de Diclofénac :	39

II.6.1. Préparation des solutions de Diclofénac	39
II.6.2. Propriétés physico-chimiques	40
II.6.3. Détermination de la longueur d'onde spécifique de Diclofénac	41
II.6.4. Détermination de la courbe d'étalonnage : (figure II.9)	41
III.6.5. Le temps de contact :	42
III.6.6. Effet de ratio solide solution :	42

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. caractérisation de la Bentonite brute et purifié :	43
III.1.1. Analyse chimique :	43
III.1.2. Analyses BET (Surface spécifique) :	44
Caractérisation des Bentonites purifiées et modifiées :	44
III.2.3. Caractérisation par adsorption-désorption de N ₂ :	44
III.2.3.1 : pour B-Na :	44
III.2.1. Caractérisation par DRX :	45
III.2.2. Caractérisation par IR	47
III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB :	50
Récupération du Diclofénac:	52
Conditions opératoires	52
III.3.1.1. Choix de longueur d'onde	52
III.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage	52
Influence des conditions opératoires :	52
Effet du ratio solide/solution :	53
III.5. Cinétique d'adsorption	54
III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	55
III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	57
III.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	59
III.6. Isothermes d'adsorption	60
III.7. Description des isothermes	62
III.7.1. Généralités	62
III.7.2. Isotherme de Langmuir	62
III.7.3. Isotherme de Freundlich	64
Références bibliographiques	64
Conclusion générale	66
Références bibliographiques	68

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure	page
Figure I.1: Schéma de la structure générale d'une argile	6
Figure I.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres	6
Figure 1.3: Structure de la Kaolinite	7
Figure I.4: Structure de l'Illite	8
Figure I.5: Structure de la Chlorite	8
Figure I.6 : structure des smectites	9
Figure I.7 : Structure de la bentonite	12
Figure I.8 : Domaines industriels d'utilisation des bentonites	13
Figure : 1.9 : Structure chimique du Diclofénac sodique	20
Figure I.10 : Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption	24
Figure I.11 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux	26
Figure I.12: Classe des isothermes d'après Gilles et al	27
Figure II.1 : Bentonite brute.	34
Figure II .2 : Broyage et tamissage de bentonite	35
Figure II.3: Des étapes de procédure de purification de la bentonite	35
Figure II.4 : Bentonite purifiée	35
Figure (II.5) : Diffractomètre de type Rigaku-MiniFlex600	37
Figure (II.6) : L'appareillage spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier FTIR utilisé	37
Figure (II.7): Le spectrophotomètre UV/Visible utilisé (Shimadzu UVmini-1240).	38
Figure II.8 : Forme commerciale du médicament Biofenac	39
Figure II.9: préparation des solutions étalons	41
Figure III.1 : l'isotherme pour le matériau B-Na	45
Figure III.2(a) : Diffractogrammes des Bentonites purifiée BP, sodique B-NA et modifiées B-HD et BNa-HD	46
Figure III.2(b) : Diffractogrammes des Montmorillonites K10 et Montmorillonites modifiées K-HD.	46
Figure III.3 (a) : spectres FTIR des matériaux : B brute, BP, B-Na, B-HD, BNa-HD et le HDTMA.	47

Figure III.3 (b) : spectres FTIR des matériaux : B brute, BP, B-HD et le HDTMA.	48
Figure III.3(c) : spectres FTIR des matériaux : B brute, K10, K-HD et le HDTMA	48
Figure III.4 : Images MEB de BHD (a et c) et de B-NaHD (b et d).	51
Figure III.5: Courbe d'étalonnage du Diclofénac sodique à 275 nm.	52
Figure III.6(a): Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du Diclofénac sodique par les différents : BP, B-Na, B-HD et BNa-HD.	53
Figure III.6(b): Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du Diclofénac sodique par les matériaux : K10 et KHD.	53
Figure III.7(a) : Evolution de la quantité adsorbée du Diclofénac sodique en fonction du temps par les différents matériaux: BP, B-Na, B-HD et BNa-HD.	54
Figure III.7(b) : Evolution de la quantité adsorbée du Diclofénac sodique en fonction du temps par les différents matériaux: K10 et K-HD.	55
Figure III.8(a): Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.	56
Figure III.8(b): Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.	56
Figure III.9(a): Application du modèle de pseudo- second ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.	57
Figure III.9(b): Application du modèle de pseudo- second ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.	58
Figure III.10(a): Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.	59
Figure III.10(b): Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.	59
Figure III.11(a): Isothermes d'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.	61
Figure III.11(b): Isothermes d'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante	61
Figure III.12: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale à température ambiante pour BP.	63

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau.	page
Tableau. I.1 : Les différentes caractéristiques physicochimiques des argiles	10
Tableau I.2. Propriétés physicochimiques de Diclofénac	21
Tableau I.3 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	25
Tableau II.1 : Les propriétés de HDTMA	34
Tableau I.2: Les propriétés physico-chimiques de Diclofénac sodique	40
Tableau III. 1 : Analyse chimique de la Bentonite naturelle (% en poids).	43
Tableau III.2 : Analyse chimique de la Bentonite purifiée, sous forme sodique (%en poids).	43
Tableau III.3 : Surface spécifique de la bentonite	44
Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de la Bentonite naturelle	44
Tableau III.5 : propriétés texturales de B-Na.	45
Tableau III.6: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre	57
Tableau III.7: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre	58
Tableau III.8: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire	60
Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir	62
Tableau III.10: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich	64

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

μm : micromètre

T-O-T : couche tétraédrique /octaédrique /tétraédrique

T-O-T-O : couche tétraédrique /octaédrique /tétraédrique /octaédrique

Ben-Ca²⁺ : Bentonites calciques naturelles

Ben-Na⁺ : Bentonites sodiques naturelles

CEC : Capacité d'échange cationique

ISO : International Standard Organisation

STEP : Station d'Épuration

DCO : la demande chimique en oxygène

DBO : la demande biochimique en Oxygène

MES : matières en suspension

IUPAC : Union of Pure and Applied Chemistry

qm : quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

Ke : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

qe : quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

qt : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

t : temps de contact (min)

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mol⁻¹.min⁻¹).

Qe : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C₀ : concentration initiale de l'adsorbat (mgL⁻¹)

Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L⁻¹).

V : volume de la solution (L)

m : masse d'adsorbant (g)

S : Sigmoide

L : Langmuir

H : Haute affinité

C : partition Constante

Q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_e : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_L : constante de Langmuir et **C₀** est la concentration initiale maximale de l'adsorbat. (mg/L

q_m : quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_F : et **n** : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

DFC : Diclofénac

DCL : Diclofénac sodique utilisée (100mg)

BB : Bentonite brute

Bp : Bentonite pure

B-Na : Bentonite sodique préparée

HDTMA ou **HDTA**: Héxadécyltriméthyl ammonium bromide $C_{12}H_{42}BrN$

B-HD : Bentonite pure intercalée par HDTA

BNa-HD : Bentonite sodique intercalée par HDTA

K-HD : K10 intercalée par HDTA

I₀ : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

ε : Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : concentration de la solution à analyser

d_(hkl) : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : est un nombre entier appelé « ordre de diffraction ».

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction (°).

UV : Ultraviolet

IRTF : la spectroscopie infrarouge

DRX : Diffusion des rayons X

INTRODUCTION GENERALE

Les produits pharmaceutiques constituent l'une des principales classes des contaminants de l'eau pour les dernières années [1], les anti-inflammatoires et les antibiotiques sont fréquemment détectés dans différents effluents, dus à leur utilisation dans les domaines hospitaliers, agricole et élevage des animaux [2]. Ils ont des effets néfastes sur l'environnement en raison de leur faible biodégradabilité, persistance et bio-accumulation [3].

Le Diclofénac sodique est une substance active anti-inflammatoire appartenant à la classe chimique des acides aryl-carboxyliques [4]. Il est utilisé pour ses propriétés antalgiques et anti -inflammatoires non stéroïdienne dans le traitement symptomatique de certaines douleurs notamment les infections douloureuses, les douleurs dentaires et les arthroses.

Suite à son importante utilisation, le Diclofénac est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les rejets d'eau. Il a été détecté dans les eaux de traitement des plantes à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, mais aussi dans des échantillons d'eau destinée à la consommation [5]. De ce fait, il peut exister des risques pour l'environnement associés à l'utilisation, le stockage et le rejet de ce médicament [6] que ce soit par les industries pharmaceutiques ou par les consommateurs,

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées. Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane [7], la coagulation-floculation [8], l'électrolyse [9], l'extraction par solvant [10], l'osmose inverse [11], et l'adsorption [12].

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements [13], mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Les adsorbants naturels [4,14] peuvent être utilisés pour la décontamination des solutions chargées par le Diclofénac, d'où l'intérêt de synthèse des nouveaux matériaux hybrides pour améliorer le taux de récupération de ce médicament et de la capacité de décontamination dans des solutions chargées par ce composé.

Les argiles sont considérées aujourd'hui, comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations inter foliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité, confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [7, 8]. En conséquent ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

Dans notre travail, nous allons étudier l'usage de la bentonite algérienne connue sous le nom de "la bentonite" (type 2 :1 argile famille de la montmorillonite), comme adsorbant à faible coût pour l'élimination d'un micropolluant organique issue des rejets pharmaceutiques liquides.

Cette matière a été appliquée à l'état purifiée et sodée, et intercalée par le surfactant Hétéradécyltriméthylammonium Bromide (HDTMA) [15]. Le but en générale par cette modification est d'augmenter les performances d'adsorption de notre matériau pour le piégeage des molécules de grosses tailles d'un côté, et d'améliorer le caractère organophile d'un autre côté.

Les matériaux préparés seront caractérisés principalement par la diffraction des rayons X (XRD) et par l'analyse FTIR. Pour atteindre l'objectif, les effets du temps de contact, du ratio solide/solution seront étudiés. Les données cinétiques, les isothermes d'équilibre seront également déterminées et discutées. Notre mémoire s'articule sur trois chapitres. Le premier est consacré à l'étude bibliographique relative aux minéraux argileux, aux rejets pharmaceutiques et à l'adsorption. Un deuxième est consacré aux principales méthodes et techniques de caractérisation, le troisième englobe les résultats et discussions de l'application de la bentonite sodée et modifiée utilisée comme support adsorbant du Diclofénac, ce dernier a été choisi comme modèle d'un composé (polluant) organique anionique. Une étude cinétique escorte cette étape pour mieux suivre ce processus.

Références bibliographiques

- [1] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814.
- [2] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17.
- [3] S. Babic, A.J.M. Horvat, D.M. Pavlovic, M. Kas̃telan-Macan, Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients, *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 1043–1061.
- [4] Derraji et al. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015).
- [5] D. Chao-meng, G. Sven-Uwe, Ya-lei Z, Z. Yong-jun, Xue-fei Z. *Environmental Pollution.* 159 (2011) 1660-1666.
- [6] INERIS, 2011, (<http://rsde.ineris.fr/>).
- [7] F. Testard, L. Berthon and A. Thomas, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10-11), 1034-1041, 2007.
- [8] A. Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C. Machinal, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (9), 803-812, 2007.
- [9] M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil), 2001.
- [10] J.F. Elder, *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts.* 1013, United States Geological Survey, 1988.
- [11] Pédro. « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ». 1994.
- [12] Michel D. « Annuaire des minéraux du Canada » 2003.
- [13] J.J. Doyle and J.L. Doyle. A rapid DNA isolation procedure for small quantities of fresh leaf tissue *Phytochemistry Bulletin* 19,11-15, 1987.

 [14] F. Salaa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism, Chemical Engineering Journal 396 (2020) 125226.

 [15] O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; Annales Pharmaceutiques Françaises, 66 (1), 28-33, 2008.

Chapitre I

Considérations Générales

I.1. Généralités sur les argiles :**I.1.1. Introduction :**

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila" ; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 2 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [2].

Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols). On trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction des roches magmatiques et métamorphiques.

Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger et Peaver [3] définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, en (1989) Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils" pour éviter les confusions.

I.1.2. Définition des argiles :

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [4].

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale $(Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O)$, l'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [5]

- 1- Leur abondance dans la nature.
- 2- L'importance des surfaces qu'elles développent.

- 3- La présence de charges électriques sur ces surfaces.
- 4- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (Kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés. Les impuretés sont constituées de :

- 1- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- 2- Minéraux ferri-fères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- 3- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- 4- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- 5- Matières organiques [6].

L'argile ou appelé aussi Terre glaise, est une matière naturelle première, résultant de la décomposition des roches mères [7]. Elle contient des quantités essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K) et souvent de quantités non négligeables de (Fer), magnésium (Mg) [8].

Les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant explique les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau [9].

I .1.3. Structure des argiles :

Les minéraux argileux sont des phyllo-silicates d'aluminium, ils sont caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [10]. Ces feuillets sont séparés par des intervalles qu'on appelle espace inter foliaire.

On distingue quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes [11,12] .

- les plans sont constitués par les atomes
- les couches tétraédrique ou octaédrique, sont formées par une combinaison de plans.
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches :

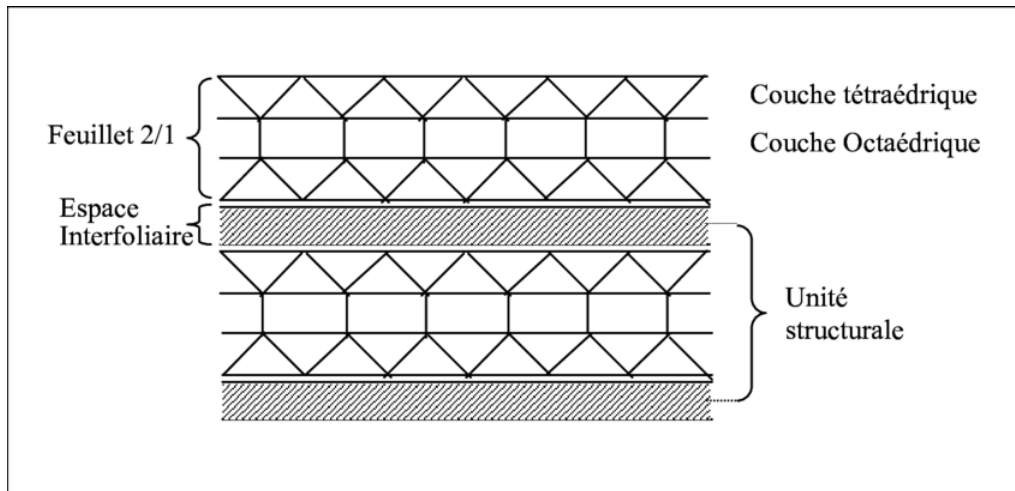


Figure I.1: Schéma de la structure générale d'une argile [13].

- Couche tétraédrique :

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice est situé au centre d'un tétraèdre équidistant de quatre atomes d'oxygènes ou Hydroxydes. Le groupe de tétraèdre de silice ($\text{Si}(\text{OH})_4$) est disposé selon un réseau Hexagonal, qui se répète infiniment (Figure I.2). La modification de la structure de base qui forme la gamme de minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

- Couche octaédrique :

Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al^{3+} et/ou Fe^{3+} et/ou Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} (Figure I.2).

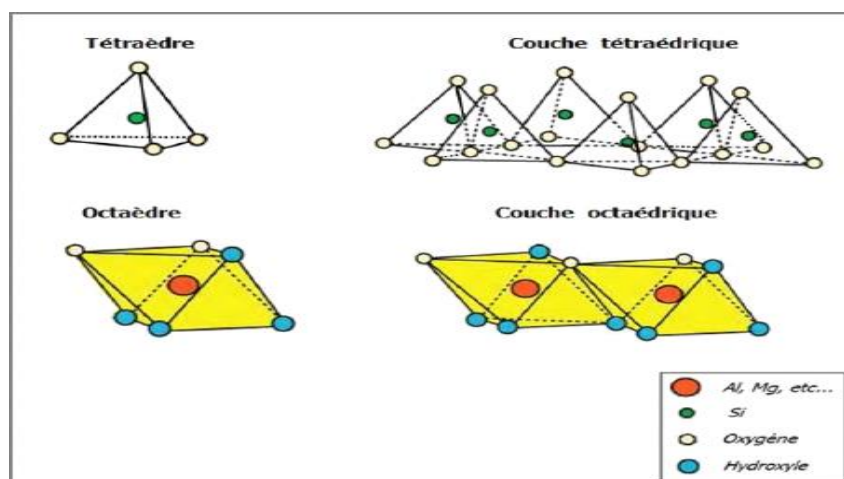


Figure I.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [14].

I.1.4. Classification des argiles :

I.1.4.1. Kaolinites :

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique, Il existe une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres d'épaisseurs variables (Figure 1.3). La tranche de base est de 7 Å. Ces couches basiques adhèrent fortement les unes aux autres à travers leurs plans basaux, avec des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle au bas de la couche et l'oxygène au sommet de la couche sous-jacente [15].

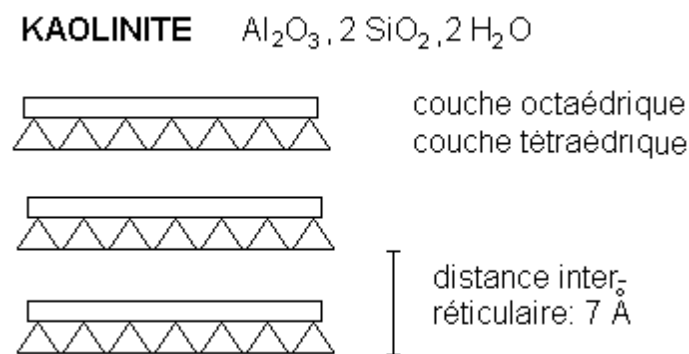


Figure 1.3: Structure de la Kaolinite [16].

I.1.4.2. Illites (Figure 1.4):

Le minéral argileux $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})_2 \text{Si}_8 (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_4 \cdot 6 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ le plus répandu dans la terre cuite appartient lui aussi au groupe à trois couches mica avec potassium et est appelé Illite (de l'état de l'Illinois). Les illites sont souvent des mélanges et ne sont sans doute pas un groupe distinct des micas. Dans la plupart des sites tétraédriques, Al^{3+} a remplacé Si^{4+} . Il y a une charge négative élevée (entre 0.8 et 1 par formule) compensée principalement par des ions K^+ avec de fortes liaisons.

La composition de l'Illite est variable en fonction des conditions de formation. Il a une capacité d'échange limitée et l'espace inter foliaire reste constant.

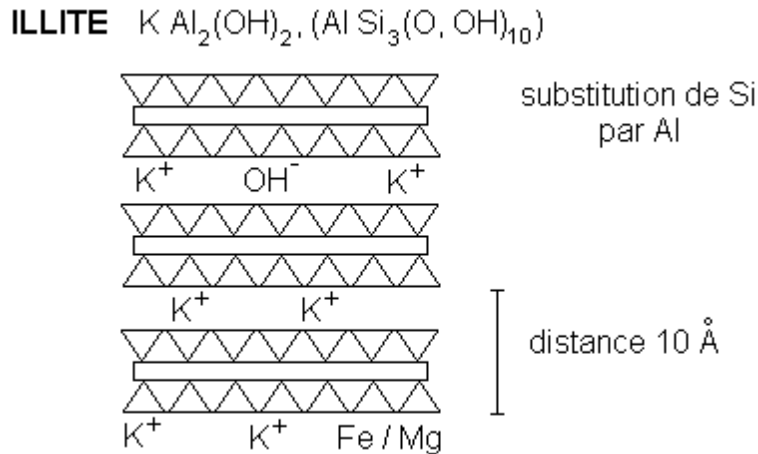


Figure I.4: Structure de l'Illite [16].

I.1.4.3. Chlorites :

$(OH)_4 (Si Al)_8 (Mg, Fe)_{6020}$. Les chlorites (du grec « khlôros » vert) sont encore des composés à trois couches T-O-T. Ici, l'espace inter foliaire est garni par des composés de Mg et OH qui forment pratiquement une quatrième couche stable, proche de la brucite. On parle parfois d'une structure T-O-T.O (Figure 1.5). La capacité d'échange est limitée et l'écart réticulaire reste constant (14,1 Å). Les chlorites sont assez fréquents dans les argiles pour terre cuite.

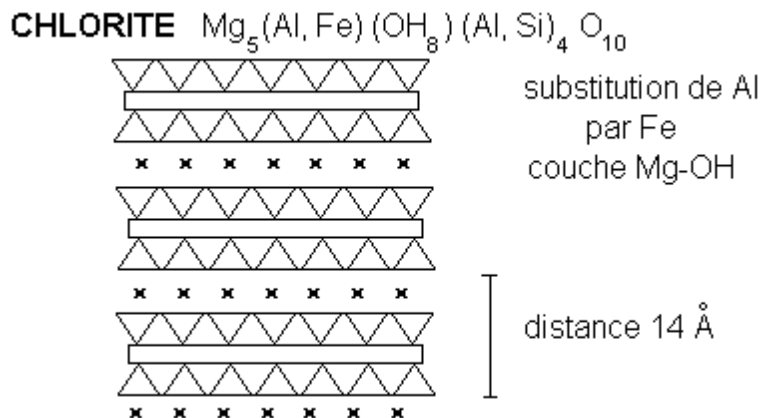


Figure I.5: Structure de la Chlorite [16]

I.1.4.4. Smectites (Figure 1.6):

$(OH)_4 Si_8 (Al_{10/3}, Mg_{2/3}) O_{20}, nH_2O$. Les smectites (du grec « smektikos », qui nettoie) comme la montmorillonite (de Montmorillon en France), appelée aussi bentonite

aux USA, (de Fort Benton). Dans les argiles naturelles à trois couches T-O-T, il peut y avoir différentes substitutions dans les couches, avec des teneurs variables en Na, Ca, Al, Fe, Mg. cela produit différents niveaux de charge. Dans les smectites, ce niveau de substitution est assez faible (0.2 à 0.6 charge par unité, en moyenne 0.33) et en compensation, il y a des adsorptions d'ions compensateurs plus ou moins liés, dans la montmorillonite, un Al^{3+} sur huit des sites orthogonaux est remplacé par le Mg^{2+} . Les feuillets initiaux ne sont plus neutres et des compensations sont faites par des ions faiblement liés (Ca^{2+}) dans la majorité des smectites, Na^+ moins fréquemment.

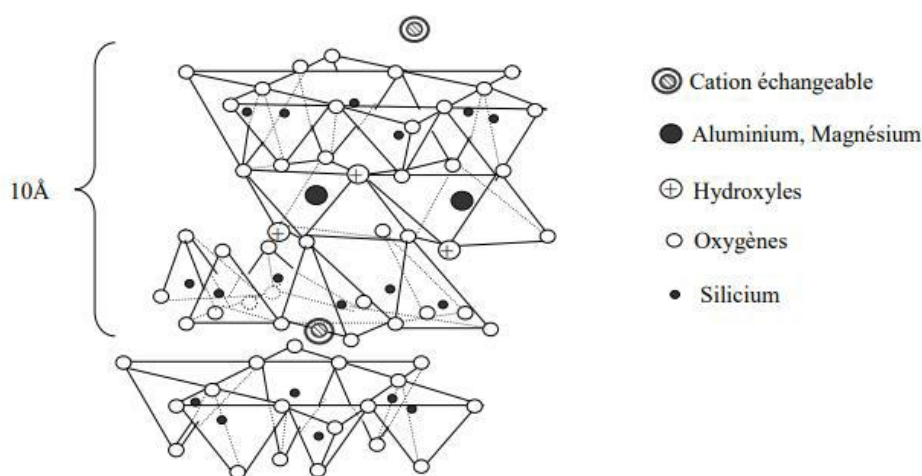


Figure I.6 : structure des smectites [17].

I.1.5. Les propriétés physico-chimiques des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par de différentes propriétés physico-chimiques, ils se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbants, ce qui nous mène à savoir qu'ils ont un pouvoir d'hydratation qui varie d'une famille argileuse à une autre, en prenant compte leurs capacités d'incorporer dans leurs structure des molécules d'eau [18], et ils peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide par conséquent les argiles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou même éliminer les mauvaises odeurs [19].

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuille et à leur charge négative on distingue quelques-unes (Tableau I.1) :

Tableau. I.1 : Les différentes caractéristiques physicochimiques de ces argiles [19].

Argile	Kaolinites	Illites	Montmorillonite
Type de feuillets	1/1	2/1	2/1
Epaisseur de feuillets (Å)	7	10	9.5
Taille d'une particule (µm)	0.1 – 10	0.1 – 1	0.1
Taille d'une particule (µm)	0.1 – 10	0.1 – 1	0.1
Nombre de feuillets par particule	10 – 150	5 – 20	1 - 10 (montmorillonite sodique) 10-40 (montmorillonite Calcique)
Surface spécifique (m ² /g)	10 – 45	65 – 100	700-900
Capacité d'Echange Cationique (méq/100g)	3 – 15	10 – 40	80 – 150
Charge (méq/100g)	5-15	20-40	80-100
Cations interfoliaires	-	K ⁺	H ₂ O, Na ⁺ , Ca ²⁺

I.1.5.1. Capacité de gonflement :

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de présence de cations hydratables dans les galeries inter foliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets [20].

I .1.5.2. Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique est fonction du pH est généralement donnée pour un pH neutre 7.

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg²⁺ et Fe³⁺ et de la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [21].

I.1.5.3. Propriétés colloïdales :

Cette propriété est très importante pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal

se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [22].

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes [19] :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont e elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.

I.1.6. Utilisation des argiles : Elles peuvent être utilisées dans différents domaines :

- ✓ Industrie de forage.
- ✓ Industrie alimentaire.
- ✓ Industries pharmaceutique set cosmétiques.
- ✓ Industrie des colorants.
- ✓ Industrie chimique.
- ✓ Production végétale.

I.1.7. La bentonite : [27]

La bentonite est une poudre minérale, elle est constituée des silicates d'alumine hydratés, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de Montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [28].

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

I.1.7.1. Structure de la bentonite :

La bentonite est constituée de de blocs de deux substances, à connaitre les feuillets octaédriques d'aluminium et les feuillets tétraédriques de silice. Une cellule unitaire est composée d'un feuillet octaédrique d'aluminium occupé en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silice (Figure I.7). Les couches de silicate ont une faible charge négative qui est neutralisée par des cations échangeables dans les couches intermédiaires. Ces cations peuvent être facilement remplacés par échange d'ions [23].

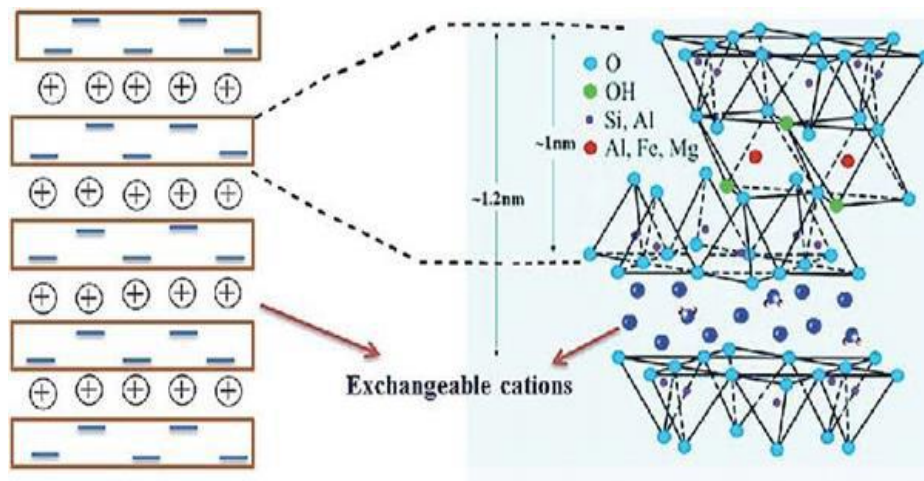


Figure I.7 : Structure de la bentonite [23].

I.1.7.2. Types de la bentonite :

I.1.7.2.1. Bentonites naturelles :

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

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [24].

I.1.7.2.2. Bentonites calciques (Ben- Ca^{2+}) :

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Leurs cations interfoliaires (ou échangeables) sont remplacés par des ions intercalaires de types Ca^{+} . Ces argiles ont une capacité de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial.

I.1.7.2.3. Bentonites sodiques (Ben- Na^{+}) :

Ce sont des argiles rares. Leurs cations interfoliaires sont remplacés par des ions intercalaires de types Na^{+} . Ces argiles possèdent un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois)

I.1.7.2.4. Bentonites permutées :

Ce sont des bentonites calciques (Ben- Ca^{2+}) et dopées par des ions Na^{+} .

I.1.7.2.2. Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. [24].

I.1.7.3. Application de la bentonite :

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

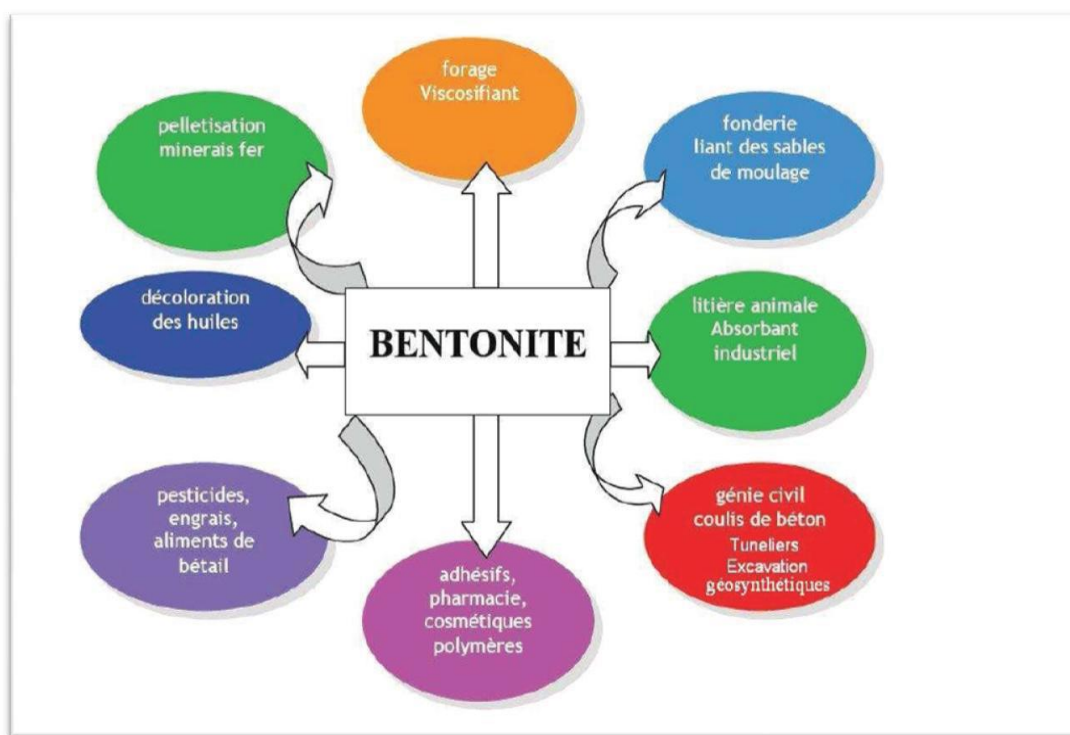


Figure I.8 : Domaines industriels d'utilisation des bentonites [25]

I.1.7.4. La bentonite en Algérie :

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent à l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Synthèse Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates etc. [26]

I.1.7.5. Avantage d'utilisation de bentonite :

- ✓ Non toxique.
- ✓ Dilution rapide et efficace dans de l'eau claire et saline.
- ✓ Stable durant le forage.
- ✓ Recyclable.

I.1.7.8. La montmorillonite K10 :

La montmorillonite K10 est dite sulfuric acid-treated clay est commercialisée par les laboratoires International en tant que catalyseur acide. Cette utilisation peut s'expliquer par l'importance de la surface spécifique de ce matériau 220 à 270 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Par traitement hydrothermal de surface, ce matériau argileux peut se lier avec de la silice fumée pour créer un nouveau type de matériau poreux donc la surface spécifique est considérable 736 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, des études antérieures ont montré que la montmorillonite K10 est en fait constituée de « structures à courte distance ou cassées de silice amorphe. [27].

I.2. La Pollution :**II.2.1. Introduction :**

La pollution est par définition une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine. Cette pollution s'opère suite à une modification des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. La

pollution modifie directement ou indirectement, à court ou long terme, l'utilisation qu'on peut faire d'une ressource (agricole, en eau, en produits biologiques ou encore au niveau de ses fonctions récréatives).

Globalement, deux principales causes de pollution peuvent être définies :

- La production d'énergie est la source de pollution qui va de pair avec la civilisation industrielle moderne. En effet, que ce soit l'usage des combustibles fossiles, ou l'exploitation de l'énergie nucléaire, l'activité de production d'énergie est fatalement liée à la production d'agents polluants : de l'extraction de la ressource (pétrolière ou nucléaire) à la consommation, ou encore à l'élimination des déchets secondaires
- Les activités industrielles, en particulier métallurgiques et chimiques sont la deuxième cause de pollution de l'eau et une fois encore tant au niveau de la production que de la consommation.

De nos jours, 120000 espèces chimiques différentes sont commercialisées, et ce chiffre s'accroît d'un millier par an. Toutes ces substances, d'une manière ou d'une autre, influent sur l'environnement et bien souvent il est difficile d'identifier leur mode d'action à l'avance.

II.2.2. Pollution aquatique :

C'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestre et aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux [28].

II.2.2.1. Types de pollution aquatique :

II.2.2.1.1. Pollution chimique :

La pollution chimique (minérale) libère dans les milieux aquatiques divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que Divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [29].

II.2.2.1.2. Pollution radioactif :

C'est celle qui est occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs).

Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [30].
exemple : Plutonium

II.2.2.1.3. Pollution par les hydrocarbures :

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables. Ils dépendent largement de leur composition. En fait leurs activités peuvent s'exercer selon plusieurs modalités très différentes [31].

II.2.2.1.4. Pollution organique :

La pollution organique constitue souvent la fraction la plus importante d'autant plus que dans son acceptation la plus large.

La pollution organique soluble est généralement traitée par des procédés biologiques qui permettent de l'éliminer à moindre coût. Mais certains types d'effluents ne peuvent pas être traités biologiquement :

- Les effluents contenant des produits toxiques qui peuvent inhiber l'action des microorganismes.
- Les effluents contenant une forte concentration en sels.

II.2.2.2. Les paramètres révélateurs de la pollution organique :

De très nombreux paramètres permettent de qualifier la nature des pollutions, et le degré de pollution organique notamment : le pH et la température, les matières en suspension (MES), l'oxygène dissous, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en Oxygène (DBO), l'azote, sous forme réduite (azote organique et ammoniacal) et oxydée (Nitrites, nitrates), le phosphore et les micropolluants organiques ou minéraux. Ces paramètres sont le plus souvent l'objet de mesures dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux des barrages.

II.2.2.2.1. Température de l'eau :

La température de l'eau est un facteur écologique important des milieux aqueux et ses variations peuvent perturber fortement la vie d'un cours d'eau. La température de l'eau est

fonction de la température ambiante, des processus chimiques et biochimiques qui ont cours dans le milieu aquatique, de la température des affluents au cours d'eau. Elle influence beaucoup de phénomènes physico-chimiques tels que le pouvoir auto épuratoire d'une eau polluée, la solubilité des gaz, la conductivité et le pH.

II.2.2.2.2. PH :

Le pH (potentiel Hydrogène) mesure la concentration en ions H^+ de l'eau. Il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14 ; 7 étant le pH de neutralité. La détermination du pH est donc l'une des mesures que l'on doit effectuer le plus fréquemment.

II.2.2.2.3. Conductivité électrique :

La mesure de la conductivité permet d'évaluer rapidement mais très approximativement la minéralisation globale de l'eau et d'en suivre l'évolution. D'une façon générale, la conductivité s'élève progressivement de l'amont vers l'aval des cours d'eau ; les écarts sont d'autant plus importants que la minéralisation initiale est faible, en particulier dans les zones à substrat acide ou à sous-sol siliceux.

II.2.3. Généralités sur les rejets pharmaceutiques :

II.2.3.1. Historique des produits pharmaceutiques :

Il est bien connu que l'utilisation de produits pharmaceutiques remonte à des milliers d'années, dans les anciennes civilisations hindoues, chinoises et méditerranéennes et il existe des archives d'anciens médecins, tels que le grec Galen, qui utilisaient divers médicaments dans leur pratique. Ces premières substances médicinales qui étaient alors disponibles pour soulager la douleur, étaient des extraits naturels et se trouvaient sous forme d'herbes, de plantes, de racines, de vignes et de champignons [32]. L'histoire commerciale des produits pharmaceutiques commence à la fin siècle avec la mise sur le marché de l'acide acétylsalicylique ou aspirine en 1899 [32].

II.2.3.2. Produits pharmaceutiques :

Les produits pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire et les produits de soins corporels, constituent une source de préoccupation environnementale majeure. Environ 3000 molécules actives sont commercialisées dans l'Union Européenne et la France fait partie des plus gros consommateurs de médicaments. Les résidus des produits pharmaceutiques et

cosmétiques se retrouvent aujourd'hui de manière omniprésente dans les effluents hospitaliers, urbains et industriels, ainsi que dans les effluents d'élevage et des stations d'épuration [33, 34].

II.2.3.3. Classification des substances pharmaceutiques :

Elles peuvent être classés selon :

- ✓ L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques ...).
- ✓ Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...).
- ✓ Leur mode d'action (antimétabolites ou agents alkylants).
- ✓ Leurs propriétés physicochimiques et leur confèrent des capacités de franchissement des campagnes de retrait de produits) [35].

II.2.3.4. Les effluents pharmaceutiques :

L'augmentation de la capacité de fabrication des produits pharmaceutiques a provoqué une augmentation conséquente des effluents pharmaceutiques de l'industrie. Les effluents pharmaceutiques sont un cocktail des concentrations plus élevées d'antibiotiques et de gènes de résistance aux antibiotiques détectés dans l'environnement par rapport aux rejets provenant de sources agricoles, d'eaux usées et d'autres sources humaines [36].

II.2.3.5. L'origine des effluents pharmaceutiques :

II.2.3.5.1. Les rejets d'origine domestique :

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés.

Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les œstrogènes, notamment l'hormone de La pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration. D'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 % [37].

II.2.3.5.2. Les rejets des établissements de soins :

Ils sont nombreux comme les rejets d'hôpitaux, les rejets des laboratoires d'analyses médicales, et les rejets d'élevages [38].

II.2.3.5.3. Les rejets d'origine industrielle :**II.2.3.5.3.1. L'industrie chimique fine :**

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits des réactions secondaires et ce malgré les progrès importants réalisés au cours des dernières années pour améliorer les rendements des réactions et utiliser moins de réactifs nocifs. Le suivi de leurs rejets de médicaments qui représentent des sources ponctuelles n'est pas effectué systématiquement car il n'est pas considéré comme créant des pollutions significatives et, de plus, l'analyse est difficile [39].

II.2.3.5.3.2. L'industrie pharmaceutique :

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination [40].

II.2.3.6. Les conséquences des rejets d'effluents pharmaceutiques :

Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface. Cet état de fait a donc amené à s'interroger sur l'impact possible des substances médicamenteuses sur les écosystèmes. Impact qui semble confirmé par :

La présence des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines, mais également dans le tissu de poissons ce que pouvant être à l'origine de la féminisation de populations de Poissons.

Plus récemment, l'observation du déclin de populations de vautours au Pakistan, relié à l'exposition indirecte de ces rapaces à un anti-inflammatoire bien connu : le diclofénac.

En conséquence, l'intérêt et le nombre de travaux portant sur ce problème se sont très fortement accrus ces dernières années [41].

II.2.3.7. Diclofénac :

II.2.3.7.1. Introduction générale :

Le premier médicament anti-inflammatoire mis sur le marché après l'acide acétylsalicylique est la phénylbutazone, parue en 1952. Ce n'est qu'après une décennie qu'on a eu la venue ibuprofène et l'indométacine dans cette classe médicamenteuse [42]. A ce stade, les industriels pharmaceutiques se sont décidés de se lancer dans un projet de développement de nouveaux médicaments anti inflammatoires qui ont une activité supérieure et une tolérance bien meilleure. C'est en 1973 que le laboratoire CIBA-GEIGY innove en commercialisant le diclofénac sous le nom de Voltarène [43].

II.2.3.7.2. Définition de Diclofénac sodique :

Le Diclofénac est un dérivé de l'acide anilino-phénylacétique. C'est un puissant inhibiteur de cyclo-oxygénase ayant des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et anti-pyrétiques. La puissance inhibitrice du Diclofénac vis-à-vis de la cyclo-oxygénase est supérieure à celle du naproxène. Il est recommandé dans les pathologies inflammatoires chroniques telles que la polyarthrite chronique et l'arthrose, ainsi que dans le traitement des douleurs aiguës musculo-squelettiques, il est souvent prescrit dans le traitement des maladies rhumatismales et utilisé comme analgésique.

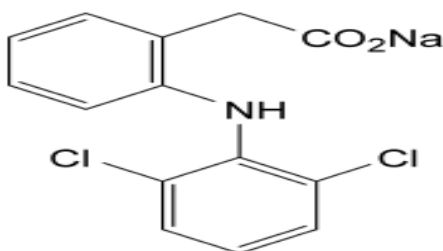


Figure : 1.9 : Structure chimique du Diclofénac sodique

Plusieurs techniques analytiques comme la spectrophotométrie [45,46], la chromatographie sur couche mince de haute performance [47], la chromatographie liquide de haute performance [46]. Et la potentiométrie directe par des électrodes sélectives [48]. Ont été utilisées pour le dosage de Diclofénac sodique dans des formulations pharmaceutiques.

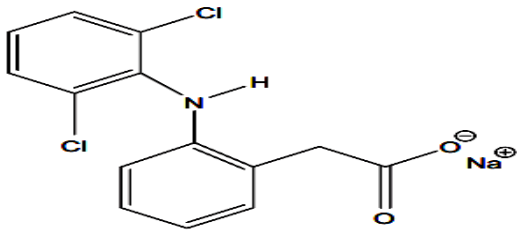
La plupart de ces techniques sont coûteuses, et leurs méthodes sont plus difficiles à développer comparées aux méthodes spectrophotométriques [49]. Les méthodes analytiques développées doivent être validées pour démontrer qu'elles correspondent à l'usage pour lequel elles sont prévues [50,51].

La validation qui est une exigence réglementaire permet de donner aux laboratoires et aux autorités compétentes des garanties suffisantes que chacune de ses mesures qui seront réalisées ultérieurement en routine avec ladite méthode et seront suffisamment proches de la « vraie valeur ».

Ce concept de validation a donné une grande importance au développement de nouvelles méthodes. Analytiques dont la plupart se voient aujourd'hui normalisées. L'adsorption est un processus qui est de plus en plus utilisé pour lutter contre la pollution de l'environnement. Plusieurs applications des adsorbants notamment dans l'élimination des micropolluants organiques dans les eaux environnementales ont été discutées [52 ,53].

II.2.3.7.3. Propriétés de Diclofénac : Le tableau I.2. suivant résume les propriétés physicochimiques de Diclofénac.

Tableau I.2. Propriétés physicochimiques de Diclofénac [54].

Propriétés	Diclofénac sodium
Abréviation	DFC
N°- CAS	15307-86-5
Classe	Anti-inflammatoire
Forme moléculaire	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Masse molaire (g/mol)	318,13
PKa	4,15
Solubilité	2 mg/l
Surface polaire topologique	52,2 Å ²
Forme structurale	

II.2.3.7.4. Propriétés pharmacologiques de Diclofénac :**II.2.3.7.4.1. Absorption :**

Le Diclofénac est absorbé à 100% après une administration orale. Toutefois, en raison du premier passage hépatique, seulement 50% de la dose absorbée est systémiquement disponible. Les aliments n'ont pas d'effet significatif sur l'ampleur de l'absorption du diclofénac [55].

II.2.3.7.4.2. Distribution :

Le Diclofénac est fortement lié aux protéines plasmatiques (« 99%»). Principalement à l'albumine (99,4), avec un volume de distribution apparent compris entre 0,12 et 0,17 L/kg. Il se diffuse dans le liquide synovial. Atteignant des concentrations maximales 2 à 4 heures après le pic plasmatique, avec une demi-vie apparente d'élimination de 3 à 6 heures. Les concentrations dans le liquide synovial restent élevées pendant jusqu'à 12 heures après le pic plasmatique. Une faible concentration de diclofénac (100 mg/ml) a été détectée dans le lait maternel, avec une dose ingérée estimée à 0,03 mg/kg/jour pour un nourrisson allaité [55].

II.2.3.7.4.3. Biotransformation :

Le Diclofénac subit une biotransformation rapide et quasi complète, principalement dans le foie. Le diclofénac est hydroxylé au niveau hépatique avant qu'il subisse une glucuroconjugaison et une sulfoconjugaison suivie d'une excrétion biliaire.

II.2.3.7.4.4. Excrétion :

L'infime quantité de la forme inchangée est éliminée dans les urines ainsi que 65% des métabolites, le reste est éliminé dans les fèces. La demi-vie du Diclofénac inchangé dans le plasma est entre 1,2 et 2 heures, sachant que 35% de la dose rentre dans le cycle entéro-hépatique [55].

II.2.3.7.5. Toxicité du Diclofénac sodique :**II.2.3.7.5.1. Toxicité aiguë :**

Les données de toxicité varient pour chaque composé, le Diclofénac semble être le composé ayant la plus haute toxicité aiguë [56].

II.2.3.7.5.2. Toxicité chronique :

Une des premières études sur le poisson, en a été appliquée à la truite, en exposant les organismes par l'eau au Diclofénac. Cette étude a montré qu'au-dessus de 1 µg/L. quatre semaines d'exposition entraînent les premières altérations histopathologiques (au niveau des reins et des branchies) allant jusqu'à une dégradation de la fonctionnalité de ces organes, Aussi, les effets toxiques du Diclofenac (toxicité cellulaire, génotoxicité, effets œstrogènes) sur la faune aquatique ont été mis en avant pour des teneurs inférieures à 1 µg/L.

II.2.3.7.6. Toxicité du Diclofénac comme polluant :

Grace à son importante utilisation, le Diclofénac est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations plus faibles, tels que les nano grammes par litre à micro grammes par litre [57]. De ce fait, il peut exister des risques pour l'environnement associés à l'utilisation, le stockage et le rejet de ce médicament que ce soit par les industries pharmaceutiques ou par les consommateurs [57].

Le Diclofénac a été confirmé comme un polluant persistant en raison de sa faible biodégradabilité, il peut se transformer en métabolites et augmente la présence des polluants organiques chlorés hautement toxiques et peuvent difficilement être éliminées par des procédés de traitement des eaux usées par conversion. Même un mélange de Diclofénac avec d'autres produits pharmaceutiques peut augmenter l'effet de la toxicité dans un environnement aquatique [57].

II.3. L'adsorption :**II.3.1. Introduction :**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans cette partie nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [59].

II.3.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène interracial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface. Ce phénomène s'appelle « l'adsorption ».

L'adsorption est L'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau [60]

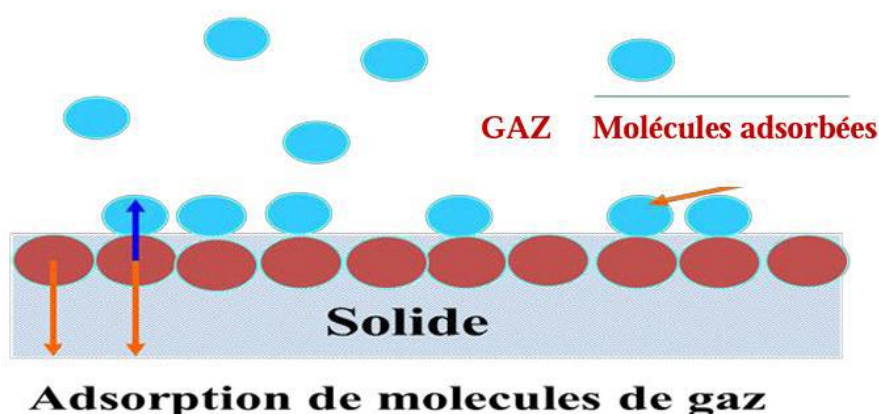


Figure I.10 : Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption. [61]

II.3.3. Les type d'adsorption :

II.3.3.1. Adsorption chimique :

Est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [62].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire. On peut mesurer la d'absorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement. La chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente.

II.3.3.2. Adsorption physique :

Est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible [62].

Le tableau suivant (Tableau I4) résume les différences entre les deux types d'adsorption précédents :

Tableau I.3 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [62].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Physique Van Der Waals	Chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mole environ	10 Kcal/mole environ
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

II.3.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

II.3.4.1. Les caractéristiques de l'adsorbant : Polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.

II.3.4.2. Les caractéristiques de l'adsorbat : Polarité, solubilité et poids moléculaire.

II.3.4.3. Les conditions opératoires : La concentration en adsorbat ; La quantité d'adsorbant le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ; Le pH du milieu ; La vitesse d'agitation la température de la solution [63].

II.3.5. Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- Des gaz ou « Séparation et purification des gaz » : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.

- Traitement des huiles « Séparation liquides » le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers (raffinage des produits pétroliers) et des solutions aqueuses de sucre (la catalyse).

II.3.6. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure (I.11) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

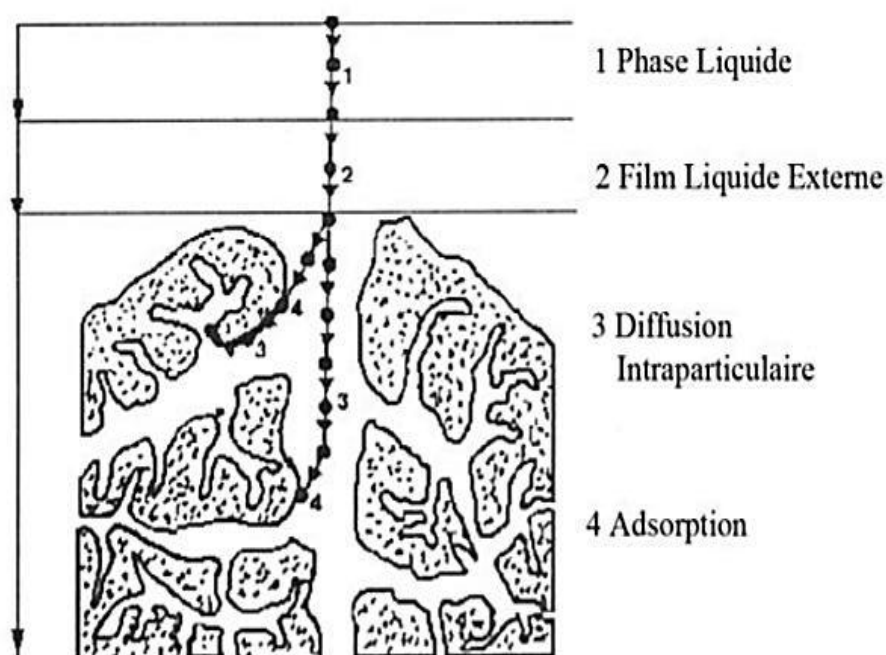


Figure I.11 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux [65].

- (1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- (2) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [65].

II.3.7. Classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse :

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée. Tous les systèmes adsorbant-

adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées (figure I-12) : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) selon la classification de Giles et al [60].

La quantité adsorbée (Q_e) est calculée par la formule ci-dessous :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

C_0 : (mg / ml) et C_e : (mg / ml) sont des concentrations d'adsorbât en phase liquide initialement et à l'équilibre, respectivement.

V : est le volume de la solution (ml)

m : est la masse d'adsorbant (g)

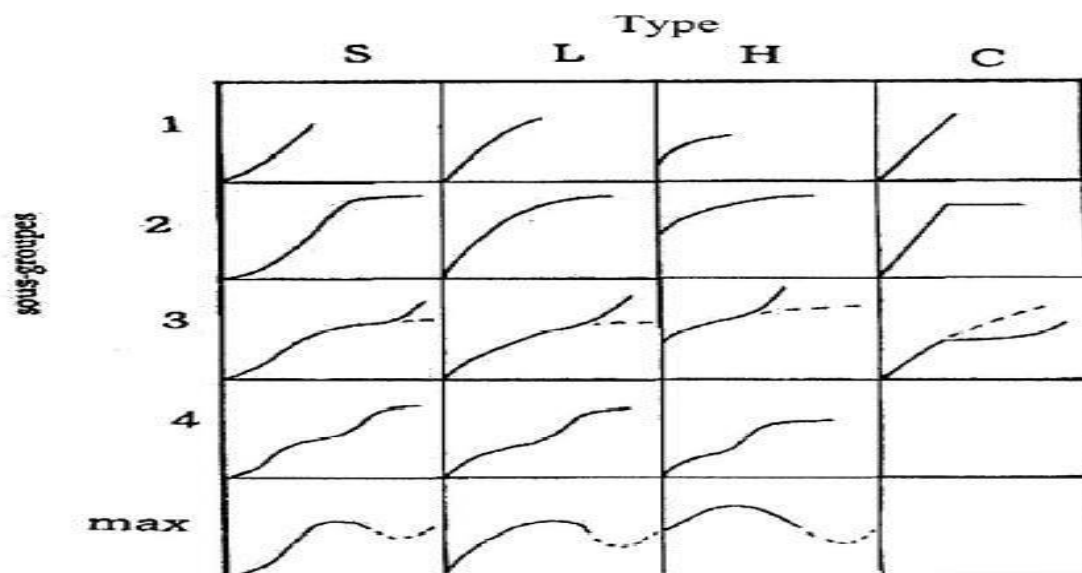


Figure I.12: Classe des isothermes d'après Giles et al [66].

II.3.7.1. Les isothermes de type S :

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [66].

II.3.7.2. Les isothermes de type L :

Le modèle de Langmuir normal, indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [67]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [68].

II.3.7.3. Les isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la partie initiale de l'isotherme est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [69].

II.3.7.4. Les isothermes de type C :

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration [68].

II.3.8. Modèles cinétiques d'adsorption :

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-seconde ont été appliqués qui sont donnés dans les équations suivantes [70] :

II.3.8.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre :

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen :

La loi de vitesse s'écrit

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

q_e : quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

t : temps de contact (min)

K_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

II.3.8.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant :

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_e - q(t))^2$$

$q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1})

q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1})

k_2 une constante cinétique

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_e - q(t))^2$$

L'intégration de l'équation :

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

II.3.8.3. Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris [72]

La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores. La molécule se met en équilibre local le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante

$$q(t) = k_{int} t^{1/2}$$

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.3.9. Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules d'adsorption se répartissent entre la phase liquide et la phase solide lorsque le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre. L'analyse de l'adsorption à l'équilibre les données, en les adaptant à différents modèles isothermes, est une étape importante pour trouver le modèle approprié qui peut être utilisé à des fins de conception [70].

II.3.9.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- 1- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- 2- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- 3- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution
- 4- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [73].

L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$q_e = q_m [K_L C_e / (1 + K_L C_e)]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K_L C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m K_L C_e$$

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/q_e = [(1/q_m K_L) (1/C_e) + (1/q_m)]$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1/q_m K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre q_m et K_L .

II.3.9.2. Modèle de Freundlich :

C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de ce modèle :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_F$ [74].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 📖 [1] : Bouktah. H, « Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant », Mémoire de magister en chimie de, L'Université de Skikda, Algérie, (2008).
- 📖 [2] : Ferhat. M, « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique », Mémoire de magister en Chimie de, L'Université de, Mouloud, Mammeri, Tizi, Ouzou, Algérie, (2012).
- 📖 [3] : Khaldoun. N, « Effet de la rotation des contaminants sur le comportement des sols argileux », Ecole nationale des ponts et chaussées. (2011).
- 📖 [4] : Koulouchi. Slim, « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET », Thèse de doctorat de L'Université Mentouri, de Constantine, Algérie, (2007).
- 📖 [5] : Pédro. G, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition, Masson. Michel. D, Annuaire des minéraux du Canada, (1994), (2003),
- 📖 [6] : Millot. G, Géologie des argiles, Edition, Masson, Paris, Fabries, J et Weisbord, A., Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant, Edition, Lamarre. (1991), (1964).
- 📖 [7] : Abdellah. Ely, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates, application au traitement des eaux, Thèse de, Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Limoges, 3 pp, (2010).
- 📖 [8] : Kafi. Na, (2013), Traitement des eaux usées de, Touggourt par l'argile de Bildet Omar, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah, Département Génie des Procédés, Ouargla,
- 📖 Algeria.
- 📖 [9] : Gourouza. M, Zanguina. A., Natatou. I., Boos. A, Rev, CAMES, Sciences, Struct, Mat, 1, Déc, (2013) 29.
- 📖 [10] : S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1^{ère} édition, Masson, Paris, Karim. A, 1963.
- 📖 [11] : M. R. Boudchicha, <Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite=, Thèse de Doctorat, Université de Batna (2010) p142.
- 📖 [12] : Luckham. P. F, and Rossi. S Adv, Colloid interface Sci. 82. 43-92.. (1999).

- [13] : A. Lekan, A-S. Dhafer, Rapid determination of emulsion stability using turbidity measurement incorporating, Artificial Neural Network (ANN) , Experimental Validation
- Using Video/Optical microscopy and kinetic modeling. ACS Omega. XXXX. 10.1021/acsomega.1c00017 (2021).
- [14] : Gautier. M, Interactions entre argile ammonie et molecules organiques dans le contexte du stockage des dechets , These de doctorat, Universite D'Orleans, 276 pages. (2008).
- [15] : N. Charles, S. Colin, T. Gutierrez, G. Lefebvre, Memento kaolin et argiles kaoliniques, rapport final, Rapport Brgm/ rp-67334-fr (2018) 93.
- [16] : R. Morel, Les sols cultivés. Lavoisier, Paris. Et M.E. Tucker, Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell. Les argiles (u-picardie.fr) (2005).
- [17] M. Harrat, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique etude sur site unité Maghreb céramique de Touggourt, (Doctoral dissertation, Université de Ouargla-Kasdi Merbah) (2007) 10-11.
- [18] F. Chouihi, Préparation et caractérisation d'une argile locale modifiée par pontage inorganique," Ibn Khaldoun Tiaret 2016.
- [19] N. Bougdah , Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite," Mémoire Magister, Université de Skikda, pp. 17-18, 2007.
- [20] K. Batouche, Intercalation de liquides ioniques dans les argiles," 2010.
- [21] A. Ruellan and J. Delétang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, 1967.
- [22] S. Kherbouche, Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane, 2011.
- [23] Hebbar. R. S., Isloor. A. M., & Ismail. A. F, Preparation and evaluation of heavy metal rejection properties of polyetherimide/porous activated bentonite clay nanocomposite membrane. *RSC Advances*, 4(88), 47240-47248. (2014).
- [24] : Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister, Université 20 Août 55, Skikda. P 40-P 41. 2007.
- [25] : Kanouri. R et Labide. A, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Pour l'obtention du diplôme de magistère, Universite Kasdi Merbah Ouargla, p7. 2013

- 📖 [26] : Chikhi. Kh, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Pour l'obtention du diplôme de magistère, Université kasdi merbah, Ouargla. p7, 2013 .
- 📖 [27] : M. Perronet, Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique application au stockage des déchets radio actif en site argileux, Thèse de doctorat 2004.
- 📖 [28] : Jora, 2003. Journal officiel de la république algérienne relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, Loi n° 03-10 du 19 juillet 2003
- 📖 [29] : Koller, Emilian. Traitement des pollutions industrielles eau, Air déchets, Sols, Boues. Paris, France: Dunod, 2004.
- 📖 [30] : Mizi. Abdelkader, Traitement des eaux de rejet d'une raffinerie -région de Bejaia et valorisation de déchets oléicoles, Thèse de Doctorat, 2006.
- 📖 [31] : Zineb Boutamine, Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydations avancées, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014
- 📖 [32] : Kalyva, M. (2007). Fate of pharmaceuticals in the environment. Memoire de Master , Umea.
- 📖 [33] : Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M., Barcelo D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. Journal of Chromatography A, 938, 187-197, 2001
- 📖 [34]: Heberer. T, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of the recent research data. Toxicology Letters 131, 5-17, 2002.
- 📖 [35] : H. L'HADI, S, DJEBBAR., La Gestion Des Déchets Solides. , Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, pp10-11, 2015.
- 📖 [36]. Kotwani. A, Pharmaceutical effluent acritical link in the interconnected ecosystem promoting antimicrobial resistance environmental, Science and Pollution Research. (2021).
- 📖 [37] : Gabet. Giraud, Distribution d'estrogènes et de bétabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans l'eau de surface, Thèse de doctorat de , Université Claude Bernard Lyon 2009).

- [38] : Corvaisier. N, Les substances medicamentheses rejetees dans les eaux usees urbaines office international de l'eau. (2000).
- [39]: Médicaments et environnement, Académie nationale de pharmacie. www.acadpharm.org.
- [40] : Bocaly, M. (2010).) Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, Synthèse documentaire, Paris.
- [41] : Philippe. J, Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de Doctorat, Lorraine. (2010).
- [42] : Sllmann .AR, The history of diclofenac, An J Med. 28 avr 1986 ;80(4) :29-33.
- [43] : Historique du diclofénac (Internet).(cité 9janv 2017). Disponible sur : <http://WWW.Xn--diclofinac-g4a.fr/historique.html>
- [44] : Lechon. M. G, X. Ponsoda ; E. Connor, T. Donato, R. Jover , J. Castell, Diclofenac induces apoptosis in hépatocytes, Toxicology in Vitro 17,675-680 (2003 ; Naisbitt et al, 2007).. .
- [45] : Ayman. A, Gouda. M, Kotb. El., Alaa. S, Amin. R. *Arabian Journal of Chemistry* 6(2013)145-163.
- [46] : Pandey .G. Der Pharmacia Letter 6 (2011) 257-265.
- [47] : Thong. Chai, W, Chiang M. J. Sci. 33 (2006) 123-128.
- [48] : Kormosh. Z, Chiness Chemical Letters 18 (2007) 1103-1106.
- [49] : Matin. A, Farajzadeh MA., Jouyban A, IL Farmaco 60 (2005) 855-858.
- [50] : International, Conference on Harmonisation (ICH), of Technical requirements for registration of Pharmaceuticals for human Use, Topic Q2R1 Validation of Analytical Procedures ,Text and Methodology, Geneva, (2005).
- [51] : ISO 5725-1, Application of statistics- Accuracy (Trueness and precision) of the” results and methods of measurement. Part, General principes and definitions. International Organization for Standarization (ISO), Geneva, (1994)
- [52] : El M'Rabet. M., Dahchour. A., Sanchez-Martin M.J. Massoui. Fresenius Envir. Bull.9 (2000) 582-589
- [53] : Sakr. F, Sennaoui. A., Elouardi. M., Tamimi. M., Assabbane A., J. Mater. Environ. Sci. 6(2) (2015) 397-406
- [57] : Chao-meng. D, Sven-Uwe . G., Ya-lei Z., Yong-jun . Z., Xue-fei. Z. *Environmental Pollution*. 159 (2011) 1660-1666

- [56] : Pharmaceuticals for human Use, Topic Q2R1: Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, Geneva, (2005).
- [57] : Chao-meng D., Sven-Uwe G., Ya-lei Z., Yong-jun Z., Xue-fei Z. *Environmental Pollution*. 159 (2011) 1660-1666.
- [58] : Poorsharbafe Ghavi, Fatemeh ; Raouf, Fereshteh, Dadvand Koohi, Ahmad, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, I.R. IRAN
- [59] : Nora. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux sur un charbon actif issu de noyaux de dattes [Mémoire de Magister], Souk-Ahras : Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras ,2012-2013
- [60] : Ouikene. Samir, Chemeur. Nawel , Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive [Mémoire De Master]. Tizi Ouzou, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou 2014-2015.
- [61] : Azzi. Izzeddine, Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV visible et spectroscopie IR [Mémoire master] , Mostaganem, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem 2013-2014.
- [62] : Talidi. Abdallah, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée [Thèse de Doctrat] Université Mohammed .V – AGDAL ; 2005-2006.
- [63] : Sid .Nabila, Valorisation des déchets agro-alimentaires (cas des coquilles de noix et grains d'olive) [Mémoire de Master]. Université Ouarg A;2019.
- [64] Messai. Aoun, Asma, Adsorption du Bleu de Méthylène dans les Solutions Aqueuses par une Argile Minérale Locale [Memoire de Master] , ELoued : UNIVERSITE ECHAHID Hamma Lakhdar -El OUED, 2019.
- [65] : M. Mehkalef ,Benhafsa .Fouad, Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants [Thèse de doctorat].Sidi ,Bel Abbes ,Université Djilli Liabes – Sidi Bel Abbes , 2018-2019.
- [66] : Giles. C.H, Smith. D. Huitson. A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I, Theoretical, J, Colloid ,Int, Sci, 47 (3),755-765. 1974
- [67] : C. H, Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, et D. Smith, « 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, no 0, p. 3973-3993, janv. 1960.
- [68] : M. Suzuki, *Adsorption engineering*, Kodansha, 1990.

- 📖 [69] : M.A, Chamrek, « Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé »,Thèse de Doctorat de l'universé de *Abdelhamid IBN BADIS DE MOSTAGANEM*. 2018.
- 📖 [70] : Amuda, O.S., Olay iwola, A.O., Alade, A.O., Farombi, A.G. and Adebisi, S.A, Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution Using Steam-Activated Carbon produced from lantana camara Stem, *Journal of environmental protection*.2014 :9-10
- 📖 [71] : M. Naushad, A.A, Alqadami, Z.A, AlOthman et al., Adsorptionkinetics sotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon, *Journal of Molecular Liquids* (2019)
- 📖 [73] : G. Gouderc, « contribution à l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », thèse de doctorat, université de LYON I (2002).
- 📖 [74] : M .R, Lasheen.. I. Y, El-Sherif, D. Y, Sabry. S. T, El-Wakeel et M.F. El-Shahat., »Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled cabon nanotubes : equilibrium, isotherms , and kinetics », *Desalination and Water Treatment*, 1-10, 2013

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes**II.1.Objectif de travail :**

L'objectif de notre travail porte sur l'adsorption d'un composé organique bi-aromatique, un anti-inflammatoire récemment signalé dans les rejets pharmaceutiques « le Diclofénac sodique », par des aluminosilicates (la bentonite et le K10), ces matériaux organophobes, ont subi une modification chimique en intercalant une molécule organique amphiphile, le surfactant Hétéradécyltriméthylammonium Bromide (HDTA). Cette modification a pour objectif d'augmenter les performances d'adsorption de notre matériau pour le piégeage des molécules de grosses tailles d'un côté (DCL), et d'améliorer le caractère organophile de ces matériaux argileux d'un autre côté. Les données cinétiques de processus d'adsorption, sont également identifiées et discutées après la caractérisation des matériaux appliquées à l'état purifiée, sodée, et intercalée.

II.2. Date et lieu de travail :

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de chimie de la faculté des sciences de la matière, et laboratoire de synthèse organique et catalyse, université « Ibn Khaldoune » de Tiaret, durant la période du 10 février au 10 juin 2025.

II.3: Produits chimiques et verreries utilisées :**II.3.1 : Produits chimiques :**

- L'eau distillée
- Nitrates d'argent (AgNO_3)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Chlorure de Sodium (NaCl)
- Hydroxytriméthyl-ammonium bromide HDTMA ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)
- Diclofénac sodique ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$)
- La montmorillonite k10
- La bentonite brute

II.3.2 : Les verreries et dispositifs expérimentaux :

- Balance électrique

-

II.3.3. Hydroxytrimethyl ammonium bromide HDTMA:

Le h xad cyltrim thyl ammonium bromide HDTMA (99%), utilisé dans ce travail est de formule chimique $C_{19}H_{42}NBr$ fournis par ACROS ORGANICS, se compose de 16 chaines de carbone attachées   une tête de triméthyl ammonium quaternaire contenant une charge permanente (+1)(Tableau II.1).

Tableau II.1 : Les propriétés de HDTMA

Nom	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Représentation
Héxadécyltriméthyl ammonium bromide	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,456	

II.3.4 : Montmorillonite k10 :

La montmorillonite k10 utilisée au cours de notre travail c'est une poudre fournie par (Aldrich chemistry) avec un pH=3.76, pays d'origine : l'Allemagne.

II. 4 : préparation et modification des matériaux :**II. 4. 1 : purification de Bentonite :****a) Prélèvement de l'échantillon :**

L'échantillon prélevé (Figure II.1) est la bentonite naturelle de Hammam Boughrara, carrière de Roussel, Maghnia, Tlemcen.

**Figure II.1 : Bentonite brute.****b) Concassage, séchage et broyage (Figure II.2) :**

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- 1- concassage des roches de Bentonite en morceaux par un mortier
- 2- séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 65^{\circ}\text{C}$)
- 3- broyage des morceaux de Bentonite dans un broyeur
- 4- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de $100\ \mu\text{m}$).



Figure II.2 : Broyage et tamissage de bentonite

c) Protocole de purification (Figure II.3):

1- Pour la purification et la sodification de la Bentonite, d'abord ; on a suivi des méthodes simplifiées de celles illustrées par Monsieur Makhoukhi [1].

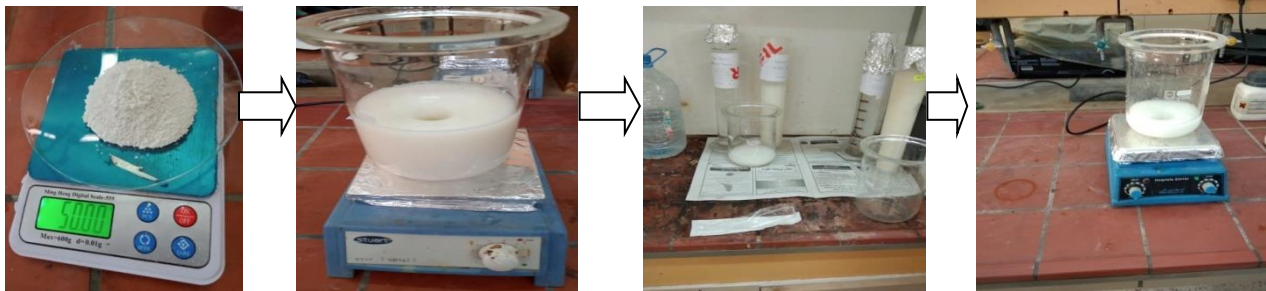


Figure II.3: Des étapes de procédure de purification de la bentonite .

La poudre obtenue après la purification est stockée pour un usage ultérieur (figure II.4), est notée **BP**, de même pour la bentonite sodée, notée **B-Na**.

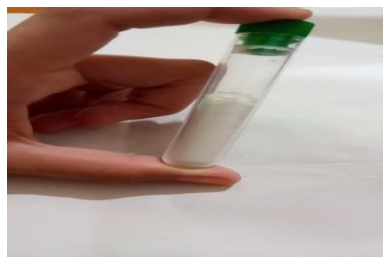


Figure II.4 : Bentonite purifiée

II.4.2. Modification des matériaux :

Le protocole suivant a été adapté [2]:

Une quantité requise de tensioactifs HDTMA a d'abord été dissoute dans de l'eau distillée à 80 °C, et agitée pendant 30 minutes. 20 g de matériau a modifié (BP, BNa ou bien K10) ont

ensuite été ajoutés lentement et les suspensions obtenues ont été agitées en continu pendant 5 heures à 80 °C. Les concentrations en tensioactifs étaient de 1 CEC d'argile de départ, et le rapport massique eau/argile était de 25:1.

L'argile organique obtenue a été centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'adsorbat retenu en surface, l'absence de bromure peut être détecté par un test négatif avec l'AgNO₃, puis il est séché à 60 °C dans une étuve pendant 24 h, en fin, il est broyée en poudre avec un broyeur à mortier, tamisée et stockée pour l'usage lors du reste travail.

Les matériaux synthétisés sont étiquetées par: B-HD, BNa-HD et KHD, suivant l'argile de départ utilisée : BP, BNa et K10 respectivement.

II.5 : Méthodes de caractérisation et d'analyses :

II.5.1 : Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode classique de caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes et de mettre en évidence l'écartement entre les feuillets des argiles et de détecter la présence éventuelle d'autres phases. Du fait du caractère bidimensionnel du réseau de la montmorillonite on n'observe sur les diffractogrammes de rayons X que les raies (hk0), (0k0) et (001), qui sont les raies les plus intenses et qui correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans de feuillets et sont donc représentatives des distance réticulaire d₀₀₁ (faible angle). Les distances réticulaires déduites de la position des raies permettent en soustrayant l'épaisseur des feuillets d'accéder aux distances inter foliaires qui augmentent lors de l'intercalation. Les raies correspondant aux plans (hk0) et (0k0) sont représentatives de la structure du feuillet de l'argile et peuvent être exploitées afin d'évaluer la stabilité du réseau lors des traitements thermiques.

Cette technique de caractérisation se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : est un nombre entier appelé « ordre de diffraction ».

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

Les diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un Diffractomètre de type Rigaku-MiniFlex600, disponible dans le laboratoire de recherche L.S.C.T. Université Ibn Khaldoun Tiaret (Figure II.5).



Figure (II.5) : Diffractomètre de type Rigaku-MiniFlex600

II.5.2. La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier FTIR (Figure II.6) :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [3]. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [4]. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des deux types

- Transitions d'énergie de rotation et de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de L'élongation (γ) avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire (δ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.



Figure (II.6) : L'appareillage spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR utilisé.

II.5.3. Spectrophotométrie UV/Visible (Figure II.7):

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution aqueuse traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé dissout recherché comme le montre la loi de Beer– Lambert. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = I / I_0 = e^{-\ell \times \varepsilon \times C}$$

Absorbance A :

$$A = \log I / I_0 = \ell \times \varepsilon \times C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergeant de la solution.

ε : Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

ℓ : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : concentration de la solution à analyser (mol/L).



Figure (II.7): Le spectrophotomètre UV/Visible utilisé (Shimadzu UVmini-1240).

II.6. Récupération de Diclofénac :

L'efficacité de la récupération du Diclofénac en phase aqueuse par nos complexes a été estimée à partir de la quantité du Diclofénac adsorbée par gramme d'adsorbant, qui est déterminée par la relation suivante :

Avec :

$$Q_e = V (C_i - C_e) / m$$

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

C_i : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

V : le volume (ml)

m : la masse d'adsorbant (g).

II.6.1. Préparation des solutions de Diclofénac

Les solutions de Diclofénac sont préparées à des concentrations désirées. Nous avons utilisé la méthode illustrée par des travaux antérieurs [5], qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée en grande quantité, soit à 1g/L, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Toutes les expérimentations sont réalisées à température ambiante et à un pH basique.

Dans notre travail, nous avons choisi le médicament **CLOFENAL**, nom commercial de Diclofénac sodique, fabriqué par la société pharmaceutique de **SAIDAL** sous forme de gélules 100 mg, comme montre la figure (II.8) ci-dessous.

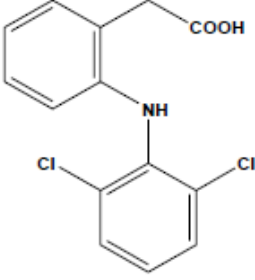
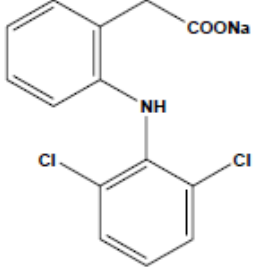


Figure II.8 : Forme commerciale du médicament CLOFENAL

II.6.2. Propriétés physico-chimiques

Le tableau résume les propriétés physicochimiques du Diclofénac sodique :

Tableau II.2: Les propriétés physico-chimiques de Diclofénac sodique [5].

	Diclofénac	Diclofénac de sodium
Formule	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$
Nomenclature	Acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl)aminophényl]éthanoïque	[2-[(2,6-dichlorophényl)amino]phényl]acétate de sodium
Formules développées		
Classe chimique	Acide arylcarboxylique	Sel
Usage	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdiens	
Masse molaire	296.15 g/mol	318.13g/mol
Point de fusion	156 à 158°C	283 à 297°C
Solubilité	Assez soluble dans l'eau, facilement soluble dans le méthanol.	

II.6. 3. Détermination de la longueur d'onde spécifique de Diclofénac

Pour suivre l'adsorption du DCL, il faut déterminer la meilleure longueur d'onde spécifique de DCL, qui correspond à l'absorbance maximale. Pour cela on a réalisé un balayage des longueurs d'onde entre 200nm et 400 nm par un spectrophotomètre UV-visible.

II.6.4.Détermination de la courbe d'étalonnage : (figure II.9)

Pour tracer la courbe d'étalonnage de DCL, on a préparé des solutions étalons de différentes concentrations : 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 ; 40 et 50 mg/l de ce composé. On a mesuré par la suite, la variation de la densité optique en fonction de la concentration de ces solutions et cela à une longueur d'onde égale à 275 nm qui est la longueur spécifique de ce produit.



Figure II.9: préparation des solutions étalons.

III.6.5. Le temps de contact :

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. Des essais D'adsorption ont été réalisés pour différentes temps de contact de 5 min, 15min, 30min, 45min, 60min, 90min, et 2h.

L'étude consiste à la mise en contact, une dose argileuse de masse constante (50mg) en ajoute à chaque tube un volume de 50ml de la solution de DCL à une concentration 120mg/l.

L'ensemble est mis sous une agitation mécanique à température ambiante, en procède à la fin à la centrifugation, et les surnagants ainsi séparées sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible.

II.6.6. Effet de ratio solide solution :

Après la détermination du temps de contact, les masses des matériaux purifiés et modifiées ont été variés (25mg, 50mg, 75mg, 100 mg, 125mg, 150mg et 175mg) et misent en contact avec 25ml du DCL de concentration (60 mg/L), sous agitation pendant 90 minutes en minimum, et à une température ambiante. Puis ces derniers ont subissent une séparation par la centrifugeuse, suivie d'une analyse par spectrophotomètre UV- visible. Cela a été appliqué pour l'ensemble des matériaux préparés.

Références bibliographiques

- 📖 [1] B. Makhoukhi. Thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2008
- 📖 [2] K. Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile, Mémoire en Génie de l'environnement, Université de Québec, Montréal, 2018.
- 📖 [3] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, «Polymer Degradation and Stability », 91, 1064-1070, 2006.
- 📖 [4] N.W. Thomas, « The Physics of selecting ball clays », Ceramic Forum International/ Ber. DKG, 85, 29-40, 2008
- 📖 [5] M. Bouchelkia, Y. Redjedal, Les propriétés physico-chimiques du Diclofénac sodique, Mémoire de mastère, Université de Bouira, 2021.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. caractérisation de la Bentonite brute et purifié :

III.1.1. Analyse chimique :

Les tableaux(III.1) et(III.2) montrent les résultats de l'analyse chimique de notre échantillon de Bentonite de Maghnia, et cela pour l'état naturel et l'état purifié respectivement [1].

Tableau III. 1 : Analyse chimique de la Bentonite naturelle (% en poids).

oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O ⁺	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	6,44

Eléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
(ppm)	210	160	20	35	70	270	810

Tableau III.2 : Analyse chimique de la Bentonite purifiée, sous forme sodique (%en poids).

oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O ⁺	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	62,4	17,33	1,2	2,56	0,81	1,59	1,50	0,04	0,20	12,37	6,12

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale respectivement à 6,44 et 6,12 dans notre Bentonite brute et purifié respectivement.

Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d'Al³⁺ par Mg²⁺)[2].

Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon. La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite.

D'après la littérature [3 ,4] le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH α), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃ α) et la maghémite (Fe₂O₃ γ).

Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée.

Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO₃, et de dolomite, MgCa(CO₃)₂. L'analyse chimique de l'échantillon de la Bentonite

brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse ou d'anhydride. On remarque une diminution de la teneur en fer après purification.

L'élimination des impuretés alumineuses (hydroxydes) et siliceuses (quartz) augmente sensiblement les teneurs en Al et Si (réseau argileux).

III.1.2. Analyses BET (Surface spécifique) :

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour la Bentonite avant et après la purification sont présentées dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Surface spécifique de la bentonite [3].

Bentonite naturelle (m²/g)	Bentonite Na (m²/g)
45.6	80.7

La surface spécifique de la Bentonite après la purification est importante (deux fois plus grande) par rapport à la Bentonite naturelle.

III.1.3. Analyses physicochimiques :

Les analyses effectuées sur la Bentonite naturelle sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques de la Bentonite naturelle [3].

Paramètre	valeurs
PH	7,55
Colloïdalité (%)	69
Humidité (%)	19,5

Caractérisation des Bentonites purifiées et modifiées :

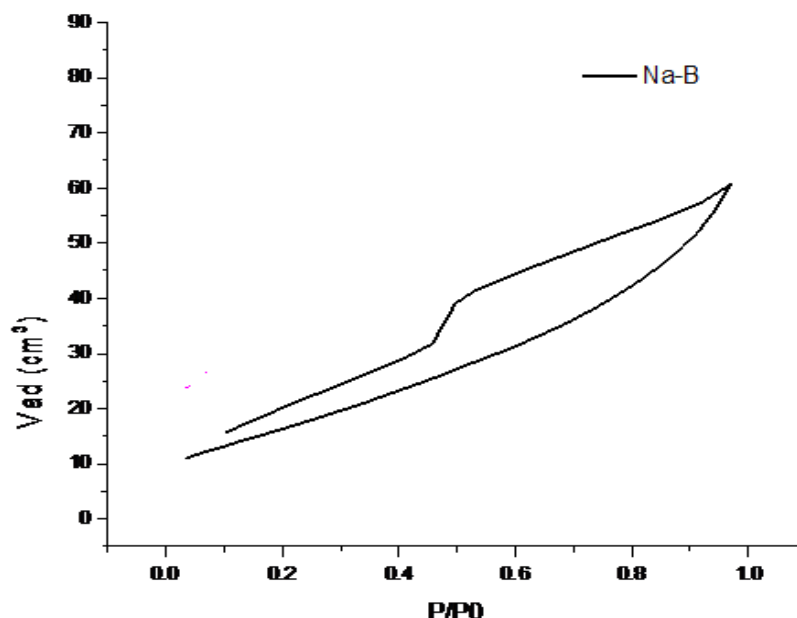
III.2.3. Caractérisation par adsorption-désorption de N₂ :

III.2.3.1 : pour B-Na :

Les propriétés texturales de B-Na sont regroupées dans le tableau(III.5)

Tableau III.5 : propriétés texturales de B-Na.

Support	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{T}}(\text{cm}^3)$	$V_{\text{m.p}}(\text{cm}^3)$	$d_p(\text{nm})$
B-Na	68	0,097	0,086	1,984

**Figure III.1 :** l'isotherme pour le matériau B-Na

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [5]

Les isothermes pour le B-Na est de type IV (figure III.1), ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux, avec des boucles d'hystérèse de type H3, boucle obtenue avec des pores en fente ou dans le cas des particules sous forme des feuillets [6].

III.2.1. Caractérisation par DRX :

Les diffractogrammes des Bentonites purifiées (BP), sodées (B-Na) et intercalées par HDTMA (B-HD, BNa-HD) sont illustrés sur la figure (III.2a), pour les montmorillonites K10 et KHD sont illustrés sur les figures (III.2 b).

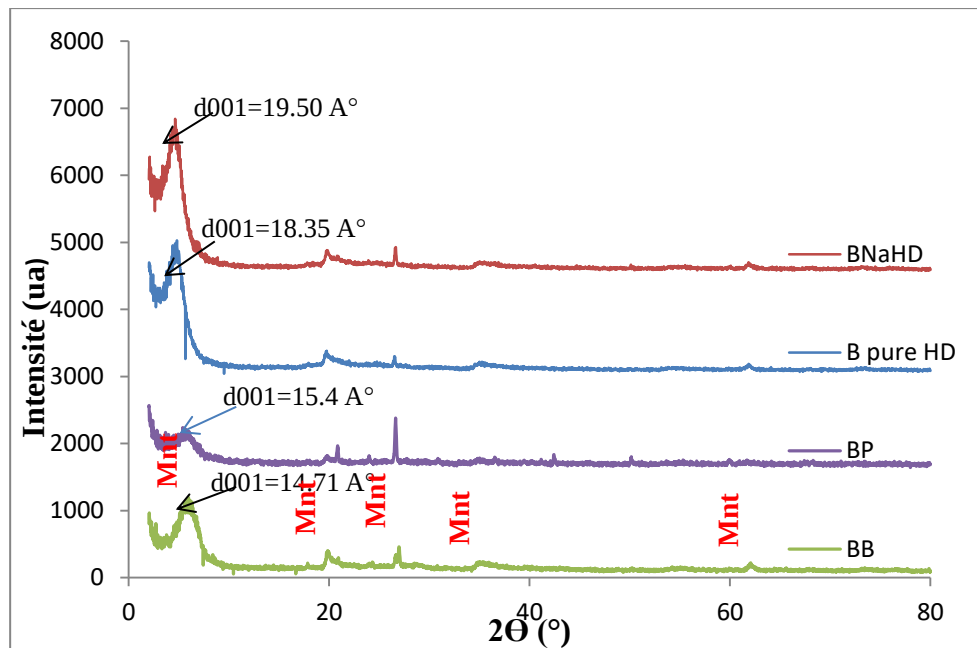


Figure III.2(a) : Diffractogrammes des Bentonites purifiée BP, sodique B-NA et modifiées B-HD et BNa-HD

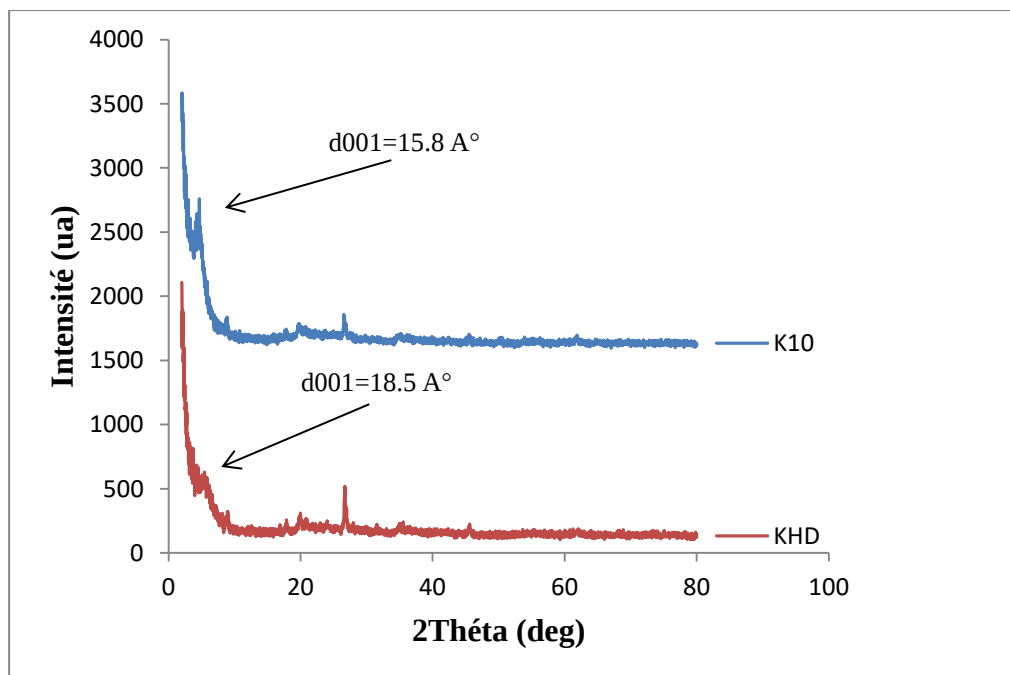


Figure III.2(b) : Diffractogrammes des Montmorillonites K10 et Montmorillonites modifiées K-HD.

La DRX de la Bentonite purifiée montre un faible déplacement de l'angle 2θ de 6° vers $5,74^\circ$ peut être expliqué par la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, formant ainsi un bentonite hydratée BP, la sodification par Na^+ peut conduire à une bentonite déshydratée BNa avec un espacement basale d_{001} de 12 Å [7] au lieu de $15,4 \text{ Å}$ pour la bentonite BP et de $14,71 \text{ Å}$ pour la bentonite BB.

Nous remarquons que l'addition du composé organique le HDTMA provoque une augmentation de la distance réticulaire d_{001} , ce qui confirme l'insertion des particules organiques dans l'espace interfoliaire de la Bentonite, formant ainsi un nouveau nanohybride [8,9].

Les diagrammes de diffraction 00l des argiles organiques cationiques se déplacent vers la valeur angulaire la plus basse de 2θ , soulignant l'intercalation du tensioactif dans l'espace interfoliaire de l'argile minérale lamellaire initiale. En effet, l'argile minérale déshydratée échangée au sodium présente une réflexion 00l à environ 8° , ce qui conduit à un espacement interfoliaire de 12,7 Å [7], avec une concentration des tensioactifs cationiques égale à une fois la CEC, l'expansion de l'espace interfoliaire atteint 18.35 Å, 19.50 Å et 18.5 Å pour les argiles B-HD, BNa-HD et K-HD respectivement, au lieu de 15.4 Å, 12,7 Å et 15.8 Å pour les argiles BP, BNa et K10 respectivement, ce qui correspond à une organisation des cations organiques dans les structures de nos matériaux synthétisés. Ces résultats peuvent être confirmés par les spectres FTIR obtenus par suite.

III.2.2. Caractérisation par IR

Les figures (III.3 (a,b,c)) présente les spectres infrarouges des Bentonites purifiées, et modifiées.

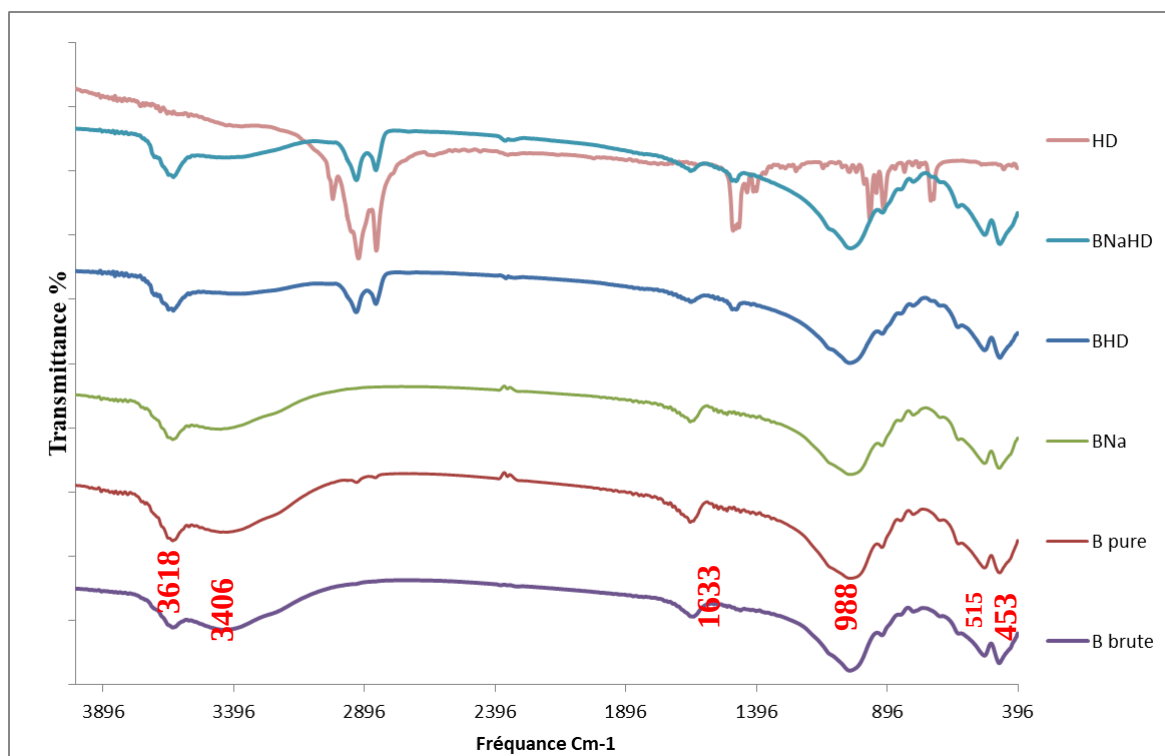


Figure III.3 (a) : spectres FTIR des matériaux : B brute, BP, B-Na, B-HD, BNa-HD et le HDTMA.

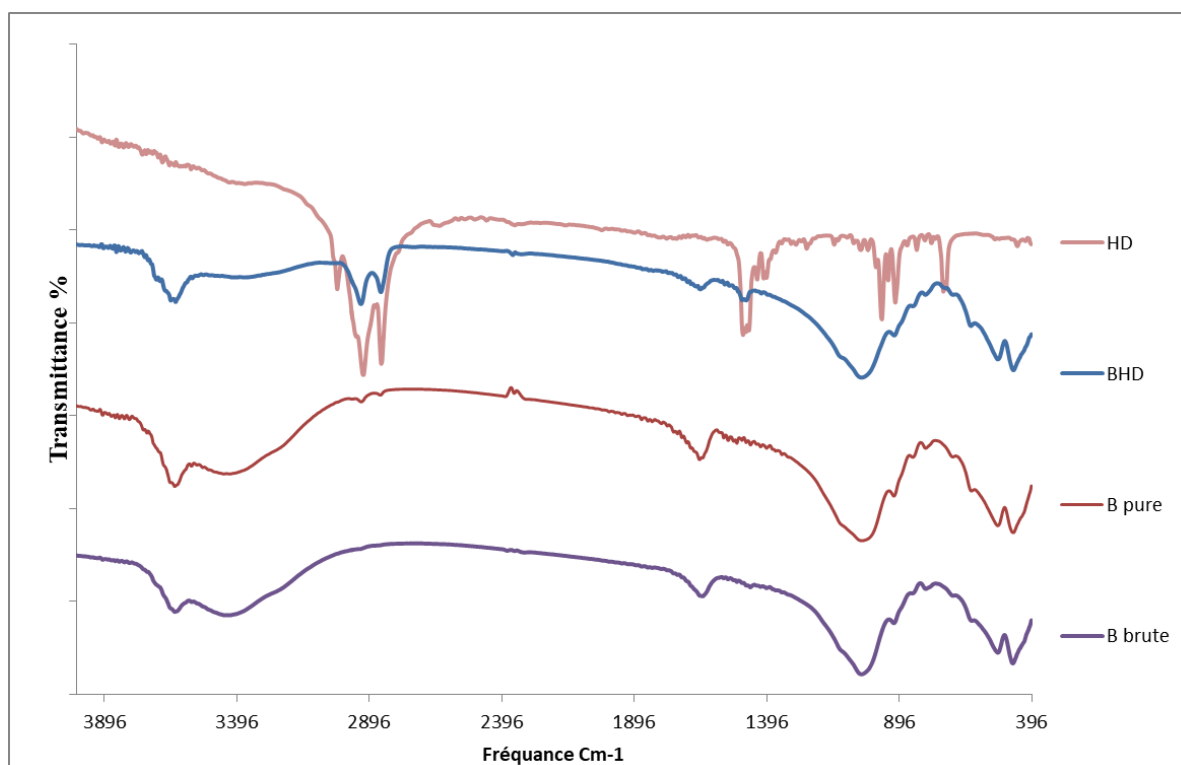


Figure III.3 (b) : spectres FTIR des matériaux : B brute, BP, B-HD et le HDTMA.

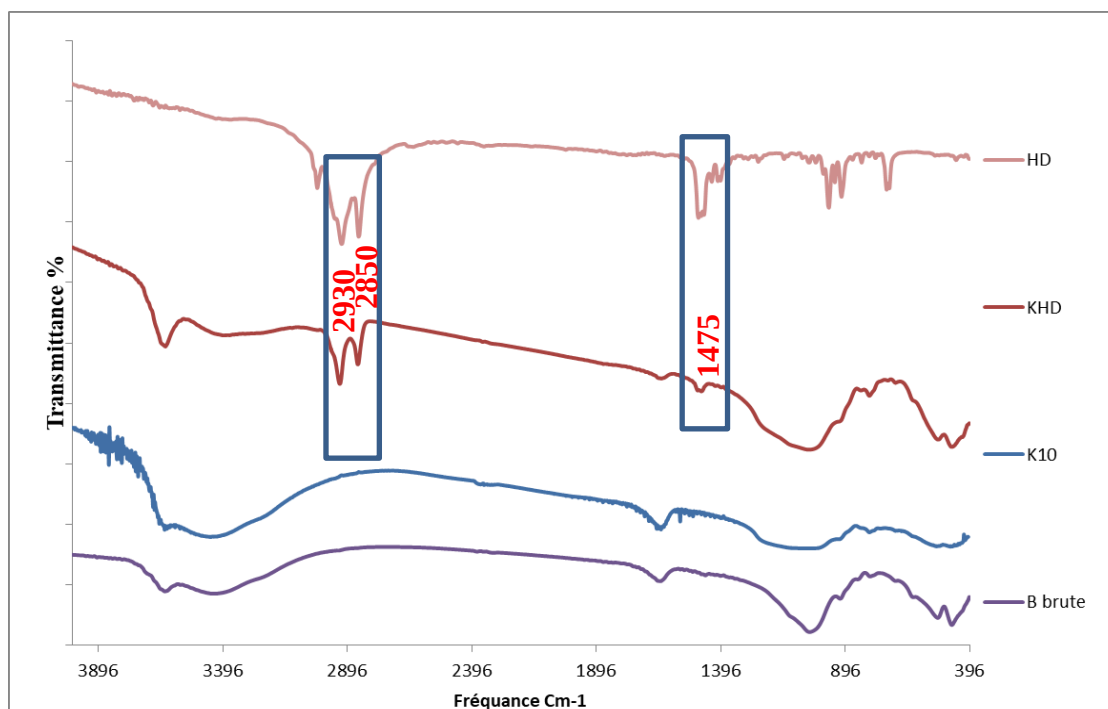


Figure III.3(c) : spectres FTIR des matériaux : B brute, K10, K-HD et le HDTMA.

On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans les sites octaédriques et du taux d'occupation, l'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit [10,11].

- Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).

- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1}

- la bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (B-Na), elle est située entre 1115 et 1020 cm^{-1}

Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe) :

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1}

Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les échantillons B-HD, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de HDTA dans les argiles étudiées. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule [12] ;

Vibrations de valence

- La bande située vers 2848 cm^{-1} (entre 2700 et 3150) est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
- La bande située vers 2924 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3\text{-N}$
- Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} sont masquées, dans le complexe BHD, par des vibrations de déformation Al-OH (926 cm^{-1}) de la montmorillonite Vibrations de déformation
- Les bandes situées entre (1400 et 1500 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 situés à 1475 cm^{-1} .
- Les bandes caractéristiques des ammoniums quaternaires avec effet de masquage par les vibrations de déformation Al-OH (926 cm^{-1}) sont localisées normalement vers 920 et 726 cm^{-1}

Le spectre IRTF de la matrice BHD montre une forte atténuation de l'intensité des bandes d'absorption relatives au groupement OH, indiquant par-là, le remplacement des molécules H_2O par celles de HDTMA. La présence de cette bande dans le matériau B-HD est due à l'existence des groupements OH dans les complexes polycationiques interfoliaires [13]. En résumé donc les pics les plus importants comme suit :

Les vibrations d'élongation à 3618 cm^{-1} pour les groupements OH structuraux présents dans les échantillons de minéraux argileux [14]. La bande près de 3406 cm^{-1} est attribuée au groupement OH étendue de l'eau [15]. La bande observée près de 1633 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation OH de l'eau [15, 16]. Une large bande centrée à environ 988 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation Si-O [17], tandis que les vibrations de déformation Si-O-Al sont trouvées à 515 cm^{-1} [18, 19]. La large bande à 453 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation Si-O-Si [20, 21].

Les échantillons modifiés présentaient des pics importants centrés autour de 2930 et 2850 cm^{-1} , qui doivent être considérés comme des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements $-\text{CH}_2$, respectivement. Ainsi, un pic situé à 1475 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 . Ceci confirme l'insertion de HDTMA dans le réseau argileux de tous ces solides modifiés [9,13].

III. 3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB :

Les modifications de surface ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage fournis par le centre de recherche CRAPC de LAGHOUATE. Des agrandissements

de 5000 et 15000 fois ont été considérés. Les clichés MEB des complexes obtenues sont représentés sur les figures III.4 (a, b, c et d).

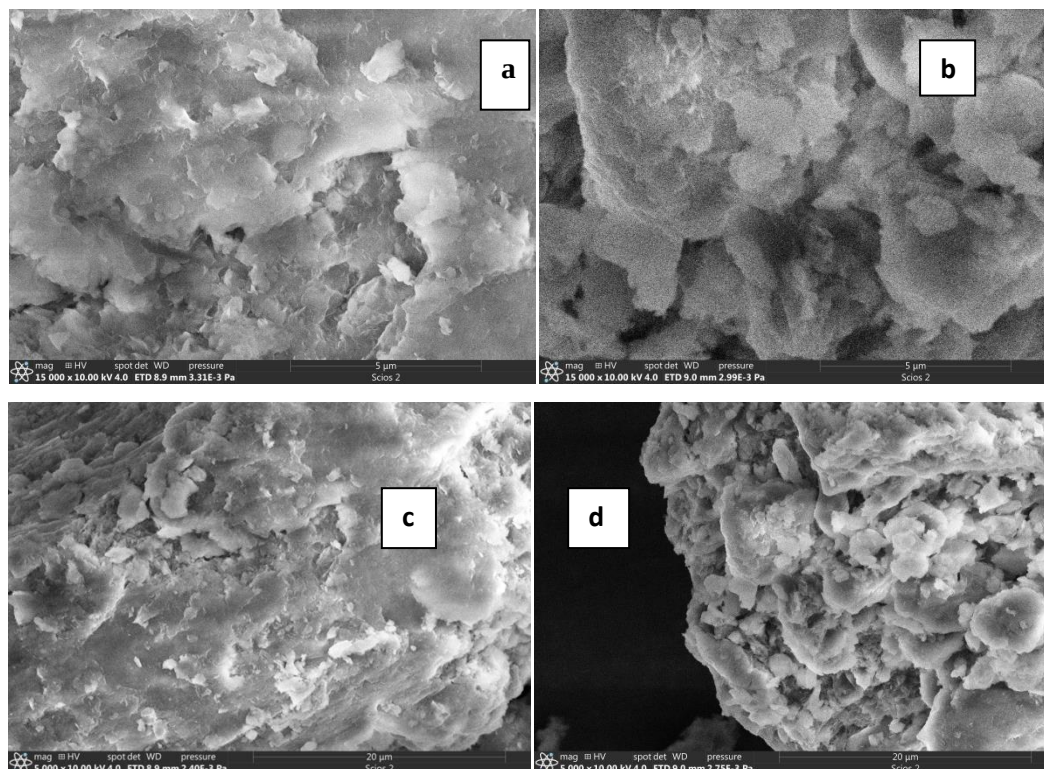


Figure III.4 : Images MEB de BHD (a et c) et de B-NaHD (b et d).

D'après la bibliographie [22,23], les particules du matériau de départ, se présentent sous forme des plaquettes orientés aléatoirement, de longueur et diamètre variables. Ces plaquettes sont constituées de feuillets aluminosilicates. La morphologie de surface des bentonites obtenues à partir d'images MEB montrent des solides présentent une structure de surface relativement compacte et ordonnée. De plus, la surface de ces solides est dépourvue de méso- ou de macropores. La bentonite d'origine était composée de gros agrégats pseudo sphériques de smectite, généralement d'une taille comprise entre 5 et 100 μm [22].

En revanche, nos solides bentoniques organomodifiées (BHD et BNaHD) présentent des structures de surface plus hétérogènes et désordonnées. On suppose que les molécules d'eau ou les cations échangeables présents dans l'espace intercalaire de l'argile sont échangés avec l'HDTMA et fermement occupés dans l'espace intercalaire de la bentonite.

Cette étude confirme ainsi que l'insertion des molécules tensioactives à longue chaîne hydrocarbonée, dans l'espace interfoliaire des argiles, affecte non seulement l'espacement basal mais aussi la taille des particules bentoniques, résultats confirmés dans la bibliographie

[13,23]. Cependant, on a observé que les surfaces de l'échantillon BNaHD (Figure III.4) étaient plus poreuses que celles de l'échantillon BHD, ce qui peut être confirmé par les mesures des capacités adsorptives de Diclofénac dans le reste de ce travail.

III.3. Récupération du Diclophénac:

III.3.1. Conditions opératoires

III.3.1.1. Choix de longueur d'onde

Le spectrophotomètre utilisé est **un Shimadzu UVmini-1240**. Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 200 nm et 400 nm. L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 275 nm.

III.3.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

Le Diclofénac sodique a été dosé à 275 nm. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure (III.5). L'évolution de la densité optique est linéaire avec l'évolution de la concentration en mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,96.

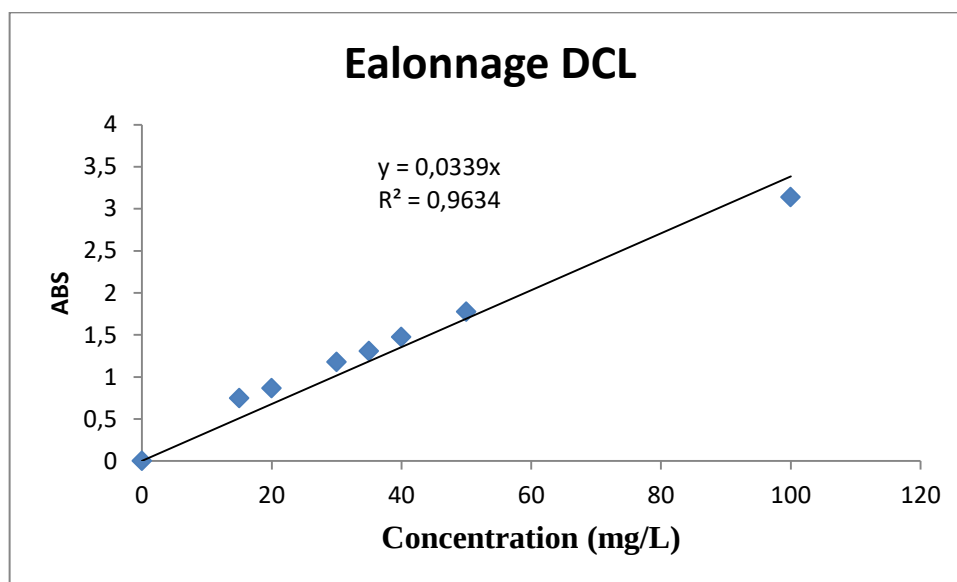


Figure III.5: Courbe d'étalonnage du Diclofénac sodique à 275 nm.

III.4. Effet du ratio solide/solution :

L'influence du ratio solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur les figures (III.6) (a) et (b).

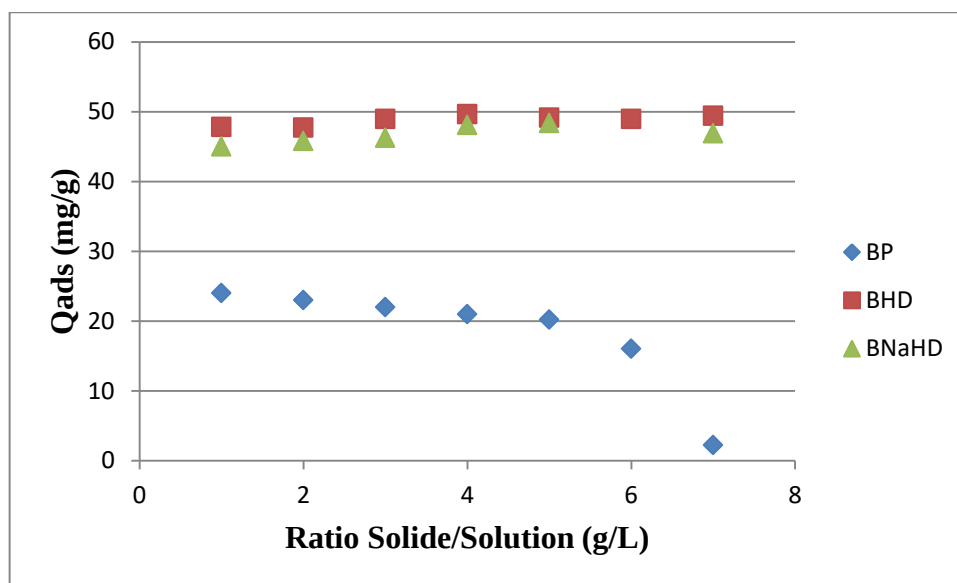


Figure III.6(a): Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du Diclofénac sodique par les différents : BP, B-Na, B-HD et BNa-HD.

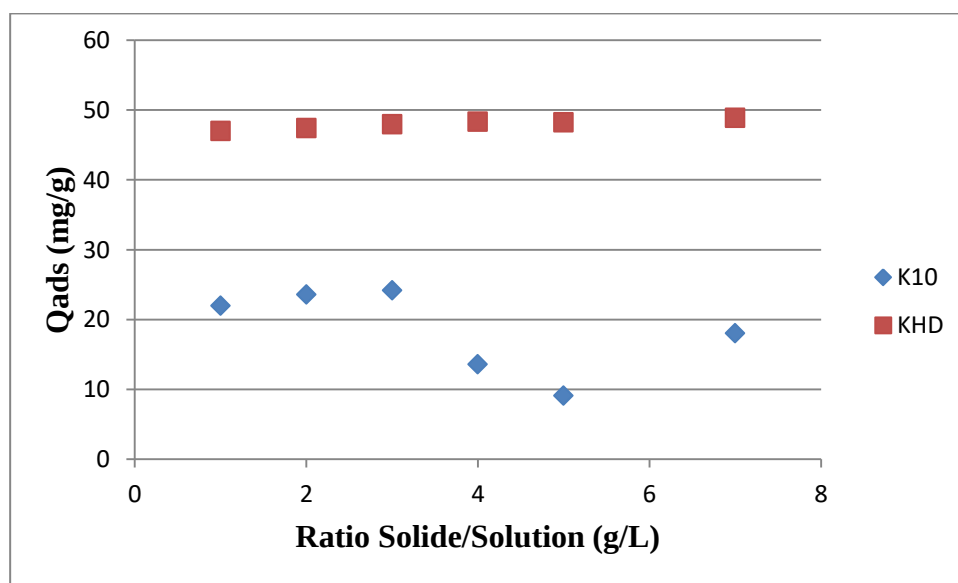


Figure III.6(b): Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du Diclofénac sodique par les matériaux : K10 et KHD.

Nous constatons d'après ces figures, que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [24]. Pour la

majorité des matériaux, le maximum est obtenu pour un ratio de 1 g/L. Ce dernier sera pris en considération pour la suite des travaux.

III.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [25]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [26].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures (III.7(a) et (b)).

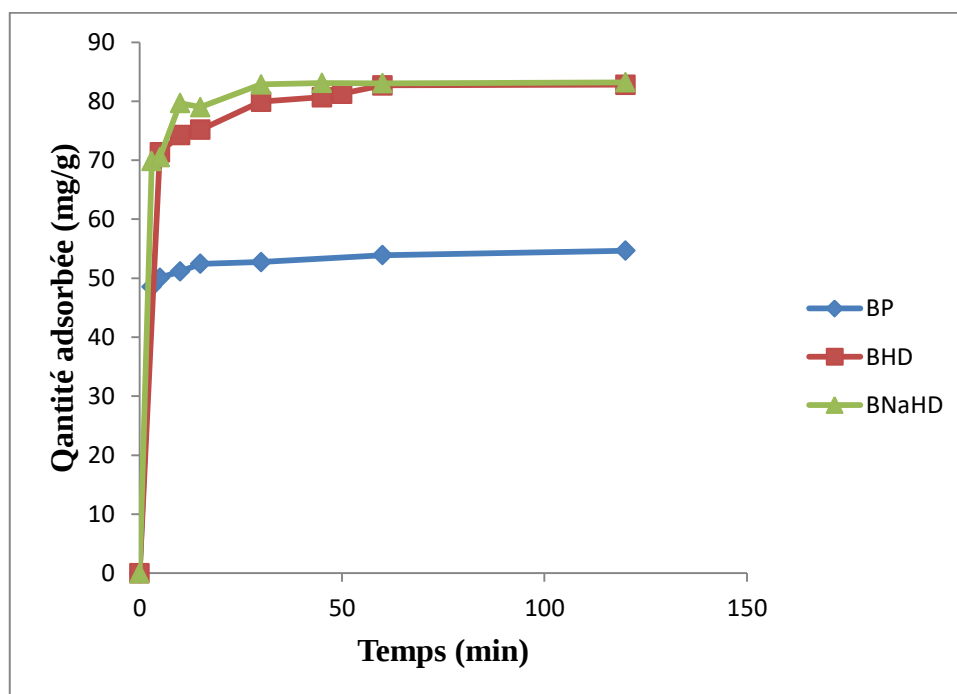


Figure III.7(a) : Evolution de la quantité adsorbée du Diclofénac sodique en fonction du temps par les différents matériaux: BP, B-Na, B-HD et BNa-HD.

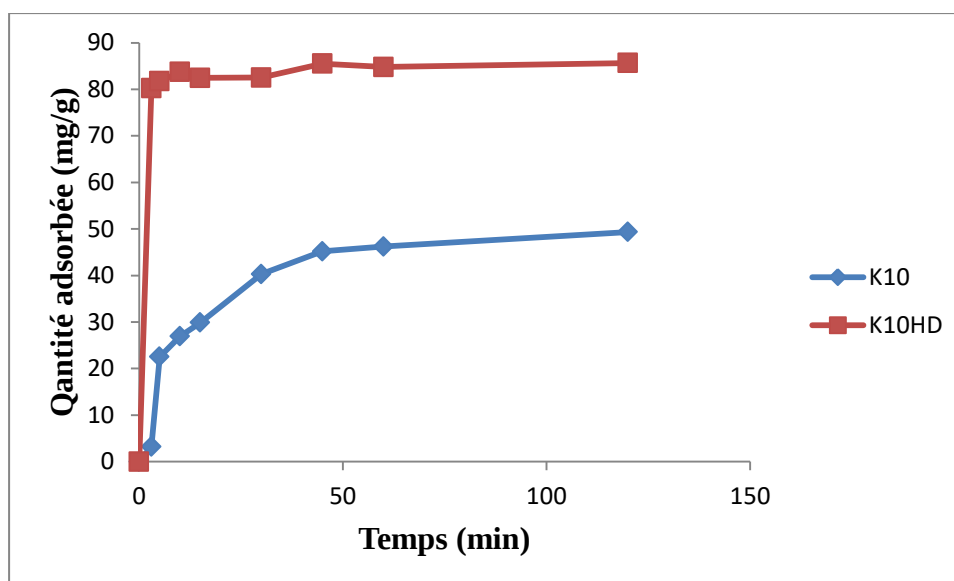


Figure III.7(b) : Evolution de la quantité adsorbée du Diclofénac sodique en fonction du temps par les différents matériaux: K10 et K-HD.

L'adsorption du Diclofénac sodique est très rapide au cours des premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier, la variation n'est plus significative après. De nombreux travaux, concernant la fixation des molécules organiques par les argiles, confortent nos résultats [23, 24, 27, 28].

La quantité adsorbée reste presque similaire pour les deux échantillons avant l'organomodification, en présentant une faible rétention environ 50 et 55 mg/g pour BP et K10 respectivement. Tant que les complexes BHD, BNaHD et KHD présentent des quantités significatives de plus de 84 mg/g pour chaque composé.

La modification de la bentonite améliore bien le taux de rétention de Diclofénac sodique, cette amélioration peut être significative pour des concentrations autres que par rapport à la concentration prise à 120 mg/l.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$. L'application du modèle est

illustrée sur les figures (III.8a), (III.8b); les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (III.6).

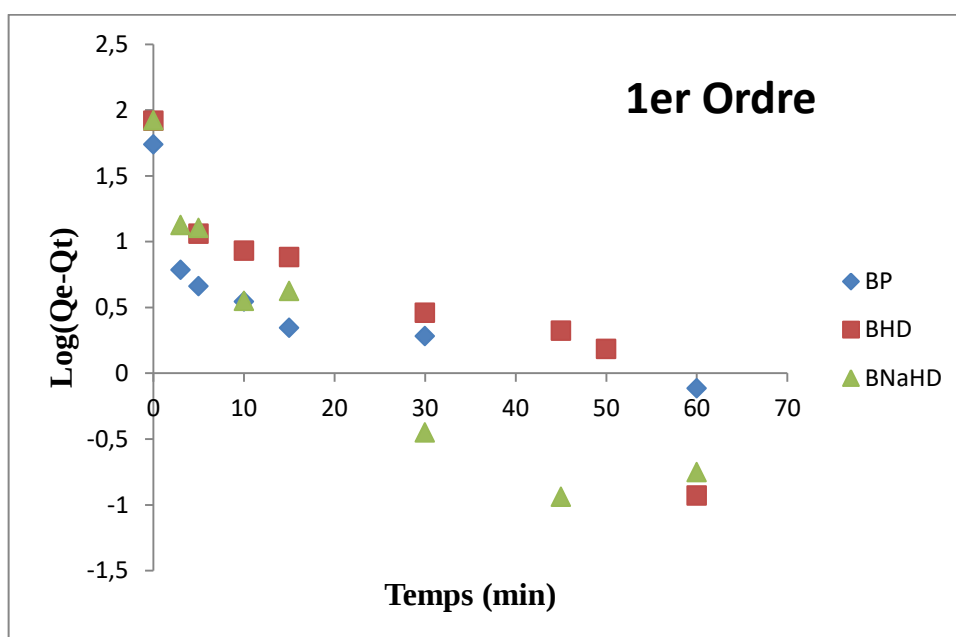


Figure III.8(a): Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.

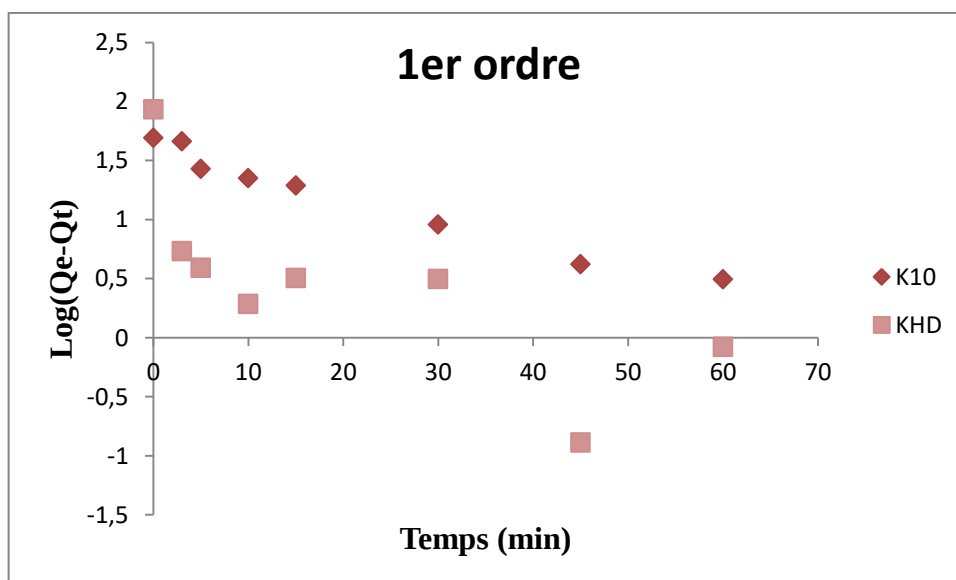


Figure III.8(b): Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.

Tableau III.6: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$Q_{e\text{ exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{e\text{ cal}}(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	Equation linéaire
BP	54,66	9,44442859	0,048363	0,5917	$y = -0,021x + 0,975$
B-HD	82,80	31,7446498	0,0769202	0,8453	$y = -0,0334x + 1,5014$
BNa-HD	83,21	19,8945435	0,0987987	0,8519	$y = -0,0429x + 1,2985$
K10	49,35	41,1235685	0,0467509	0,9664	$y = -0,0203x + 1,6138$
KHD	85,64	10,1433468	0,0612598	0,5397	$y = -0,0266x + 1,006$

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats figure (III.8 a et b), car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $Q_{e\text{ exp}}$, et $Q_{e\text{ cal}}$ calculées (tableau III.6). L'évolution du coefficient de détermination confirme également le non validité de ce modèle.

III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Les paramètres : h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t (figures III.9a et b). Les paramètres sont présentés dans le tableau (III.7).

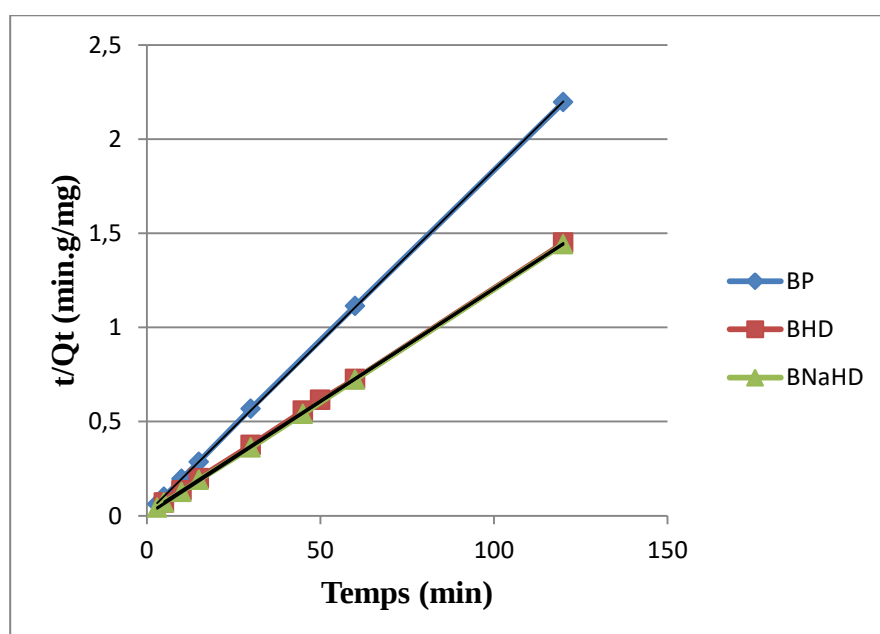


Figure III.9(a): Application du modèle de pseudo- second ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.

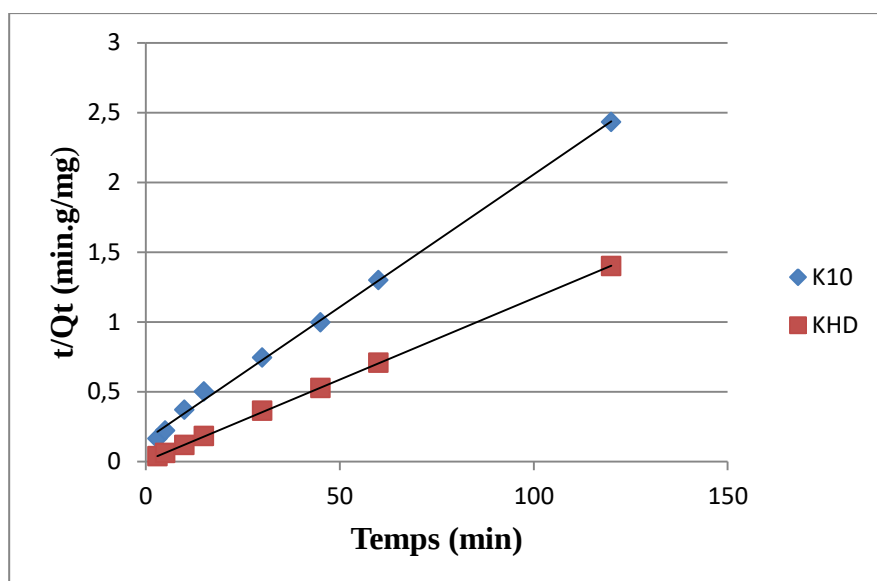


Figure III.9(b): Application du modèle de pseudo- second ordre à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.

Tableau III.7: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Pseudo second ordre				
	$Q_e \text{ cal (mg/g)}$	$Q_e \text{ exp (mg/g)}$	$h \text{ (mg/g.min)}$	$K_2 \text{ (g/mg.min)}$	R^2
BP	54,660767	54,9450549	76,9230769	0,02548	0,9999
BHD	82,8023599	84,0336134	63,2911392	0,00896266	0,9999
BNaHD	83,2153392	84,0336134	135,135135	0,01913649	0,9999
K10	49,3510324	59,8802395	2,98418383	0,00083226	0,9979
KHD	85,6460177	86,2068966	185,185185	0,02491852	0,9999

Nous remarquons sur les différents tracés que l'évolution de t/q_t en fonction du temps est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99, les valeurs des quantités adsorbées obtenues sont proches des celles calculés. Nous déduisons, ainsi, que l'adsorption le Diclofénac sodique suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre.

Ce Modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption [29]. Ce modèle a été appliqué avec succès dans beaucoup de systèmes composé organique-matériau [30-33]. Notons la molécule de Diclofénac est chargée

négativement à partir d'un pH de 4,15 [24], et la surface des aluminosilicates est intercalée par un tensioactif cationique chargée positivement.

III.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur les figures (III.10 a et b) et dans le tableau (III.8).

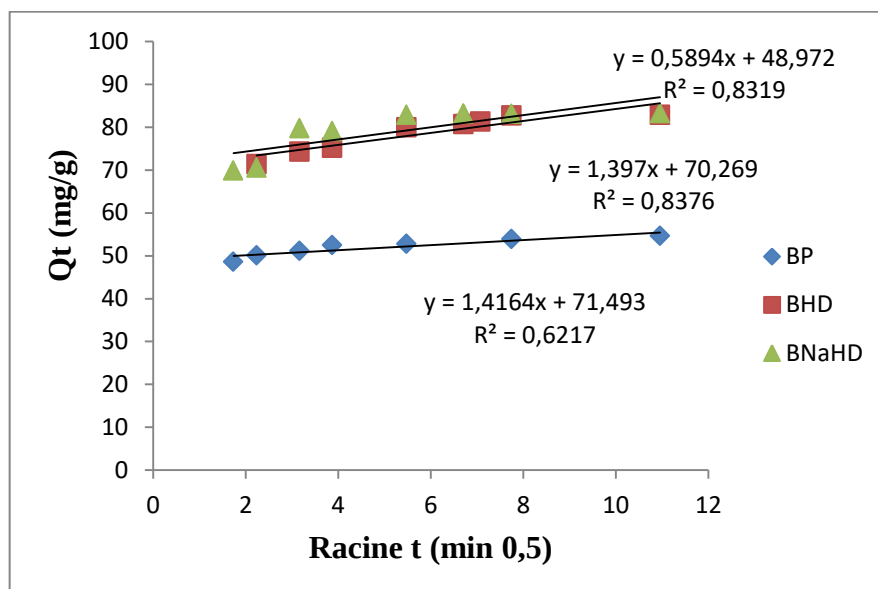


Figure III.10(a): Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.

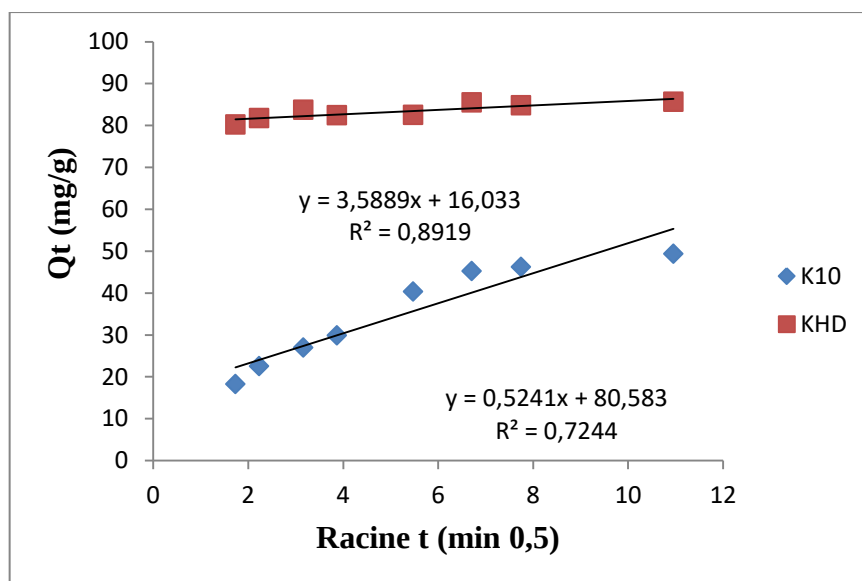


Figure III.10(b): Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires. Les coefficients de détermination du représentés dans le tableau (III.10) sont faibles. Ils démentent bien la diffusion intra-particulaire.

Tableau III.8: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Modèle de diffusion intra-particulaire				
	Q_e $_{exp}(mg/g)$	K_{id} $(mg/g.min^{1/2})$	I (mg/g)	R^2	Equation linéaire
BP	54,6607669	0,5894	0,524	0,8319	$y = 0,5894x + 48,972$
B-HD	82,8023598	1,397	70,269	0,8376	$y = 1,397x + 70,269$
BNa-HD	83,2153392	1,416	71,493	0,6217	$y = 1,4164x + 71,493$
K10	49,3510324	4,354	10,149	0,7722	$y = 4,3544x + 10,149$
KHD	85,6460177	0,524	80,583	0,7244	$y = 0,5241x + 80,583$

III.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du Diclofénac sodique à température ambiante, par les bentonites modifiées, sont représentées sur les figures (III.11 a et b), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de Diclofénac sodique restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 90 min a été pris pour la suite des travaux, ils sont suffisantes pour atteindre l'équilibre.

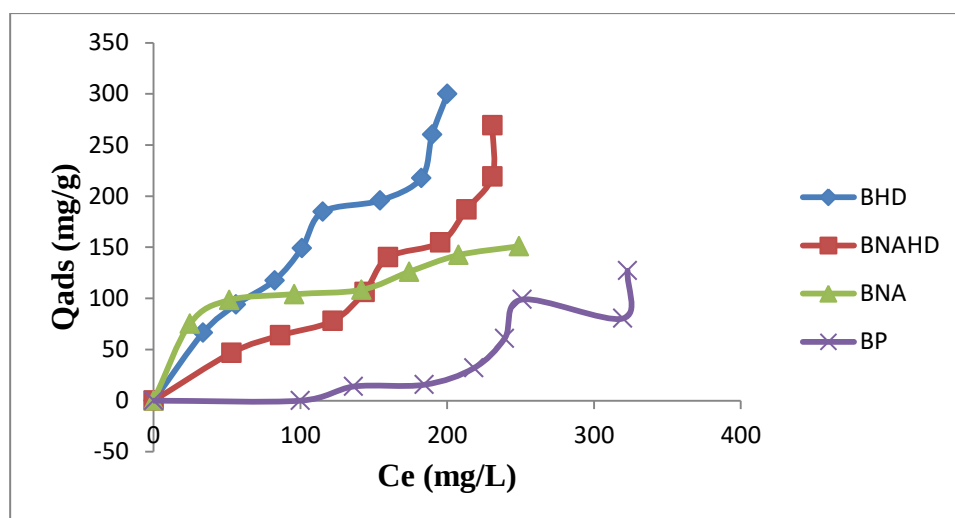


Figure III.11(a): Isothermes d'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux BP, B-HD et BNa-HD à température ambiante.

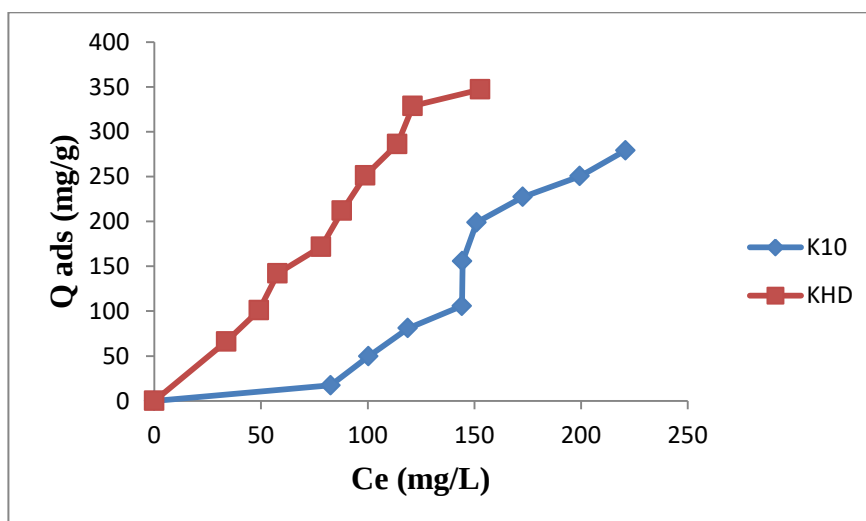


Figure III.11(b): Isothermes d'adsorption de Diclofénac sodique par les matériaux K10 et KHD à température ambiante.

A une température considérée ambiante, les isothermes mettent en évidence des quantités adsorbées approximatives après l'organophilisation des différents matériaux

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al [34] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type S se présentent lorsque l'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la

quantité adsorbée croît, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale adsorbat-adsorbat. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

III.7. Description des isothermes

III.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

III.7.2. Isotherme de Langmuir

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau (III.9).

Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Echantillon	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
BP	1,14012085	0,0153125	0,9106
BHD	833,333333	0,00225437	0,5406
BNaHD	-588,23529	-0,00114849	0,2885
Bna	-151,51515	-1,3397E-05	0,4809
K10	-46,5116279	-0,00126564	0,5499
KHD	-1428,57143	-0,00455885	0,3791

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 . On remarque que le modèle de Langmuir ne

décrit pas convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est très petit pour tous les échantillons.

Par contre pour le BP, le coefficient de corrélation est avérées bon et supérieur par rapport aux autres complexes, un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation d'un colorant cationique sur un certain nombre de matériaux modifiés [30, 31, 35, 36].

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L.C_0)$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$
- Favorable pour $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à température ambiante est représentée sur la figure (III.12). Pour l'échantillon BP les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de Diclofénac sodique par bentonite purifiée est un processus favorable.

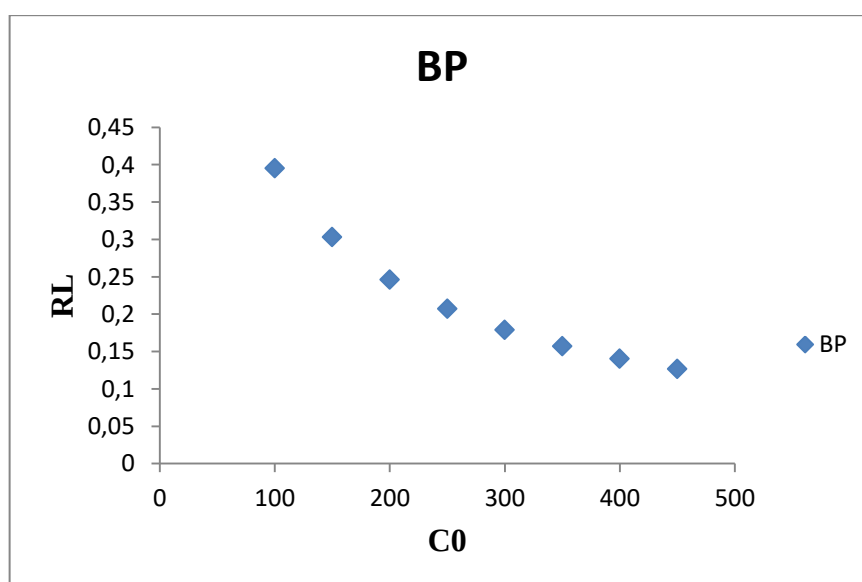


Figure III.12: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale à température ambiante pour BP.

III.7.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (III.10).

Tableau III.10: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Echantillon	K_f	n	R^2	Equation linéaire
BP	2,2209E-05	0,37401354	0,8399	$y = 2,6737x - 10,715$
BHD	3,81675277	1,25344698	0,9699	$y = 0,7978x + 1,3394$
BNaHD	0,41782191	0,87703912	0,928	$y = 1,1402x - 0,8727$
Bna	1,2159E-06	0,56360255	0,8527	$y = 1,7743x - 13,62$
K10	0,00012782	0,36146756	0,9141	$y = 2,7665x - 8,9649$
KHD	1,18435699	0,86602581	0,9822	$y = 1,1547x + 0,1692$

D'après le tableau (III.10), l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère plus bon, comparativement au modèle de Langmuir, pour le matériau K-HD, le coefficient de détermination est en effet supérieur à 0,98, légèrement supérieur par rapports aux autres échantillons. Le coefficient n varie théoriquement avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de l'adsorbant. Il est égale presque l'unité dans l'intervalle des erreurs pour les complexes synthétisées, confirmant ainsi que le processus d'adsorption est favorable. ce qui reflète l'augmentation des capacités d'adsorption trouvées par l'organomodification de ces derniers.

Références bibliographiques

- 📖 [1] B. Makhoukhi. Thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2008.
- 📖 [2] Jouenne. C. A. « Traité de céramiques et matériaux minéraux ». Editions Septima, Paris ,1990.
- 📖 [3] A. Hakkoum. Mémoire de Magistère, université de Tlemcen, 2010.
- 📖 [4] A. Hakkoum., R.Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, JOTCSB.1-8. (2017)
- 📖 [5] Barton T. J. , Bull L. M. , Klemperer W. G. , Loy D. A. , McEnaney B., Misono M., Monson P. A., Pez G., Scherer G. W., Vartuli J. C. and Yaghi O. M., Chem. Mater.11. 2633 (1999). Chem. 57 ,603. (1985)
- 📖 [6]. Bailiche Z. Mémoire Magister, Université Aboubaker belkaid , Tlemcen, 2008.
- 📖 [7] K. Brahim, I. Malki , Etude des propriétés adsorptives des argiles modifiées poursuite cinétique et thermodynamique, Mémoire de master, Université Tiaret, 2021.
- 📖 [8] Z. Wang, W. Zheng, Z. Zhang, L. Chen, Z. Zhang, Y. Li, N. Ma, P. Du, Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine, Appl. Clay Sci. 135 (2017) 378–385.
- 📖 [9] T. De Oliveira et al, Journal of Hazardous Materials xxx (2016) xxx–xxx
- 📖 [10] V. C. Farmer (1974), “the infrared spectra of minerals, mineralogical society, monograph 4, london, 539 p
- 📖 [11] P.Salerno, M. B. asenjo et S. mendioroz (2001), «influence of preparation method on thermal stability and acidity of al–pilcs» thermochimica acta, 379, 101-109.
- 📖 [12] H. D. Williams et I. Fleming (1966), spectroscopic methods in organic chemistry, mcgraw-hill, 222 p
- 📖 [13] F, Salaa, Intercalation d'une argile de type 1:1 par HDTMA et application à la coadsorption de produits pharmaceutiques, Thèse doctorat, Université Mostaganem, 2021.
- 📖 [14] Almeida Azzi A, Osacký M, Uhlík P, Čaplovičová M, Zanardo A, Madejová J. Characterization of clays from the Corumbataí formation used as raw material for ceramic industry in the Santa Gertrudes district, São Paulo, Brazil. Appl Clay Sci. 2016;132–133:232–42.
- 📖 [15] Madejova J, Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source

clays: infrared methods. *Clay Clay Miner.* 2001;49:410–32.

- 📖 [16] Toor M, Jin B, Dai S, Vimonses V. Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *J Ind Eng Chem.* 2015;21:653–61.
- 📖 [17] Parolo ME, Avena MJ, Pettinari G, Zajonkovsky I, Valles JM, Baschini MT. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. *Appl Clay Sci.* 2010;49(3):194–9.
- 📖 [18] Pentrák M, Hronský V, Pálková H, Uhlík P, Komadel P, Madejová J. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: a combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. *Appl Clay Sci.* 2018;163(April):204–13.
- 📖 [19] Ndzana GM, Huang L, Wang JB, Zhang ZY. Characteristics of clay minerals in soil particles from an argillic horizon of Alfisol in central China. *Appl Clay Sci.* 2018;151:148–56.
- 📖 [20] Zhirong L, Uddin MA, Zhanxue S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochim Acta A.* 2011;79:1013–6.
- 📖 [21] Kooli F, Yan L. Chemical and thermal properties of organoclays derived from highly stable bentonite in sulfuric acids. *Appl Clay Sci.* 2013;83–84:349–56.
- 📖 [22] N. Babahoum, M. Ould Hamou, Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications, *BMC Chemistry* volume 15, Article number: 50 (2021)
- 📖 [23] Thanhmingliana, D. Tiwari, *Chemical Engineering Journal* 263 (2015) 364–373 365
- 📖 [24] F, Salaa, Intercalation d'une argile de type 1:1 par HDTMA et application à la coadsorption de produits pharmaceutiques, Thèse doctorat, Université Mostaganem, 2021.
- 📖 [25] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- 📖 [26] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- 📖 [27] F. Khelaif , B. Samet , « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un composé organique par une Kaolinite modifiée chimiquement » université Ibn Khaldoun – Tiaret 2020 /2019
- 📖 [28] S. Derraji, M. EL M'Rabet , A. Dahchour , Y. Cherrah1 , A. Bouklouze, J. Mater. Environ. Sci. 6 (3) (2015) 818-825
- 📖 [29] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.

-  [30] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
-  [31] G. Bayramoglu, B. Altintas, M. Yakup Arica, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 339–346.
-  [32] P. Janoš, V. Šmídová, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005) 19–27.
-  [33] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, P.G. Radhakrishnan, *Applied Clay Science* 43 (2009) 336–342.
-  [34] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
-  [35] E. Eren, B. Afsin, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 220–225.
-  [36] S. Jain, R.V. Jayaram, *Desalination* 250 (2010) 921–927.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Cette étude avait pour but de modifier une argile de type 1:2, la bentonite, provenant de Hammam Boughrara (Tlemcen). Cette dernière a été purifiée, puis traitée par différentes manières, sodifiées, intercalées par un composé organique, soit un tensioactif cationique. La caractérisation a été réalisée principalement par Diffraction des Rayons X et par une analyse spectroscopique FTIR, et par la microscopie électronique à balayage MEB. Le but est de créer de l'espace au sein du solide conduisant à une augmentation de la surface spécifique d'un côté, et de conféré un caractère organophile pour ces matériaux.

En effet, les spectres FTIR confirment cette intercalation de tensioactive dans les différents nanohybrides obtenus, et présentent des caractéristiques typiques des composés organiques, telles que les bandes d'absorption à $2840\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ par rapport aux vibrations d'étirement CH_2 symétriques et antisymétriques des chaînes alkyles tensioactives [1,4], en corrélation avec la variation d'espacement d001, pour l'agencement des tensioactifs au sein des couches silicatées.

La modification des solides bentoniques organomodifiées (BHD et BNaHD) présentent des structures de surface plus hétérogènes et désordonnées en images obtenus par le MEB, même résultats confirmée par Thanhmingliana et al [5].

Les solides obtenus, sont des matériaux mésoporeux capables d'imprégner une molécule de grande masse moléculaire. Ces complexes synthétisés étant connues pour leurs propriétés adsorptives, Ils sont testés ensuite pour la récupération de Diclofénac sodique, un polluant organique souvent trouvé dans les rejets pharmaceutiques, il est toxique et menace la vie quotidienne et l'environnement en générale.

L'étude de l'élimination du DCL par les bentonites modifiées nous a permis d'aboutir aux résultats importantes à signalé. L'étude de la cinétique a montré que la sorption était rapide au cours des premières minutes de temps de contact, au cours desquelles le DCL se fixe sur les surfaces du matériaux, et un palier d'équilibre est atteint rapidement, un temps de contact de 90 minutes s'avéré suffisant pour l'équilibre.

Les résultats expérimentaux sont compatibles avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre [6,7]. Qui suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

Le modèle de Freundlich reflète mieux nos isothermes expérimentales pour nos isothermes expérimentales des complexes organomodifiés synthétisés. Tant que

le modèle de Langmuir reflète mieux les isothermes expérimentales pour les matériaux Bp, résultats trouvés par des travaux antérieurs [8] lors de la récupération de bleu de méthylène, D'autres modèles peuvent être appliquées pour mieux décrire le mécanisme.

Les isothermes obtenues sont de type S d'après la classification de Giles et al. Dans la température considérée ambiante, elles mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée par l'organomodification de différents matériaux étudiés.

Le processus d'adsorption s'expliquerait généralement par des interactions de type attraction électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant, lors de la modification des bentonites par le HDTA, rappelons que ce dernier est un composé amphiphile (T.A). Le Diclofénac sodique se charge négativement en milieu basique avec un caractère particulièrement hydrophobe, la faible quantité adsorbée par les solides bentoniques non intercalées, deviennent significatifs après la modification par le HDTA.

Les grandeurs thermodynamiques, peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, reste une perspective pour révéler la nature et les grandeurs thermodynamiques du processus de fixation de Diclofénac sodique sur la surface de ces complexes.

Références bibliographiques

- 📖 [1] M. Lepoitevin, S. Balme, M. Jaber, R. Guégan, J.M. Janot, P. Dejardin, F. Henn, BSA and lysozyme adsorption on montmorillonite: influence of the interlayercation, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 396–402.
- 📖 [2] R. Guegan, Confinement effects on water structure in membrane lyotropic phases, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 485–490.
- 📖 [3] R. Guegan, Self-assembly of a non-ionic surfactant onto a clay mineral for the preparation of hybrid layered materials, *Soft Matter* 9 (2013) 10913–10920.
- 📖 [4] R. Guégan, K. Sueyoshi, S. Anraku, S. Yamamoto, N. Miyamoto, Sandwich organization of non-ionic surfactant liquid crystalline phases as induced by large inorganic K₄Nb₆O₁₇ nanosheets, *ChemComm* 52 (8) (2016) 1594–1597.
- 📖 [5] Thanhmingliana, D. Tiwari, *Chemical Engineering Journal* 263 (2015) 364–373 365
- 📖 [6] T. De Oliveira et al, *Journal of Hazardous Materials* xxx (2016) xxx–xxx.
- 📖 [7] F. Salaa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 396 (2020) 125226.
- 📖 [8] K. Brahim, I. Malki, Etude des propriétés adsorptives des argiles modifiées poursuite cinétique et thermodynamique, *Mémoire de master, Université Tiaret*, 2021.

Résumé:

Les argiles sont considérées aujourd'hui, comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance et disponibilité, les bentonites de Maghnia, une fois modifiées, peuvent révéler des pouvoirs absorbants intéressants, nous avons modifié ces matériaux par différentes méthodes, et les caractérisés avant de les valoriser. Ces matériaux ont montré également un meilleur pouvoir de dépollution des eaux polluées par des rejets pharmaceutiques. L'étude de l'élimination du Diclofénac sodique par ces bentonites modifiées nous a permis d'aboutir aux résultats importants à signaler. L'étude cinétique montre que ce processus suit parfaitement le modèle de pseudo second ordre. Le modèle de Langmuir reflète mieux nos isothermes expérimentales. Pour les matériaux B-Na et B-P, tant que le modèle de Freundlich reflète mieux les bentonites organomodifiées BHD, BNa-HD et KHD.

Mots clés : Diclofénac, les argiles modifiées, la bentonite , l'adsorption.

Abstract :

Clays are considered today to be interesting adsorbent materials, due to their low cost, abundance and availability, Maghnia bentonites, once modified, can show interesting absorptive powers, we have modified these materials by different methods, and characterized them before valuing them. These materials have also shown a better power of depollution of water polluted by pharmaceutical waste. The study of the elimination of dichlophenac by these modified bentonites gave us important and reported results. The kinetics study shows that this process follows the pseudo-second order model. Langmuir's model better reflects our experimental isotherms. For B-Na and B-P materials, as long as the Freundlich model better reflects organomodified bentonites B-HD, BNa-HD et KHD.

Keywords: diclophenac, modified clays, bentonite, adsorption.

ملخص

يعتبر الصلصال اليوم من المواد المدمصة المثيرة للاهتمام ، نظرًا لتكلفتها المنخفضة ووفرتها وتوافرها ، فبمجرد تعديلها ، يمكن أن تظهر بنتونايت مغنية قوى امتصاص ، وقد قمنا بتعديل هذه المواد بطرق مختلفة ، وتمييزها قبل تقييمها أظهرت هذه المواد أيضًا قوة أفضل في تلون المياه الملوثة بالنفايات الصيدلانية. أعطتنا دراسة استرجاع الديكلوفيناك الصودي بواسطة هذه البنتونايت المعدلة نتائج مهمة تمت الإشارة إليها دراسة الحركية أثبتت أن هذا الامتصاص يتبع نموذج شبه الدرجة الثانية. يعكس نموذج لانجموير بشكل أفضل متساويات الحرارة التجريبية لدينا. بالنسبة لمواد B-Na و B-P ، طالما أن نموذج فراندليش يعكس بشكل أفضل البنتونايت العضوية B-HD BNa-HD et KHD .

الكلمات المفتاحية: الديكلوفيناك الصودي ، طين معدل ، بنتونايت ، ادمصاص.