



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GP/2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

**DEPOLLUTION D'UN PRODUIT EMERGENT A L'AIDE
D'UN MINERAL ARGILEUX DE TYPE 2 :1**

Présenté par

- 1- SOLTANI Lalia
- 2- SADAOUI Salima

Soutenu le : 02 /06 / 2025 devant le jury composé de :

Présidente :	MAHREZ Nouria	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BOUCIF Fatima	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteuse :	ZIANE Samira	MCA	Université de Mostaganem
Co-rapporteuse :	BOUSEMAT Hadjer	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024 / 2025

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier mon travail :

*À ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui ne jamais cessé de prier
pour moi.*

*À mon très cher père, ses encouragements son soutien, surtout son amour et son sacrifice à
fin que rien n'entrave le déroulement de mes études.*

*À mes chers frères et mes chères sœurs qui étaient et sont toujours près de moi, et que je leur
souhaite tout le bonheur et la réussite dans la vie.*

À toute ma grande famille, pour son soutien et son encouragement.

*À mes chère et adorables amis, merci pour votre amour et encouragement, pour tous les
meilleurs moments que nous avons passé ensemble.*

*À mon binome et ma sœur, ma meilleure amie je ne peux trouver les mots et les sincères pour
vous expriment mon affection et mes pensées.*

À tous ceux qui n'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

SOLTANI Lalia

SADAoui Salima

Remerciements

Avant de débiter ce mémoire, nous tenons à remercier Dieu le Tout-Puissant, qui nous a accordé le désir, la santé, le courage et la force nécessaires pour mener à bien ce travail. Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M).

Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à **Madame Ziane Samira** pour son soutien constant tout au long de ce projet. Sa présence, ses conseils avisés et ses encouragements nous ont été d'une grande aide.

Nous exprimons également notre profonde reconnaissance aux membres du jury, **Madame Mahrez Nouria** et **Madame Boucif Fatima**, Maîtres de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'évaluer notre mémoire.

Nos sincères remerciements vont également à **Mademoiselle BOUSEMAT Hadjer**, doctorante à l'Université de Mostaganem, notre co-directrice, pour son engagement, son accompagnement et ses précieuses recommandations tout au long de notre recherche.

Nous remercions également l'ensemble du personnel technique et administratif du département de Génie des Procédés.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre profonde reconnaissance envers nos proches, nos familles et nos amis, qui nous ont soutenus, encouragés et motivés durant cette période parfois intense et exigeante.

Liste des figures

Figure I.1: Minéraux argileux de type 1:1.	6
Figure I.2: Minéraux argileux de type 2:1.	6
Figure I.3: Minéraux argileux de type 2:1:1.	7
Figure I.4: Structure de spiramycine.	10
Figure II.1: Spectrophotométrie UV Visible (PECORD 210).	15
Figure II.2: Evolution du spectre d'adsorption de SPM en fonction de la longueur d'onde à pH=9,38.	18
Figure II.3: Courbe d'étalonnage du SPM établie à 232 nm	18
Figure II.4: Influence de pH sur l'adsorption du SPM par l'argile brute	19
Figure II.5: Cinétique d'élimination de spiramycine par une argile A-brute à T=20°C.	20
Figure II.6: Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute à T=40°C.	21
Figure II.7: Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute à T= 50°C.	21
Figure II.8: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de spiramycine sur l'argile brute.	24
Figure II.9: Evolution de Q_t en fonction $\ln(t)$ pour argile brute.	27
Figure II.10: Isotherme d'adsorption de spiramycine par une argile brute.	28
Figure II.11: Isothermes de l'argil selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) D'après le modèle de Freundlich.	31
Figure II.12 : Courbe du $\ln(k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de spira sur l'argile brute.	33

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de spiramycine	10
Tableau II.1: composition chimique de l'argile.	14
Tableau II.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'argile par le spiramycine	16
Tableau II.3: Paramètres de modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de spiramycine par l'argile brute.	23
Tableau II.4: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de SPM Par l'argile brute.....	24
Tableau II.5: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de SPM par l'argile brute.....	26
Tableau II.6: Paramètres d'évolution de modèle Elovich.....	27
Tableau II.7: Paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir.....	30
Tableau II.8: Paramètres de linéarisation de modèle de Freundlich.	31
Tableau II.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.	32
Tableau II.10: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du SPM sur l'argile A-brute...	34

Résumé

Le présent travail décrit l'adsorption d'un produit pharmaceutique spiramycine par un minéral argileux de type 2 :1 à partir d'une solution aqueuse. Les résultats de processus montrent qu'un pH de 9.38 est meilleur, après un temps de contact de 120 minutes (2h). L'équilibre d'adsorption est obtenu en utilisant le modèle de pseudo second ordre et le modèle Elovich. Les modèles Freundlich, Langmuir et Temkin sont utilisés pour décrire les isothermes. Le modèle de Freundlich est le mieux adapté pour décrire le type d'adsorption. L'analyse thermodynamique a indiqué que les valeurs de l'énergie libre sont négatives, ce qui indique que le processus de sorption du médicament est spontané. Ces résultats montrent que le minéral testé peut être utilisé à la dépollution des eaux usées.

Mots clef : minérale argileux, spiramycine, dépollution, thermodynamique, adsorption

Abstract

The present work describes the adsorption of a pharmaceutical spiramycin by a 2:1 clay mineral from an aqueous solution. Process results show that a pH of 9.38 is best, after a contact time of 120 minutes (2h). Adsorption equilibrium is obtained using the pseudo-second-order model and the Elovich model. The Freundlich, Langmuir and Temkin models are used to describe the isotherms. The Freundlich model is best suited to describe the adsorption type. Thermodynamic analysis indicated that the free energy values are negative, indicating that the drug sorption process is spontaneous. These results show that the mineral tested can be used for wastewater treatment.

Key words: clay mineral, spiramycin, pollution control, thermodynamics, adsorption

ملخص

يصف هذا العمل امتزاز مستحضر سبيراميسين صيدلاني بواسطة معدن طيني 2:1 من محلول مائي. تُظهر نتائج العملية أن الأس الهيدروجيني 9.38 هو الأفضل، بعد وقت تلامس مدته 120 دقيقة (ساعتان). تم الحصول على توازن الامتزاز باستخدام نموذج الترتيب الثاني الزائف ونموذج إلفويتش. تُستخدم نماذج فروندليتش ولانجموير وتيمكين لوصف متساوي الحرارة. نموذج فروندليتش هو الأنسب لوصف نوع الامتزاز. أشار التحليل الديناميكي الحراري إلى أن قيم الطاقة الحرة سالبة، مما يشير إلى أن عملية امتصاص الدواء تلقائية. تظهر هذه النتائج أنه يمكن استخدام المعدن الذي تم اختياره لتنظيف مياه الصرف الصحي

الكلمات المفتاحية: معدن طيني، سبيراميسين، التحكم في التلوث، الديناميكا الحرارية، الامتزاز

Table des matières

I. Introduction Générale :	1
CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE	4
I.1 INTRODUCTION :	4
I.2 ADSORBANTS :	4
<i>I.2.1 Argiles</i> :	4
I.2.2 Adsorption :	7
I.3 Polluant :	8
<i>I.3.1 Colorants</i> :	8
<i>I.3.2 Pesticides</i> :	8
<i>I.3.3 Métaux lourds</i> :	8
<i>I.3.4 Antibiotiques</i> :	9
<i>I.3.5 Spiramycine</i> :	9
Bibliographie	12
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	14
II.1 INTRODUCTION :	14
II.2 ADSORBANT ET ADSORBAT :	14
<i>II.2.1 Adsorbant</i> :	14
<i>II.2.2 Adsorbat</i> :	14
II.3 METHODE D'ANALYSE :	15
II.4 ADSORPTION DU SPIRAMYCINE PAR UNE ARGILE BRUTE :	15
<i>II.4.1 Conditions opératoires</i> :	15
<i>II.4.2 Balayage</i> :	17
<i>II.4.3 Courbe d'étalonnage</i> :	18
II.5 EFFETS DE pH:	19

II.6 ETUDE CINETIQUE ET L'EFFET DU TEMPS :	20
II.6.1 Modèle de pseudo premier ordre :	22
II.6.2 Modèle du pseudo second ordre :	23
II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :	25
II.6.4 Modèle d'Elovich :	26
II.7 ISOTHERME D'ADSORPTION :	27
II.8 MODELISATION D'ISOTHERME :	28
II.8.1 Isotherme de Langmuir :	28
II.8.2 Isotherme de Freundlich :	30
II.8.3 Isotherme de Temkin :	31
II.9 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES :	32
II.10 CONCLUSION :	35
Bibliographie	36
Conclusion générale	38

I. Introduction Générale :

L'eau est un composant crucial dans notre existence. Par conséquent, sa pollution représente la menace la plus sérieuse pour l'humanité [1].

La qualité de l'eau est vulnérable à divers polluants chimiques toxiques, similaires au produit "spiral" que vous évoquez. Leur toxicité extrême justifie la mise en place de normes réglementaires strictes pour limiter leur concentration dans l'eau, afin de protéger la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Ces mesures sont encadrées par des directives européennes et nationales, qui imposent des seuils de concentration et des actions ciblées pour réduire la pollution chimique des eaux [2].

Plusieurs techniques ont été mises au point pour le traitement des eaux contaminées au spiral. Néanmoins, l'adsorption se révèle être la méthode privilégiée pour le retrait de ce polluant.

Les argiles sont couramment employées dans les produits pharmaceutiques en tant qu'excipients, protecteurs et agents d'absorption. Les interactions entre l'argile et les médicaments sont des phénomènes relativement compliqués, car elles font intervenir des forces physiques ou de Van der Waal, Liens hydrogène, transfert d'ions, coordination et chimisorption [3].

Notre recherche vise à explorer la possibilité d'éliminer un composé organique, le spiral, par le biais de l'adsorption sur l'argile.

Cette étude se présente en deux chapitres :

Le premier chapitre traite de quelques notions générales concernant les techniques de séparation, telles que la méthode d'adsorption, le spirale, les matériaux adsorbants, etc.

Le chapitre deux se concentre sur l'aspect expérimental qui aborde l'adsorption de spirale à l'aide de la bentonite non traitée. Plusieurs facteurs ont été analysés : le pH de la solution, la durée du contact, la concentration du contaminant et la température. Une modélisation des

isothermes d'adsorption via diverses approches d'adsorption. Ainsi que l'évaluation des erreurs à l'aide de diverses formules pour chaque modèle.

En outre, une modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption a été réalisée. L'évolution des grandeurs thermodynamiques concernant l'adsorption en spirale.

Pour conclure, cette section résume les divers résultats obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. KANOURI, A. LABIDE, *Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia* (Doctoral dissertation).

[2] Entre d'information sur l'eau. (2019, 2 mai). *La pollution de la ressource en eau*.

[3] A. YAHIABAY, (2023). *ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR*. mostaganem.

CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE

I.1 INTRODUCTION :

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués, telles que la coagulation-floculation, la biodégradation, l'oxydation chimique, l'échange d'ions, et les méthodes électrochimiques [1]. Parmi ces techniques, l'adsorption est la plus largement adoptée pour l'élimination des polluants, en raison de sa grande capacité à épurer efficacement les eaux contaminées [2]. Ministère de l'Environnement, Direction de l'Eau et de la Prévention des Pollutions et des Risques. Ce chapitre présentera une étude bibliographique sur les techniques de séparation, des généralités sur l'adsorption et des informations essentielles sur les polluants et les adsorbants.

I.2 ADSORBANTS :

I.2.1 Argiles :

Définition :

L'argile est utilisée depuis l'Antiquité comme matière première. 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 (Murray, 2007). Contrairement à ce que l'on peut penser il n'existe pas une mais des argiles. On les retrouve partout, dans la construction, la pétrochimie, l'alimentation, le plastique, dans le milieu de la santé, ... Ces roches ont prouvé leurs capacités à maintes reprises (Anne-Marie, 2016).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se situent dans la région de l'Oranie, à l'ouest du pays, notamment dans les carrières de Maghnia (Hammam Bouhrara) avec des réserves estimées à un million de tonnes, et de Mostaganem (M'zila) avec environ deux millions de tonnes. La bentonite est une argile d'origine volcanique, principalement composée de montmorillonite, issue de l'altération hydrothermale ou de la transformation des cendres volcaniques riches en verre. Ces argiles bentonitiques appartiennent au groupe des smectites et contiennent généralement plus de 75 % de montmorillonite. Les

argiles, en général, sont des matériaux formés par l'altération des minéraux des roches exposées à la surface terrestre sous l'action de l'eau, qu'elle soit de surface ou hydrothermale. Elles sont caractérisées par la présence de particules très fines, de taille inférieure à 2 μm , responsables de leurs propriétés de plasticité et d'adsorption. Ces argiles sont souvent accompagnées d'impuretés telles que les carbonates, la silice, l'alumine, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, ainsi que de matière organique [3].

Classification des argiles :

La classification des argiles se fait selon l'agencement des couches, les substitutions, la charge et l'occupation de l'espace entre les feuillets.

On distingue trois principaux types de feuillets : les feuillets 1:1 (TO), composés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, comme la kaolinite ; les feuillets 2:1 (TOT), où une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques, présents dans la montmorillonite et l'illite ; et les feuillets 2:1:1 (TOT:O), qui ajoutent une couche octaédrique supplémentaire, typiques des chlorites. Ces feuillets peuvent être dioctaédriques ou trioctaédriques selon l'occupation des sites octaédriques, ce qui influence les propriétés des argiles.

Différents types des minéraux argileux :

Selon l'épaisseur de leurs feuillets, les argiles sont divisées en trois grandes catégories de minéraux :

A-Groupe minéraux 1 :1 (T-O) :

Sont caractérisés par une structure en feuillets constitués d'une couche tétraédrique (T) accolée à une couche octaédrique (O). Cette structure simple forme un feuillet unique d'environ 7 Å d'épaisseur. (Exemple : kaolinite, Halloysite, Dombasite,). Figure (I.1).

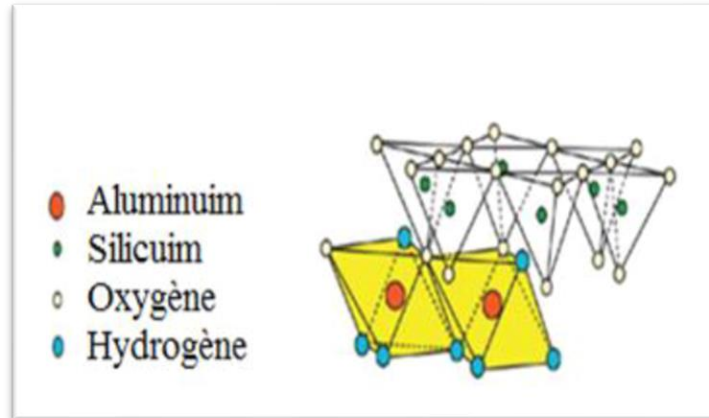


Figure I.1: Minéraux argileux de type 1:1.

B-Groupe minéraux 2:1 (T-O-T) :

Les minéraux argileux de type 2:1 sont des phyllosilicates caractérisés par un empilement de feuillets constitués de deux couches tétraédriques (T) encadrant une couche octaédrique (O), formant une structure T-O-T. Cette structure a une épaisseur réelle d'environ 10 Å. (Exemple : Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite.). Figure (I.2).

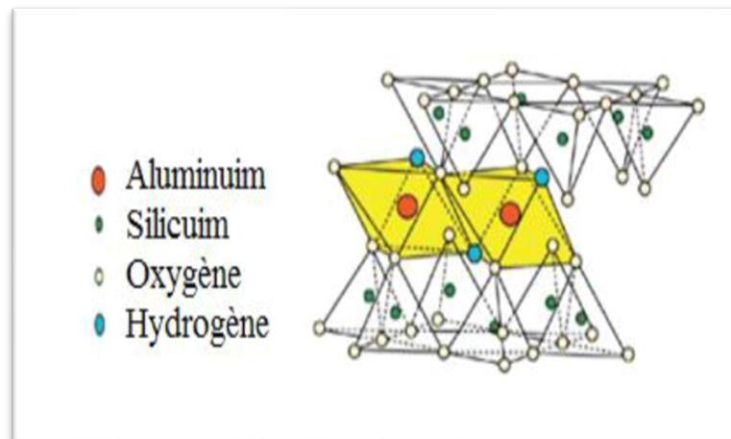


Figure I.2: Minéraux argileux de type 2:1.

C-Groupe minéraux 2 :1 :1 (T-O-T-O) :

(Chlorites) : sont caractérisés par une structure en feuillets où deux couches tétraédriques (T) encadrent une couche octaédrique (O), et où un feuillet octaédrique supplémentaire (O) s'intercale dans l'espace interfoliaire. Figure (I.3).

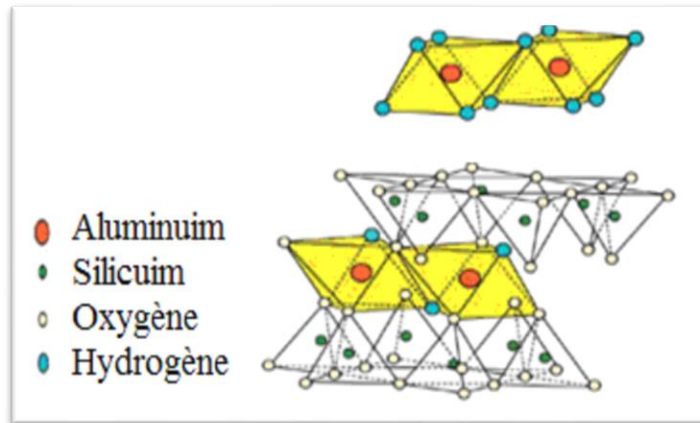


Figure I.3: Minéraux argileux de type 2:1:1.

L'argile utilisateur dans notre expérience est minéraux argileux de **type 2 :1**.

I.2.2 Adsorption :

Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, ions ou molécules, appelés adsorbats, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, à partir d'une phase gazeuse, liquide ou solide. Les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat peuvent être de nature physique ou chimique, influençant la réversibilité et l'intensité du phénomène [4].

Types d'adsorption :

Les types d'adsorption se divisent principalement en deux catégories selon la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat :

- L'adsorption physique ou physisorption.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.

➤ *Adsorption physique :*

C'est un phénomène réversible basé sur des forces faibles, telles que les forces de Van der Waals ou les interactions électrostatiques. Elle est non spécifique, rapide, et peut impliquer la formation de plusieurs couches moléculaires sur la surface de l'adsorbant. La chaleur libérée est faible (0,5 à 5 kcal/mol) [5].

➤ *Adsorption chimique :*

Elle implique la formation de liaisons chimiques fortes (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ce processus est souvent irréversible ou peu réversible, plus lent que la physisorption, et limité à une monocouche d'adsorption. L'énergie d'adsorption est élevée, généralement comprise entre 20 et 100 kcal/mol (80 à 400 kJ/mol). La chimisorption est spécifique et peut modifier chimiquement la surface de l'adsorbant [6].

I.3 Polluant :

I.3.1 Colorants :

Un colorant est une substance chimique capable d'impartir une couleur à un matériau, un aliment, un textile ou une solution. Il existe différentes familles de colorants selon leur origine (naturelle ou synthétique) et leur usage (alimentaire, textile, biologique, etc) [7].

I.3.2 Pesticides :

Les pesticides sont des substances ou mélanges utilisés pour détruire, repousser ou contrôler des organismes nuisibles, tels que les insectes, les mauvaises herbes, les champignons, les bactéries ou les virus. Ils peuvent aussi modifier la croissance des plantes, provoquer la chute prématurée des feuilles ou agir comme desséchants. Ces substances peuvent être d'origine chimique ou naturelle (issues d'animaux, de plantes ou de bactéries) [8].

I.3.3 Métaux lourds :

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels caractérisés principalement par une masse volumique élevée, généralement supérieure à 4000-5000 kg/m³. Leur définition exacte varie, mais selon la réglementation européenne, ils incluent des métaux et composés tels que l'antimoine, l'arsenic, le cadmium, le chrome hexavalent, le cuivre, le plomb, le mercure, le

nickel, le sélénium, le tellure, le thallium et l'étain, reconnus comme substances dangereuses [9].

1.3.4 Antibiotiques :

Les antibiotiques sont des substances chimiques, naturelles ou synthétiques, capables de tuer ou d'inhiber la croissance des bactéries pathogènes à faible concentration, tout en ayant une toxicité sélective, c'est-à-dire qu'ils ciblent spécifiquement les bactéries sans affecter les cellules de l'hôte traité. (SENHADJI, 2006). Ils ne sont généralement pas efficaces contre les infections virales, qui requièrent des traitements antiviraux [10].

On qualifie leur action de « sélective » puisqu'ils visent des mécanismes fondamentaux à la survie des bactéries, sans nuire aux cellules humaines à des concentrations thérapeutiques [11].

1.3.5 Spiramycine :

Définition :

La spiramycine est un antibiotique antibactérien de la famille des macrolides, caractérisé par un cycle central à 16 atomes. Elle est produite par la bactérie *Streptomyces ambofaciens* et agit en inhibant la synthèse protéique bactérienne par fixation au ribosome bactérien [12].

La spiramycine peut être prescrite en monothérapie ou en combinaison avec d'autres antibiotiques, tels que le métronidazole, pour soigner des abcès dentaires et des infections orales. Outre son application médicale, elle est également employée en tant qu'additif alimentaire (E710) pour combattre certaines moisissures dans les produits d'origine animale [13].

1.3.6 Propriétés physico-chimique :

Les propriétés physico-chimiques de la spiramycine, un antibiotique macrolide, se définissent par ses caractéristiques physiques et chimiques qui influencent son comportement et son usage thérapeutique.

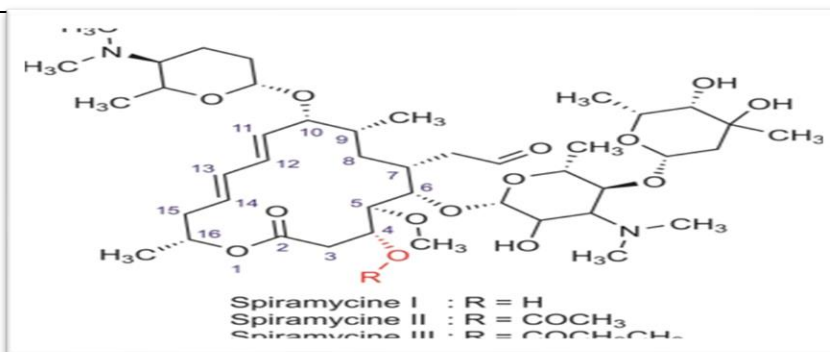


Figure I.4: Structure de spiramycine.

Le tableau suivant représente les propriétés physico-chimiques de SPM [14].

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de spiramycine

Propriétés chimiques
Formule : C ₄₃ H ₇₄ N ₂ O ₁₄
Masse molaire : 843,05 g/mol
pH = entre 8,0 et 10,0 en solution aqueuse
Densité : 0,950–1,150 g/cm ³
Propriétés physiques
Poudre blanche à légèrement jaunâtre, hygroscopique Point de fusion : 126–128 °C Point d'ébullition : 914 °C

I.3.7 Utilisation :

- **Infections buccales et dentaires :** y compris les abcès dentaires ainsi que d'autres types d'infections buccales [15].
- **Infections des voies respiratoires :** bronchites aiguës suspectées d'origine bactérienne, angines aiguës à streptocoque (substitut à la pénicilline).

- ***Infections de la peau et des tissus mous*** : dermohypodermes, infections cutanées [16].
- ***Toxoplasmose*** : mesures pour empêcher la transmission de *Toxoplasma gondii* à la femme enceinte, afin d'éviter les complications chez le fœtus.
- ***Infections dues à des bactéries aérobies et anaérobies sensibles*** : comprenant des bactéries Gram positif et Gram négatif, telles que *Streptococcus pneumoniae*, *Bordetella pertussis*, *Legionella*, *Peptostreptococcus*, entre autres.
- ***Infections pulmonaires*** : également employée pour certaines infections bactériennes des poumons [17].

Bibliographie

- [1] H. Aussel, Le Baclé. C, G. Dornier, Y. Galtier, (2004). *Le point des connaissances sur le traitement des eaux usées* (ED 5026). Institut national de recherche et de sécurité.
- [2] BRGM. (1993). *Méthodes de dépollution des sols et des eaux polluées par les métaux* (Rapport BRGM/RR-36682-FR).
- [3] W. Mebarki, (2010). *Contrôle de la qualité de la Bentonite à la production par méthode géostatistique : Cas du gisement de M'Zila, Mostaganem* (Mémoire de fin d'études, École Nationale Polytechnique, Algérie).
- [4] A. Benhamou, (2022). *Procédés d'adsorption – Partie 1*. Département de Génie Chimique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf.
- [5] H. Ghazi, (2021). *Phénomènes de surface et catalyse hétérogène* (3e année, Génie Pétrolier, 2021–2022). Université d'El Oued.
- [6] A. Benhamou, (2022). *Procédés d'adsorption – Partie 1*. Département de Génie Chimique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf.
- [7] CHRISTIE (R.) - *Colour Chemistry. The Royal Society of Chemistry*. - Cambridge, United Kingdom (2001).
- [8] S. Dahmane ; *La composition des bios pesticides naturels* (2022).
- [9] Association Santé Environnement France. (2017, 6 juin). *Les métaux lourds – la synthèse de l'ASEF*.
- [10] Werth, (2024, mai). *Présentation des antibiotiques*. Manuels MSD
- [11] Sofia Medicalistes. (2019). *Classification et mode d'action des antibiotiques*.
- [12] VIDAL. (2013, 16 janvier). *Spiramycine : substance active à effet thérapeutique*.
- [13] VIDAL. (2025, 27 mars). *Spiramycine/Métronidazole Biogaran*.
- [14] ChemicalBook. (2025, avril 29). *Spiramycin (CAS 8025-81-8)*.

[15] Base de données publique des médicaments. (n.d.). *[Nom du médicament]* (CIS 62319930).
Ministère des Solidarités et de la Santé.

[16] idal. (2013, 16 janvier). *Spiramycine : substance active à effet thérapeutique.*

[17] Ressources Santé. (s.d.). *Rovamycine* (spiramycine).

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 INTRODUCTION :

Nous avons examiné l'adsorption d'un produit émergent dans l'environnement, un produit pharmaceutique nommé « Spiramycine » sur une argile brute de type 2 :1. L'objectif de l'étude est de déterminer certains paramètres clés qui influencent le processus d'adsorption, tels que le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale et la température, ensuite une modélisation des données cinétique et des isothermes d'adsorption. Enfin calcul des paramètres thermodynamique afin de décrire le processus d'adsorption.

II.2 ADSORBANT ET ADSORBAT :

II.2.1 Adsorbant :

L'adsorbant utilisé de notre étude est une Argile naturelle provenant du gisement de M'zila (ville de Mostagnem-Algérie). L'analyse de la composition chimique est effectuée au laboratoire de la cimenterie par la fluoressence X, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1)

Tableau II.1: composition chimique de l'argile.

Composition Chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O	Perte au Feu (P, F)
% en poids	60,49	12,7	2,7	3,6	2,29	2,28	1,55	0,3	13,8

A partir de tableau (II.1) On remarque que les constituants prédominants sont : la silice SiO₂ et l'alumine Al₂O₃. L'analyse qualitative montre très clairement que, pour notre argile, la présence d'oxygène (O) et de silicium (Si) en quantité substantielle, un peu moins pour l'aluminium (Al). Les autres éléments chimiques, sont à l'état de trace.

II.2.2 Adsorbat :

Le spiramycine (SPM) est un antibiotique antibactérien de la famille des macrolides, C'est un antibiotique, Composé d'un anneau central de 16 atomes. Produite par la bactérie Streptomyces ambofaciens.

II.3 METHODE D'ANALYSE :

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de type UV-Visible (PECORD 210) figure (II.1), La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par balayage des λ entre 200 et 400nm ; Elle est obtenue à 232 nm. L'étalonnage à été réalisé avec des concentrations variant de 0 à 30 mg/L, La courbe d'étalonnage du spiramycine est donnée par la courbe de la figure (II.2).

Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon.C.L \quad (II.1)$$

Avec :

A : Absorbance, ϵ : Coefficient, C : Concentration du soluté, L : Epaisseur de la cellule optique.

I : Intensité du faisceau émergent de la solution, I_0 : Intensité du faisceau incident.



Figure II.1: Spectrophotométrie UV Visible (PECORD 210)

II.4 ADSORPTION DU SPIRAMYCINE PAR UNE ARGILE BRUTE :

II.4.1 Conditions opératoires :

Pour chaque expérience d'adsorption menée dans un bain thermostat, le protocole est le suivant : une masse connue de 0,02 g du matériau est mélangée avec 20 mL de solution du SPM à une concentration donnée et un pH de 9,38, sous une agitation constante de 700 tr/min. L'équilibre est atteint après 120 minutes à une température ambiante de $T = 20^\circ\text{C}$. Ensuite, le mélange solide-liquide est séparé par centrifugation et la quantité de spiramycine adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant la différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 232\text{nm}$). Ces paramètres ont été choisis après une optimisation du pH, du temps de contact et de la température.

La quantité ou la capacité d'adsorption du SPM a été calculée. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V/ M \quad (\text{II.2})$$

Ou :

Q_e : La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en (mg/g),

C_i : La concentration initiale de polluant en (mg/L),

C_{eq} : La concentration à l'équilibre (mg/L), V : Le volume de la solution (L).

M : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t).V/ M \quad (\text{II.3})$$

Avec :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L).

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Regroupe l'ensemble des conditions opératoires dans le tableau (II.2) suivant :

Tableau II.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'argile par le spiramycine

1/pH :

Temps de Contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (argile brute) (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	3,29	20
			5,09	
			6,88	
			9,38	
			11,02	

2/Cinétique :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (argile brute) (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
5	200	1	9,38	20
10				
20				
30				
60				
120				
240				

3/Isotherme :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (Argile brute) (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
120	50	1	9,38	20
	80			
	100			
	150			
	200			
	250			
	300			

II.4.2 Balayage :

Un balayage entre 200 et 400 nm est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre, afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{\max}). Le spectre de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure (II.2).

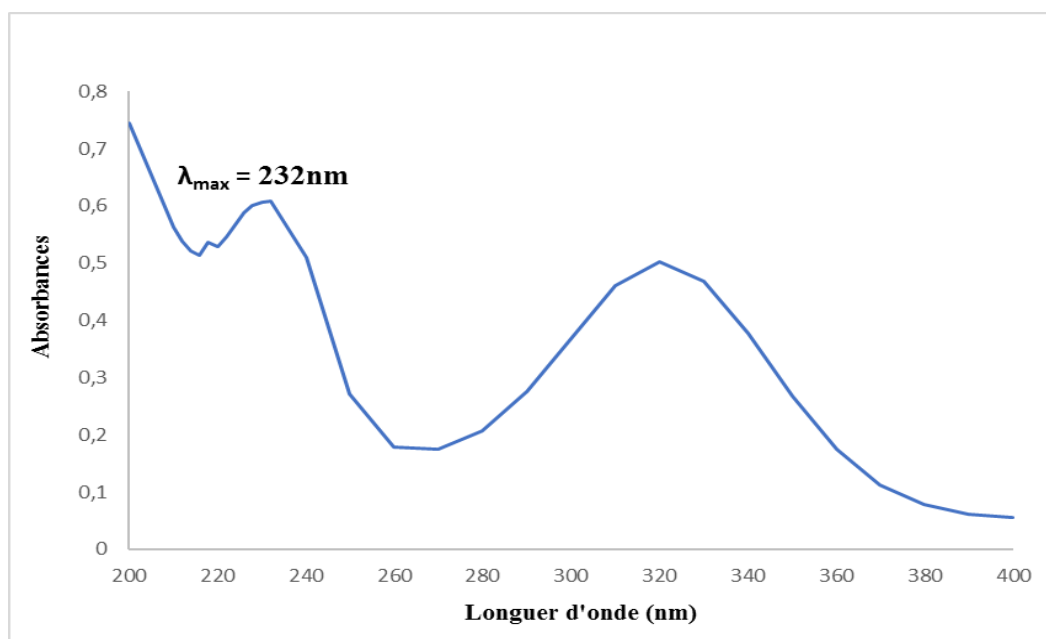


Figure II.2: Evolution du spectre d'adsorption de SPM en fonction de la longueur d'onde à pH=9,38

Afin d'établir une courbe d'étalonnage. Nous avons effectué un balayage de longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm (Figure II.2.) On remarque que l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 232 nm.

II.4.3 Courbe d'étalonnage:

Nous avons préparé une solution mère de SPM de concentration donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre. La figure (II.3) met en évidence la courbe d'étalonnage

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons de spiramycine est $A = 0.0255 C$ avec un coefficient de régression R^2 qui est égal à 0.9999. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de Spiramycine donnée (C_{eq} en mg/L).

Figure 0.3: Courbe d'étalonnage du SPM établie à 232 nm

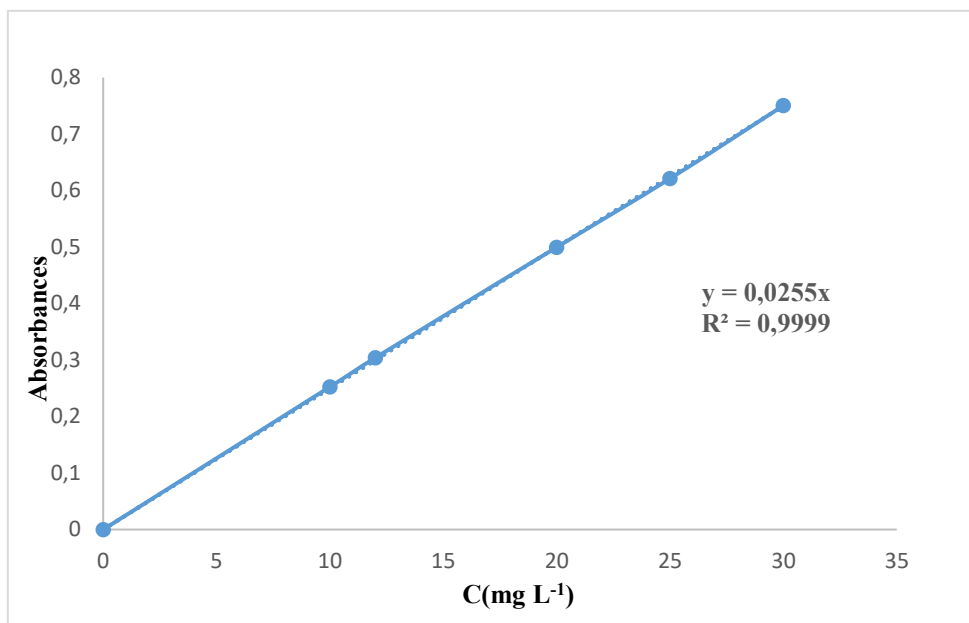


Figure II.4: Courbe d'étalonnage du SPM établie à 232 nm

II.5 EFFETS DE pH:

Pour étudier l'influence du pH sur la longueur d'onde maximale de l'adsorbat, nous avons préparé une solution de spiramycine de concentration 200 mg/L, On fait ensuite varier le pH de cette solution entre la gamme 3 et 12 (pH=3,29 ; 5,09 ; 6,88 ; 9,38 et 11,02), en utilisant des solutions de chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH) à des concentrations données et à une température constante. Le résultat obtenu lors de ces essais, sont présentés sur la figure (II.4), cette figure met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

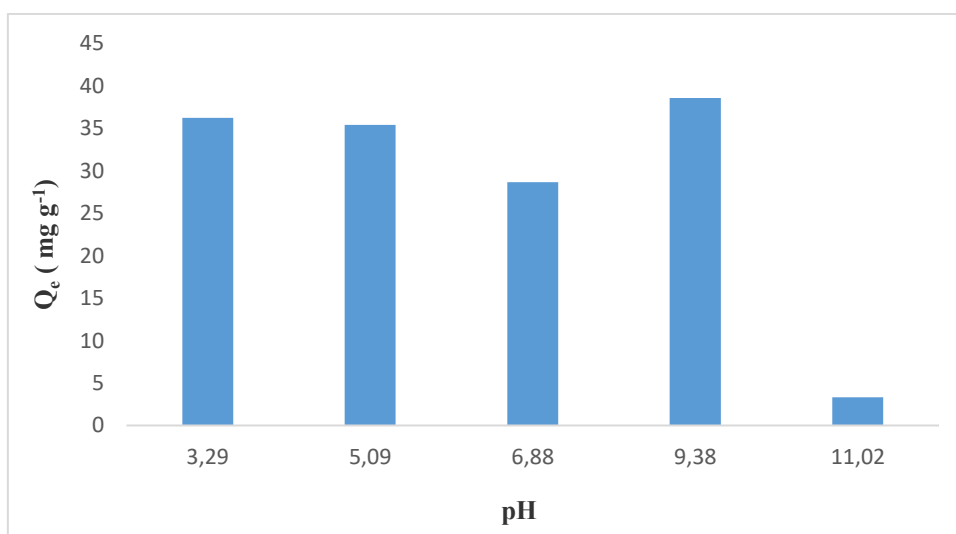


Figure II.5: Influence de pH sur l'adsorption du SPM par l'argile brute

Il est observé que l'argile adsorbe le plus à un pH de 9,38. L'adsorption est aisée à un pH de 9,38 dans un environnement alcalin, grâce aux sites vides qui interagissent avec les particules de spiramycine sur la surface du matériau. Les interactions de répulsion à un pH de 6,88 démontrent que l'adsorption de la spiramycine se fait essentiellement par des processus d'échange d'ions. Toutefois, à un pH de 11,02, les groupes hydroxyles de la spiramycine subissent une déprotonation [1]. Pour optimiser ce processus d'adsorption, le pH des solutions a été réglé à 9,38.

II.6 ETUDE CINETIQUE ET L'EFFET DU TEMPS :

La cinétique d'adsorption est une méthode qui permet de déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole suivant : 20 mg d'adsorbant dans 20 mL de solution de spiramycine SPM à pH initial de concentration initiale de 200 mg/L à : 5, 10, 20, 30, 60, 120 et 240 min. La variation des quantités de SPM adsorbées sur le solide (A-brute) en fonction du temps et de la température est présentée dans les figures (II.5), (II.6) et (II.7) ci-dessous.

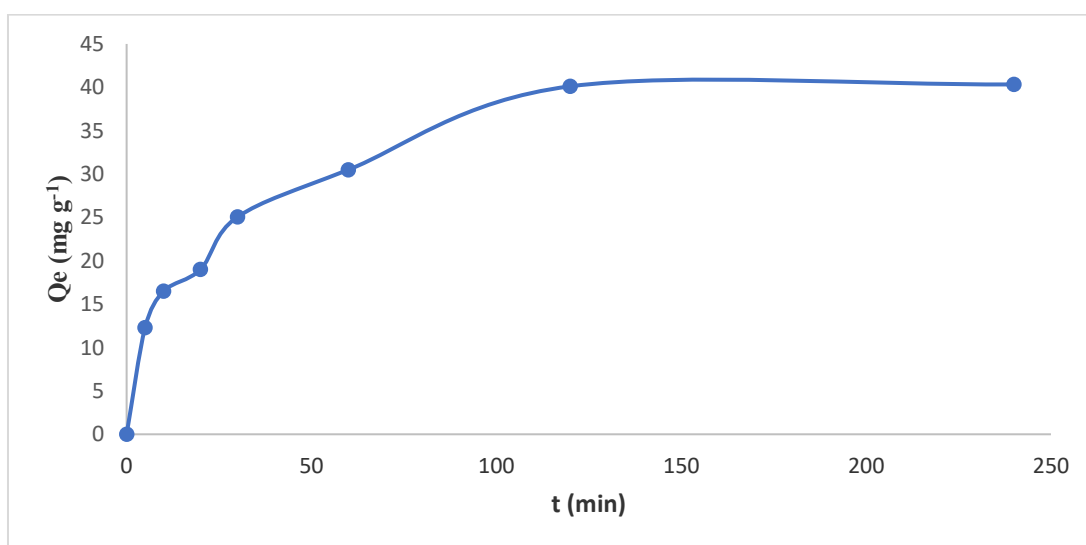


Figure II.6: Cinétique d'élimination de spiramycine par une argile A-brute à T=20°C.

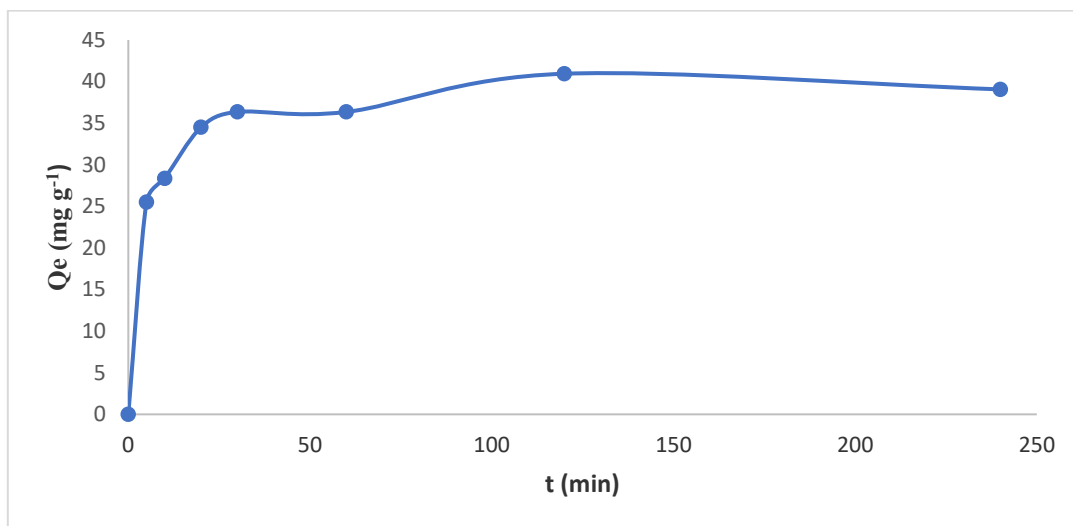


Figure II.7: Cinétique d’élimination de spiramycine par argile A-brute à T=40°C.

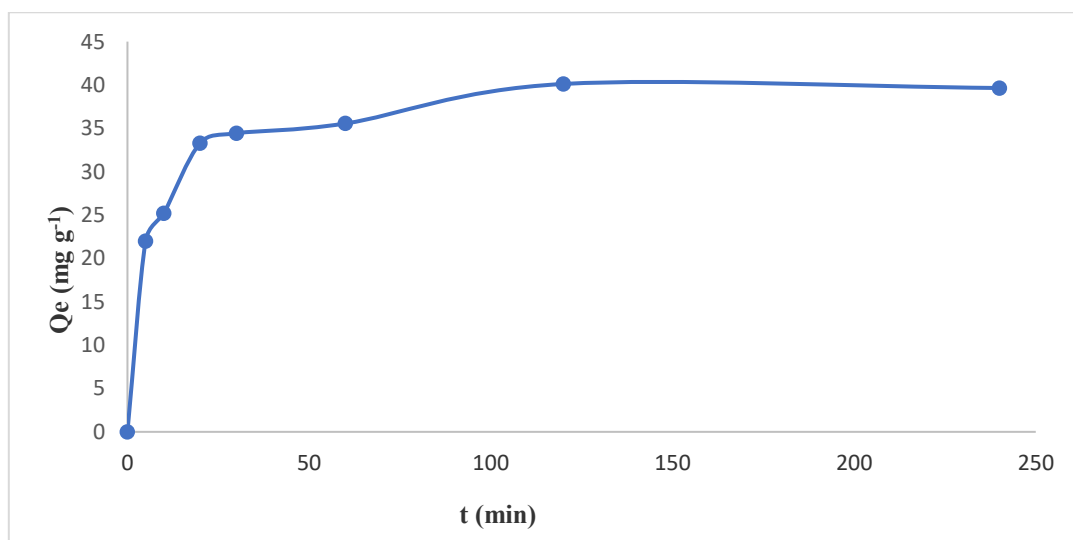


Figure II.8: Cinétique d’élimination de spiramycine par argile A-brute à T= 50°C.

La capacité d’adsorption de matériau augmente rapidement dans les 20 première minutes, puis augmente progressivement jusqu’à atteindre l’équilibre d’adsorption en 120 min. Après cette période, elle reste pratiquement inchangée à 240 min. L’augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la température peut s’expliquer par l’effet de la chaleur sur l’espace entre les particules des solides, Les courbes précédentes tendent par la suite vers un palier. L’équilibre est atteint après 120 min (2h) de contact. Au-delà la variation n’est plus significative. Bessaha F. et al. , Ziane S. et al. [2-5] ont montré que le temps d’équilibre pour l’élimination du Méthyl orange, acide salicylique, violet cristal et le phénol sur l’argile brute est de 2 heures.

On observe également que la capacité d'adsorption du matériau change légèrement avec l'augmentation de la température. Cependant, L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du SPM sur l'argile à été étudié pour une gamme de température entre 20 et 50°C. la température affecte le temps requis pour atteindre l'équilibre. La séquence évolue comme suit :

Adsorption₄₀ > Adsorption₅₀ > Adsorption₂₀.

II.6.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Les données expérimentales ont été ajustées à des modèles non linéaires afin de déterminer le mécanisme d'adsorption de polluant sur le matériau. La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée en utilisant le modèle pseudo-premier ordre, suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (Q_t). La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déterminée à partir de ce modèle [6].

La loi de vitesse s'écrit :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.4)$$

Avec :

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg\ g^{-1}$),

Q_t : Quantité adsorbée au temps t ($mg\ g^{-1}$),

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

t : Le temps de contact (min),

Après intégration de l'équation (II.4) entre $t=0$ et t , d'une part, $Q_t=0$, l'équation devient :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 . t / 2,303) \quad (II.5)$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne la droite avec la pente égale $-K_1/2.303$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log(Q_e)$. L'application du modèle est illustrée sur les trois figures (II.8), (II.9) et (II.10) pour l'argile brute ;

Les paramètres de linéarisation figurent dans les trois tableaux (II.3), (II.4) et (II.5) respectivement.

Tableau II. 3: Paramètres de modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de spiramycine par l'argile brute.

Température (°C)	Modèle de pseudo premier ordre			
	Q _e (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
20	40,117	29,376	0,0184	0,979
40	40,941	13,152	0,020	0,687
50	40,117	15,848	0,023	0,759

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas car il y a une différence significative entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_e et calculées, Q_{cal}.

II.6.2 Modèle du pseudo second ordre :

La cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant peut être décrite par l'équation du pseudo-second ordre. Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte la fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et la fixation plus lente sur les sites d'énergie faible.

Ce modèle exprimé par Ho et McKay par l'équation suivante [7] :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation et on note que Q_t=0 à t=0

L'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.7})$$

La vitesse initiale d'adsorption, h, à t → 0 est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2$$

Avec :

t : respectivement à l'équilibre et au temps t.

K₂ : constante des vitesses du second ordre [mg/ (g.min)].

La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t figure (II.11, II.12 et II.13) $1/Q_e$ et $1/K_2.Q_e^2$ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, les paramètres sont présentés dans le tableau (II.6, II.7 et II.8)

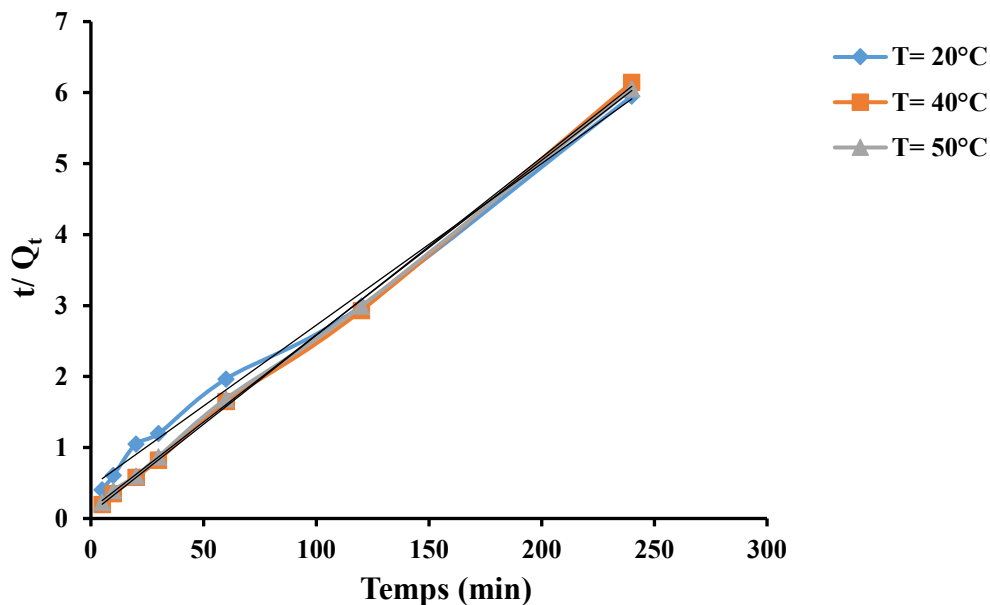


Figure II.9: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de spiramycine sur l'argile brute.

Tableau II.4: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de SPM Par l'argile brute.

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
20	40,117	45,454	52,95	0,0329	0,994
40	40,941	40,00	153,013	0,0912	0,998
50	40,117	41,66	107,544	0,0668	0,999

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption suit de manière satisfaisante le modèle de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation (R^2) étant supérieurs à 0,99. Ce modèle suggère que l'adsorption est influencée par la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. En examinant la vitesse initiale (h), il est clair que l'argile adsorbe très rapidement, avec des vitesses de 52,95 ; 153,013 et

107,544 mg g⁻¹ min⁻¹ pour l'échantillon testé. Cela implique que, au début du processus, les molécules de SPM diffusent bien plus rapidement à l'intérieur de l'argile à 40°C.

Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le model du pseudo-second ordre par Sennour et al. [8], et Zaghouane-Boudiaf et al [9].

II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes :

- Transport dans la solution ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connu sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire ;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [10] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Lors du processus d'adsorption, le mouvement de la substance rencontre divers défis qui se répartissent en deux classes : externes, quand les molécules du soluté se propagent vers la surface externe des particules de l'adsorbant via une pellicule de soluté ; et internes, lorsque les molécules du soluté se déplacent à travers le fluide occupant les pores jusqu'aux points d'adsorption.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [11] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (II.8)$$

K_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2})[12]

l : L'ordonnée à l'origine, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse).

Tableau II.5: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de SPM par l'argile brute.

Adsorbants	Température e (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{exp} (mg/g)	K _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²
A-brute	20	40,117	2,604	6,85	0,891
	40	40,941	1,921	18,23	0,537
	50	40,117	2,074	15,93	0,622

D'après les résultats obtenus, le modèle de diffusion intra-particulaire ne s'applique pas (Tableau II.5), car l'ensemble des valeurs de coefficient de détermination sont faibles, ($R^2 < 0,8$) ainsi une différence entre les valeurs des quantités adsorbées calculées et expérimentales confirme la non validité de ce modèle. Ce modèle propose que l'adsorption est déterminée par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui suggère que les molécules de SPM se propagent progressivement à travers l'argile brute.

II.6.4 Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés lorsque l'adsorption est renforcée par une augmentation de température. Elle s'exprime comme suit :

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

En appliquant les conditions : $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.10) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

Où :

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

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$.

Les courbes sont représentées sur les figures, tandis que les paramètres α , β et R^2 sont regroupés dans le tableau (II.6).

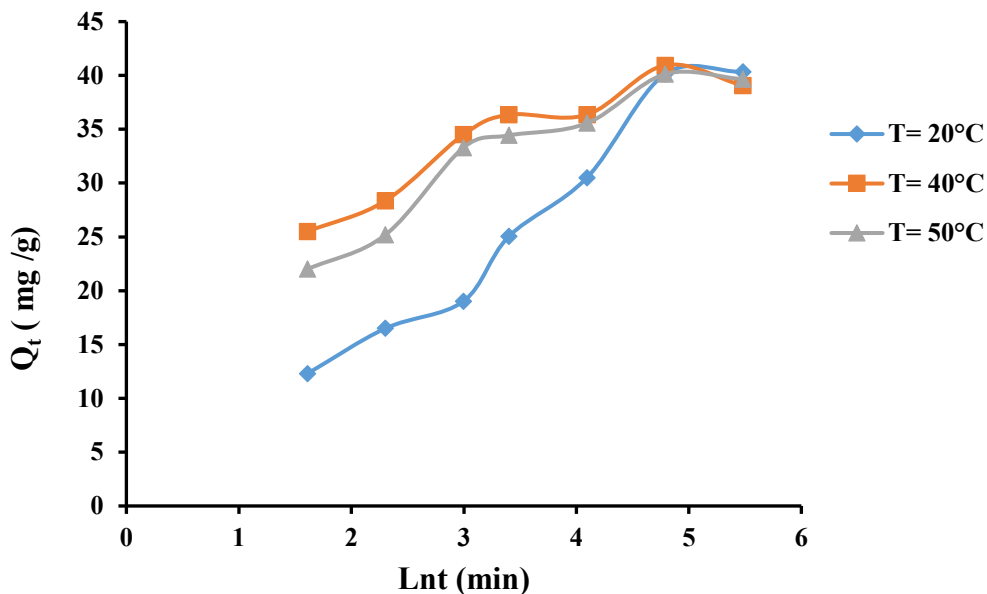


Figure 0.10: Evolution de Q_t en fonction $\ln(t)$ pour argile brute.

Tableau II.6: Paramètres d'évolution de modèle Elovich.

Adsorbant	Modèle Elovich			
	Température (°C)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (mg g ⁻¹)	R ²
A-brute	20	6,207	0,124	0,943
	40	953,964	0,262	0,943
	50	134,252	0,208	0,983

Les résultats montrent que le modèle Elovich s'applique mieux pour nos matériaux, car les valeurs de R² sont significantes.

II.7 ISOTHERME D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption de SPM à 20, 40 et 50 °C, par le matériau brut, sont représentées sur la figure (II.10), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de SPM restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹).

Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré. Les isothermes d'adsorptions ont évalué par le tracé graphique de relation $Q_e=f(C_e)$

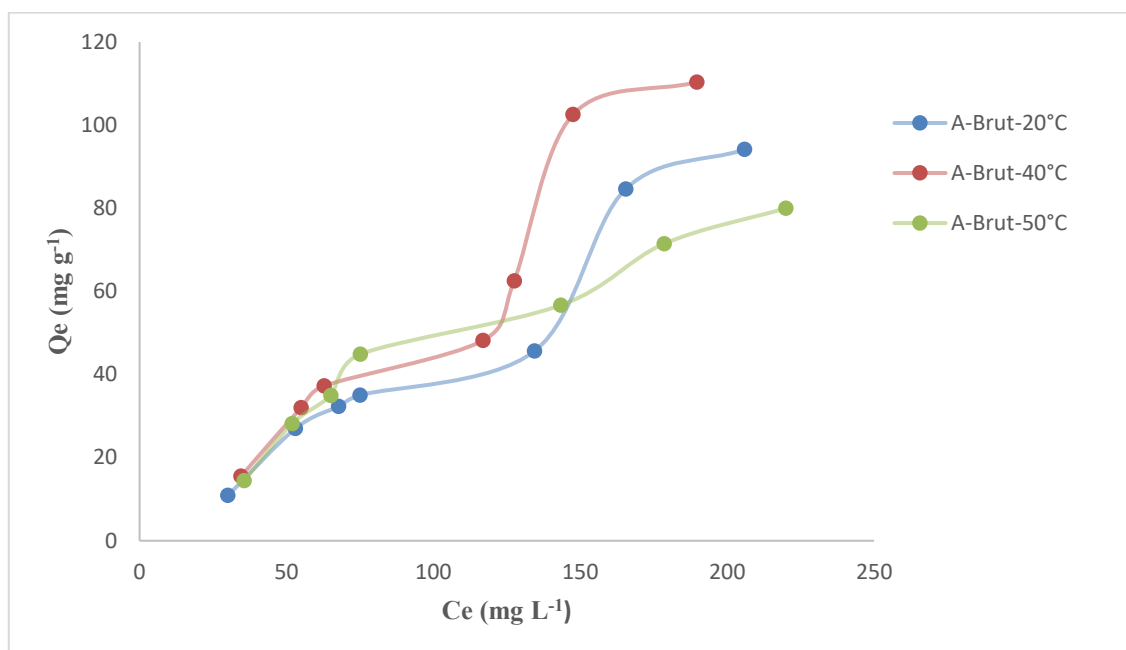


Figure II.11: Isotherme d'adsorption de spiramycine par une argile brute.

Les isothermes ont été réparties en quatre classes principales pour les solutions diluées selon Giles et al. Cette classification permet une interprétation du mécanisme mis en jeu, basée sur la pente initiale des isothermes et leur forme aux fortes concentrations de soluté. Dans notre étude, les isothermes expérimentales ont été principalement de type L (Langmuir), Ce type d'adsorption est similaire aux études suivants [2-5].

On remarque :

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration.
- 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface.
- 3- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 110,35 mg g⁻¹ à T=40°C par l'argile brute.

II.8 MODELISATION D'ISOTHERME :

On trouve dans la littérature de nombreux modèles mathématiques conçus pour illustrer les relations graphiques. Nous étudierons trois modèles traditionnels couramment utilisés pour représenter les isothermes expérimentaux. Modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

II.8.1 Isotherme de Langmuir :

L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouches sans interaction entre les molécules adsorbées [13], sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la

même énergie. L'adsorption de SPM par la bentonite activée peut être décrite par le modèle de Langmuir, dont l'expression est donnée comme suit :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par le matériau à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g).

C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_L) + C_e / Q_m \quad (\text{II.12})$$

Si cette équation 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 $1/(Q_m \cdot K_L)$. Ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_m et K_L [14].

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.7). La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination R^2 , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erreur, est déterminée par la relation suivante :

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

Tableau II. 7: Paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir.

Adsorbant	T°C	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erreur (%)
Argile brute	20	250	0,0019	0,164	14,571
	40	333,3	0,0016	0,143	12,778
	50	333,3	0,0016	0,132	14,449

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir ne s'applique pas du tout pour modéliser les isothermes d'adsorption de SPM sur l'argile brute dans les plages de concentrations étudiées, avec des coefficients de corrélation faibles, $R^2 \lll 0,2$.

II.8.2 Isotherme de Freundlich :

Freundlich montre l'existence de différents types de sites d'adsorption ayant des énergies d'interaction différentes [15], distribuées en fonction de la chaleur d'adsorption exponentiellement. Cette distribution d'énergie est expliquée par une hétérogénéité des sites d'adsorption. L'équation empirique de Freundlich est largement utilisée pour modéliser l'équilibre d'adsorption en pratique. Elle s'applique particulièrement bien aux résultats d'adsorption des micropolluants par des solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. L'équation se présente sous la forme suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K_F et $1/n$: Constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

Donnée vis-à-vis d'un soluté donné.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln(Q_e) = (1/n) \ln(C_e) + \ln K_f \quad (\text{II.15})$$

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, En traçant de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.8).

Tableau II.8: Paramètres de linéarisation de modèle de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R^2	Erreurs (%)
Argile brute	20	0,363	0,771	0,9517	12,876
	40	0,373	0,670	0,9355	14,495
	55	0,945	0,705	0,9254	12,539

D'après les résultats de tableau (II.8) :

Le modèle de Freundlich s'avère être un meilleur ajustement pour les données expérimentales que le modèle de Langmuir. En effet, les coefficients de détermination sont $R^2 \geq 0,9$. De plus, l'erreur moyenne relative est significative dans tous les scénarios, atteignant des valeurs inférieures à 15%. La figure II.11 valide la concordance déjà établie entre les données expérimentales et théoriques selon Freundlich. Sennour et al. On noté une bonne correspondance entre les isothermes expérimentaux et le modèle de Freundlich. L'explication possible de la représentativité de ce modèle pourrait être que la surface solide est hétérogène, ce qui laisse envisager une adsorption en plusieurs couches et des interactions entre les molécules adsorbées.

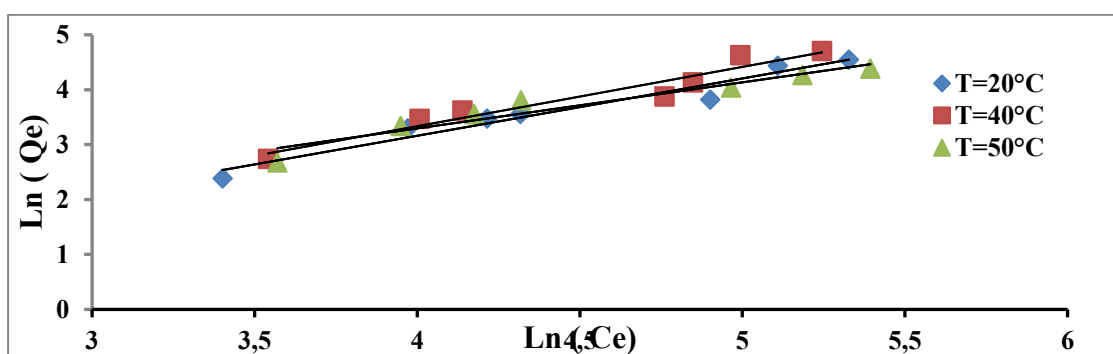


Figure II.12: Isothermes de l'argile selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) D'après le modèle de Freundlich.

II.8.3 Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Temkin [16] prend en compte que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de couverture diminue de façon linéaire avec le recouvrement à cause de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption se caractérise par une distribution homogène

des énergies de liaison à la surface. Comme l'indique l'équation, sa dérivation est marquée par une répartition uniforme des énergies de liaison obtenue en représentant la quantité adsorbée Q_e en fonction de $\ln C_e$. Les constantes ont été calculées en se basant sur la pente et l'interception du graphique. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{B_t} \ln(C_e K_t) \quad (\text{II.16})$$

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$Q_e = (RT/B_t) \ln C_e - (RT/B_t) \ln K_t \quad (\text{II.17})$$

Avec Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg g^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1}).

B_t : est la constante de Temkin (J mol^{-1}), qui est reliée à la chaleur d'adsorption moyenne par mole d'adsorbant à la surface.

K_t : est la constante d'adsorption de Temkin (L mg^{-1})

Tableau II.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.

Adsorbants	T(K)	B_t (J mol^{-1})	K_t (L mg^{-1})	R^2
Argile brute	20	1480,85	0,035	0,869
	40	1998,32	0,033	0,828
	50	1352,00	0,043	0,981

D'après les valeurs de coefficient de détermination trouvées (tableau II.9), on constate que le modèle de Temkin utilisé peut s'appliquer car les R^2 supérieur à 0,8.

II.9 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES :

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 d'adsorption du SPM par le matériau de départ. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [17] 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.

Peuvent être lié au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff suivante :

$$\ln K_d = (- \Delta H_{ads}/R.T) + (\Delta S_{ads}/R) \quad (II.18)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (II.19)$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution est définie par l'équation ci-dessous :

$$K_d = Q_e/C_e \quad (II.20)$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption.

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

T : Température absolue de l'isotherme (K).

ΔH° : Variation enthalpie d'adsorption (Joule/mole).

ΔS° : Variation entropie (Joule/mole .K)

Q_e et C_e : Quantité maximale adsorbée et concentration à l'équilibre de SPM.

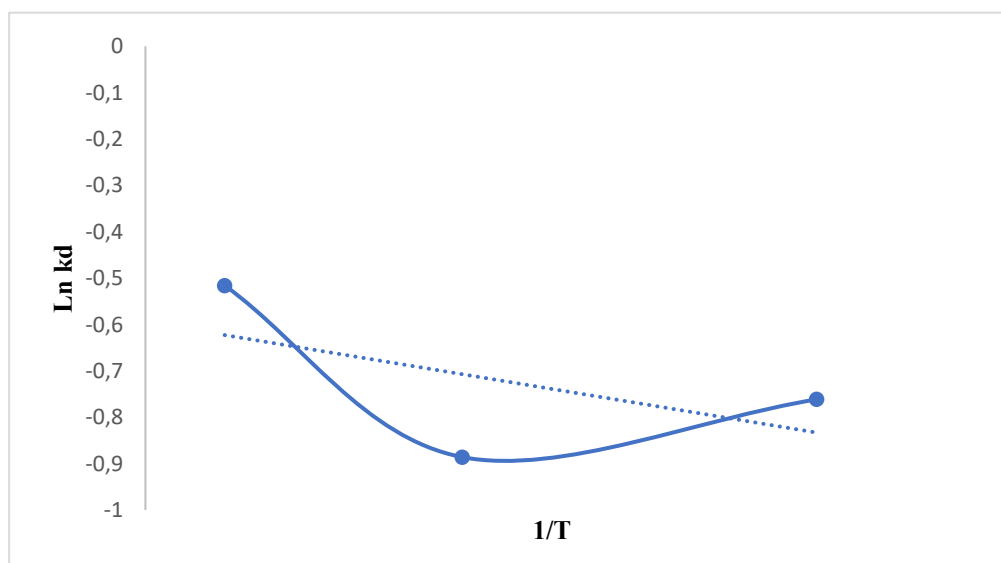


Figure II. 13 : Courbe du $\ln (k_d)$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption de SPM sur l'argile brute.

Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°) sont données par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.21})$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (II.19) dans l'équation (II.21), nous obtenons l'équation (II.22):

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.22})$$

En traçant linéaire du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution $\ln(K_d)$, en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) en portant $K_d = f(1/T)$, nous obtenons une droite figure (II.12), qui nous permet d'appliquer l'équation (II.21) et déterminer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie standard (ΔS°), sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

Le tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, est représenté sur figure (II.12), :

A partir des tracés des figures (II.9), (II.10) et (II.11) nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau (II.10).

Tableau II.10: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du SPM sur l'argile A-brute.

Adsorbant	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)
A-brute	- 4,80	9,40	293	-7,57
			313	-7,76
			328	-7,90

Les résultats montrent que les valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H^\circ < 0$ ce qui prouve que le processus est de nature exothermique.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) confirment la spontanéité du processus. Et leur diminution lorsque la température augmente indique que l'adsorption devient non

favorable. La valeur positive de ΔS° ($\Delta S > 0$) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide–solution.

II.10 CONCLUSION :

Dans cette étude, nous avons démontré que l'argile brute utilisée présente une capacité efficace à éliminer les contaminants organiques, notamment la spiramycine, des solutions aqueuses sous certaines conditions expérimentales. Les résultats obtenus ont permis d'évaluer l'impact de plusieurs paramètres sur la rétention de la spiramycine par l'argile brute. Il a été observé que le pH influence significativement le niveau d'adsorption, avec un équilibre atteignant sa stabilité après environ 120 minutes de contact. L'analyse cinétique a révélé que la vitesse d'adsorption suit les modèles du pseudo-second ordre et d'Elovich, tandis que l'isotherme d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de Freundlich. Par ailleurs, le processus d'élimination de la spiramycine est exothermique, comme l'indique la valeur négative de l'enthalpie ($\Delta H^\circ < 0$). Ces résultats confirment le potentiel de cette argile brute comme adsorbant naturel pour le traitement des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques.

Bibliographie

- [1] Y. El Maataoui, M. El M'rabet, A. Maaroufi, A. Dahchour, Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019) 15953–15972.
- [2] F. Bessaha, G. Bessaha, S. Ziane; A. Khelifa, Adsorption of Methyl Orange on Bentonite: Design, Modeling, and Analysis of Experiments, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, (2023), 3306-3323
- [3] F. Bessaha, G. Bessaha, A. Benhouria, B. Benalioua, N. Mahrez, F. Boucif, S. Ziane, F. Bendahma, A. Çoruh and A. Khelifa, Efficient removal of a pharmaceutical compound on organoclay: batch experiment, DFT calculation, statistical physics, and modeling, *Chemical Engineering, Communication*, 212 (2025) 695-712
- [4] S. Ziane-Hezil, F. Bessaha, G. Bessaha, F. Boucif, N. Mahrez, Removal process of an industrial dye using a biosorbent: characterization, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Studies in Engineering and Exact Sciences*, v.5 (2024) 01-22
- [5] S. Ziane-Hezil, F. Bessaha, S. Benatmane, H. Bousemat, H. Delali, Performance study of phenol sequestration from agricultural wastewater by chemical activated Montmorillonite: *Studies in Engineering and Exact Sciences* 5, 2 (2024)
- [6] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances: *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24 (1898) 1–39
- [7] G. Ho, Y. S. McKay, “Pseudo-second order model for sorption process,” *Process Biochem.*, vol. 34 (1999) 451–465
- [8] R. Sennour, G. Mimane, A. Benghalem, S. Taleb, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite: *Applied Clay Science* 43 (2009) 553–556.
- [9] H. Bousemat, S. Ziane, Hezil, F. Bessaha, Sustainable remediation of an anionic dye in aqueous solutions using modified aluminosilicate as a highly efficient and reusable adsorbent, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* (2025)
- [10] M. Sarkar, M. Acharya, P.K. Bhattacharya, B. Modeling the adsorption kinetics of some

priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters: J. Colloid Interface Sci. 266 (2003) 28-32.

[11] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. 41 Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31–59

[12] B.H. HAMEED, M.I. EL-KHAIARY, Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, J. Hazard. Mater. 159 (2009) 574-579

[13] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” J. Am. Chem. Soc., vol. 40 (1918) 1361-1403.

[14] R. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, J. Therm. Anal. Calorim. (71) (2003) 751.

[15] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” Zeitschrift für Phys. Chemie, vol. 57 (1907) 385–470,

[16] M. I. Temkin, Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules: Zhurnal Fiz. skoi Khimii, vol. 15 (1941) 296–332.

[17] J.C. Santamaria, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Can. Geotech. (39) (2002) 233.

Conclusion générale

Cette recherche a exploré l'emploi de l'argile naturelle, une ressource abondante dans notre pays, pour l'adsorption d'un contaminant organique issu des rejets industriels. Elle a permis d'arriver à des conclusions concernant l'importance de l'adsorption de ce polluant. On a étudié différents paramètres tels que : pH de solution, temps de contact, effet de la concentration de polluant, modélisation des isothermes d'adsorption et détermination des grandeurs thermodynamiques.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ❖ L'adsorption est favorisée dans un milieu basique ($\text{pH} = 9,38$).
- ❖ La cinétique d'adsorption de SPM par l'argile brute suit le modèle pseudo-second ordre et modèle d'Elovih.
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- ❖ L'isotherme d'adsorption du SPM sur l'argile suit de manière satisfaisante le modèle Freundlich.
- ❖ Les valeurs négatives de ΔH montrent que la réaction est exothermique
- ❖ Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG étant négatives, ce ci indique que le processus est spontané.
- ❖ Pour l'adsorption de spiramycine, les valeurs positives de l'entropie signalent que le désordre du système augmente sur la surface des matériaux conduit également à un système d'ordre adsorbat-adsorbant.