



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET
DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم -
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : M2.... / GP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Étude de l'élimination du chrome VI et de la
tétracycline par adsorption sur
une argile locale brute et thermiquement modifiée**

Présenté par :

MOULAY Ikram

Soutenue le 15/06/2020 devant le jury composé de :

Président :	BAGHDAD Aouatef	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	AGUEDAL Hakim	MCB	Université de Mostaganem
Encadrant :	MEROUANI Djilali Redha	Pr	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Pour commencer, je remercie Allah, Le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail. Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, dirigé par Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi**. Je le remercie vivement de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon encadreur Monsieur **MEROUANI Réda Djilali**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir assuré la direction de ce mémoire, pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, pour sa disponibilité, sa confiance et les conseils qu'il m'a généreusement prodigués et qui m'ont beaucoup aidé durant la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame **BAGHDAD Aouatef**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, et à Monsieur **AGUEDAL Hakim**, Docteur en Génie des Procédés à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir fait bénéficier de son expérience, de ses précieux conseils et son aide et aussi d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ainsi, à Madame **DAOUD Meriem**, Ingénieur au laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, pour les matériels qui m'ont été accordés et mis à ma disposition lors de ma recherche.

Mes remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste mémoire.

Dédicace

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes sœurs

A mes deux frères

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE	3
I.1. REJETS PHARMACEUTIQUES	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Définition des substances pharmaceutiques	4
I.1.3. Sources des rejets pharmaceutiques	4
I.2. TÉTRACYCLINE	7
I.2.1. Introduction	7
I.2.2. Définition	7
I.2.3. Propriétés physico-chimiques et spéciation de tétracycline	8
I.2.4. Toxicité chez les organismes vivants	9
I.3. CHROME	10
I.3.1. Introduction	10
I.3.2. Propriétés physico-chimiques du chrome	11
I.3.3. Le chrome hexavalent	12
I.3.4. Toxicité du chrome	12
I.4. ARGILES	13
I.4.1. Introduction	13
I.4.2. Définition	13
I.4.3. Structure des minéraux argileux	14
I.4.4. Classification des minéraux argileux	15
I.5. LE GRES	16
I.5.2. Définition	16
BIBLIOGRAPHIE	18
CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE	21
II.1. SPECTROPHOTOMÉTRIE UV-VISIBLE	22
II.1.1. Définition	22
II.1.2. Principe	22

II.2. METHODES EXPERIMENTALES	23
II.2.1. Introduction	23
II.2.2 Adsorbat	23
II.2.3. Détermination du point zéro charge Adsorbat	25
II.3. ADSORPTION DU CHROME (VI)	26
II.3.1. Dosage du chrome	26
II.3.2. Courbes d'étalonnages	27
II.3.3. Conditions opératoires	27
II.3.4. Effet de dose	29
II.3.5. Etude cinétique	29
II.3.6. Modèle pseudo-premier ordre	30
II.3.7. Modèle pseudo-second ordre	32
II.3.8. Etude des isothermes d'adsorption	33
II.3.9. Isotherme de Freundlich	34
II.3.10. Isotherme de Langmuir	36
II.3.11. Etude thermodynamique d'adsorption du chrome (VI)	37
II.4. ADSORPTION DE LA TETRACYCLINE	40
II.4.1. Balayage UV-Visible	40
II.4.2. Courbe d'étalonnage	40
II.4.3. Mode opératoire	41
II.4.4. Effet du pH	43
II.4.5. Etude cinétique	43
II.4.6. Modèle pseudo-premier ordre	44
II.4.7. Modèle pseudo-second ordre	45
II.4.8. Isothermes	46
II.4.9. Description des isothermes	47
II.4.10. Grandeurs thermodynamiques	49
BIBLIOGRAPHIE	51
CONCLUSION GENERALE	52

INTRODUCTION GENERALE

Durant les dernières décennies, les recherches scientifiques réalisées dans le domaine de l'écotoxicologie ont principalement porté sur l'étude des polluants de synthèse organique largement utilisés dans le domaine pharmaceutique et agricole, hautement toxiques et récalcitrants tels que les biphényles polychlorés (BPC), le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), l'hexachlorobenzène (HCB) ...[1]. Bien qu'ils soient encore présents dans les différents milieux aquatiques et terrestres, ces produits sont maintenant réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays industrialisés [2].

À partir du début des années 1990, les études se sont davantage intéressées aux produits chimiques moins persistants mais pouvant causer préjudice à l'environnement à de faibles concentrations [3]. Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les substances pharmaceutiques font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante [4]. Ces derniers ont joué un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisées en médecine humaine et en médecine vétérinaire. Parmi ces polluants médicamenteux, il y a les antibiotiques.

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies qui contribuent à l'élimination de la tétracycline, l'adsorption. Un procédé rapide, économique et à faible coût énergétique, et ne forme pas de composés secondaires. L'adsorption est largement appliquée dans les applications de traitement de l'environnement à travers le monde. Les systèmes d'adsorption liquide-solide sont basés sur la capacité de certains solides à concentrer préférentiellement des substances spécifiques des solutions sur leurs surfaces en utilisant des adsorbants naturels tels que des substances humiques, des matières organiques, sols et minéraux argileux.

Les minéraux argileux sont abondants dans la nature. En raison des caractéristiques de leurs structures complexes et contrôlables, elles peuvent être reconstruites efficacement par échange d'ions, ce qui se traduit par une large gamme d'applications et une valeur économique élevée. Les minéraux argileux utilisés comme adsorbants ont un rôle unique dans le traitement des eaux. La capacité des argiles à adsorber des composés organiques plus ou moins complexes est connue depuis longtemps et le rôle des argiles dans la préservation de la matière organique en milieu sédimentaire a même été avancé.

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce contexte, notre mémoire de fin d'études porte sur la récupération du chrome et la tétracycline par une argile locale dite grès plus connus sous l'appellation du RHASSOUL ou *SALSAL* via un procédé unitaire d'adsorption. La tétracycline est antibiotique est utilisé pour le traitement et la prévention de maladies infectieuses. C'est un agent bactéricide qui agit en inhibant la synthèse de la protéine bactérienne et il présente une activité contre une large gamme de microorganismes. Or, les doses ingérées ne sont pas complètement métabolisées, de sorte que sa présence en quantités appréciables dans la nature peut entraîner le développement d'une résistance des micro-organismes à cet antibiotique.

Le mémoire est subdivisé en deux chapitres majeurs :

- Le premier chapitre englobe des considérations théoriques sur le chrome, la tétracycline, le phénomène d'adsorption et un aperçu sur les argiles.
- Le second chapitre regroupe la partie, matériels et méthodes ainsi que tous les résultats de l'étude d'adsorption.

Le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des recommandations.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HALLING-SORENSEN, B., NORS NIELSEN, S., LANZKY, P. F., INGERSLEV, F., HOLTEN LUTZHOFT, H. C. et JORGENSEN, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, vol. 36, no 2, p. 357-393.
- [2] OLIVIER, M. J. (2003). *Chimie de l'environnement*. 4e édition, 1996), Les productions Jacques Bernier (Ed.), Saint-Lambert-de-Lauzon, 303 p.
- [3] JONES, O. A., LESTER, J. N. et VOULVOULIS, N. (2005). Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, vol. 23, no 4, p. 163-167.
- [4] Halling-Sorensen et al., 1998; Daughton et Ternes, 1999; Jorgensen et Halling-Sorensen, 2000; Zuccato et al., 2000; Heberer, 2002 et Jones et al., 2005

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. REJETS PHARMACEUTIQUES

I.1.1 Introduction

Récemment, la recherche scientifique dans l'eau domaine des traitements des eaux s'est accentuée sur les micropolluants chimiques, plus précisément, les produits pharmaceutiques. Ces derniers jouent un rôle prépondérant dans l'amélioration de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles [1]. Des molécules pharmaceutiques ont été détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80, mais ce n'est qu'à partir des années 2000 que des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux [1]. Ceci a eu pour conséquence un intérêt plus accru pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement et la santé de ces produits. [2,3]

I.1.2 Définition des substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées 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) [4].

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques [5].

I.1.3 Sources des rejets pharmaceutiques

La présence des médicaments dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Les principales sources environnementales de produits pharmaceutiques sont les effluents d'eaux usées municipales, le lessivage et le ruissellement des terres agricoles ainsi que les activités aquacoles [6].

Ces sources de rejets sont difficiles à quantifier du fait qu'une bonne proportion est diffuse et que peu d'études ont été réalisées à ce sujet. La figure I.1 illustre les sources possibles de la présence de résidus médicamenteux dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau de robinet.

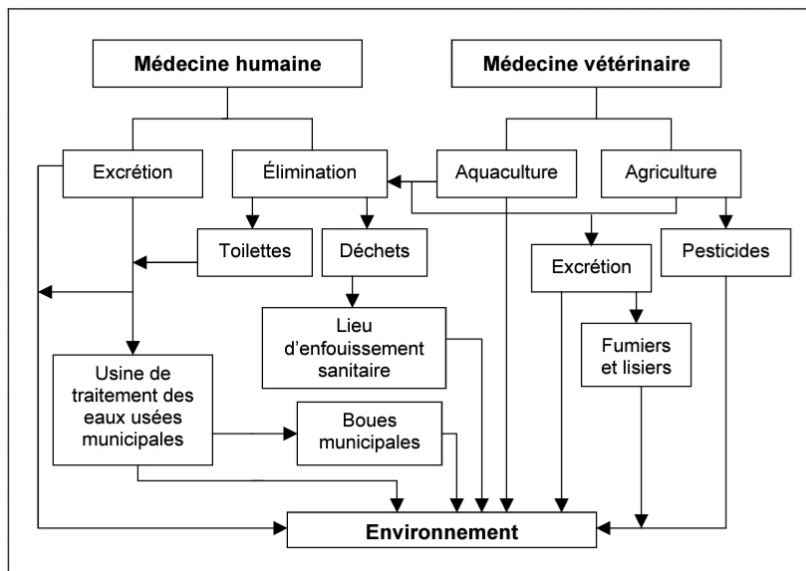


Figure I.1 : Principales sources des rejets pharmaceutiques concernés dans l'environnement ^[7].

❖ Sources résiduelles :

À la suite de leur consommation ou de leur application, les médicaments sont totalement, partiellement ou aucunement métabolisés par l'organisme humain avant d'être excrétés, via l'urine et les fèces, dans un réseau sanitaire municipal. Les produits médicaux consommés sont évacués avec les eaux usées résidentielles et hospitalières sous forme de métabolites et/ou de produits intacts. Ces eaux usées sont généralement acheminées dans les meilleurs cas vers les stations d'épuration municipales ; dépendamment de l'efficacité du traitement, une quantité variable de médicaments est rejetée dans le milieu aquatique via les effluents municipaux. Le rejet des eaux usées urbaines traitées ou non dans l'environnement constitue donc une source ponctuelle majeure de médicaments dans l'environnement [8].

❖ Sources agricoles :

En médecine vétérinaire, les antibiotiques tétracyclines et les hormones œstrogènes synthétiques sont administrés aux animaux d'élevage agricole sous forme de vaccins ou de nourriture. Ces excréments sont directement rejetés au sol lorsque les bêtes sont au champ ou sont conservés comme fertilisants agricoles (fumiers et lisiers) pour être épandus ultérieurement. L'excrétion au sol et l'épandage des déjections animales ou de boues municipales sur les terres agricoles constituent d'importantes sources diffuses de médicaments dans l'environnement [8]. L'érosion, le lessivage, le ruissellement et la lixiviation de ces terres, à la suite d'une pluie contaminent les sols, les eaux souterraines et les eaux de surface.

❖ Sources aquacoles :

Les antibiotiques tétracyclines et les hormones œstrogènes synthétiques sont administrés aux élevages aquacoles (algues, poissons, crustacés ou mollusques) sous forme de nutriments alimentaires [9]. La nourriture non consommée, l'excrétion des différents élevages et les effluents aquacoles constituent d'importantes sources diffuses et ponctuelles des médicaments concernés dans l'eau et les sédiments.

I.2. Tétracycline

I.2.1 Introduction

Dans la littérature scientifique, une attention a été particulièrement consacrée à la présence des médicaments dans les effluents liquides. Ce qui s'est traduit par un nombre très élevé de publications et revues confirmant leurs toxicités et leurs présences dans une variété d'échantillons de l'environnement. Les antibiotiques, les analgésiques, les anti-inflammatoires, les normolipémiants, les antihypertenseurs, les β -bloquants, les agents de contraste ou les antiépileptiques sont retrouvées dans les eaux. D'une manière générale, les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'un composé à l'autre, mais également d'un site à l'autre. Les concentrations rapportées dans les effluents de stations d'épuration ou dans l'eau de surface vont de quelques nanogrammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre [10]. Parmi ces polluants médicamenteux nous citons les antibiotiques.

I.2.2 Définition

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques, elles pénètrent bien dans les cellules [11]. Découverte en 1948, la tétracycline est produite par une bactérie du genre *Streptomyces*. Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxy-tétracycline et la chlorotétracycline [12].

Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [13]. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication [13].

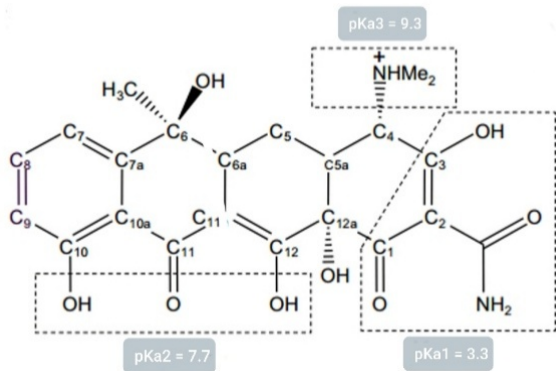
En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxy-tétracycline et de chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [14].

En aquaculture, cet antibiotique est principalement utilisé pour favoriser la croissance des élevages et pour traiter des ulcères, des furoncles et des maladies infectieuses affectant les poissons [14].

I.2.3 Propriétés physico-chimiques et spéciation de tétracycline

Les caractéristiques physico-chimiques de la Tétracycline sont présentées dans le tableau I.1:

Tableau I.1. : Caractéristiques physico-chimiques du médicament étudié.

Caractéristiques physico-chimiques	Tétracycline
Poids mol. (g/mol)	444,4
Formule chimique	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
Structure chimique	
Solubilité (mg/L) (25°C)	231
pKa (20°C)	3,3 / 7,7 / 9,3

La tétracycline est une molécule amphotère avec les groupes fonctionnels ionisables multiples : un groupe de tricarbonylamide, un groupe phénolique de dicétone et un groupe amino-diméthyle. La tétracycline peut subir des réactions de protonation-déprotonation et présente différentes espèces selon le pH de la solution (Fig. I.2). Les espèces de tétracycline peuvent avoir des charges :

- Positive (H_3TC^+ , $pH < 3,3$) ;
- Neutre (H_2TC^0 , $3,3 < pH < 7,7$) ;
- Simple négative (de HTC^- , $7,7 < pH < 9,3$) ;
- Double (TC^{2-} , $pH > 9,3$).

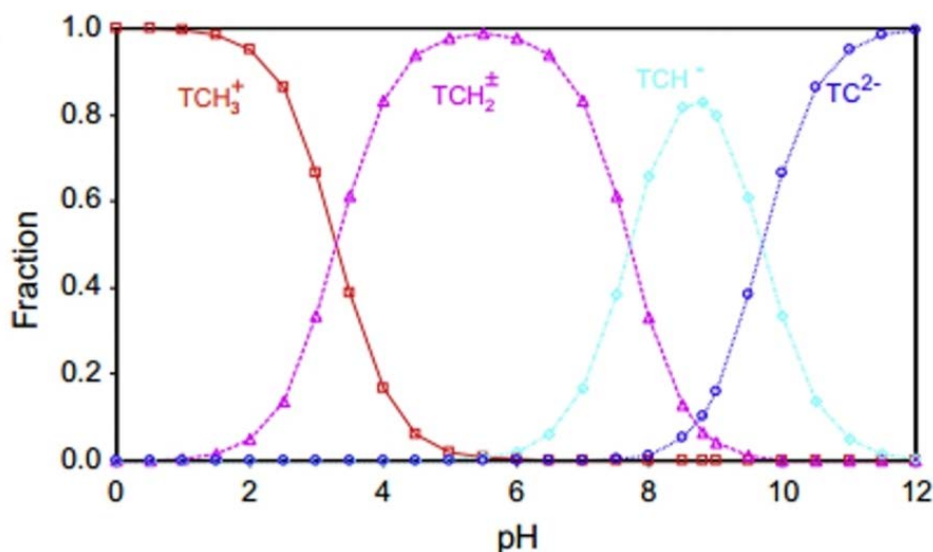


Figure I.2 : Spéciation de tétracycline en fonction de pH [15].

I.2.4 Toxicité chez les organismes vivants

La toxicité constitue la mesure des effets nocifs d'une substance chez un organisme exposé pendant une période de temps à cette dernière. Dans l'environnement, le caractère toxique d'un médicament est généralement de trois types ; il peut causer la mort (toxicité létale), altérer le comportement et la productivité biologique (toxicité sublétale) ou troubler les fonctions génétiques d'un organisme (toxicité chronique ou insidieuse).

Le tableau I.2 expose les effets toxiques de tétracycline chez une variété d'organismes en fonction des trois principaux types de toxicités susmentionnés.

Nous remarquons qu'en fonction de la concentration de la TC et la durée de l'exposition, les effets observés peuvent aller d'une inhibition à la mortalité.

Tableau I.2 : Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes.

Médicaments	Organismes testés	Toxicités	Durées des tests	Effets observés	Références
Tétracycline	<i>Daphnia magna</i>	CSEO = 340 mg/l	96 heures	Inhibition de la mobilité	Carlsson <i>et al.</i> , 2005
	<i>Nitzschia closterium</i>	CE ₅₀ = 16 mg/l	72 heures	Non spécifiés	Webb, 2001
	<i>Salvelinus namaycush</i>	CL ₅₀ = 220 mg/l	96 heures	Mortalité	
	<i>Morone saxatilis</i>	CL ₅₀ > 182 mg/l	96 heures	Mortalité	
	<i>Vibrio fisheri</i> (bactérie)	CE ₅₀ = 25 µg/l	24 heures	Inhibition de la biosynthèse des protéines	Backhaus et Grimme, 1999
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE ₅₀ = 2,2 mg/l	7 jours	Inhibition de la croissance	Halling-Sorensen <i>et al.</i> , 2002
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	CE ₅₀ = 0,09 mg/l	3 jours		
	<i>Lemma minor</i>	CME0 = 1 µg/l CE ₅₀ = 1,06 mg/l	5 jours 7 jours	Stimulation de la croissance Inhibition de la croissance	Pamonti <i>et al.</i> , 2004
	<i>Synechocystis sp.</i>	CME0 = 10 µg/l	5 jours	Inhibition de la croissance	
	Bactéries non spécifiées (sol)	CME0 = 1-10 µg/l	Non spécifiée	Inhibition de la croissance	Thiele-Bruhn, 2003
Bactéries non spécifiées (boues municipales)	CE ₅₀ = 0,08 mg/l	21 jours	Inhibition de la reproduction	Wollenberger <i>et al.</i> , 2000	

I.3. CHROME

I.3.1 Introduction

Le chrome a été découvert dans un minerai du plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVIII^e siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Il est le 21^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre et le sixième métal de transition le plus abondant [16]. Le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation. Le chrome hexavalent est considéré comme la forme la plus toxique en raison de son potentiel d'oxydation élevé, de sa forte solubilité et de son importante mobilité à travers les membranes dans les organismes vivants et dans l'environnement [17,18].

Les applications industrielles du chrome sont nombreuses et très diversifiées. Le chrome est utilisé dans l'industrie : automobile, acier, revêtement métallique, raffinage du pétrole, pâte et papier, tannage et finissage du cuir, produits chimiques organiques et inorganiques, textile et engrais [16]. Compte tenu de ses applications massives qui exploitent ses couleurs mais aussi beaucoup de ses autres qualités, il va de soi que de grandes quantités d'effluents chromés soient produites et éventuellement rejetées dans la nature sans être traitées, ce qui n'est pas sans conséquences pour l'environnement.

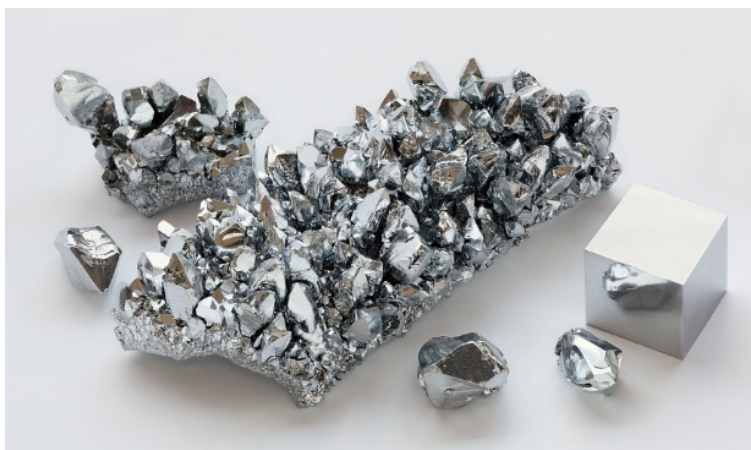


Figure I.3 : Cristaux de chrome ultra pur.

I.3.2 Propriétés physico-chimiques du chrome

I.3.2.1 Propriétés physiques

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996, de densité 7,14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI_B), il existe sous plusieurs états d'oxydation : du Cr (0) de forme métallique jusqu'à Cr (VI). Il est obtenu à partir : du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre.

I.3.2.2 Propriétés chimiques

Dans l'environnement, le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent Cr (VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydoréducteur du milieu naturel. La figure I.3 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieux aqueux en fonction de pH.

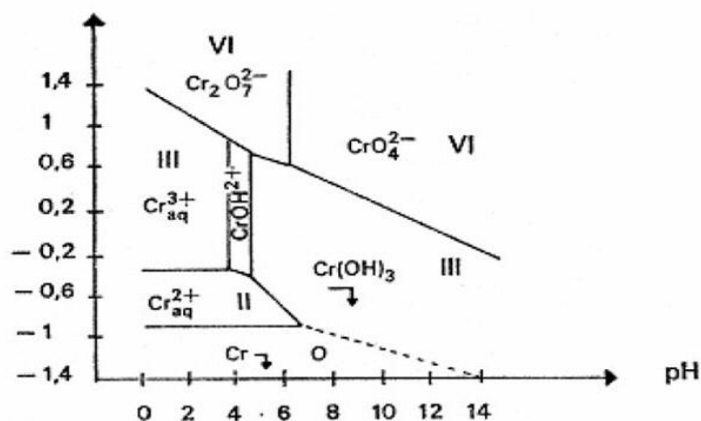


Figure I.3 : Diagramme potentiel- pH du chrome (solution 10⁻² M) [19].

I.2.3 Le chrome hexavalent

Les sels de chrome hexavalent existent sous forme de chromate ou de dichromate. Certains sont hydrosolubles (acide chromique, dichromate de potassium), et sont utilisés comme agents oxydants et en traitement de surface. D'autres sels peu hydrosolubles (chromates de calcium, de plomb, de zinc ...etc.) sont employés comme pigments et agents anticorrosion dans les peintures en remplacement du minium, un oxyde de plomb très toxique [20]. Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [19]. Il se trouve essentiellement sous forme d'oxo-anions comme le montre la figure I.4.

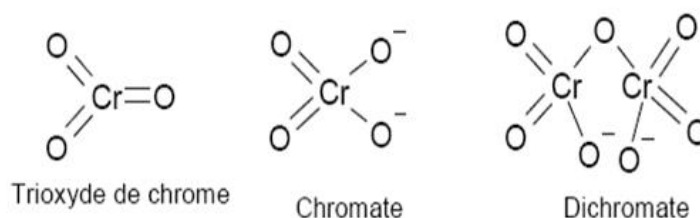


Figure I.4 : Les différentes structures du chrome hexavalent.

I.3.4 Toxicité du chrome

Le chrome sous la forme trivalente et à l'état de trace, intervient dans diverses réactions biochimiques du métabolisme des glucides et des lipides principalement. L'absorption excessive du chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé tout comme des perturbations du métabolisme en l'occurrence le diabète. Les manifestations toxiques du chrome sont attribuées à la forme hexavalent qui provoque les diverses conséquences sur la santé même à de faibles concentrations. Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérogènes [21]. Une exposition aiguë au Cr (VI) provoque des nausées, de la diarrhée, des dommages au foie et aux reins, une dermatite, une hémorragie interne et des problèmes respiratoires [22]. L'inhalation de matières contenant du Cr (VI) peut provoquer une congestion nasale, de l'asthme, une bronchite, une pneumonie et une inflammation du foie [23].

I.4. ARGILES

I.4.1 Introduction

De nos jours, les argiles naturelles sont employées dans des domaines aussi divers que la céramique, le forage pétrolier, le bâtiment, la médecine et la dépollution. En tant que matière brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et des impuretés cristallines. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

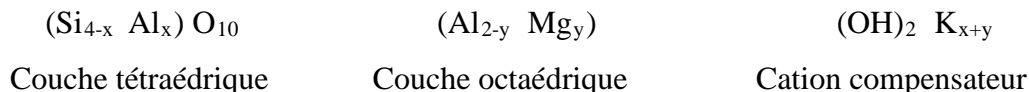
- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent pour des propriétés hydrophiles [24].

I.4.2 Définition

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [25]. Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux de dimension moyenne de l'ordre de 2μ [26]. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre qu'une argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), **calcium (Ca)**, magnésium (Mg) et de faibles quantités de sodium (Na) et de potassium (K).

I.4.3 Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygène et hydroxydes, Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [27]. De tout cela, découle une formule générale conventionnelle des minéraux argileux :



- ❖ La couche octaédrique : Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou d'hydroxydes compacts dans lesquelles les ions d'aluminium, de fer ou de magnésium sont incrustés [28].
- ❖ La couche tétraédrique : Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance de quatre atomes d'oxygènes ou hydroxydes. Les groupes de tétraèdres de silice ($\text{Si}(\text{OH})_4$), sont disposés selon un réseau hexagonal qui se répète à l'infini [28]. C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la couche octaédrique et couche tétraédrique) ainsi que la modification de la structure de base qui forme la gamme de minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.
- ❖ Espace interfoliaire : Dans la structure des argiles, la distance qui sépare deux feuillets élémentaires parallèles est appelée espace interfoliaire. Chaque argile possède son propre espace interfoliaire [29].

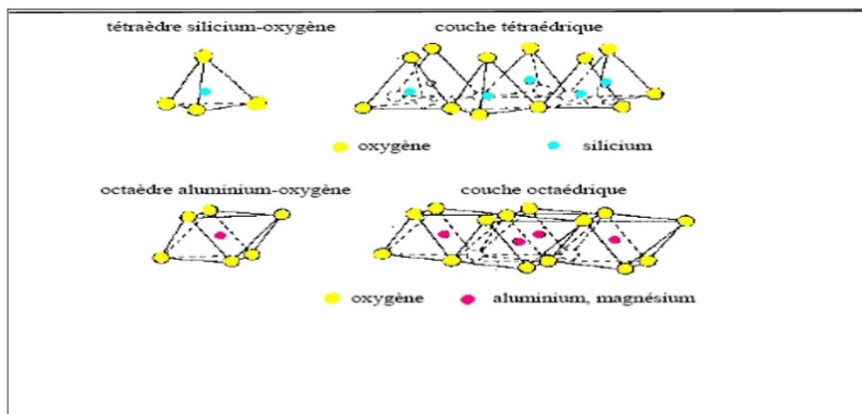


Figure I.5 : Structure idéalisée d'argile [27].

I.4.4 Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types. La distinction entre ces types a été établie en fonction de la composition et de l'épaisseur des feuillets élémentaires.

- **Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) :** ont une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T). La distance interfeuille est de l'ordre de 7 Å. Les principaux représentants de cette famille sont les kaolinites.



Figure I.6 : Minéraux argileux de type 1 :1.

- **Les minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T) :** ont une couche d'octaèdre alumineuse encadrée par deux couches tétraédriques de silice. La distance basale est de 10 Å.

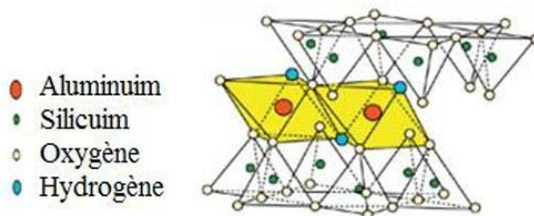


Figure I.7 : Minéraux argileux de type 2 :1.

- **Les minéraux de types 2 : 1 : 1 (ou T-O-T-O) :** ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuille constitué par une couche d'octaèdres. L'épaisseur du feuillet est d'environ 14 Å et on distingue deux grandes familles : La famille des chlorites et la famille des pseudo-chlorites.

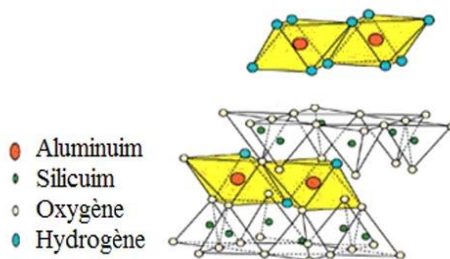


Figure I.8 : Minéraux argileux de type 2 :1 :1.

I.5. GRÈS

Le grès est une agglomération de grains de sable plus ou moins arrondis (ou sable quartzeux, le quartz étant de la silice cristallisée), autrement dit, des roches dont les constituants détritiques ont une granulométrie comprise entre 2 mm et 62 μm , soudés par un ciment calcaire ou ferrugineux. C'est une roche sédimentaire détritique. Le grès est utilisé pour la construction, le pavage ou la sculpture. Les grès peuvent être de couleur gris, rouge, ocre, jaune, brun. Ceci varie ainsi en fonction de la présence d'oxyde de fer et de la composition minérale des grains, de la matrice et du ciment. Si les grains sont peu cimentés c'est un grès poreux. Ses couches géologiques peuvent former des réservoirs d'eau, de pétrole ou de gaz. La formation se fait par dépôt successifs de sable, la cimentation des grains se fait par précipitation et cristallisation des sels dissous dans l'eau. On appelle ce processus la grésification.



Figure I.9 : Grès de Mostaganem.

Les constituants majeurs des grès sont [30] :

- Le quartz : c'est, en raison de sa résistance à l'altération, de loin le constituant le plus fréquent des grès. Diverses tentatives ont été réalisées quant à la détermination de la provenance du quartz, mais en général, les résultats ont été décevants. On peut dire néanmoins que le quartz monocristallin à extinction ondulante proviendrait de précurseurs plutoniques ou métamorphiques, alors que le quartz à extinction uniforme proviendrait de roches volcaniques ou de grès recyclés.

- Les feldspaths : suite à leur fragilité (clivage) et leur grande altérabilité, les feldspaths forment rarement plus de 10 à 15% des grès. Une proportion importante de feldspaths dans un grès doit donc être considérée comme "anormale". Elle peut indiquer soit un climat où l'altération chimique est faible (aridité, gel permanent), soit la présence de reliefs, responsables d'un transit rapide des sédiments vers le bassin.
- Les fragments lithiques : comme les roches plutoniques ont tendance à se désagréger avant leur incorporation dans le sédiment, les fragments lithiques les plus fréquents sont des morceaux de roches volcaniques, de schistes, de cherts.
- Les micas et les minéraux des argiles : les micas sont fréquents dans les grès. Leur granulométrie les range dans les fractions silteuse et sableuse. Les argiles forment la matrice. Il est généralement difficile de déterminer si leur minéralogie est originelle (matériel détritique) ou est le résultat de la diagenèse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pépin J.M., « Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement ». Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke., Sherbrooke, Québec, Canada, (2006). Disponible sur : <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1314909>.
- [2] Christensen FM., Pharmaceutical in the environment - A human risk? *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 28 (1998) 212-221.
- [3] Schulman L.J., Sargent E. V. and all., A Human Health Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment. *Hum. Ecol. Risk. Assess.*, 8 (2002) 657-680.
- [4] Petrovic M., Barcelo D., 2007. Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. Paris, IIQAB-CSIC, 559 p. *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol 50. Roig B., 2008. Knappe : presentation and synthesis. Bruxelles, Commission Européenne, 45 p. [Diffusé le 15-16/10/2008].
- [5] Académie nationale de pharmacie, 2008. Médicaments et Environnement. Paris, Académie nationale de pharmacie, 103 p.
- [6] Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Hanson, M. L., Sanderson, H., Lam, M. W., Young, C., Mabury, S. A., Sibley, P. K. et Solomon, K. R. 2004. Microcosm evaluation of the effects of an eight-pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum*. *Aquatic Toxicology*, vol. 70, no 1, p. 23-40.
- [7] Diaz-Cruz, M. S., Lopez De Alda, M. J. et Barcelo, D. 2003. Environmental behaviour and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no 6, p. 340-351.
- [8] AGENCE DE L'EAU ADOUR GARONNE. Etude des rejets et des déchets toxiques des Établissements hospitaliers de Midi-Pyrénées. 1996. 158 p.
- [9] Okkerman P.C., Groshart C.P et Pijnenburg A. 2001. Chemical study of estrogens. Report no. 2001.028. National Institute for Coastal and Marine Management (RIKZ). The Hague, NL.

- [10] Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E, *Chemosphere*, 36 (1998) 357-393.
- [11] D. YALA, A.S. MERAD D. MOHAMEDI, M.N. OUAR KORICH, « Classification et mode d'action des antibiotiques », *Médecine de Maghreb*, 2001.
- [12] HALLING-SORENSEN, B., SENGELOV, G. et TJORNELUND, J. (2002). Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 42, no 2, p. 263-271.
- [13] BIAM (2001). Banque d'information automatisée sur les médicaments. Site Internet officiel de la BIAM, <http://www.biam2.org>. Consulté le 6 février 2006.
- [14] ACIA (2006). Site Internet officiel de l'Agence canadienne d'inspection des aliments, <http://www.inspection.gc.ca/english/anima/feebet/mib/drguse1e.shtml>. Consulté le 26 février 2020.
- [15] Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH dependent surface charges, *Journal of Colloid and Interface Science* 351 (2010) 254-260.
- [16] Mohan, D., & Pittman Jr, C. U. (2006). Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 762-811.
- [17] Shadreck, M., and Mugadza, T. (2013) Chromium, an essential nutrient and pollutant: A review. *African J. Pure Appl. Chem.* 7, 310-317.
- [18] González, P. S., Ambrosio, L. F., Paisio, C. E., Talano, M. A., Medina, M. I., & Agostini, E. (2014). Chromium (VI) remediation by a native strain: effect of environmental conditions and removal mechanisms involved. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(23), 13551-13559.
- [19] Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel les composés du chrome hexavalent avis de l'Anses Rapport d'expertise collective, édition scientifique. Octobre (2010).
- [20] LOSI, M. E., Amrhein, Jr., Frankenberger, WT., *Environmental Biochemistry of chromium. Reviews of environmental C. Contamination and Toxicology* 136, P91-121. (1994).
- [21] L. Jean. Mobilisation du chrome et du nickel à partir des sols contaminés en présence d'un complexant. Thèse doctorat. Université de Limoges. 2007.

- [22] Vendruscolo, F., da Rocha Ferreira, G. L., & Antoniosi Filho, N. R. (2017). Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 87-95.
- [23] Kan, C. C., Ibe, A. H., Rivera, K. K. P., Arazo, R. O., & de Luna, M. D. G. (2017). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environment Research*, 27(4), 163-171.
- [24] Caillers, S. Henin, S. Rautureau, M. *Minéralogie des argiles*, Tomes I, 2^{ème} édition Masson et Cie (1982).
- [25] S. CAILLERE, S. HENIN, *Minéralogie des argiles*, Masson et Cie (1963).
- [26] G. MILLOT, *Géologie des argiles*, Tome1, Masson (1954).
- [27] Fabries J et Weisbord A, *Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant*, Edition Lamarre (1991).
- [28] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », *Mémoire de Magister*, Université de Boumerdes (2009).
- [29] Z. BOUBREKA, S. KACHA, M. KAMECHE, S. ELMALEH, Z. DERRICHE, (2005), Sorption study of acid dye from an aqueous solution using modified clays, *Journal of Hazardous Materials B119* (2005) 117-124.
- [30] *Eléments de Sédimentologie et de Pétrologie sédimentaire*, http://www.geolsed.ulg.ac.be/sedim/sedimentologie.htm#DETRIT_COHERENTES

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. SPECTROPHOTOMÉTRIE UV-VISIBLE

II.1.1 Définition

La spectrométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Elle est basée sur l'étude des interactions matière et radiations électromagnétiques [1].

II.1.2 Principe

Le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde donnée qui traverse l'échantillon, et un détecteur en sortie de cuve mesure l'absorption du rayon incident. La figure II.1 ci-dessous présente le principe de fonctionnement de la spectrophotométrie UV-Visible.

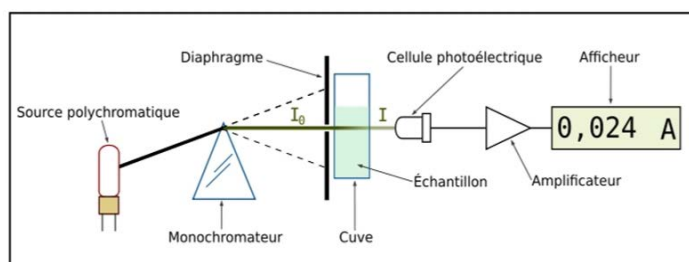


Figure II.1. Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible.

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert (Equation

$$\text{II.1) : } A = \varepsilon \times \ell \times c \quad \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Où :

- A : Absorbance de la solution ;
- ℓ : Largeur de la cellule contenant la solution ;
- c : Concentration du composé en solution ;
- ε : Coefficient d'extinction molaire du composé (constante).

A cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [2].

II.2.1 Introduction

L'étude réalisée consiste à tester le potentiel d'adsorption d'une argile locale dite *Rhassoul* ou *SALSAL*, thermiquement modifiée à adsorber les molécules d'un antibiotique, en l'occurrence la tétracycline et un métal lourds le chrome. Le chrome est souvent présent dans les rejets pharmaceutiques ou sa production à l'échelle industrielle des produits pharmaceutiques est de 11,3 %, à savoir la fabrication de la vitamine K sous forme dichromate de sodium.

Les paramètres considérés sont : le pH, le temps, la température et la concentration de la solution. L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques.

II.2.2. Adsorbant

Le matériau minéral qui a servi comme support adsorbant est le grès ou Rhassoul d'origine du littoral de Mostaganem (Figure II.2-3) plus exactement près des roches de la plage MATARBA. L'échantillon brut de l'argile a été d'abord broyé et tamisé. La poudre fine obtenue dont la granulométrie est située 45-100 μm est retenue pour le reste de l'étude. Le Rhassoul subit un traitement thermique à différentes températures respectivement de 600, 750 et 900 $^{\circ}\text{C}$ (Fig II.4) dans un four à moufle avec une vitesse de calcination de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durant 2 heures. Les fractions calcinées sont utilisées comme support adsorbant séparément de la même manière que l'argile



Figure II.2. Carte géographique du littoral de Mostaganem.



Figure II.3. Gisement du Grès à Mostaganem.

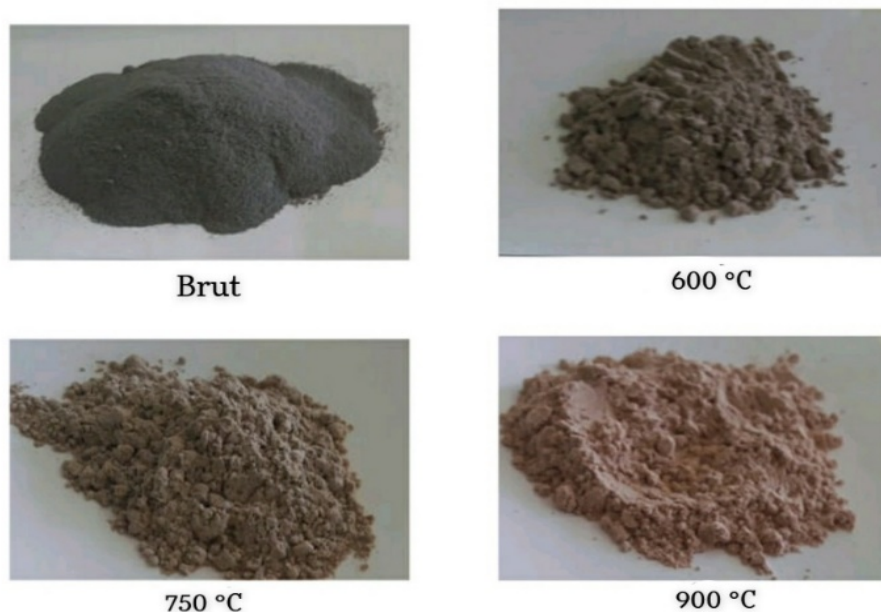


Figure II.4. Rhassoul brut et modifié thermiquement.

Le changement de couleur lors de la calcination peut indiquer la présence des oxydes de fer sous plusieurs phases. Il en existe trois, différant par l'état d'oxydation de leurs atomes de fer :

- **Oxyde de fer(II) FeO** , également appelé **oxyde ferreux**, et wustite sous sa forme minérale, poudre noire grisaille qui peut être présenter sous forme hydratée **$\text{FeO}(\text{OH})_n\text{H}_2\text{O}$**
- **Oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$** , sesquioxyde de fer parfois appelé **oxyde magnétique**, et magnétite sous sa forme minérale souvent de couleur jaunâtre,
- **Oxyde de fer(III) Fe_2O_3** , également appelée **oxyde ferrique**, et se présentant sous quatre phases : **$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$** ou hématite, de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état pulvérulent ou amorphe, couleur caractéristique de la rouille ainsi que de la planète Mars, **$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$** , **$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$** , **$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$** .

Des analyses physicochimiques ont été déjà réalisées par des chercheurs du laboratoire LVM-Mostaganem sur ce type d'argile ou ils ont confirmé que le Rhassoul de Mostaganem est composé essentiellement par deux phases dominantes du quartz et calcite ajoutés à des oxydes de fer, et une fraction minime d'oxyde d'alumine.

II.2.3 Détermination du point zéro charge

Le pH_{PZC} est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme. Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre argile, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface de l'argile. La présence des ions HO^- et H^+ dans la solution peut modifier ce potentiel de charges à la surface. 40 mL des solutions de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0,01 M sont ajustées à différents pH initialement allant de 2 jusqu'à 12 par addition d'hydroxyde de sodium et/ou acide nitrique (NaOH et/ou HNO_3) à 0.1 N. Les solutions sont mises en contact avec une quantité d'adsorbant (Rhassoul) égale à 0.2 g. Les suspensions ont été maintenues en agitation à 500 RPM pendant 48 heures, à température ambiante. La variation de pH de chaque solution est mesurée et comparée avec le pH initial. La différence entre les valeurs initiales et finales de pH (ΔpH) a été tracée en fonction du pH initial (Figure II.5). Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, donne le pH_{PZC} .

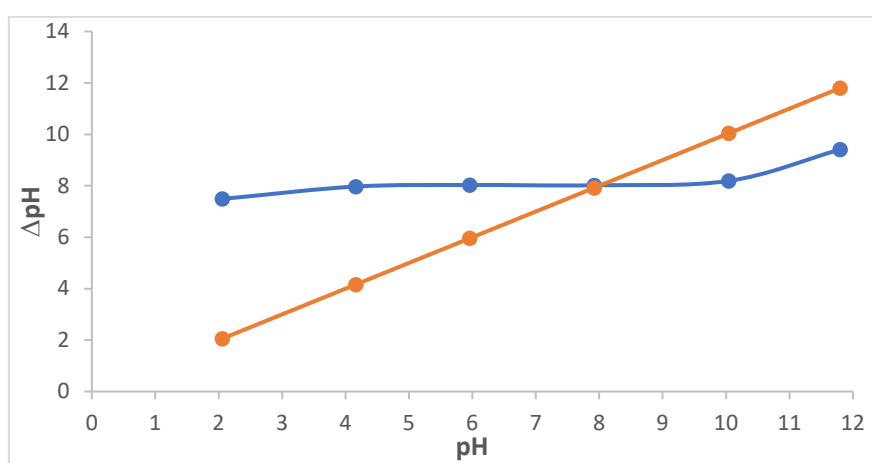


Figure II.5 : Variation du ΔpH en fonction du pH - Détermination du pH_{PZC} .

L'augmentation du pH final avec l'augmentation du pH initial est due probablement à la dissolution de l'argile avec libération des ions hydroxydes et les carbonates du Rhassoul jusqu'au pH 8 où les deux pH s'égalent correspondant au point de charge zéro. La diminution du pH final avec l'augmentation du pH initial au-delà du pH_{PZC} est expliquée par une libération des protons et l'argile jouera le rôle d'un acide.

II.3. ADSORPTION DU CHROME (VI)

II.3.1 Dosage du chrome

Le chrome peut être dosé dans les eaux usées par plusieurs méthodes selon la gamme de mesure et la précision souhaitée. Citant les méthodes du dosage par spectrophotométrie d'absorption à flamme ou plasma (ICP) ou fluorescence X, par couplage plasma - spectrométrie de masse (ICP-SM), chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire. Pour notre étude, nous avons adopté la méthode Colorimétrique du dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazide (DFC). En effet dans un milieu acide le chrome réagit avec le DFC et forme un sel violet fortement coloré de carbazone qui peut être mesuré spectrophotométriquement à une longueur d'onde caractéristique (λ_{\max}) de 540 nm a de très faibles teneurs.

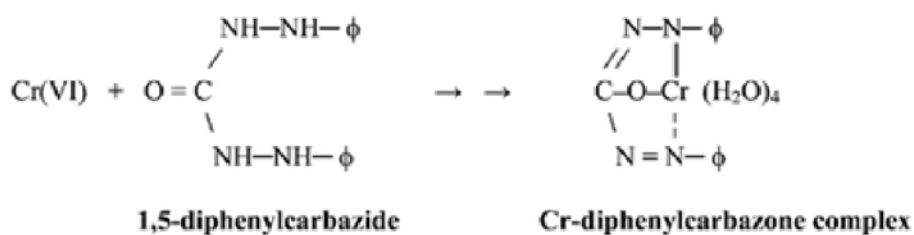


Figure II.6 Réaction du Cr (VI) et le 1,5-diphénylcarbazide

Le protocole de complexation et de réduction du chrome (VI) adopté est détaillé ci-dessous :

▪ **Solution acide de diphénylcarbazide :**

On dissout 0,200 g de 1,5-diphénylcarbazide chimiquement pure dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, on rajoute 400 mL de la solution d'acide sulfurique de concentration 176 g L⁻¹. On conserve au réfrigérateur et dans un flacon teinté, cette solution qui reste stable pendant un mois environ.

▪ **Solution mère étalon de chrome à 1000 mg L⁻¹ :**

On dissout 2,829 g du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) dans 1000 mL d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à 5 mg L⁻¹ est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon. Dans une série de fioles jaugées de 50 mL, nous introduisons successivement les solutions indiquées dans le tableau II.1 suivant, tout en agitant après chaque addition.

Tableau II.1 : Mode opératoire du dosage du Cr (VI) par DFC.

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de chrome à 5 mg L ⁻¹ (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Eau distillée (mL)	50,0	49,5	49	48	47	46	45
Correspondance en mg L ⁻¹ de Cr (VI)	0,00	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Solution acide de diphenylcarbazide (mL)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Nous homogénéisons puis nous laissons au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, nous effectuons les lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde caractéristique.

II.3.2 Courbe d'étalonnage

A partir de la solution étalon de chrome (VI) à 5,0 mg L⁻¹, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 mg L⁻¹. Ces solutions sont laissées au repos pendant au 10 minutes. Nous avons tracé la courbe d'étalonnage de la figure II-7.

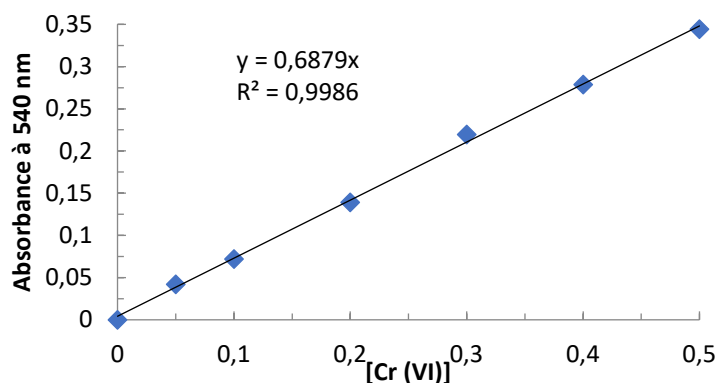


Figure II.7 Courbe d'étalonnage du Cr (VI)

Le tracé de la figure II.7 valide la méthode du dosage avec un coefficient de détermination de 0,9986 selon l'équation suivante : $ABS = 0,6879 [Cr (VI)] + 0,0042$.

II.3.3 Conditions opératoires

Pour chaque expérience, 100 mg du matériau sont mélangés avec 50 mL de solution du chrome au pH de la solution, à la concentration désirée. A l'issue de l'équilibre, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale. Le tableau II.2 regroupe les conditions opératoires considérées. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante : $Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M$

Tableau II.2 Paramètres expérimentaux d'adsorption du chrome VI

Effet de dose				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (mg L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
120	50	20	4,87	20
		25		
		50		
		75		
		100		
		150		
Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
0,5	100	2	4,70	20
1				
2				
3				
5				
10				
20				
30				
45				
60				
90				
120				
Isotherme d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)
120	10	2	5,41	20
	20		5,27	
	30		5,14	
	50		4,87	
	75		4,73	
	100		4,70	

	150		4,65	
	200		4,13	
Les adsorbants sont :				
Rhassoul brut RHM-B				
Rhassoul thermiquement modifié 600, 750 et 900°C correspondant respectivement aux :				
RHM-600 ; RHM-750 et RHM-900				

II.3.4 Effet de dose

Afin d'estimer la quantité optimale du RHM à ajouter à la solution du chrome, les expériences décrites dans le tableau II.2 ont été menées. Les résultats du rapport solide liquide (S/L) sont présentés dans la figure II.8

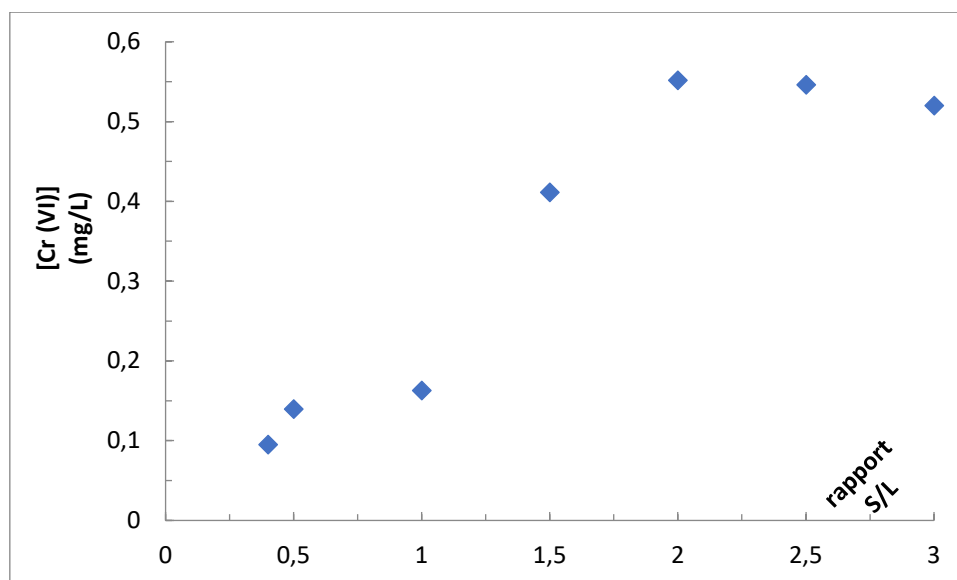


Figure II.8 : Optimisation de l'effet de masse

Selon la figure II.8, la quantité de chrome adsorbé par la RHM-B augmente avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse 2 g, à partir de laquelle, le rendement d'élimination stagne. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent d'avantage la solution du chrome (VI) dont la concentration initiale est fixe.

II.3.5 Etude cinétique

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact. La cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur le RHM-B et les RH thermiquement modifiés, est représentée sur les figures II.9

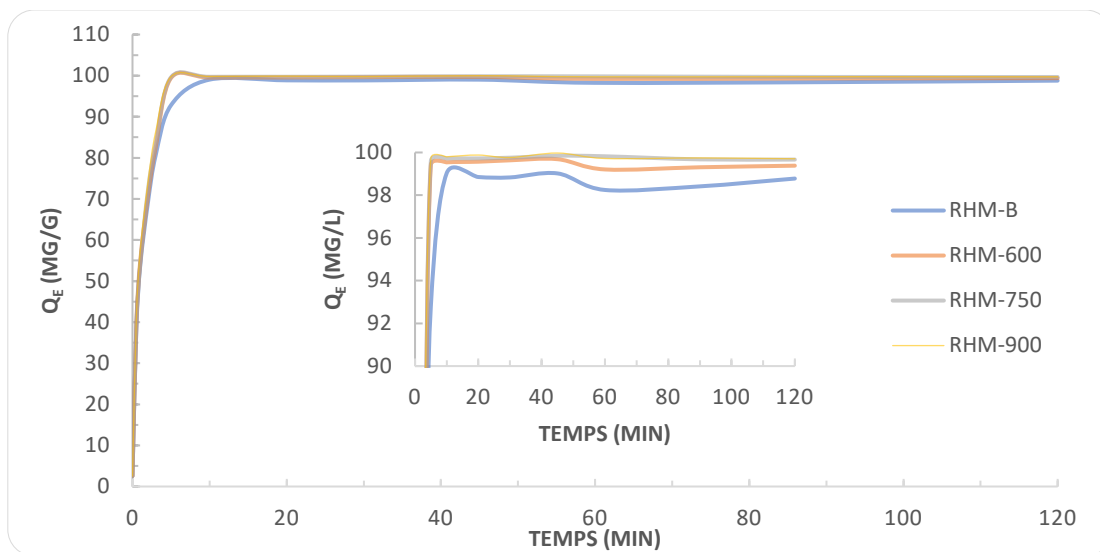


Figure II.9. Cinétique d'adsorption du chrome sur le RHM brut et modifié à pH 4,7.

L'adsorption du chrome sur le RHM est presque instantanée ou plus de 95% de la concentration initiale (100 mg/l) est adsorbée dès les 5 premières minutes. A pH 4, la surface de l'adsorbent est très protonée et favorise l'adsorption du Cr (VI) sous sa forme anionique prédominante HCrO_4^- . Comme il a été déjà mentionné, le point de charge nulle pH_{pcz} du RHM correspond au pH 8, alors la charge à sa surface est positive pour $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$. Ceci laisse penser que l'adsorption du chrome se fait via des forces électrostatiques. Nous remarquons que la modification thermique aux différentes températures n'a pas d'influence sur l'élimination du chrome.

II.3.6 Modèle pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [3] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit :

$$\frac{dq}{dt} = k_t(q_e - q)$$

où, q_e et q sont les quantités du Cr (VI) adsorbé (mg g^{-1}) au moment de l'équilibre et à tout instant du temps, t , respectivement. Et k_t (L min^{-1}) est la constante de vitesse du premier ordre de l'opération d'adsorption.

La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale de $q = 0$ à $t = 0$, devient une équation linéaire donnée par l'équation (II-2) :

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303}$$

Si la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-K_1/2,303$. La figure II.10 regroupe les points du modèle pseudo premier ordre des quatre adsorbants

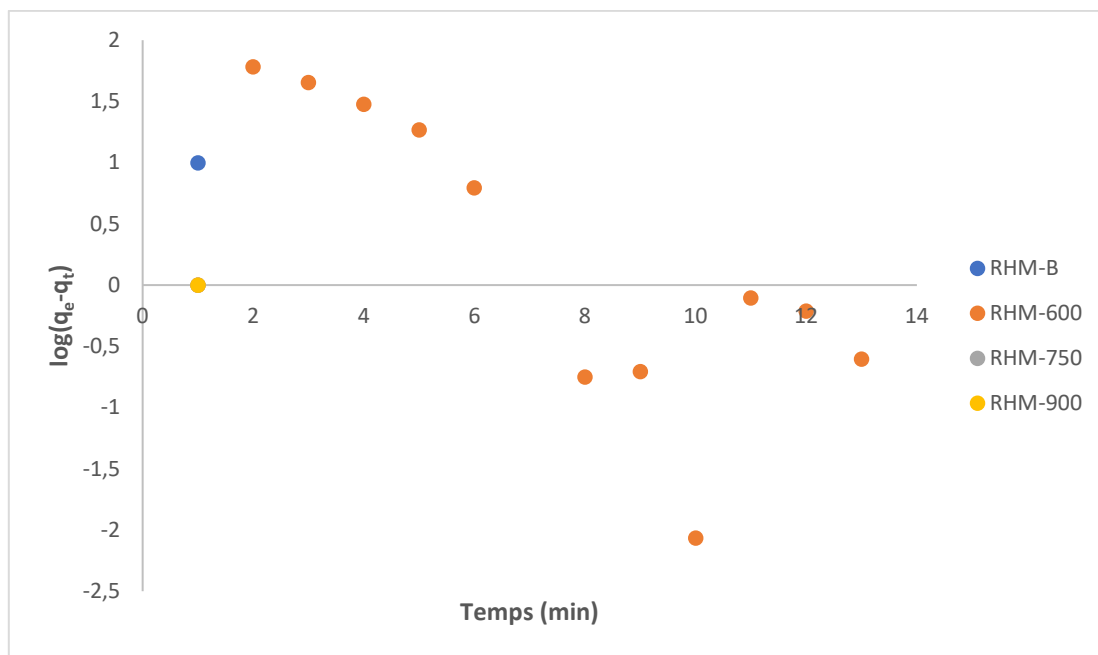


Figure II.10 : Cinétique d'adsorption du chrome modèle pseudo premier ordre.

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.3.

Tableau II.3 paramètres de la cinétique pseudo premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	q_{eexp} ($mg\ g^{-1}$)	q_{ecal} ($mg\ g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	Equation linéaire
RHM-B	99,02	12,35	0,108	0,417	$Y=-0,047X+2,513$
RHM-600	99,68	6,60	0,076	0,241	$Y=-0,033X+1,888$
RHM-750	99,84	9,43	0,096	0,412	$Y=-0,042X+2,244$
RHM-900	99,97	6,40	0,078	0,28	$Y=-0,034X+1,855$

Le modèle suppose que l'adsorption physique soit l'étape limitante dans le processus étudié ou le transfert des molécules de la phase liquide à la phase solide, est considéré éventuellement comme un processus réversible où un équilibre s'établit entre ces deux phases. Autrement dit, tant que le système est loin de l'équilibre, la vitesse d'adsorption est relativement rapide. Pour notre cas nous remarquons que le modèle est parfaitement appliqué durant les 5 premières minutes avec une constante cinétique de $0,5 \text{ min}^{-1}$ et un coefficient de détermination de 0,99. Au-delà de cette valeur un palier est atteint jusqu'à 120 minutes ce qui le modèle peut applicable dans cette gamme de temps.

II.3.7 Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [4]. Autrement dit, il suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat [5]. L'expression de Ho et McKay caractérisant le modèle se présente comme suit :

. L'expression de Ho et McKay se présente comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)$$

Par intégration on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). La figure II.11 regroupe les points du modèle pseudo second ordre des quatre adsorbants

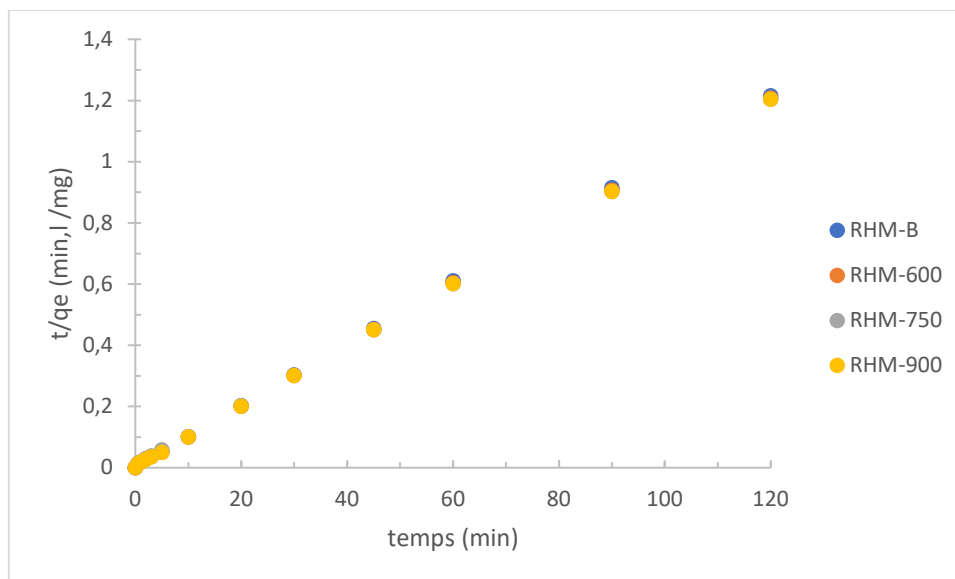


Figure II.11 : Cinétique d'adsorption du chrome modèle pseudo second ordre.

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.4.

Tableau II.4 paramètres de la cinétique pseudo premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	q_{eexp} (mg g ⁻¹)	q_{ecal} (mg g ⁻¹)	K_2 (g.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	R^2	Equation linéaire
RHM-B	99,02	99,010	4,2844	0,999	$Y=0,0101 X+0,0042$
RHM-600	99,68	100,00	3,6000	0,999	$Y=0,0100 X+0,0036$
RHM-750	99,84	99,010	4,8965	0,999	$Y=0,0101 X+0,0048$
RHM-900	99,97	99,010	3,1623	0,999	$Y=0,0101 X+0,0031$

Au vu des résultats du tableau II.4, il apparaît que les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,999 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre.

II.3.8 Etude des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes a été effectuée pour essayer de comprendre le phénomène d'adsorption du chrome sur le RHM. Les isothermes d'adsorption du chrome par nos matériaux, sont représentées sur la figure II.12.

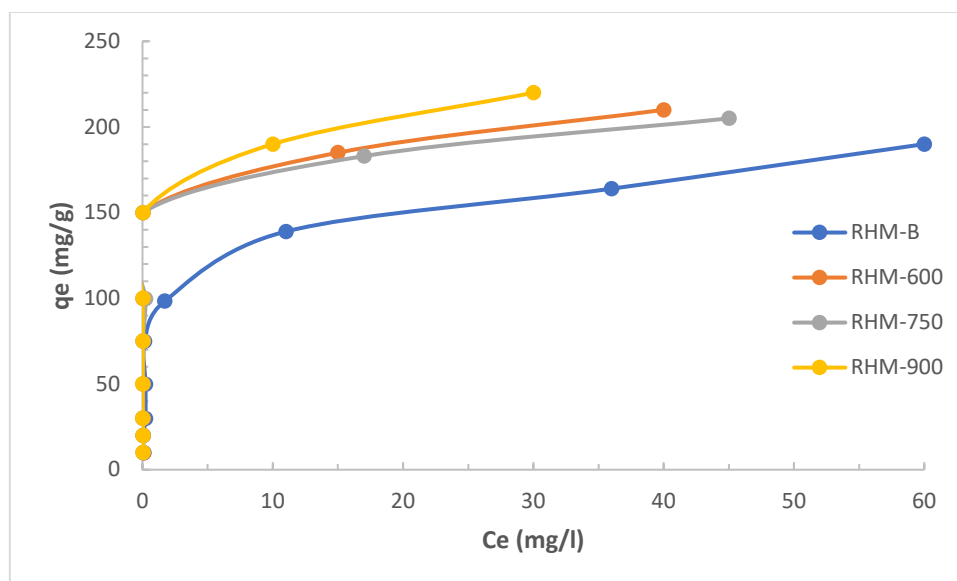


Figure II.12 Isothermes d'adsorption de chrome par RHM

La figure II.12 présente les différents types d'isothermes de notre RHM. L'allure de l'isotherme du RHM-brut semble de type L, cependant les trois isothermes du RHM modifié semblent de type H.

II.3.9 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant, a été appliqué pour mesurer la capacité d'adsorption selon la relation suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

K et n sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption. La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite sous forme logarithmique selon la relation suivante :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Les résultats expérimentaux obtenus, pour les trois températures étudiées fournissent les isothermes données dans la figure II.13

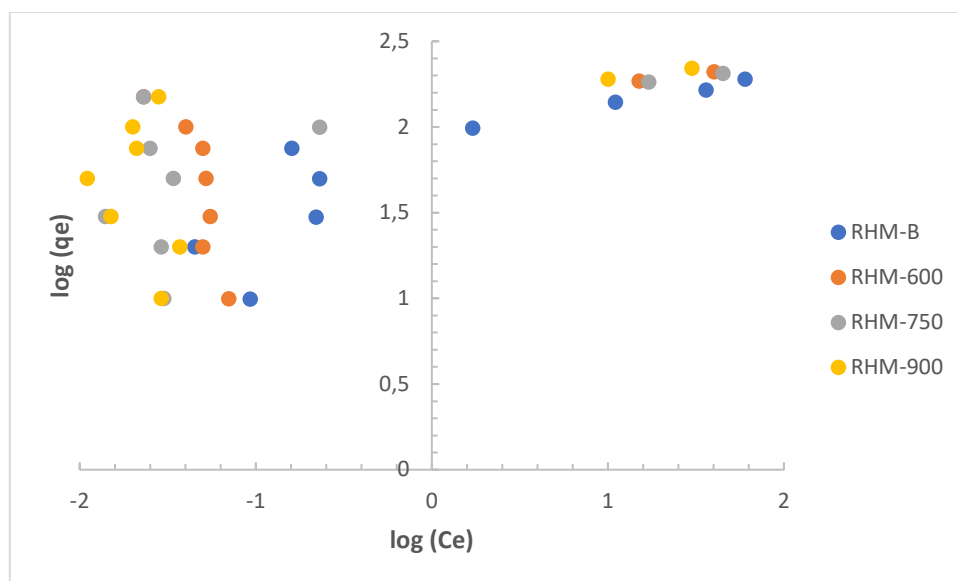


Figure II.13 Isothermes d'adsorption du chrome sur RHM selon le modèle de Freundlich.

D'après la figure II.13, les quatre courbes illustrant les isothermes montrent que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich. Les constantes de Freundlich K et n ont été déterminées à partir des isothermes et leurs valeurs sont résumées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 principaux paramètres du modèle de Freundlich

Adsorbant	Modèle de Freundlich				
	K_F	n	R^2	E (%)	Equation linéaire
RHM-B	58,82	3,05	0,76	35,39	$Y=0,3275 X+1,7695$
RHM-600	87,44	4,81	0,30	80,02	$Y=0,2079 X+1,9417$
RHM-750	94,34	4,41	0,44	63,27	$Y=0,2268 X+1,9747$
RHM-900	103,59	4,62	0,37	77,43	$Y=0,2163 X+2,0153$

Nous remarquons du tableau ci-dessous que le modèle de Freundlich ne décrit pas l'isotherme d'adsorption du chrome sur le RHM brut et thermiquement modifié faute des 1 minimes du coefficient de détermination et le pourcentage d'erreur très élevés.

II.3.10 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, permet de déterminer si une monocouche est adsorbée et s'il n'y a pas eu d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir est valable pour seulement une monocouche adsorbée avec un nombre bien défini de sites d'adsorption uniformes et identiques énergétiquement selon la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_{mb}C_e}{1 + bC_e}$$

où : q_e : quantité de substance adsorbée (mg g⁻¹),
 q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg g⁻¹),

C_e : concentration du chrome (VI) en solution à l'équilibre (mg L⁻¹),

b : constante d'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être écrite aussi sous cette forme :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e b q_m}$$

En représentant les résultats expérimentaux, pour les quatre adsorbants étudiés, selon l'équation de Langmuir nous obtenons les isothermes de la figure II.14

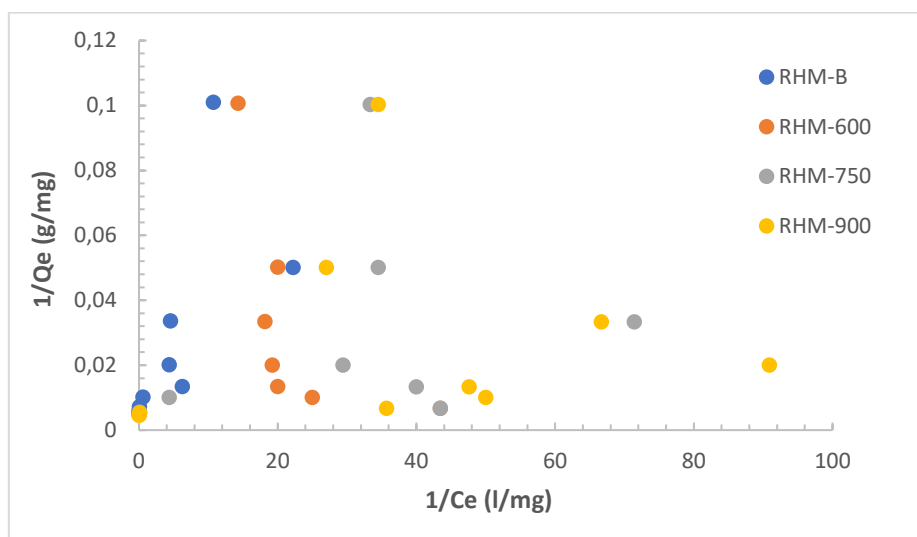


Figure II.14 Isothermes d'adsorption du chrome sur RHM selon le modèle de Langmuir.

Les résultats obtenus pour la modélisation et les paramètres du modèle de Langmuir sont regroupés dans le tableau II.6

Tableau II.6 principaux paramètres du modèle de Langmuir

Adsorbant	Modèle de Langmuir				
	Q _m (mg.g ⁻¹)	b (L.mg)	R ²	E (%)	Equation linéaire
RHM-B	357,14	0,23	0,43	-	Y= 0,0028 X+ 0,0122
RHM-600	20 000	0,002	0,0012	-	Y= 0,00005 X+ 0,0286
RHM-750	2 500	0,03	0,11	-	Y= 0,0004 X+ 0,0147
RHM-900	10000	0,04	0,0088	-	Y= 0,0001 X+ 0,00231

Les coefficients de détermination trouvés du modèle de Langmuir sont loin de l'unité. L'utilisation de la droite de régression linéaire nous a permis de déterminer la capacité d'adsorption maximale Q_{max} et la constante d'équilibre d'adsorption b de Langmuir. La constante b est une mesure de l'énergie d'adsorption, Afin de prévoir l'efficacité de ce procédé d'adsorption, un paramètre d'équilibre noté r peut être déterminé par l'équation suivante :

$$r = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)}$$

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

- Défavorable pour RL > 1
- Linéaire pour RL = 1
- Irréversible pour RL = 0
- Favorable pour 0 < RL < 1

Une valeur de r inférieure à l'unité représente une adsorption favorable. Pour une concentration initiale de 100 mg L⁻¹, nous trouvons des valeurs de r qui tendent vers 0 pour tous les matériaux.

II.3.11 Etude thermodynamique d'adsorption du chrome (VI)

Les paramètres thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) ont été calculés. Ces derniers permettent de prévoir la spontanéité d'un processus.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [6] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

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

Avec :

K : Coefficient de distribution, ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹), ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T : Température absolue (K), R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit $K_d = \frac{q_e}{c_e}$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température (figure II.15), l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Les tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sont représentés sur la figure II.15 .

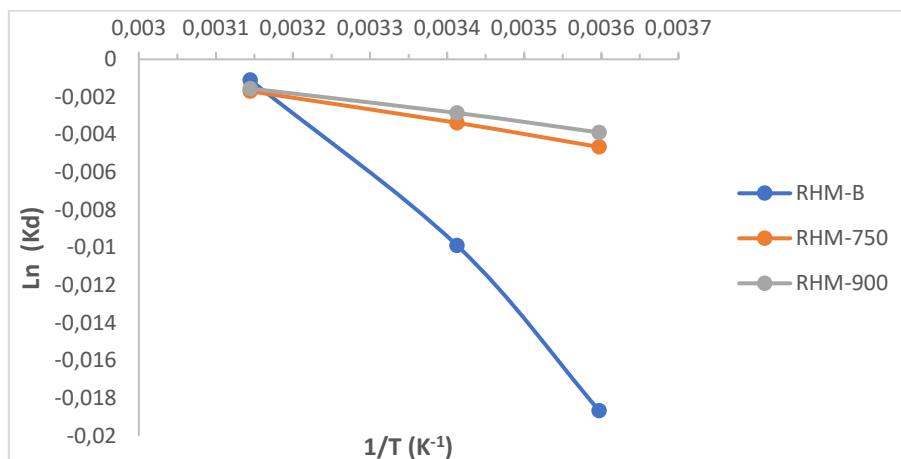


Figure II.15 Evolution de $\ln K_d$ relative à l'adsorption de Cr (VI) en fonction de $1/T$

A partir des tracés de la figures II.15, nous avons pu calculer les paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Paramètres de l'étude thermodynamique d'adsorption du Cr (VI) sur RHM.

Adsorbant	ΔH° (J mole ⁻¹)	ΔS° (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mole ⁻¹)		
			5 °C	20 °C	45 °C
RHM-B	318,8	0,93	60,26	46,31	23,06
RHM-750	54,12	0,16	9,64	7,24	3,24
RHM-900	42,60	0,12	9,24	7,44	4,44

L'adsorption des chromates sur le RHM met en évidence un caractère non spontané, endothermique avec augmentation de désordre.

II.4. ADSORPTION DE LA TETRACYCLINE

Dans cette deuxième partie du travail nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un antibiotique souvent présent dans les effluents pharmaceutique à savoir la tétracycline

II.4.1 Balayage UV-Visible

La détermination de la concentration de la tétracycline est réalisée avec la lecture spectrophotométrique à la longueur d'onde caractéristique (λ_{\max}), un balayage de 200 à 600 nm, est obtenu grâce au spectrophotomètre visible JASCO V-730. Le spectre révélé est présenté dans la figure II.16.

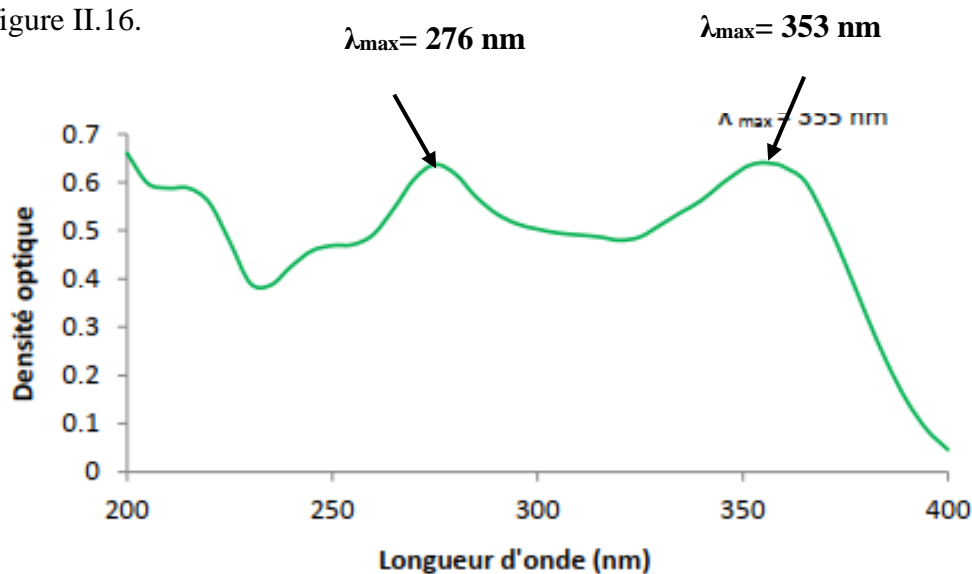


Figure II.16. Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence deux bandes centrées autour de 276 et 353 nm. Elles sont dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 276 nm, après adsorption de tétracycline.

II.4.2 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage (Figure II.17) est obtenue en faisant varier la concentration de la solution TC de 10 à 50 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions sont effectuées à $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$, par spectrophotométrie.

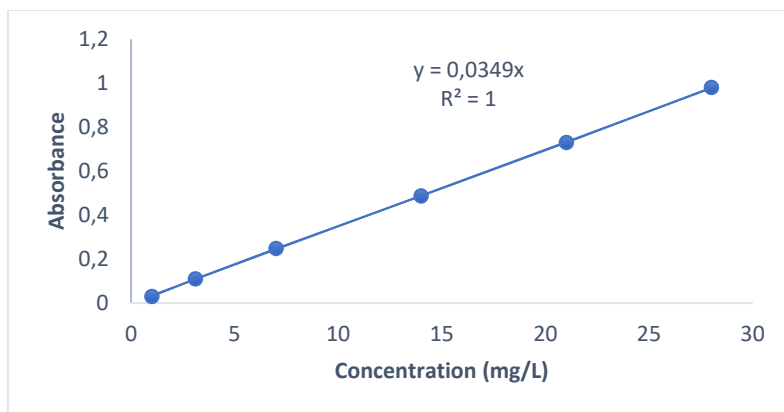


Figure II.17. Courbe d'étalonnage établie à 276 nm.

La variation de l'absorbance est linéaire jusqu'à cette valeur limite avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9999.

II.4.3 Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 50 mg de matériau ont été mélangés avec 50 mL de solution de tétracycline (TC), à la concentration désirée.

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.8 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.8. Conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de tétracycline.

1/ pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'absorbat (mg.L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g.L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
60	100	1	2 4 6 8 10 12	25
2/ Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'absorbat (mg.L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g.L ⁻¹)	pH de la solution	Matériau
2 5 10 20 30 45 60	100	1	8	RHM-B RHM-750 RHM-900
3/ Isothermes				
Temps de contact (min)	Concentration de l'absorbat (mg.L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g.L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
60	50 75 100 125 150 175 200	1	8	15 25 45
Les adsorbants considérés sont : RHM-B, RHM-750 et RHM-900.				

II.4.4 Effet du pH

La figure II.18 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

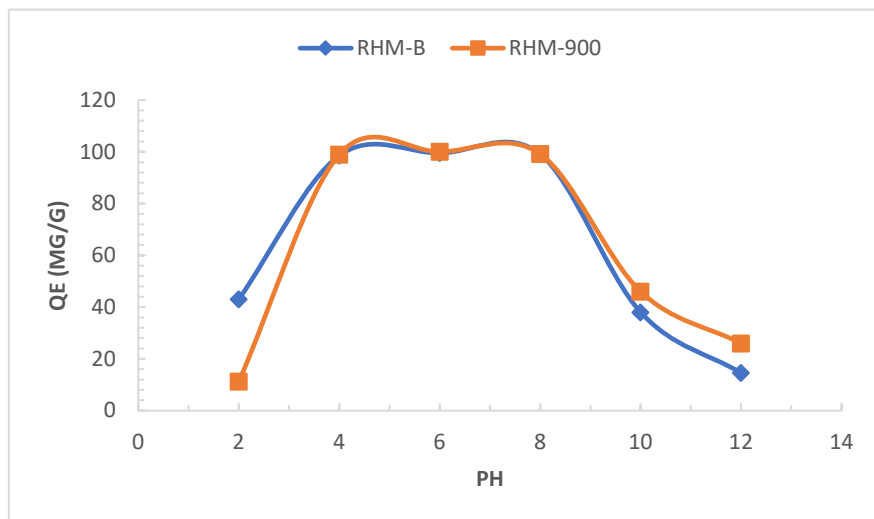


Figure II.18 : Effet du pH sur la quantité adsorbée de tétracycline.

Les résultats illustrés dans le graphe ci-dessus montre que la quantité adsorbée par les deux matériaux augmente fortement jusqu'à atteindre un maximum de pH 6 jusqu'au pH 8. Au-delà, elle se stabilise pour le matériau RHM-B et progresse lentement. Quant au matériau RHM-900, elle décline rapidement. Le choix s'est porté sur un pH 8 car on obtient une adsorption optimale.

II.4.5 Etude Cinétique

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact [7]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [8]. La cinétique de dégradation est représentée sur la figure II.19.

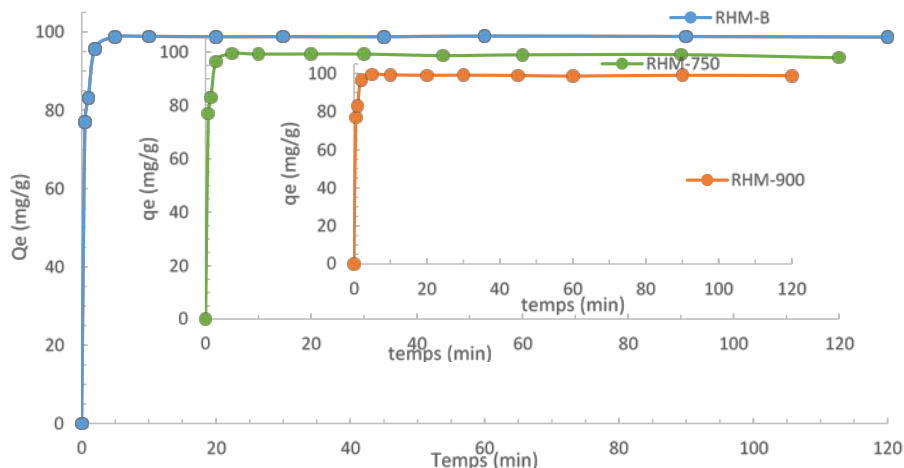


Figure II.19. Cinétique d'adsorption de tétracycline à pH 8.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de tétracycline sur les matériaux testés nous indiquent que cette dernière est relativement rapide au cours des trois premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 10 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. Nous remarquons qu'il n'y a pas une différence entre les différents matériaux utilisés sur le plan facteur de temps de contact ainsi que le pouvoir de rétention.

II.4.6 Modèle pseudo-premier ordre

De la même manière que le chrome, nous avons testé le modèle de pseudo-premier ordre. Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Paramètres du modèle de pseudo premier ordre vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbants	Modèle pseudo-premier ordre				
	$Q_{e\text{exp}}$ (mg.g ⁻¹)	$Q_{e\text{cal}}$ (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Equation Linéaire
RHM-B	98,91	100,94	0,039	0,36	$Y=-0,017X+0,207$
RHM-750	99,40	100,42	0,029	0,23	$Y=-0,013 X+0,338$
RHM-900	99,38	100,21	0,025	0,22	$Y=-0,011 X+0,361$

Le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas à nos données cinétiques, car les valeurs de R^2 sont relativement faibles. Ce modèle suppose que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus étudié (adsorption à la surface externe de l'adsorbant par des liaisons physiques). Le transfert des molécules de la phase liquide à la phase solide est considéré éventuellement comme un processus réversible où un équilibre s'établit entre ces deux phases. Autrement dit, tant que le système est loin de l'équilibre, la vitesse d'adsorption est relativement rapide.

II.4.7 Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est appliqué à nos résultats en second lieu, les résultats sont présentés dans la figure II.20.

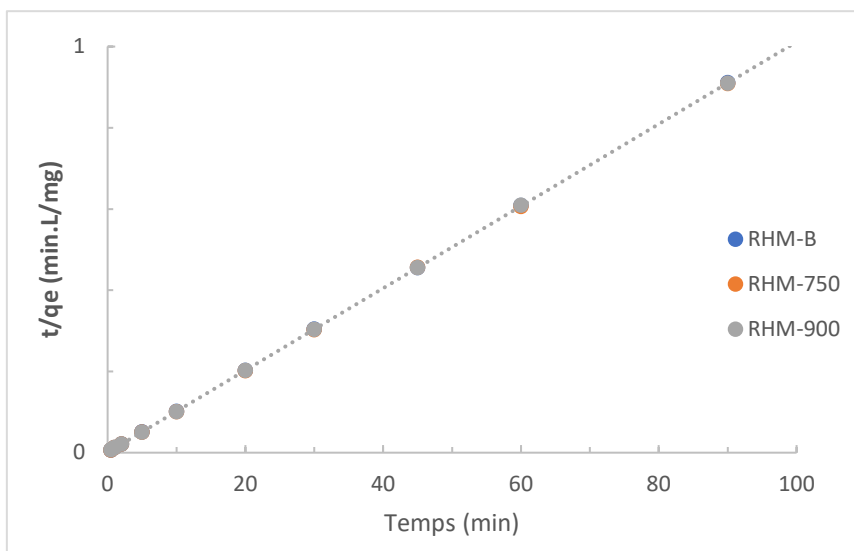


Figure II.20 : Evolution de t/Q_e en fonction du temps.

Les tracés de la figure II.20 montrent une forme étroitement linéaire. Les paramètres du modèle sont regroupés dans le tableau II.10

Tableau II.10. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbant	Modèle pseudo-second ordre				
	$Q_{e_{exp}}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$Q_{e_{cal}}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	Equation Linéaire
RHM-B	98,91	99,01	0,127	1	$Y=0,0101 X+0,0008$
RHM-750	99,40	99,01	0,127	1	$Y=0,0101 X+0,0006$
RHM-900	99,38	99,01	0,127	1	$Y=0,0101 X+0,0007$

Les résultats montrent que l'adsorption de tétracycline suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Il apparaît clairement que la capacité d'adsorption ($Q_{e_{exp}}$) pour les différents matériaux, coïncide avec celles obtenues par le modèle. De plus, les coefficients de détermination, R^2 , sont égaux à 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

II.4.8 Isothermes

Les isothermes d'adsorption de tétracycline (TC) à 15, 25 et 45 °C, par notre matériau, sont représentées sur la figure II.21, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e ($mg \cdot g^{-1}$), en fonction de la quantité de TC restante en solution, à l'équilibre, C_e ($mg \cdot L^{-1}$).

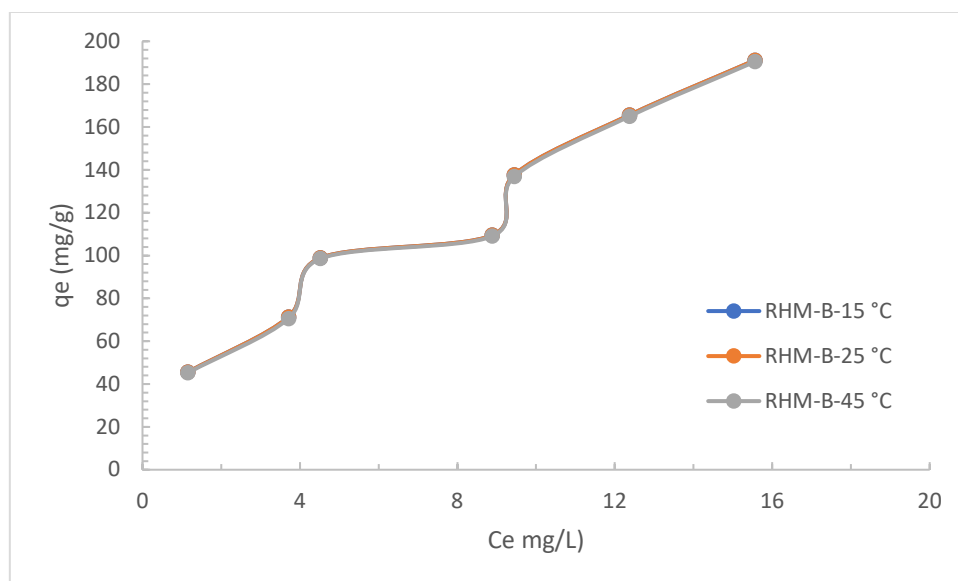


Figure II.21 : Isothermes d'adsorption de tétracycline par RHM-B.

En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type IV. Ce type d'isotherme est dit isotherme à marches, il indique la formation successive de couches adsorbées sur la surface de l'adsorbant

II.4.9 Description des isothermes

II.4.9.1 Isotherme de Langmuir

En considérant une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalent, Langmuir a proposé une formule entre les quantités adsorbées et celles restantes tel que nous avons vu pour le chrome. Les résultats du modèle Langmuir ainsi que la linéarisation sont présentés dans la figure II.22 et le tableau II.11

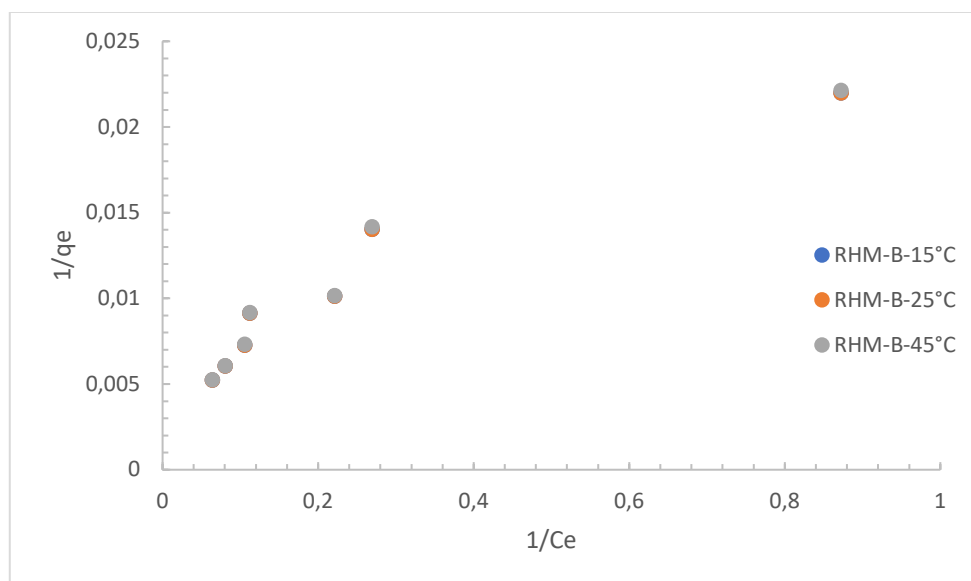


Figure II.22 : Isothermes de RHM-B selon les données expérimentales et théoriques d'après le modèle de Langmuir.

Tableau II.11. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

RHM-B	Q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	Equation Linéaire
15 °C	51,02	3,43	0,92	$Y = 0,0196 X + 0,0057$
25 °C	51,02	3,43	0,92	$Y = 0,0196 X + 0,0057$
45 °C	50,76	3,45	0,92	$Y = 0,0197 X + 0,0057$

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 ,

Le modèle de Langmuir s'applique moyennement pour le matériau de départ, RHM-B, car les valeurs du coefficient de détermination sont plus au moins satisfaisantes.

II.4.9.2 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption, nous avons testé le modèle pour l'élimination de la TC par le RHM-brute à différentes températures.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.12.

Tableau II.12. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Adsorbant RHM-B	K_F	n	R^2	Erm (%)	Equation Linéaire
15 °C	39,87	1,843	0,954	22,88	Y=0,5425+1,6007
25 °C	39,87	1,843	0,954	22,88	Y=0,5425+1,6007
45 °C	39,55	1,838	0,953	22,94	Y=0,5440+1,5972

Le modèle de Freundlich s'avère plus représentatif pour nos données que celui de Langmuir.

II.4.10 Grandeurs Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus.

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.23.

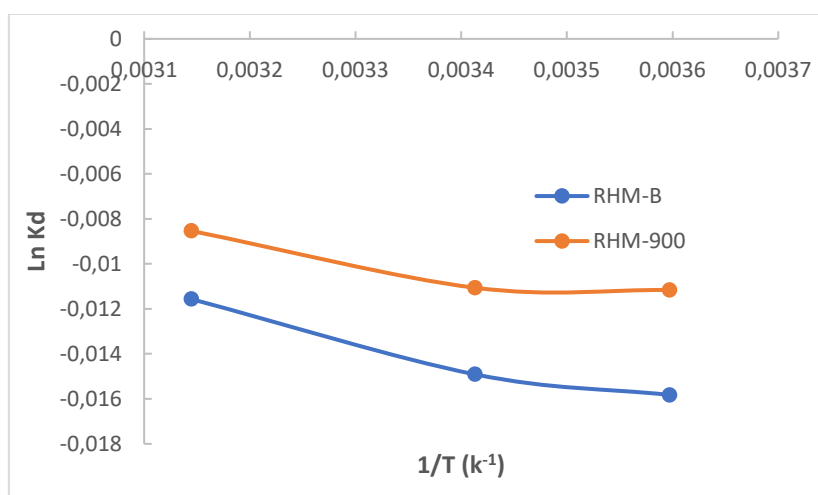


Figure II.23: Evolution de Ln (K_d) en fonction de $1/T$.

A partir des tracés de la figure II.13, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.13.

Tableau II.13. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de TC par RHM-B et RHM-900.

Adsorbants	ΔH° (J mole ⁻¹)	ΔS° (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mole ⁻¹)		
			15 °C	25 °C	45 °C
RHM-B	80,09	0,154	35,80	54,57	80,10
RHM-900	50,43	0,085	25,76	24,92	23,20

Les valeurs positives de ΔG , pour les deux matériaux RHM-B et RHM-900, montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Les petites valeurs positives décroissantes de ΔG concernant l'adsorption sur RHM-900 indiquent que le processus de rétention est plus favorable aux températures plus élevées ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très facile et favorisée lorsque la température augmente.

L'adsorption de TC est régie par un processus endothermique ($\Delta H > 0$). Ceci étant dit, le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption.

Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rouessac F., A. Rouessac, D. Cruche, Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Livre, Edition Dunod, (2004).
- [2] Pradyt, P. Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. ISBN: 0071410600. (2004).
- [3] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [4] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [5] G. Rivard, Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines, mémoire de maîtrise, Université de Quebec, 2011.
- [6] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [7] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [8] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 29 (2003) 147.

CONCLUSION GENERALE

Notre travail avait pour but l'élimination du chrome VI et de la tétracycline (TC) par un procédé d'adsorption sur une argile locale du littoral Mostaganemois brute et thermiquement modifiée.

L'analyse DRX et IRTF a montré la prédominance du quartz et de la calcite dans la composition de notre argile ajouter à une phase d'oxyde de fer avec une concentration inférieure. Quant au pH zéro charge, il est estimé autour du $\text{pH}=8$.

L'adsorption du chrome VI et de la tétracycline est très rapide au cours des cinq premières minutes, pour l'ensemble des échantillons bruts et modifiés. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 20 minutes de contact. Le modèle de pseudo-second ordre est en bonne adéquation avec nos données cinétiques.

Les isothermes à l'équilibre mettent en évidence une stabilité de la quantité adsorbée avec la température, la fixation du chrome VI et de la tétracycline, semble due aux forces d'interaction mises en jeu, pour chacun des matériaux. Les isothermes sont de type L pour le chrome VI et semblent être de type VI pour la TC, l'adsorption du chrome IV n'est pas décrite ni par le modèle de Freundlich et ni de celui de Langmuir par contre celle de la TC est mieux décrite par le modèle de Freundlich avec une détermination de 0,954.

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du chrome IV ainsi que celle de la tétracycline, obéit à un processus exothermique non spontané.