



Faculty of Sciences and Technology

كلية العلوم والتكنولوجيا

Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref:/U.M/F.S.T/2025

رقم: / ج. م. ك. ع. ت. / 2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE CHIMIQUE**

THÈME

**ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION
D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UN
MATERIAU ALUMINOSILICATE MODIFIE**

Présenté par :

1. M^{elle} Miloudi Hafsa

2. M^{elle} Slamani Nesrine

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

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

Année Universitaire : 2024-2025

Remerciements

Avant tout, je dois remercier dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, santé, courage et la force pour mener à terme ce travail.

Nous avons l'honneur présenter nos remerciements à notre directrice de ce travail Mme ZIANE Samira Maitre de conférences A à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Sa disponibilité, et ses orientations tout le long de cette étude .

Nous sommes honorés de la présence de Mme MAHREZ Nouria enseignante à l'université de Mostaganem qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce travail.

Je remercie également Mme BOUCIF Fatima, enseignante à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membre du jury et examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi Mlle BOUSMAT Hadjer doctorante à l'université de Mostaganem pour m'avoir montré la voie, son engagement professionnel, son suivi quotidien et son dévouement à la bonne réussite de ce modeste mémoire

Nous tiendrons à présenter nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Nous dédions ce mémoire à nos parents

*Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui nous a
poussé vers le succès vous été toujours les plus important dans nos
vies*

MILOUDI Hafsa

SLAMANI Nesrine

Résumé

L'étude réalisée consiste à tester l'aptitude d'un minéral aluminosilicate modifié à adsorber les molécules d'un produit pharmaceutique, la spiramycine. Les paramètres considérés sont : le pH, le temps d'équilibre, la température et la concentration de la solution, L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes (2h) de contact à un pH de la solution 9,38 avec l'application du modèle pseudo-second ordre et le modèle Elovitch. Les isothermes d'équilibre sont décrits par le modèle de Freundlich, Les paramètres thermodynamique montrent que le processus est exothermique et spontané ; Ces résultats montrent que le minéral testé peut être utilisé comme un adsorbant efficace pour le traitement des eaux usées.

Mots clé : Aluminosilicate, Spiramycine, Elimination, Isotherme, Adsorption

Abstract:

The study consists in testing the ability of a modified aluminosilicate mineral to adsorb the molecules of a pharmaceutical product, spiramycin. The parameters considered were: pH, equilibrium time, temperature and solution concentration. The study consisted in kinetic monitoring, g isotherms, modeling them and determining thermodynamic parameters. The adsorption equilibrium is reached after 120 minutes (2h) of contact at a solution pH of 9.38, using the pseudo-second-order model and the Elovitch model. The equilibrium isotherms are described by the Freundlich model. The thermodynamic parameters show that the process is exothermic and spontaneous; these results show that the mineral tested can be used as an effective adsorbent for wastewater treatment.

Keywords: Aluminosilicate, Spiramycin, Elimination, Isotherm, Adsorption

ملخص

اشتملت الدراسة على اختبار قدرة معدن ألومينوسيليكات معدل على ادمصاص جزيئات المنتج الصيدلاني سبيراميسين. وكانت المعلمات التي تم أخذها في الاعتبار هي: الأس الهيدروجيني، وزمن التوازن، ودرجة الحرارة، وتركيز المحلول. اشتملت الدراسة على رصد متساوي الحرارة ونمذجتها وتحديد البارامترات الديناميكية الحرارية. البارامترات الديناميكية الحرارية. توازن الامتزاز بعد 120 دقيقة (ساعتين) من التلامس عند أس هيدروجيني للمحلول يبلغ 9.38 مع تطبيق نموذج الترتيب الثاني الزائف ونموذج إلويتش. تم الوصول إلى وصف متساوي الحرارة في التوازن بواسطة نموذج فرويندليتش. تُظهر المعلمات الديناميكية الحرارية أن العملية طاردة للحرارة وتلقائية؛ تُظهر هذه النتائج أنه يمكن استخدام المعدن الذي تم اختباره كمادة فعالة لمعالجة مياه الصرف الصحي

الكلمات المفتاحية: الحرارة، متساوي إزالة، سبيراميسين، ألومينوسيليكات، ادمصاص

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Classification des argiles	8
Tableau I.2 : Propriétés Physico-Chimiques de Certains Minéraux Argileux Algériens	9
Tableau I.3 : Critères de classification des antibiotiques [22].	10
Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de la spiramycine.....	12
Tableau II.1 : Composition chimique de l'argile	16
Tableau II.2 : Paramètres considérées pour l'adsorption de l'argile Brute et modifiée	19
Tableau II.3 : Paramètres de modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de spiramycine par l'argile brute et modifiée.....	25
Tableau II.4 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de spiramycine l'argile brute et modifiée.....	27
Tableau II.5 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de spiramycine par l'argile brute et modifiée	29
Tableau II.6 : Paramètres d'évolution de modèle Elovich	30
Tableau II.7 : Paramètres de linéarisation par le modèle de Langmuir	34
Tableau II.8 : Paramètres de linéarisation de modèle de Freundlich	35
Tableau II.9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.....	37
Tableau II.10 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du spiramycine sur l'argile A-brute, A Modifiée	39

Liste des Figures :

Figure II.1 : Spectrophotométrie UV Visible	17
Figure II.2 : Evolution du spectre d'adsorption de Spiramycine en fonction de la longueur d'onde à pH=9,38	20
Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du spiramycine établie à 232 nm	21
Figure II.4 : Influence de pH sur l'adsorption du spiramycine par l'argile brute et l'argile modifiée	22
Figure II.5 : Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute et modifiée à T=20°C	23
Figure II.6 : Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute et modifiée à T=40°C	23
Figure II.7 : Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute et modifier à T= 55°C	23
Figure II.8 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de spiramcyne sur l'argile brute	26
Figure II.9 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de spiramycine sur l'argile modifiée	27
Figure II.10 : Isotherme d'adsorption de spiramycine par une argile brut	31
Figure II.11 : Isotherme d'adsorption de spiramycine par l'argile modifiée	31
Figure II.12 : Affinité d'adsorption de l'argile brute et l'argile Modifiée à 40°C.	32
Figure II.13 : Isothermes de l'argile brute selon les données expérimentales (...) et théoriques (—)d'après le modèle de Freundlich	36
Figure II.14 : Isothermes de l'argile modifiée selon les données expérimentales (...) et théoriques (—)d'après le modèle de Freundlich.	36

Sommaire

I.	CHAPITRE I: PARTIE THEORIQUE.....	5
I.1	ADSORPTION.....	5
I.1.1	Généralité sur l'adsorption.....	5
I.1.2	Classification des phénomènes d'adsorption.....	5
I.1.3	Application d'adsorption.....	6
I.2	LES ARGILES.....	6
I.2.1	Définition.....	6
I.2.2	Structure et classification.....	7
I.2.3	Structure des argiles.....	7
I.2.4	Minéraux Argileux de Type 2:1.....	9
I.3	LES ANTIBIOTIQUES.....	10
I.3.1	Généralité.....	10
I.3.2	Classification.....	10
I.3.3	Antibiotiques dans l'environnement.....	10
I.4	La Spiramycine.....	11
I.4.1	Définition de Spiramycine.....	11
I.5	CONCLUSION.....	12
II.	CHAPITRE.....	16
II.1	Introduction.....	16
II.2	Adsorbants et Adsorbat.....	16
II.2.1	Adsorbat.....	16
II.2.2	Adsorbant.....	16
II.3	PROTOCOLE DE MODIFICATION CHIMIQUE DU L'ARGILE :.....	17
II.4	METHODE D'ANALYSE.....	17
II.5	ADSORPTION DU SPIRAMYCINE PAR UNE ARGILE BRUTE ET MODIFIEE.....	17
II.5.1	Etude paramétriques et conditions opératoires.....	17
II.5.2	Balayage.....	20
II.5.3	Courbe d'étalonnage.....	21
II.6	ETUDE DE pH.....	21
II.7	CINETIQUE D'ADSORPTION.....	22
II.7.1	Modélisation des données cinétique.....	24
II.8	ISOTHERME D'ADSORPTION.....	30
II.8.1	AFFINITE D'ADSORPTION.....	32
II.9	MODELISATION D'ISOTHERME.....	32
II.9.1	Isotherme de Langmuir.....	33
II.9.2	Isotherme de Freundlich.....	34
II.9.3	Isotherme de Temkin.....	37

II.10	GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	38
II.11	CONCLUSION	39

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des activités industrielles et l'urbanisation croissante ont aggravé de manière significative la pollution de l'environnement, compromettant ainsi la qualité de l'air, des sols et surtout celle des ressources en eau [1]. Les rejets industriels, les eaux usées domestiques et hospitalières, ainsi que les effluents des unités de production pharmaceutique en sont d'importants contributeurs parmi les sources de pollution qui ont une incidence sur l'équilibre écologique [2].

Les eaux usées recèlent différents types de contaminants organiques et inorganiques [3], à savoir : des métaux lourds, des pesticides, des colorants ou encore des résidus de médicaments [4]. Un des problèmes majeurs relatifs aux pollutions aquatiques est la présence de micropolluants de type pharmaceutique, pour des médicaments comme les antibiotiques, dont les teneurs varient des ordres de grandeur de quelques nanogrammes par litre (ng/L) à quelques microgrammes par litre ($\mu\text{g/L}$) [5]. Ces substances peuvent persister dans l'environnement et engendrer des résistances bactériennes, propres à constituer des risques sanitaires et écologiques non négligeables [6]. Un intérêt particulier est focalisé sur les polluants de type spiramycine, un antibiotique largement utilisé et fréquemment retrouvé dans les eaux usées [7]. En réponse à cette problématique, la régénération des rejets provenant des établissements de santé, des industries pharmaceutiques et des diverses utilisations domestiques est devenue primordial. Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour l'élimination des contaminants pharmaceutiques dans l'eau, de l'oxydation avancée aux procédés de filtration membranaire, en passant par la biodégradation et même l'adsorption [8]. Parmi toutes ces techniques, l'adsorption se présente comme une technique efficace, économique et simple pour l'élimination des polluants à faibles concentrations. L'adsorption possède de nombreux atouts par rapport aux autres méthodes de traitements, notamment une élimination efficace des polluants sans sous-produits toxiques à l'inverse des traitements par oxydation [9], la possibilité de régénérer l'adsorbant et de récupérer les molécules adsorbées pour diminuer les coûts d'exploitation [10]. De nombreux matériaux adsorbants ont été étudiés, in situ les argiles bénéfiques pour leurs propriétés physico-chimiques uniques.

En effet, les argiles ont suscité un intérêt accru grâce à leur morphologie en feuillets, à leur grande surface spécifique et à leur très forte capacité d'échange cationique [11]. Les argiles sont de plusieurs types, parmi lesquels les smectites, les kaolinites, les illites et les chlorites [12]. Les argiles de type 2:1 (montmorillonites), particulièrement en vogue, possèdent une capacité d'adsorption importante grâce à leur architecture lamellaire et leur capacité d'intercalation. Dans le cadre des travaux relatifs à cette recherche, il est présenté un aperçu de l'adsorption de la spiramycine, antibiotique couramment utilisé, sur un système argile brute (Ar)- argile modifiée (Ar-M). Le but est d'améliorer les capacités d'adsorption de l'argile, au moyen d'un dopage afin d'optimiser ses performances [12]. Afin de

maximiser l'interaction avec la spiramycine pour en optimiser l'efficacité en tant qu'adsorbant, a été conçu le matériau Ar-M .

Cet ensemble de travaux est constitué de deux chapitres principaux. Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les procédés de modification d'argiles de type 2·1 et les systèmes argileux afin de constituer des adsorbants. . Le second chapitre présente une étude expérimentale de l'adsorption de la spiramycine sur les Ar et Ar-M. Ce dernier chapitre traite de la dépendance au pH, de la cinétique, des isothermes de l'adsorption et des différents paramètres thermodynamiques interrogés pour prouver l'efficacité de l'adsorbant modifié pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65.
- [2] A. H. Khan et al, Impact, disease outbreak and the eco-hazards associated with pharmaceutical residues: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*,(2021),pp. 1–12, doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03158-9>.
- [3] M. B. Tahir, et al, Role of Nano photocatalysts for the treatment of hazardous organic and inorganic pollutants in wastewater, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 102.2 (2022) 491-515, doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1723570>.
- [4] B. Rathi et al , Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment, *Science of The Total Environment* 797 (2021): 149134, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134>.
- [5] K. Petit et R. Teysseire, Synthèse des connaissances sur la présence de substances médicamenteuses dans les milieux aquatiques : En France et dans quelques pays, Office International de l'Eau, mai (2013). [En ligne]. Disponible sur : <https://www.oieau.fr/audoc/system/files/33473.pdf>
- [6] A. Bressy, Micropolluants dans les eaux urbaines : sources d'émission et solutions de réduction à différentes échelles, Thèse de doctorat, *Université Paris-Est*,(2023). [En ligne]. Disponible sur : <https://hal.science/tel-04157410/document>.
- [7] G. Lofrano, et al. Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis." *Science of the total environment* 624 (2018) 461-469 , doi : <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.145>.
- [8] R. Boulanouar, "Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compartiments aquatiques : source, risque et élimination, Mémoire de master, Université Mohamed Khider Biskra, Département de Génie Civil et Hydraulique, Option : Hydraulique urbaine, (2022).
- [9] A. Khalifaoui, "Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane," Thèse de doctorat en sciences, Université Mentouri de Constantine, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle,(2012).
- [10] A. V. Baskar et al, Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: review." *Science of the Total Environment* 822 (2022): 153555, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>

[11] F. Bessaha, "Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants, Thèse de doctorat en sciences, Université de Mostaganem, Spécialité : Chimie Physique, (2016).

[12] Hassine, H. Ben, Mineralogical nature and nutritional role of cereal soil clays in subhumid and semi-arid zones (Tunisia) (2006): 329-340, doi : <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.02.012> .

I. CHAPITRE I: PARTIE THEORIQUE

I.1 ADSORPTION

I.1.1 Généralité sur l'adsorption

Le terme « adsorption » a été proposé par Kayser en 1881 pour décrire le processus au cours duquel des molécules d'une phase liquide ou gazeuse, nommées « adsorbats », se fixent à la surface d'un solide qui sera alors qualifié d'« adsorbant ». Comme l'exprime ce terme, l'adsorption présente un caractère physico-chimique et est un phénomène qui peut être réversible et qui traduit différentes interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide. L'efficacité de l'adsorption est dépendante de plusieurs paramètres tels que :

- La nature chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant
- La porosité et la surface spécifique de l'adsorbant
- Le pH du milieu
- La polarité des molécules
- La température du système

Le phénomène inverse, relatif à l'adsorption, où les molécules s'extirpent de la surface de l'adsorbant est dénommé désorption. Weber indique que tout solide présente un potentiel adsorbant, mais cette propriété ne peut être au mieux optimisée qu'avec des matériaux présentant une grande porosité.

I.1.2 Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption, en effet, peut être divisée principalement en deux catégories :

L'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption)

I.1.2.1 Adsorption chimique

La chimisorption repose sur des liaisons chimiques, covalentes ou ioniques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Au contraire, ce phénomène a généralement un caractère irréversible, qui est lié à la modification des molécules adsorbées. En réalité, la chimisorption ne peut être menée qu'au stade d'une seule couche moléculaire où les interactions sont encore plus fortes que pour la physisorption, ce qui limite la constitution de multicouches [1].

Les principales propriétés de la chimisorption sont :

- Des liaisons chimiques très fortes : un caractère covalent ou ionique a pour effet de lier l'adsorbat à l'adsorbant dans le cadre d'une interaction stable et spécifique [2].
- Temps d'équilibre relativement long (estimation difficile) : l'établissement du phénomène d'adsorption est plus long qu'en cas de physisorption [1].

- Dépendance à la température : la chimisorption contrairement à la physisorption qui croît avec la baisse de température est généralement favorisée par la montée thermique [2].
- Énergie d'adsorption élevée : les chaleurs d'adsorption oscillent entre 40 et 100 kJ/mol pouvant aller jusqu'à 200 kcal/mol pour certaines interactions, donc nettement plus importantes que dans le phénomène de physisorption [3].

I.1.2.2 Adsorption physique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles de type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le fluide n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [4]. La physisorption est rapide et réversible. Généralement limité par les phénomènes de diffusion [5]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court [6, 7].

I.1.3 Application d'adsorption

L'adsorption est un procédé fondamental que l'on exploite dans de multiples domaines industriels et environnementaux grâce à son efficacité dans la séparation et la purification. Il est essentiellement utilisé dans les domaines suivants :

- Dans l'air, on utilise son caractère adsorbant pour éliminer les composés organiques volatils (COV) ;
- Dans les effluents industriels, la dépollution par adsorption des métaux lourds et des colorants est une technique fortement mise en œuvre ;
- On l'utilise au raffinage des hydrocarbures pour éliminer les impuretés gênantes dans les carburants ;
- Dans les filtres qui permettent la capture des polluants gazeux, son principe d'usage est fondamental.
- On utilise aussi l'adsorption pour l'extraction et la purification des principes actifs.

Dans les chromatographies gazeuse et liquide, elle donne lieu à des techniques de séparation et d'analyse des produits chimiques [8, 9].

I.2 LES ARGILES

I.2.1 Définition

Les argiles sont des minéraux phyllosilicatés hydratés qui se composent de feuillets d'octaèdres et de tétraèdres qui proviennent de l'altération chimique des roches silicatées. Les argiles possèdent une grande réactivité de surface et entrent dans de nombreuses applications industrielles et environnementales pour leur capacité d'adsorption et d'échange ionique [10].

I.2.2 Structure et classification

I.2.3 Structure des argiles

Les argiles se situent au sein de la famille des silicates appelés phyllosilicates, regroupant des minéraux qui se présentent sous la forme de feuillets, qui, selon le modèle de l'architecture cristalline, résultent de l'association de type tétraédrique à base de silice (T) et de type octaédrique (O) [11].

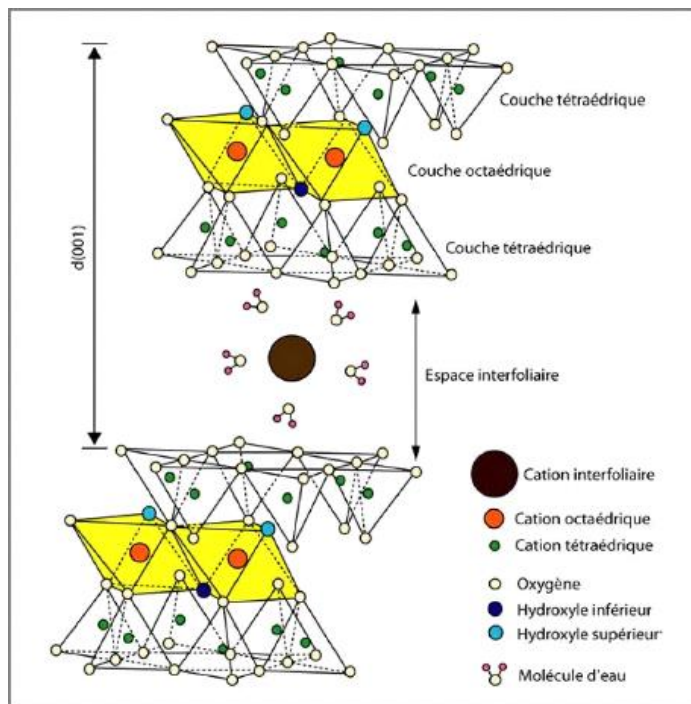


Figure I.1 : Structure cristalline des minéraux argileux

I.2.3.1 Différents Types de Structures des Argiles

Les compléments de feuillets T et O offre trois types de structures [12] :

➤ **Structure 1:1 (TO) – Ex. Kaolinite**

Cette structure est produite par un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique en alternance.

Propriété principale : Les feuillets sont reliés par des liaisons hydrogène, qui diminuent l'espacement interfoliaire [13].

➤ **Structure 2:1 (TOT) – Ex. Sméctites, Illite et Montmorillonite**

Cette structure est faite d'un feuillet octaédrique logé entre deux feuillets tétraédriques.

Propriété principale : Elle autorise une capacité plus grande d'intercalation de cations et de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire [14].

➤ Structure 2:1:1 (TOTO) – Ex. Chlorites

La structure est identique à celle 2:1, la différence étant la présence de la couche octaédrique intercalée entre les unités TOT [15].

I.2.3.2 Classification des Argiles

La classification des argiles repose sur plusieurs critères [16]

1. La structure cristalline ;
2. La charge et la composition chimique ;
3. Le mode de formation et l'environnement géologique.

Tableau I.1 : Classification des argiles

Type d'argile	Structure	Exemples	Espacement interfoliaire
1:1	TO	Kaolinite	Faible
2:1	TOT	Montmorillonite, Illite	Variable (smectites : gonflantes)
2:1:1	TOTO	Chlorites	Fixe

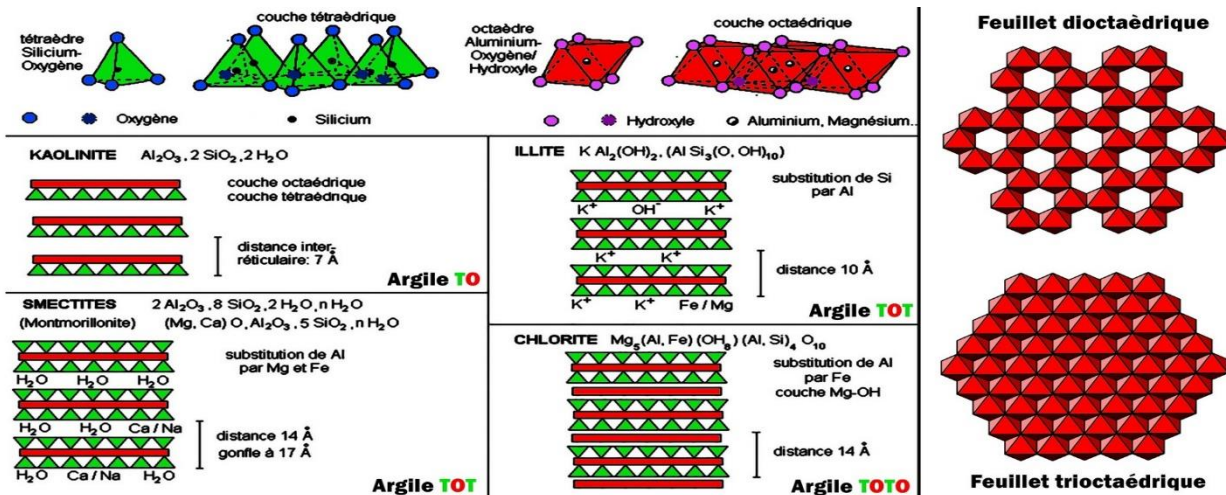


Figure I.2 : Classification des argiles en fonction de leur structure

I.2.3.2.1 Classification chimique et fonctionnelle

Outre leur structure, les argiles peuvent également être classées selon leur composition chimique et leurs champs d'application industrielle [17].

- **Argiles aluminosilicate :** Riches en Al et Si (kaolinite, illite, montmorillonite).
- **Argiles magnésiennes :** contenant du Mg essentiellement (saponites).
- **Argiles ferrifères :** en contenant beaucoup (nontronite).

I.2.4 Minéraux Argileux de Type 2:1

I.2.4.1 Structure et Propriétés Générales

Des feuillets cristallins constituant les minéraux argileux de type 2:1, s'empilent sous le principe d'une couche octaédrique emprisonnée entre deux couches tétraédriques (TOT), d'où la forte capacité d'expansion et la réactivité chimique des smectites [18].

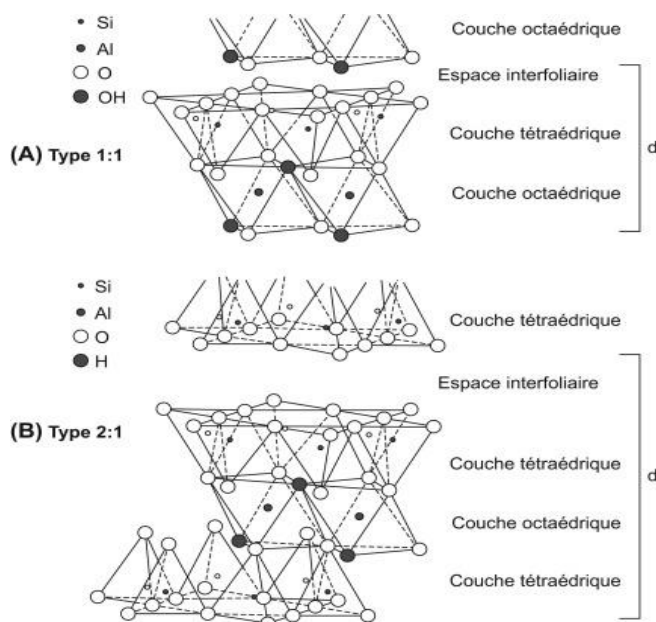


Figure I.3: Structure des argiles 1:1 et 2:1

❖ Smectites (Montmorillonite)

Propriétés capacité d'adsorption, gonflement en présence d'eau à charge négative élevée compensée par des cations interfoliaires [19].

Usages : dépollution, catalyse, industrie céramique.

I.2.4.2 Propriétés Physico-Chimiques de Certains Minéraux Argileux Algériens

Tableau I.2 : Propriétés Physico-Chimiques de Certains Minéraux Argileux Algériens

Type d'argile	Capacité d'échange cationique (meq/100g)	Gonflement	Applications
Montmorillonite	80 – 150	Élevé	Dépollution, céramique, catalyse
Illite	10 – 40	Faible	Agriculture, cosmétique, pharmaceutique
Vermiculite	100 – 150	Très élevé	Isolation, supports de culture

I.3 LES ANTIBIOTIQUES

I.3.1 Généralité

Un antibiotique est un agent qui combat les bactéries [20]. Selon le Centre européen de prévention et de contrôle des maladies (2014), effectivement, les antibiotiques ont largement contribué à réduire la mortalité liée aux maladies infectieuses durant le 20^{ème} siècle. Cependant, l'efficacité et la facilité d'obtention des antibiotiques ont aussi mené à leur utilisation excessive. Malheureusement, l'usage intensif et régulier, que ce soit en milieu urbain ou hospitalier, a engendré l'émergence de bactéries devenues résistantes à ces traitements [21].

I.3.2 Classification

Les antibiotiques peuvent être classés selon divers critères comme le montre le tableau I.3.

Tableau I.3 : Critères de classification des antibiotiques [22].

Critère de classification	Description
Origine	Elaboré par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi-synthétique)
Mode d'action	Mur, membrane cellulaire, production de protéines, élaboration des acides nucléiques.
Spectre d'activité	Liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large)
Nature chimique	Relative à une structure chimique de base (ex : cycle β lactame) qui permet de classer les antibiotiques en familles (β lactamines, aminosides, tétracyclines...etc.)

I.3.3 Antibiotiques dans l'environnement

L'usage global d'antibiotiques a pour conséquence leur présence dans différents compartiments de l'environnement, y compris l'eau. Donc, quelques milliers de tonnes d'antimicrobiens et de leurs produits dérivés sont introduits dans l'environnement [23, 24]. On signale fréquemment que les stations d'épuration (STEP) constituent la source ponctuelle majeure de pollution due aux produits pharmaceutiques antibactériens. Dans les usines de traitement des eaux usées, les antibiotiques peuvent essentiellement être sujets à une transformation, une biodégradation, absorption sur les boues activées ou précipitation, ces processus dépendent de la technologie mise en œuvre ainsi que des caractéristiques physiques, chimiques et biochimiques d'un composé spécifique [25].

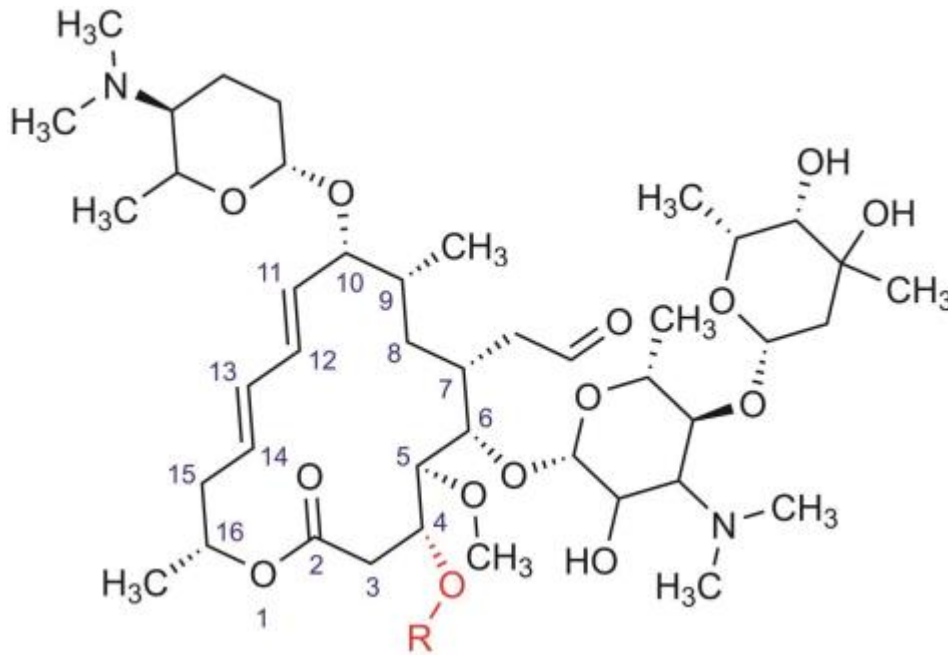
I.4 La Spiramycine

I.4.1 Définition de Spiramycine

La spiramycine est un antibiotique du type macrolide issu de *Streptomyces ambofaciens*,

I.4.1.1 Structure et propriétés physico-chimiques

C'est un antibiotique, Composé d'un anneau central de 16 atomes [27]. Produite par la bactérie *Streptomyces ambofaciens*, elle inhibe la synthèse protéique bactérienne par fixation au ribosome bactérien.



Spiramycine I : R = H

Spiramycine II : R = COCH₃

Spiramycine III : R = COCH₂CH₃

Figure I.4 : Structure chimique de la spiramycine.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de la spiramycine

N° CAS	8025-81-8 (complexe Spiramycine) [28]
Nom	Spiramycine I (composé majoritaire du complexe Spiramycine) [28]
Nom UICPA	9-O-[5-(diméthylamino)-tétrahydro-6-méthyl-2H-pyran-2-yl]- leucomycin V [28]
Formule chimique	C ₄₃ H ₇₄ N ₂ O ₁₄
Masse molaire (g/mol)	843,063 [28]
Point de fusion (°C)	134 – 137 [29]
Solubilité	Peu soluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques (méthanol, chloroforme, éthanol).
pKa	8,0 [30,31]

Des travaux de recherche ont démontré que des substances minérales, notamment la bentonite activée, le charbon actif naturel et le phosphate naturel peuvent être des adsorbants efficaces pour la spiramycine avec des capacités d'adsorption maximales qui atteignent, pour la bentonite activée, 260,3 mg/g [32]

I.4.1.2 Présence de la spiramycine dans l'environnement

Le recours intensif à l'usage médical de certains antibiotiques a conduit à leur détection dans plusieurs systèmes de traitement des eaux usées. Des études ont démontré que certains d'entre eux, comme la spiramycine, retrouvés dans les effluents bruts des stations de traitement des eaux usées, pouvaient favoriser l'émergence d'une résistance bactérienne. Bien que cette substance n'ait pas fait l'objet d'études spécifiques de concentration ni dans les effluents hospitaliers, ni dans certaines eaux superficielles, son impact dans les systèmes de traitement des eaux usées reste une thématique très préoccupante, en lien notamment avec la résistance aux antibiotiques. (Tian et al , 2021) [33]. La présence de spiramycine dans l'environnement, même à faible niveau, est donc problématique au regard de son pouvoir de favoriser l'apparition de résistances bactériennes, d'impacter les communautés microbiennes autochtones et d'altérer le fonctionnement des procédés biologiques de traitement [34].

I.5 CONCLUSION

L'étude bibliographique réalisé nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles d'exister et identifier leur principaux constituants minéralogique notre étude est concentré particulièrement sur les caractéristique du matériau argileux de type 2:1. Le concept de l'adsorption a été également discuté. Nous avons également rapporté les caractéristique physico chimique de la spiramycine car elle sera adsorbé par les deux argile brute et modifiée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1 ;2] R. Calvet, M. Terce, J ;Arvie, C. Ann. Agron 31 (1980) pp 385-427.
- [3] N. barka, "l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur tio2 supporte," Agadir, (2008).
- [4] J. Tang, L. Zong, B. Mu, Y. Zhu, and A. Wang, Preparation and cyclic utilization assessment of palygorskite / carbon composites for sustainable e ffi cient removal of methyl violet: Appl. Clay Sci., vol. 161 (2018) pp 317–325.
- [5] M. Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat ,Université d'Oran-Algérie (2014).
- [6] M. El Azzouzi, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau , Thèse d'état (1999).
- [7] M. El Madani, Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron : Thèse d'état (2004).
- [8] N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique : option environnement et traitement des eaux .université de Souk Ahras (2013) pp 37-39 - 149.
- [9] H. GUEDIDI, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat : chimie. Université de Grenoble : l'École Doctorale SISEO, (2015) ,p 230.
- [10] H. van Olphen, Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists, 2nd ed. Wiley (1977).
- [11] R. E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd ed , McGraw-Hill (1968).
- [12] G. Lagaly, "Principles of Flow Properties of Clay Suspensions," Applied Clay Science, (1989) pp. 105-123.
- [13] J. S. Reed, "Structural Properties of Clays: A Review," Clays and Clay Minerals, (2007) pp. 233-245.
- [14] R. T. Hill, "A Structural Study of Clay Minerals," Journal of Materials Science, pp. (2010) 1321-1335.
- [15] D. L. Bish and J. E. Post, Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy, vol. 20, (1989).
- [16] W. M. Meier and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier (2007).

- [17] M. F. Brigatti, E. Galán, and B. K. G. Theng, "Structures and Mineralogy of Clay Minerals": in Handbook of Clay Science, Elsevier (2006) pp 19-86.
- [18] A. Berrezeg. Valorisation des propriétés d'une argile de l'ouest d'Algérie : Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2018).
- [19] M. Boutarfa. Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia. Mémoire de magister : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2011).
- [20] National Health Service (NHS). Antibiotics [en ligne], 2014. [Consulté le 03/03/2022]. Disponible sur : <https://www.nhs.uk/conditions/antibiotics/>
- [21] LAXMINARAYAN, Ramanan, DUSE, Driano, WATTAL, Chand, ZAIDI, Anita, WERTHEIM, Heiman, SUMPRADIT, Nithima, I. Antibiotic resistance—the need for global solutions : The Lancet Infectious Diseases. (2013) pp 1057–1098.
- [22] MATTOUT, Paul, MATTOUT, Catherine. Les thérapeutiques parodontales et implantaires : 3^{ème} Edition. Quintessence Internationale. (2003), pp 209 .
- [23] JI, Xiuling, SHEN, Qunhui, LIU, Fang, MA, Jing, XU, Gang, WANG, Yuanlong, et WU, Minghong. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China. Journal of Hazardous Materials 235 (2012), pp 178-185
- [24] HARNISZ, Monika, KORZENIEWSKA, Ewa et GOLAS, Iwona. The impact of a freshwater fish farm on the community of tetracycline-resistant bacteria and the structure of tetracycline resistance genes in river water. Chemosphere 128 (2015) pp 134-141
- [25] TERNES, Thomas et JOSS, Adriano. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management (2007).
- [26] JK. Kang, HK. Kang, CG. Hyun, Anti-inflammatory effects of spiramycin in LPS-activated RAW 264.7 macrophages, Molecules 27.10 (2022) p 3202.
- [27] NOUIOUI Imen, CARRO Lorena, GARCIA-LOPEZ Marina, MEIER-KOLTHOFF Jan, WOYKE Tanja, KYRPIDES Nikos, PUKALL Rudiger, KLENK Hans-Peter: GOODFELLOW Michael, GOKER Markus. Exemplar Abstract for Streptomyces ambofaciens Pinnert-Sindico. (2018).
- [28] J. Elks, The dictionary of drugs: Chemical data: chemical data, structures and bibliographies, Spring US, (2014) p 578.
- [29] F. Toldrá, Safety of meat and processed meat, Springer New York, (2009) p 380.

- [30] Li, W., Gao, L., Shi, Y., Liu, J., Cai, Y. Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China, *Environ Sci Process Impact* 17, (2015),pp 1611–1619.
- [31] C.A Kan, M. Petz, Residues of veterinary drugs in eggs and their distribution between yolk and white, *J Agric Food Chem*, 48 (2000)pp 6397–6403.
- [32] 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) pp 15953-15972.
- [33] Z. Tian, A. Palomo, H. Zhang, X .Luan, R. Liu, M.. Awad , BF. Smets , Y. Zhang , M. Yang, Minimum influent concentrations of oxytetracycline, streptomycin and spiramycin in selecting antibiotic resistance in biofilm type wastewater treatment systems" *Science of the Total Environment* 720 (2020): 137-531. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137531>.
- [34] K. Kümmerer , Pharmaceuticals in the environment : *Annual review of environment and resources* 35.1 (2010): 57-75. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-052809-161223>.

II. CHAPITRE

ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UN MATERIAU ALUMINOSILICATE MODIFIE

II.1 Introduction

L'étude réalisée consiste à examiner l'élimination d'un produit pharmaceutique « Spiramycine » sur un matériau aluminosilicate brute de type 2 :1 et modifiée chimiquement par un processus d'adsorption. Plusieurs paramètres ont été déterminés pour décrire le processus, tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale de la solution et la température, ensuite un suivi sur les données cinétiques et des isothermes expérimentales. Enfin la détermination des grandeurs thermodynamiques.

II.2 Adsorbants et Adsorbant

II.2.1 Adsorbant

Dans notre étude nous avons utilisé le Spiramycine (SPM) comme adsorbant, C'est un antibiotique, Composé d'un anneau central de 16 atomes. Produite par la bactérie Streptomyces ambofaciens, elle inhibe la synthèse protéique bactérienne par fixation au ribosome bactérien (voir chapitre I)

II.2.2 Adsorbant

L'adsorbant que nous avons utilisés dans notre travail est un matériau aluminosilicate, c'est une argile locale de type 2 :1 riche en montmorillonite de couleur grise, provient d'un gisement, situé dans l'ouest algérien.

Les analyses de la composition chimique sont effectuées au laboratoire de la cimenterie par la fluorescence 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 et l'alumine. La valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ est égale à 4,76, Cela s'explique par la forte teneur en silice

libre. On remarque aussi que la teneur de CaO est supérieure à Na₂O, ceci suggère que cette Argile est de type calcique.

II.3 PROTOCOLE DE MODIFICATION CHIMIQUE DU L'ARGILE :

L'argile modifiée a été préparée par la méthode de précipitation en utilisant un ensemble des produits chimiques.

II.4 METHODE D'ANALYSE

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible (PECORD 210) figure (II.1) est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. 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 et I₀ : Intensité du faisceau incident.



Figure II.1 : Spectrophotométrie UV Visible

II.5 ADSORPTION DU SPIRAMYCINE PAR UNE ARGILE BRUTE ET MODIFIEE

II.5.1 Etude paramétriques et conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption menée dans un bain thermostat, le protocole est le suivant : une masse connue de 20 mg de chaque matériau (Argile brute et modifié) est mélangée avec 20 mL de solution du spiramycine (SPM) à une concentration donnée et un pH de 9,38 sous une agitation constante

de 700 tr/min. L'équilibre est atteint après 2h (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 ($\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$).

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

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

Ou :

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

C_i : La concentration initiale en pesticide 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

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

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 : Paramètres considérées pour l'adsorption de l'argile Brute et modifiée

1/Etude de pH

Temps de Contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (argile brute ou Argile modifiée)	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	3,29 5,09 6,88 9,38 11,01	20

2/Etude Cinétique :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (argile brute ou Argile modifié) (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
5	200	1	9,38	20
10				
20				
30				40
40				
60				55
120				
240				

3/Etude Isotherme :

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (Argile brute ou Argile modifiée) (g/L)	pH de La solution	Température (°C)
120	50	1	9,38	20
	80			40
	100			
	150			
	200			
	250			
	300			55

II.5.2 Balayage

Un balayage a été effectué entre 200 et 400 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).

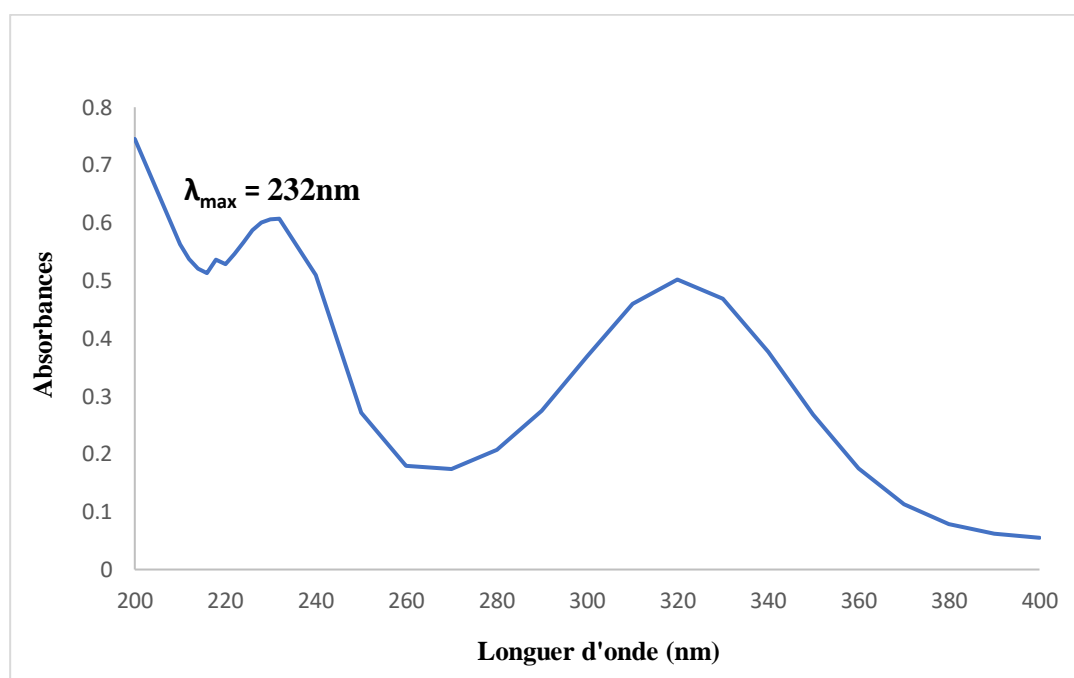


Figure II.2 : Evolution du spectre d'adsorption de Spiramycine en fonction de la longueur d'onde à pH=9,38

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 232 nm. λ_{\max} sera utilisé pour établir la courbe d'étalonnage.

II.5.3 Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée de spiramycine. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Dans les cas de figure, l'absorbance (ABS) été maintenue dans le domaine $0,2 < \text{ABS} < 0,8$ les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre.

La figure (II.3) met en évidence la courbe d'étalonnage

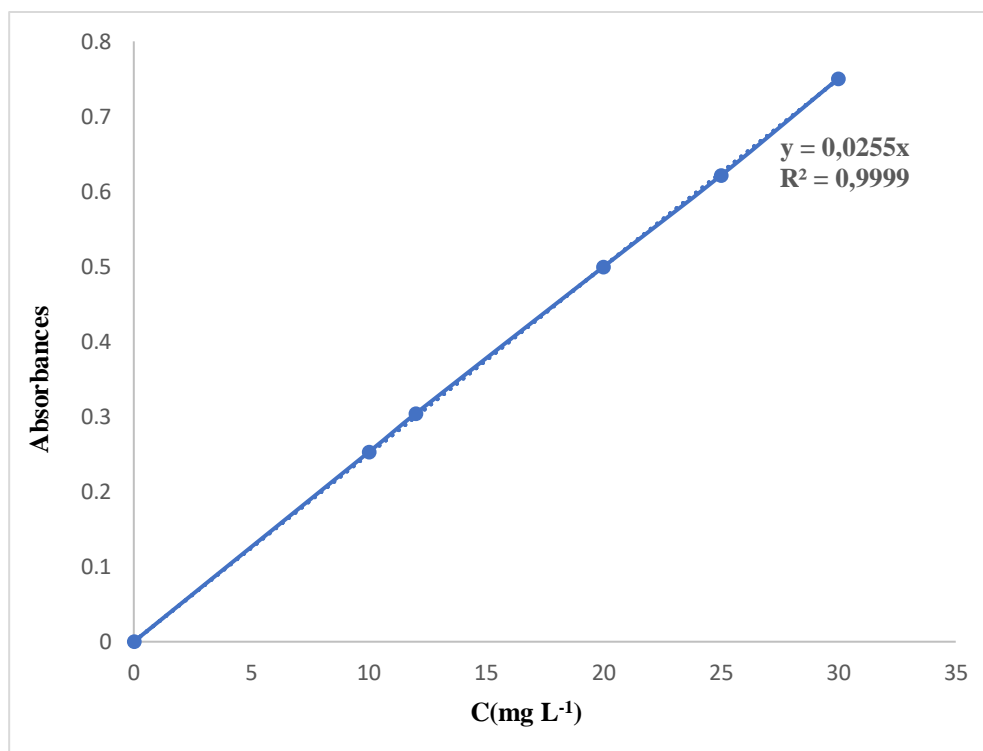


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du spiramycine établie à 232 nm

II.6 ETUDE DE pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 3,29 ; 5,09 ; 6,88 ; 9,38 et 11,02. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg de l'argile brute ou l'argile modifiée à 20 ml de la solution du spiramycine de concentration 200 mg L^{-1} dans des béchers de 255 ml, à la température constante 20°C . L'acidité et la basicité du milieu ont été réalisées en y additionnant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) ou gouttes de la soude (NaOH) concentrée. La figure (II.4) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

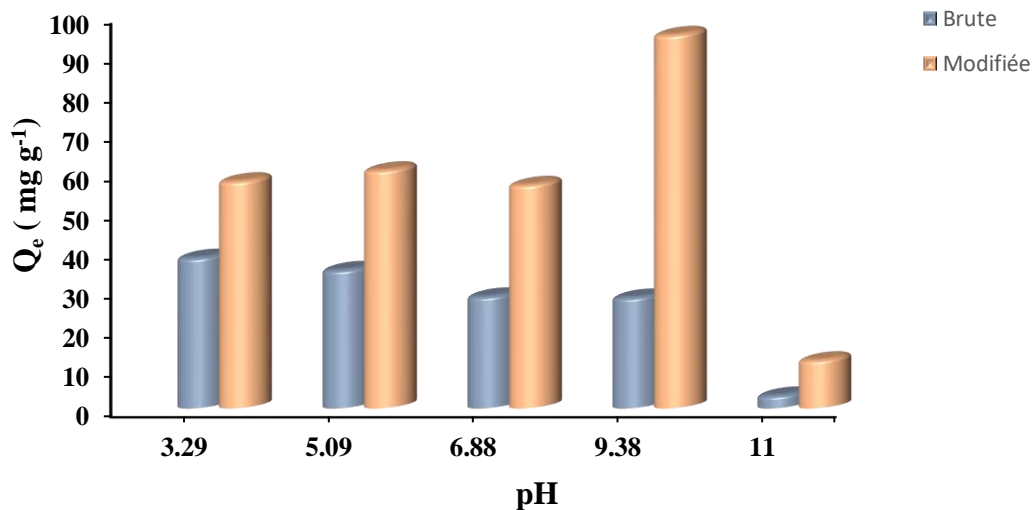


Figure II.4 : Influence de pH sur l'adsorption du spiramycine par l'argile brute et l'argile modifiée

On remarque que la quantité adsorbée par l'argile de départ pH=3,29 et l'argile modifiée est maximale à pH=9,38 ; On remarque aussi que la quantité adsorbée de l'argile modifiée est supérieure par rapport à l'argile brute. La variation de cette quantité est beaucoup plus importante pour le matériau modifié.

Le processus d'adsorption est facile par un milieu alcalin (pH = 9,38) pour l'argile activée et l'argile brute en raison de la présence des sites vacants interagissant avec les espèces de spiramycine sur la surface des matériaux [1]. Les interactions répulsives à pH 6,88 indiquent que la spiramycine est principalement adsorbée par des mécanismes d'échange d'ions. Cependant, à pH 11, les groupes hydroxyles de la spiramycine sont déprotonés [1]. Le pH des solutions a été ajusté à pH=9,38 pour optimiser ce processus d'adsorption.

II.7 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est l'un des facteurs qui permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les deux phases liquide/Solide.

La relation entre le temps d'agitation et les quantités d'adsorption de l'argile brute et l'argile activée adsorbée est présentée dans les figures (II.5), (II.6) et (II.7) ci-dessous.

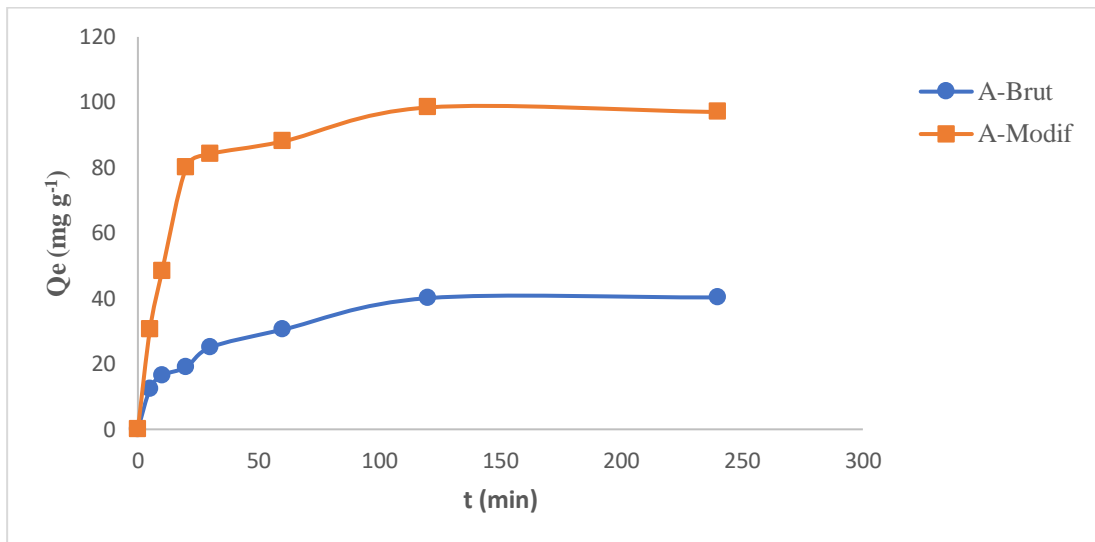


Figure II.5 : Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute et modifiée à T=20°C

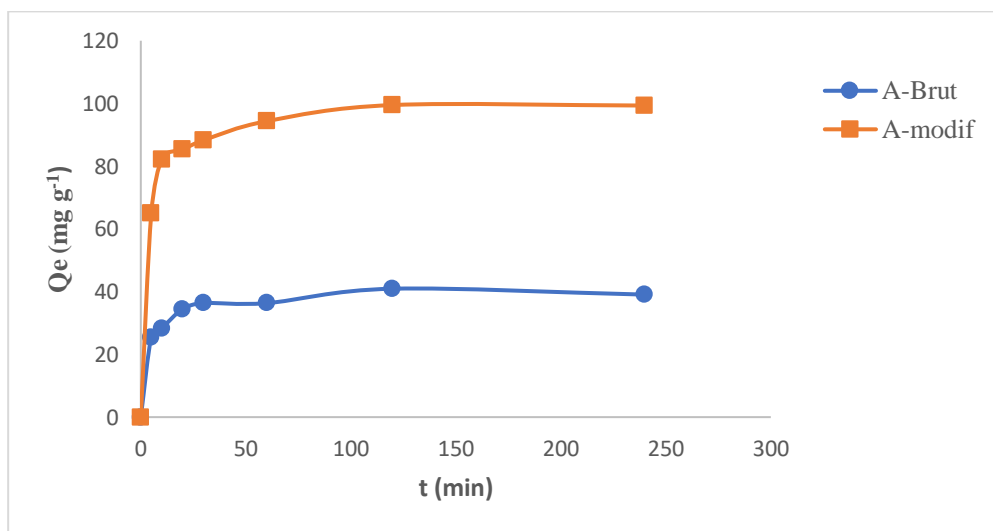


Figure II.6 : Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute et modifiée à T=40°C

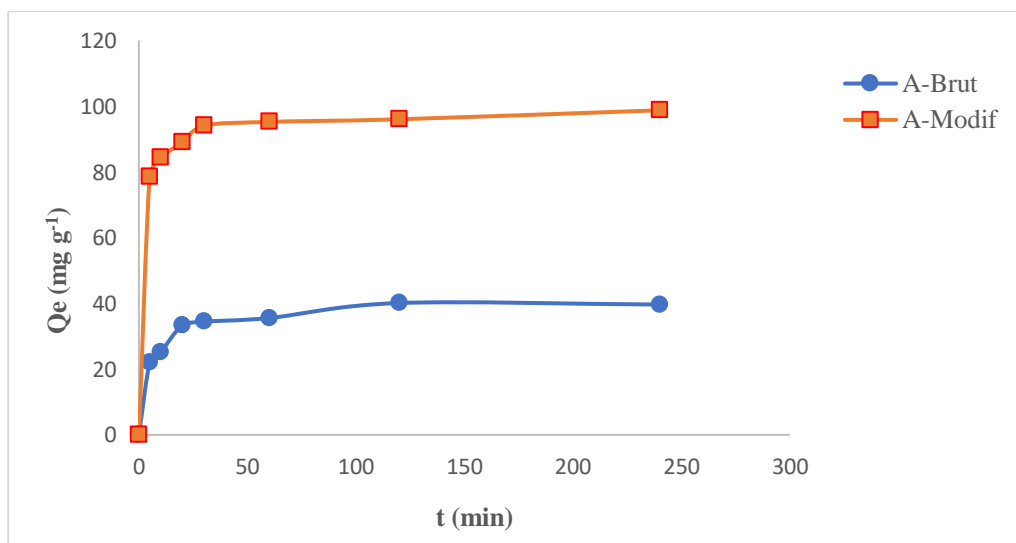


Figure II.7 : Cinétique d'élimination de spiramycine par argile A-brute et modifier à T= 55°C

La capacité adsorbée des adsorbants augmente rapidement dans les 20 premières 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, De plus, la quantité de spiramycine adsorbée par l'argile modifiée est supérieure à celle adsorbée par l'argile brute. 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 phenol sur l'argile brute est de 2 heures.

On observe également que la capacité d'adsorption des deux matériaux change légèrement avec l'augmentation de la température. Cependant, la température affecte le temps requis pour atteindre l'équilibre. La séquence évolue comme suit : Adsorption40°C>Adsorption55°C>Adsorption20°C.

Il est nécessaire de comprendre la cinétique d'adsorption pour étudier l'adsorption, car le processus permet de prédire la vitesse d'adsorption et d'expliquer le mécanisme d'adsorption.

II.7.1 Modélisation des données cinétique

Les cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre, la diffusion intra particulaire et Elovich ont été utilisées pour étudier le processus d'adsorption du spiramycine sur les matériaux argileux.

II.7.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

Les résultats expérimentaux ont été ajustés à des modèles non linéaires afin de déterminer le mécanisme d'adsorption du spiramycine sur les deux matériaux donnés. La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée en utilisant le modèle pseudo-premier ordre, appelé modèle de Lagergren, suppose que la vitesse d'adsorption à un instant donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (Q_t), et que l'adsorption est réversible. 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 :

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

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 $\log(Q_e)$.

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.3), respectivement.

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

Adsorption	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
A-brute	20	40,11	29,41	0,019	0.9790
	40	40,94	13,15	0,021	0.6871
	55	40,11	15,87	0,024	07590
A-Modifiée	20	98,43	56,27	0,032	0,7703
	40	99,5	29,18	0,030	0,9087
	55	96,03	28,40	0,083	0,9596

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas car les valeurs de la capacité d'adsorption calculée (Q_{cal}) s'écartent significativement des valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale (Q_{exp}).

II.7.1.2 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 en 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 $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.8})$$

Avec :

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

K_2 : 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.8 et II.9) $1/Q_e$ et $1/K_2 \cdot Q_e^2$ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, les paramètres sont présentés dans le tableau (II.4)

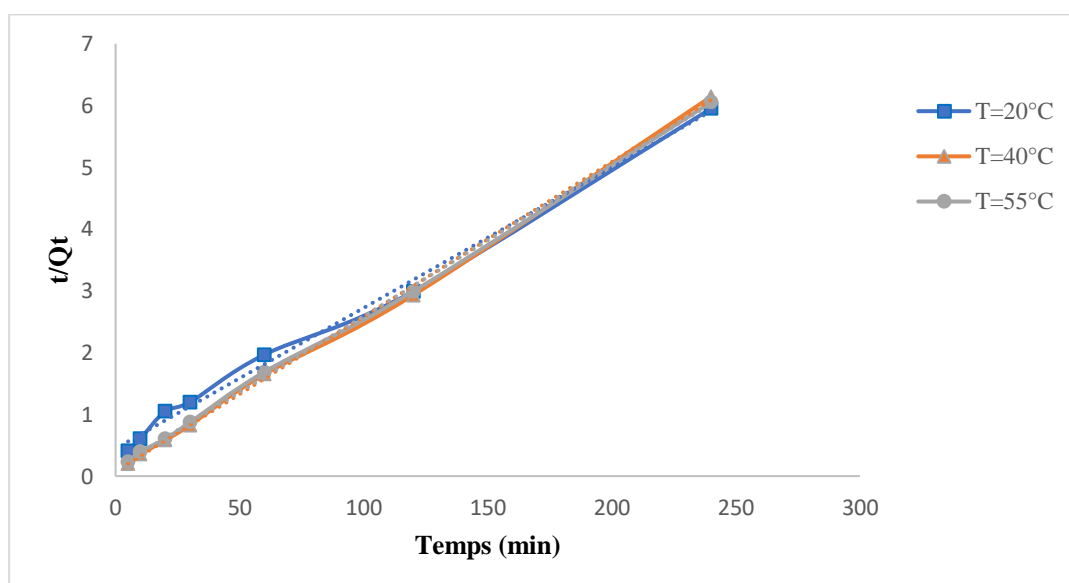


Figure II.8 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de spiramcyne sur l'argile brute

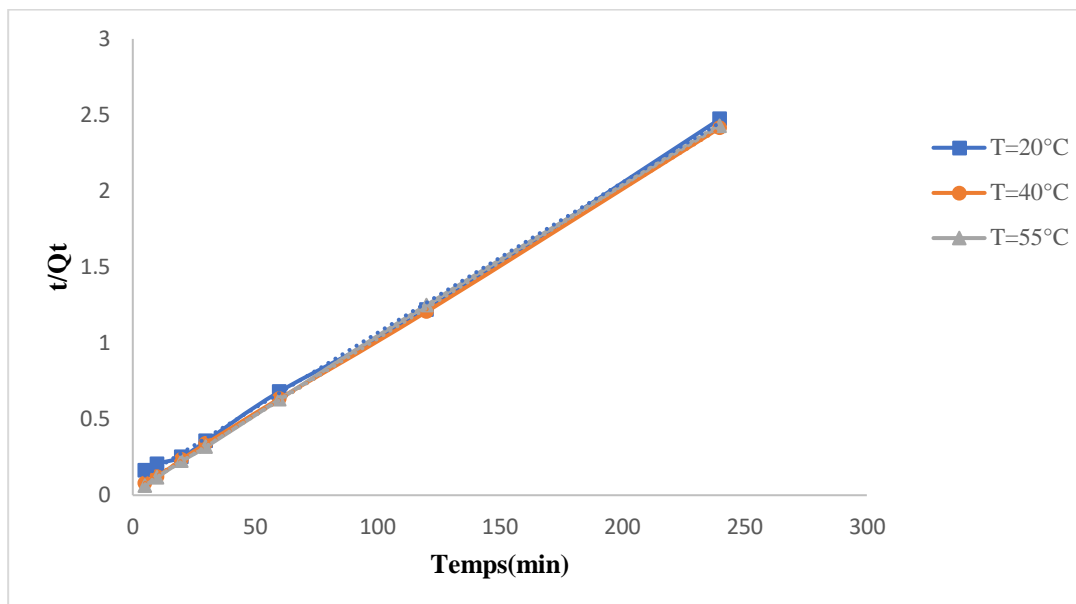


Figure II.9 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de spiramycine sur l'argile modifiée

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

Adsorbants	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
A-brute	20	40,11	397,24	54,87	0,034	0,9949
	40	40,94	397,09	152,91	0,091	0,9988
	55	40,11	391,87	110,06	0,068	0,9994
A-Modifiée	20	98,43	101,01	338,06	0,0348	0,9986
	40	99,5	101,01	552,23	0,0557	0,9999
	55	96,03	99,00	641,23	0,0695	0,9999

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients de corrélation (R²) sont généralement supérieurs à 0,999, et les valeurs de Q_{exp} sont proches aux valeurs de Q_{cal}. Ce modèle suggère que l'adsorption est influencée par la nature de polluant-matériau. En examinant la vitesse initiale (h), il est clair que l'argile adsorbe très rapidement, avec une vitesse de 152,91 mg g⁻¹ min⁻¹ à T = 40°C pour le matériau de départ, Et une vitesse de 641,23 mg g⁻¹ min⁻¹ à T = 55°C pour le matériau modifié, Cela implique que, au début du processus, les molécules de

spiramycine diffusent rapidement à l'intérieur de l'argile modifiée. Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le model du pseudo-second ordre par Sennour et al. [8], Bousemat et al.[9].

II.7.1.3 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.

Au cours du processus d'adsorption, le déplacement de matière est soumis à plusieurs obstacles qui peuvent être classés en deux catégories : externes, lorsque les molécules de soluté se diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant à travers un film de soluté ; et internes, lorsque les molécules de soluté se déplacent à travers le liquide remplissant les pores jusqu'aux sites 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 :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.9})$$

K_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)[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 spiramycine par l'argile brute et modifiée

Adsorbants	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{exp} (mg/g)	K _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²
A-brute	20	40,11	2,604	6,85	0,8919
	40	40,94	1,921	18,23	0,5371
	55	40,11	2,074	15,93	0,6225
A- Modifié	20	98,43	5,85	29,579	0,6813
	40	99,50	4,64	47,997	0,5556
	55	96,03	4,13	53,9	0,4042

Le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Tableau II.9), car l'ensemble des valeurs de coefficient de détermination sont faibles, ($0,4 < R^2 < 0,8$) ainsi une différence entre les valeurs des quantités adsorbées calculées et expérimentales confirme la non validité de ce modèle. La valeur de k_{id} d'argile brute (2,10) est nettement plus élevée que celle de l'argile modifiée (3,13) pour une température d'adsorption de 40°C. Ceci peut être attribué à une combinaison de différents paramètres physiques, tel que la surface spécifique.

Ce modèle suggère que l'adsorption est influencée par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui indique que les molécules de spiramycine se diffusent lentement à l'intérieur de l'argile brute et de l'argile modifiée en début de processus.

II.7.1.4 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit :

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.10})$$

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

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.11})$$

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 $Q_t = f(\ln t)$.

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène. Les courbes sont représentées sur les figures, tandis que les paramètres α , β et R^2 sont regroupés dans le tableau (II.6).

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

Adsorbants	Modèle Elovich			
	Température (°C)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (mg g ⁻¹)	R^2
A-brute	20	6,20	0,12	0,9633
	40	954,03	0,26	0,8633
	55	134,33	0,20	0,9029
A-Modifiée	20	39,15	0,95	0.840
	40	9722,15	0,12	0.8832
	55	96,63*10 ⁵	0.10	0.906

Les résultats montrent que le modèle Elovich s'applique mieux pour nos matériaux, car les valeurs de R^2 sont significatives.

II.8 ISOTHERME D'ADSORPTION

La capacité d'adsorption des molécules de spiramycine par les adsorbants testés est déterminée par l'isotherme d'adsorption à l'équilibre, à T= 20, 40 et 55 °C, les adsorptions sont représentées sur les figures (II.10, II.11), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de spiramycine restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹).

Les isothermes d'adsorptions ont été évalués par le tracé graphique de relation $Q_e=f(C_e)$

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 suivantes [2-5].

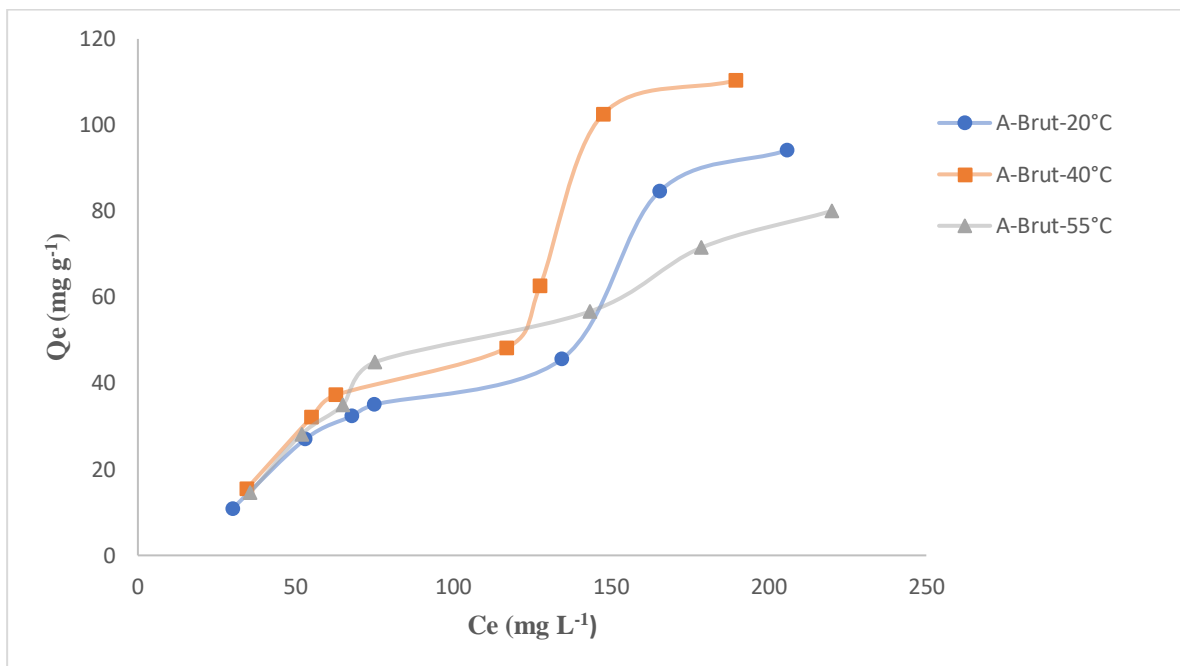


Figure II.10 : Isotherme d'adsorption de spiramycine par une argile brut

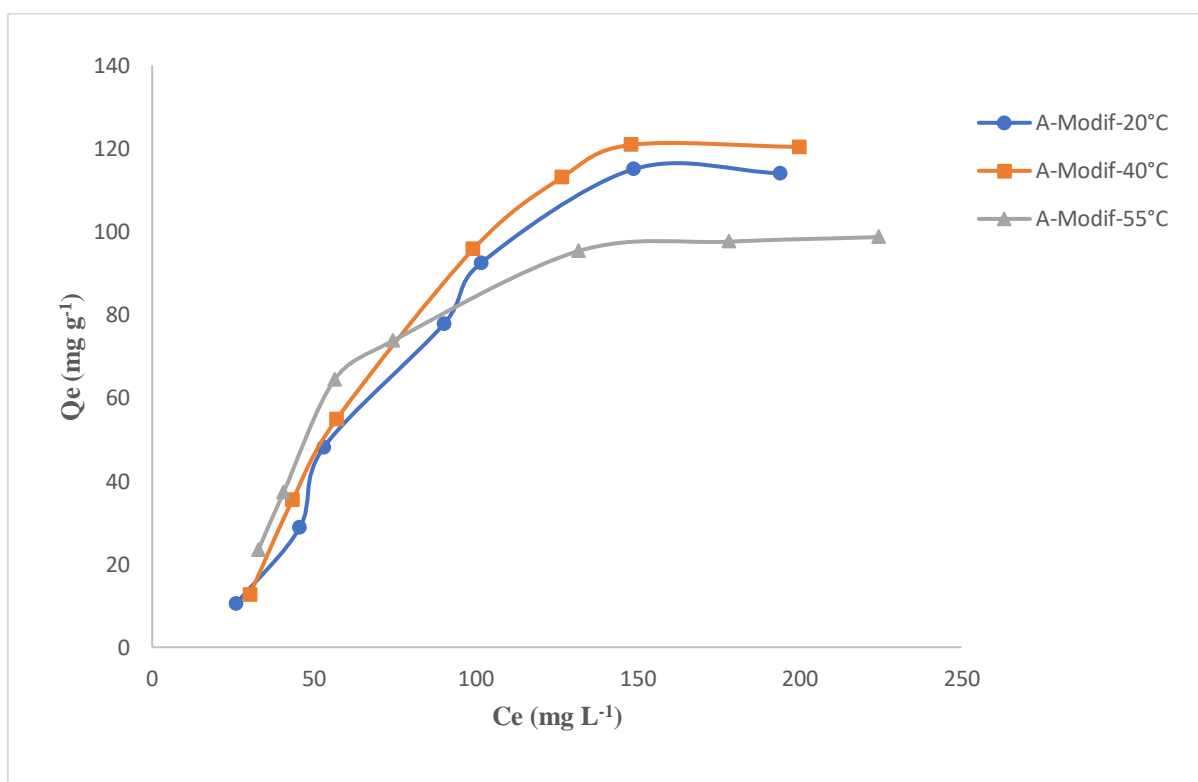


Figure II.11 : Isotherme d'adsorption de spiramycine par l'argile modifiée

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 $110,35 \text{ mg g}^{-1}$ à $T=40^\circ\text{C}$ par l'argile brute, De $120,39$ par l'argile modifiée.

II.8.1 AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de spiramycine adsorbée par les matériaux à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre.

Cette affinité relative à nos deux matériaux, mesurée à 40°C , est représentée sur la figure (II.12).

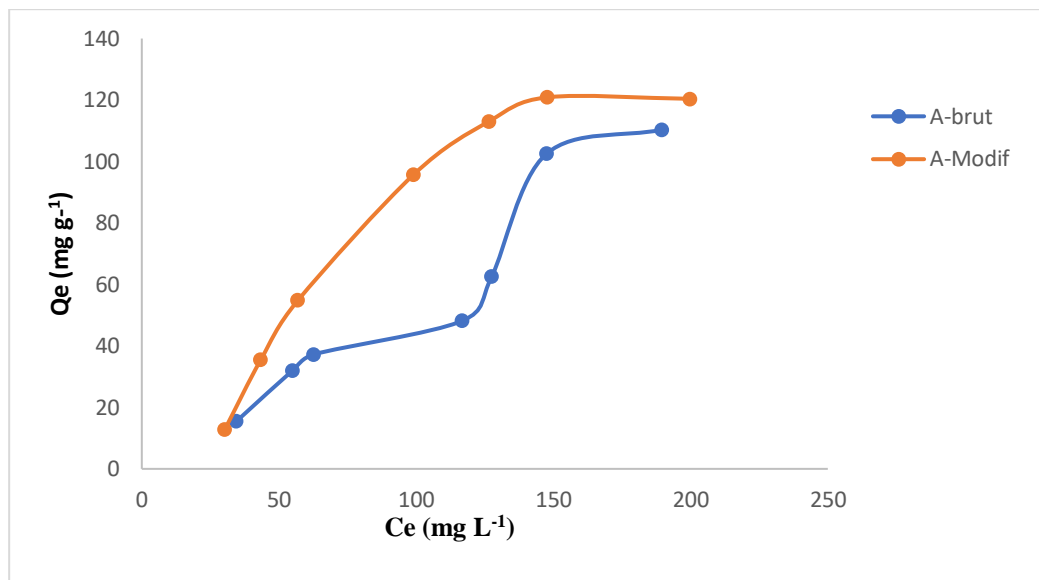


Figure II.12 : Affinité d'adsorption de l'argile brute et l'argile Modifiée à 40°C .

Nous remarquons que l'affinité d'adsorption de spiramycine par A-Modif est beaucoup plus grande par rapport à celle de A-brut, car les quantités adsorbées sont respectivement $120,39$ et $110,35 \text{ mg g}^{-1}$.

L'activation chimique a libéré l'espace intérieur, d'où une meilleure adsorption.

II.9 MODELISATION D'ISOTHERME

Il existe de nombreux modèles mathématiques dans la littérature pour décrire les relations graphiques du phénomène d'adsorption, mais nous nous concentrerons particulièrement sur ces trois modèles. Le processus d'adsorption a été simulé à l'aide des modèles de Freundlich, Langmuir et de Temkin ; La validation du modèle est basée sur le coefficient de régression non linéaire (R^2) et les valeurs d'erreur du paramètre, ainsi que sur l'adéquation entre les quantités maximales adsorbées expérimentales et théoriques.

II.9.1 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 par la bentonite activée peut être décrite par le modèle de Langmuir, dont l'expression est donnée comme suit :

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

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 :

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_L) + C_e / Q_m \quad (\text{II.13})$$

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 :

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.14})$$

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
Argile brute	20	416,66	0,0011	0,1045
	40	769,23	0,00069	0,0555
	55	1255	0,00040	0,0151
Modifié	20	-455,54	-0,0013	0,0692
	40	-714,28	-0,0009	0,0314
	55	172,41	-0,0073	0,7651

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir est inconvenable pour modéliser les isothermes d'adsorption de la spiramycine sur l'argile brute et l'argile modifiée dans les plages de concentrations étudiées, avec des coefficients de corrélation faibles, $R^2 \lll 0,9$, à des températures données. Donc on peut dire que les résultats obtenus selon l'équation de Langmuir ne sont pas, mathématiquement, compatibles.

II.9.2 Isotherme de Freundlich

La théorie de Freundlich [15] postule l'existence de différents types de sites d'adsorption ayant des énergies d'interaction différentes, distribuées exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption, 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 :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.15})$$

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 :

$$\ln(Q_e) = (1/n) \ln(C_e) + \ln K_f \quad (\text{II.16})$$

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	0,958	0,9517	12,876
	40	0,373	0,925	0,9355	14,495
	55	0,945	1,193	0,9254	12,539
Argile Modifiée	20	0,307	0,846	0,9083	21,333
	40	0,405	0,876	0,8839	24,190
	55	3,167	1,483	0,8197	19,006

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

Le modèle de Freundlich présente des coefficients de corrélation plus élevés que le modèle de Langmuir à différentes températures. Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans tous les cas atteignant des valeurs raisonnables moins que 20%.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de solide.

La représentativité de ce modèle pour les deux échantillons pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il y a une possible adsorption multicouche avec des interactions entre les molécules adsorbées.

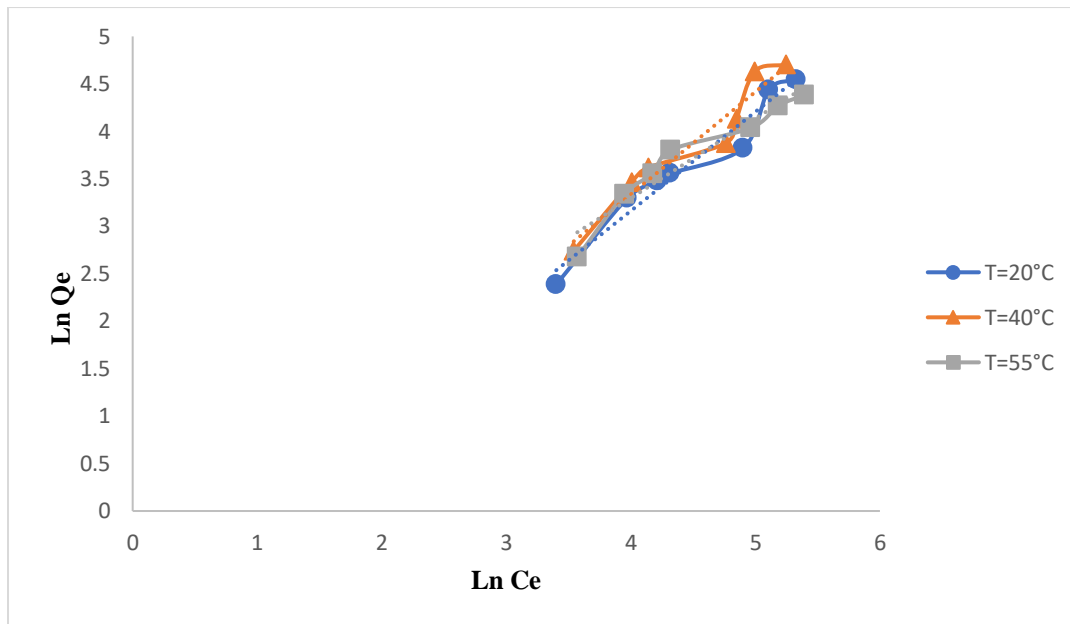


Figure II.13 : Isothermes de l'argile brute selon les données expérimentales (...) et théoriques (—)d'après le modèle de Freundlich

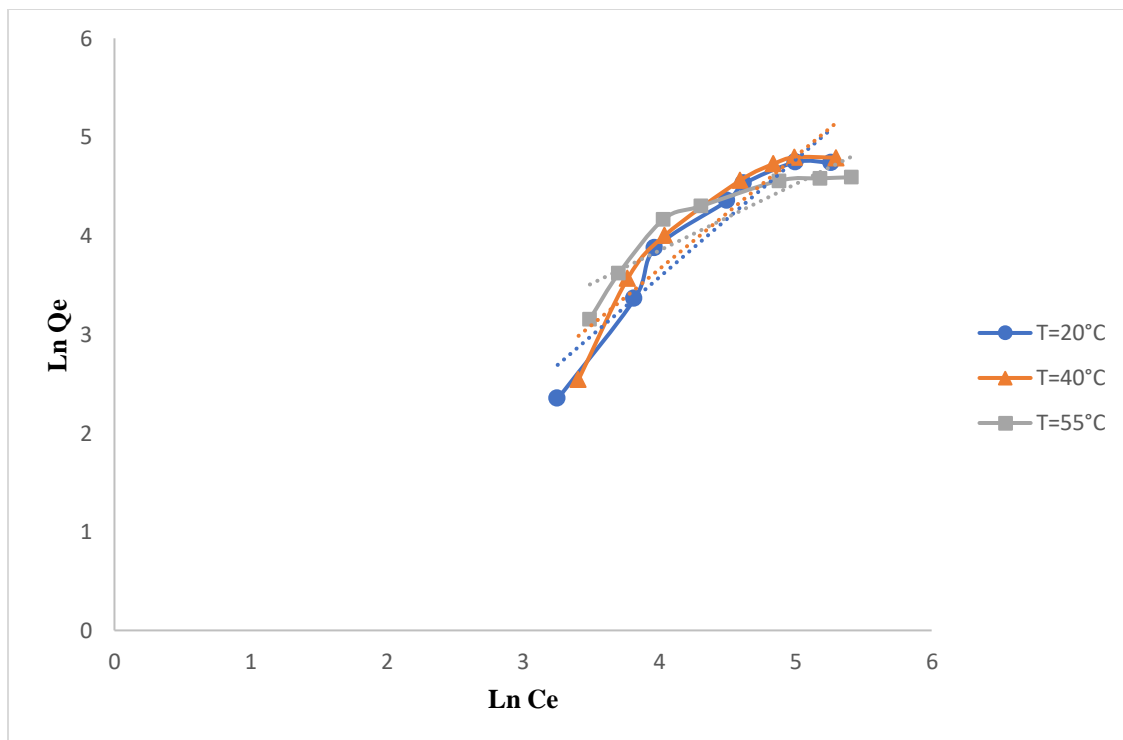


Figure II.14 : Isothermes de l'argile modifiée selon les données expérimentales (...) et théoriques (—)d'après le modèle de Freundlich.

II.9.3 Isotherme de Temkin

Cette isotherme contient un facteur prenant explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. L'isotherme de Temkin [16] tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. Comme l'implique l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) a été réalisée en traçant la quantité adsorbée Q_e en fonction de $\ln C_e$ et les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation suivante :

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

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

$$Q_e = (RT/B_t) \ln C_e - (RT/B_t) \ln K_t \quad (\text{II.18})$$

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	1870,63	0,035	0,8697
	40	1998,32	0,033	0,8289
	55	2094,08	0,043	0,9810
A-Modifiée	20	2032,60	0,043	0,9701
	40	2171,34	0,042	0,9723
	55	2275,40	0,071	0,9192

D'après les valeurs de coefficient de détermination trouvées (tableau II.9), on constate que le modèle de Temkin utilisé peut s'appliquer dans les conditions opératoires.

II.10 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 spiramycine par l'argile brute et modifiée. 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 :

$$\ln K_d = (-\Delta H_{ads}/R.T) + (\Delta S_{ads}/R) \quad (\text{II.19})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (\text{II.20})$$

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 :

$$K_d = Q_e/C_e \quad (\text{II.21})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption.

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Joule mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

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 spiramycine.

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.22})$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (II.20) dans l'équation (II.22), nous obtenons l'équation (II.23):

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.23})$$

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.13) et (II.14) qui nous permet d'appliquer l'équation (II.23) et déterminer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie standard (ΔS°), sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

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

Adsorbants	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)
A-brute	- 4,804	9,4	293	-7,577
			313	-7,766
			328	-7,908
A-Modifiée	-3,258	9,9	293	-6,178
			313	-6,377
			328	-6,527

Selon les résultats du tableau précédent, on constate que les valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H^\circ < 0$ ce qui prouve que le processus est exothermique, Dans ce cas, le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) confirment la spontanéité du processus. Et leur augmentation lorsque la température augmente indique que l'adsorption devient favorable. La valeur positive de ΔS ($\Delta S > 0$) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

II.11 CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, la performance d'une argile 2:1 a été étudiée à l'état brut puis modifié, pour l'adsorption de la spiramycine.

Les premiers essais se sont portés sur l'effet du pH dans une fourchette de 2,93 à 11,8, il a été mis en lumière que ce paramètre influence beaucoup l'adsorption, avec un optimum à pH 9,38 qui serait favorable aux interactions entre le substrat adsorbant et la spiramycine.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude cinétique montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint en un temps relativement court, particulièrement pour les essais avec l'argile préalablement modifiée. Le modèle qui a permis d'obtenir le meilleur ajustement est le modèle du pseudo-second ordre.

Les études d'isothermes d'adsorption montrent très clairement qu'après modification de l'argile, la capacité d'adsorption a été considérablement améliorée. Les modèles de Freundlich et de Temkin sont les modèles qui ont le mieux décrit les résultats expérimentaux, témoignant respectivement d'une surface hétérogène et d'interactions adsorbant-adsorbat favorables, alors que le modèle de Langmuir a donné des résultats non fiables (Q_{max} non cohérent).

Pour conclure, les résultats thermodynamiques décrivent le caractère spontané, exothermique et associé à un accroissement entropique du processus, plus particulièrement pour l'argile modifiée : avec ΔG , ΔH et ΔS respectivement de $-6,178$ kJ/mol, $-3,258$ kJ/mol, et $9,9$ kJ/mol·K.

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*, (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* (2024)
- [6] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances: *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, (1898) 1–39
- [7] G. Ho, Y. S. McKay, “Pseudo-second order model for sorption process,” *Process Biochem.*, (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, Samira Ziane-Hezil, Fatiha 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] 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.* (2003) 28-32.

- [11] Weber, W.J. Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. 41 Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31–59
- [12] HAMEED, B.H; EL-KHAIARY, M.I. 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. (1918) 1361-1403.
- [14] Rytwo, R. Ruiz-Hitzky, E. Therm, J. 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] Santamaria, J.C. Klein, K.A. Y.H. Wang, E. Prencke, Can. Geotech. (2002) 233.

CONCLUSION GENERALE

Cette recherche vise à évaluer les performances d'adsorption de l'argile 2:1 après sa modification chimique pour l'adsorption de la spiramycine, un antibiotique fréquemment utilisé dans les résidus pharmaceutiques. Les paramètres sous étude dans le projet sont la capacité d'adsorption de l'argile, la cinétique d'adsorption et l'étude thermodynamique associée. Les résultats montrent une modification chimique de l'argile ayant conduit à un gain important de capacité d'adsorption. On note qu'après que l'argile a été modifiée chimiquement, le maximum d'adsorption évolue d'environ . Cette amélioration est accompagnée d'une accélération marquée de la cinétique d'adsorption, avec un temps d'équilibre atteint au bout de 120 minutes. Cette dynamique d'adsorption est bien décrite par le modèle cinétique pseudo-second ordre, qui signifie que le processus d'adsorption est contrôlé par des mécanismes chimiques plutôt que par des interactions purement physiques, avec piégeage de la spiramycine par des sites actifs sur l'argile modifiée ; l'adsorption est optimale à un pH de 9,38, qui favorise les interactions électrostatiques entre l'argile modifiée et la spiramycine et permet le piégeage de l'antibiotique. L'examen des isothermes de Langmuir et de Freundlich dénote la création de nouveaux sites actifs et la présence accrue d'hétérogénéité de la surface de l'argile, autant de faits probants d'une modification structurelle efficace. Le mécanisme d'adsorption est thermodynamiquement exothermique ($\Delta H \approx -3,2$ à $-4,8$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), spontané ($\Delta G < 0$), et associé à un accroissement d'entropie ($\Delta S > 0$) donc à la libération de molécules d'eau structurées adsorbées avec l'adsorbant. L'aptitude du matériau sollicité ouvre la voie à des travaux de recherche futurs sur sa régénération.

