

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l' Environnement

Mémoire de Master

Thème

**Elimination de l'Amoxicilline par le Procédé
d'Adsorption en Présence des Hydrotalcites**

Présenté par :

Ait Bachir Siham

Amini Liticia

Soutenu publiquement, le 14 / 07 / 2022, *devant le Jury composé de :*

MAZARI Tassadit	Professeur	UMMTO	Présidente
AIDER Nadia /AMEUR	MCA	UMMTO	Encadrante
TOUAHRA Fouzia	MRA	CRAPC	Co-Encadrante
BENLOUNES Ouarda	MCA	UMMTO	Examinatrice
DJEBARRI Baya	MCA	UMBB	Examinatrice

Session 2021 / 2022

REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Ce mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de Chimie Minérale, de la Faculté des Sciences de l'université MOULOUD MAMMARI de Tizi Ouzou (UMMTO), sous la direction de **M^{me} AIDER Nadia Ep. AMEUR** Maître de Conférences (A) à UMMTO.*

*Nos plus vifs et sincère remerciements s'adressent à notre promotrice **M^{me} AIDER Nadia Ep. AMEUR et TOUAHRA Fouzia** pour leurs disponibilités, leurs aides, leurs conseils et leurs orientations, afin que nous puissions en fin relever ce défi stimulant.*

*Nous tenons à remercier **M^{me} BOUABDELLAH Saliha** la responsable du laboratoire de chimie minérale, ainsi **M^r KECHIDI Arezki, M^{me} KACI Célia et M^{me} BELGAID Sadjia** de nous avoir bien accueillies au laboratoire, d'avoir mis à notre disposition tout le matériel nécessaire pour le bon déroulement des expériences.*

*Nos remerciements vont plus particulièrement à **Mme MAZARI Tassadit** Professeur à UMMTO pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider le jury de soutenance.*

*Nos vifs remerciements vont à **Mme BENLOUNES Ouarda Ep. HOUCINE** Maître de Conférences (A) à UMMTO de nous avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail en qualité d'examinatrice.*

*Nous remercions très respectueusement **Mme DJEBARRI Baya** Maître de Conférences (A) à UMBB, qui a bien accepté de faire partie du jury de soutenance de ce travail.*

*Notre profonde gratitude de remerciement s'adresse également au **chef de département de chimie** et tous nos **professeurs** pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.*

Nous tenons à remercier également tous ce qui nous ont aidée de près et de loin pour l'élaboration de ce mémoire.

Merci à tous



Dédicace



J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

*A mon très cher père, pour ces encouragements, son soutien,
surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le
déroulement de mes études.*

*A ma très chère mère, qui me donne toujours l'esprit de vivre et
qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A Mon soutien moral et le secret de mon sourire, ma vie et mon
cher frère Lounis*

A ma chère sœur Tina pour son amour et sont soutient.

*A mon fiancé « Ouali » qui n'est pas cessé de me conseiller,
encourager et soutenir tous au long de mes études.*

A la mémoire de ma chère Grand-Mère Zahoua

*A toute ma famille « Amini » source d'espoir et de motivation
sans oublier ma deuxième famille « Chabi »*

A tous mes amies, tout particulièrement Dihia et Jass

A Sissi Ta, chère amie avant d'être binôme

A vous cher lecteur

Liticia



Dédicace



*J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :
A la mémoire de celui qui me manquera toujours, mon grand-père
que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*A mon cher père, le meilleur des pères, par son aide, son soutien,
et surtout son sacrifice qu'il a fait pour moi en m'aidant à aller
vers l'avant et le meilleur.*

*A ma chère mère la source de tendresse et l'amour, qui est
toujours à mes coté, qui n'arrête jamais de croire en moi et qui
n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A ma très chère aimable grand-mère pour son aide et son amour.
« Ce travail est le fruit de vos conseils et encouragement, cette
dédicace étant insuffisante pour exprimer toute ma gratitude, je
prierai le bon dieu de m'aider à vous honorer dans chaque pas
que je ferai dans ma vie. »*

*A ma chère sœur et mes adorables frères, la source de mon
sourire.*

A mes tantes adorées et à mes oncles.

A mes cousin et cousines.

A tous mes ami(es).

Sans oublier titis, chère amie avant d'être binôme.

Siham



Sommaire

Sommaire

Abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Etude bibliographique

Partie 1: Amoxicilline

Introduction 3

I.1.1. Historique 3

I.1.2. Définition de l'amoxicilline 3

I.1.3. Propriétés physico-chimiques 4

I.1.4. Présence de l'amoxicilline dans l'environnement et sa toxicité..... 4

Partie 2: Adsorption

Introduction 6

I.2.1 Historique 6

I.2.2. Définition de l'adsorption 6

I.2.3. Mécanisme d'adsorption 6

I.2.4. Types d'adsorption 7

I.2.5. Facteurs influençant sur l'adsorption..... 8

I.2.5.1. Température..... 8

I.2.5.2. Concentration..... 8

I.2.5.3. pH..... 8

I.2.5.4. Nature de l'adsorbant..... 8

I.2.5.5. Surface spécifique 8

I.2.6. Cinétique d'adsorption..... 8

I.2.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre 9

I.2.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	9
I.2.7. Isotherme d'adsorption	9
I.2.7.1. Modèle de Langmuir	10
I.2.7.2. Modèle de Freundlich.....	10
I.2.8. Paramètres thermodynamiques	11

Partie 3: Hydrotalcite

Introduction	12
I.3.1. Historique	12
I.3.2. Formule générale des hydroxydes doubles lamellaires HDL	13
I.3.3. Description structurale des HDL	13
I.3.3.1. Composition des feuilles	14
I.3.3.2. Entité inter feuillet	14
I.3.4. Méthodes de synthèse des HDL	15
I.3.4.1. Coprécipitation	15
I.3.4.2. Imprégnation.....	15
I.3.4.3. Échange anionique.....	16
I.3.4.4. Méthode urée.....	16
I.3.4.5. Méthode sol-gel	16
I.3.5. Propriétés des HDL	17
I.3.6. Domaine d'application des HDL_s	17
I.3.6.1. Application en environnement	17
I.3.6.2. Application en catalyse.....	18
I.3.6.3. Application en médecine	18
I.3.6.4. Application en pharmaceutique	18

Chapitre II: Synthèses et caractérisations des hydrotalcites

Introduction	19
---------------------------	-----------

II.1. Protocole expérimentale de synthèse de Fe/Mg-Al.....	19
II.2. Caractérisation physico-chimique de Fe/Mg-Al-300	23
II.2.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH _{PCZ} »	23
II.2.2. Spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA).....	24
II.2.3. Diffraction de Rayon X (DRX).....	25
II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	27
II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
Conclusion.....	31

Chapitre III: Adsorption d’amoxicilline sur les hydrotalcites

Introduction	32
III. Partie expérimentale.....	32
III.1. Protocole expérimental d’adsorption.....	32
III.1.1 Mode opératoire.....	32
III.1.2. Détermination des longueurs d’ondes d’adsorption maximales	33
III.2. Etude de l’influence de quelques paramètres sur l’adsorption de l’amoxicilline.....	33
III.2.1. Effet de la quantité d’adsorbant.....	33
III.2.2. Effet de la vitesse d’agitation	34
III.2.3. Effet du pH.....	35
III.2.4. Effet du temps de contact	36
III.2.5. Effet de la concentration initiale en amoxicilline.....	37
III.3. Isotherme d’adsorption	38
III.3.1. Application du modèle de Langmuir	39
III.3.2. Application du modèle de Freundlich.....	40
III.4. Cinétique d’adsorption.....	42
III.4.1. Cinétique du pseudo premier ordre.....	42
III.4.2. Cinétique du pseudo second ordre	43
III.4.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	44

III.5. Étude thermodynamique de l'adsorption de l'amoxicilline	46
Conclusion.....	48
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	
Annexes	
Résumé	

Abréviations

°C: Degré Celsius

Å: Angström

A: Absorbance

Al: Aluminium

AMX: Amoxicilline

C: Concentration

cm: Centimètre

DRX: Diffraction des rayons X

Fe: Fer

Fe/Mg-Al: Fer imprégné sur l'hydrotalcite

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

g: Gramme

HDL: Hydroxyde Double Lamellaire

HDLs: Hydroxyde Double Lamellaire synthétisé

IR: Infrarouge

J: Joule

K: Degré Kelvin

KJ: Kilojoule

L: Litre

Ln: Logarithme népérien

m: Masse

M: Molarité

MEB: Microscopie électronique à balayage

mg: Milligramme

Mg: Magnésium

min: Minute

mL: Millilitre

mol: Mole

nm: Nanomètre

pH: Potentiel hydrogène

pH_{Pcz}: Potentiel hydrogène du point de charge zéro

SAA: Spectroscopie d'adsorption atomique

t: Temps

T°: Température

tr: Tour

UV: Rayonnement ultraviolet

UV-V: Rayonnement ultraviolet-visible

V: Volume

Va: Vitesse d'agitation

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Propriétés physico-chimiques de l'amoxicilline.	4
Tableau I.2	La différence entre les deux types d'adsorption.	7
Chapitre II		
Tableau II.1	Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de Fe/Mg-Al.	19
Tableau II.2	Abréviation des échantillons.	23
Tableau II.3	Composition chimique obtenue par la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA).	25
Tableau II.4	Paramètres cristallographiques de Mg-Al.	26
Tableau II.5	Attribution des bandes de vibration pour Mg-Al, Mg-Al-300 et Fe/Mg-Al-300.	29
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètres des isothermes d'adsorption de l'amoxicilline sur le Fe/Mg-Al-300.	42
Tableau III.2	Paramètres cinétiques d'adsorption de l'amoxicilline sur le Fe/Mg-Al-300.	45
Tableau III.3	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'amoxicilline.	47

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1.1	Impact de l'amoxicilline sur les cyanobactéries.	5
Figure I.2.1	Principe de l'adsorption.	7
Figure I.3.1	Hydrotalcite naturelle.	12
Figure I.3.2	Structure de la brucite Mg(OH) ₂ .	13
Figure I.3.3	Schéma de l'empilement des feuillets dans les hydrotalcites.	14
Figure I.3.4	Représentation schématique de la procédure d'imprégnation.	15
Figure I.3.5	Principe d'échange anionique.	16
Figure I.3.6	Méthode de reconstruction.	17
Chapitre II		
Figure II.1	Etapas de préparation du support Mg-Al.	21
Figure II.2	Etapas de préparation du Fe/Mg-Al.	22
Figure II.3	Représentation schématique de l'imprégnation de Fe ³⁺ du solide Mg-Al-300 avant et après mis à l'étuve.	23
Figure II.4	Détermination du pH du point de charge zéro " pH _{pzc} " correspondant à Fe/Mg-Al-300.	24
Figure II.5	Diffractogramme RX du solide Mg-Al.	25
Figure II.6	Diffractogramme RX du solide calciné Mg-Al-300.*MgO	27
Figure II.7	Spectre infrarouge de Mg-Al.	28
Figure II.8	Spectre infrarouge de Mg-Al-300.	28
Figure II.9	Spectre infrarouge de Fe/Mg-Al-300.	28
Figure II.10	Micrographie des solides: (a) Mg-Al et (b) Mg-Al-300.	30
Chapitre III		
Figure III.1	Courbe d'étalonnage de l'AMX.	33
Figure III.2	Effet de la masse d'adsorbant Fe/Mg-Al-300 sur l'adsorption de l'AMX.	34
Figure III.3	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	35
Figure III.4	Effet du pH sur l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	36

Figure III.5	Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	37
Figure III.6	Effet de la concentration initiale de l'AMX sur l'adsorption sur Fe/Mg-Al-300.	38
Figure III.7	Isotherme d'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	39
Figure III.8	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	40
Figure III.9	Isotherme de Freundlich de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	41
Figure III.10	Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	43
Figure III.11	Cinétique de pseudo seconde ordre de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	44
Figure III.12	Diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.	45
Figure III.13	Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de Fe/Mg-Al-300.	46



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément indispensable pour les êtres vivants, de plus elle se considère comme un élément central et efficace de transport et de diffusion de la pollution, car elle intervient dans toutes les activités quotidiennes, notamment dans les activités agricoles, urbaines ou industrielles (textile, papier, pharmaceutique...etc.). À cause de ces activités anthropique la charge des polluants augmente considérablement dans cette source naturelle.

L'industrie pharmaceutique fait partie des industries consommatrices qui génère une pollution sur le milieu aquatique avec des rejets contaminés par des produits pharmaceutiques plus ou moins toxiques. Le rejet des eaux chargées en ces substances polluantes dans le milieu récepteur engendre un effet néfaste sur l'environnement et la santé humain.

Le marché Algérien du médicament est estimé actuellement à environ de trois milliards de dollars, ce chiffre traduit une utilisation intense des produits pharmaceutiques, ces substances biologiquement actives sont souvent métabolisées et rejetées dans les eaux usées. Leurs accumulations dans l'environnement constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes. Les antibiotiques particulièrement, posent de sérieux problèmes environnementaux liés à leurs toxicités élevées à la possibilité de création de résistance de certaines bactéries potentiellement pathogènes, ils affectent aussi le développement naturel ainsi que la croissance et la mobilité d'une grande variété de micro-organismes nécessaires à la vie.

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines, même à des faibles concentrations, est devenue une réalité qui continue à susciter l'intérêt de plusieurs organismes (chercheurs, industriels, état...etc.). A cet égard, de nombreuses techniques comme le procédé d'adsorption a été utilisé pour éliminer les traces des antibiotiques et principalement l'amoxicilline AMX des eaux usées.

Bien maîtriser au niveau du laboratoire et de plus en plus appliquée à grande échelle dans l'industrie, l'adsorption est devenue un procédé captivant. Elle est reconnue pour son efficacité et sa capacité à éliminer les polluants présents à faibles concentrations via différents adsorbants d'origines végétale, animale ou minérale. En effet, les argiles sont des adsorbants très utilisés en raison de leurs grandes performances, leur faible coût et pour leur possibilité de régénération.

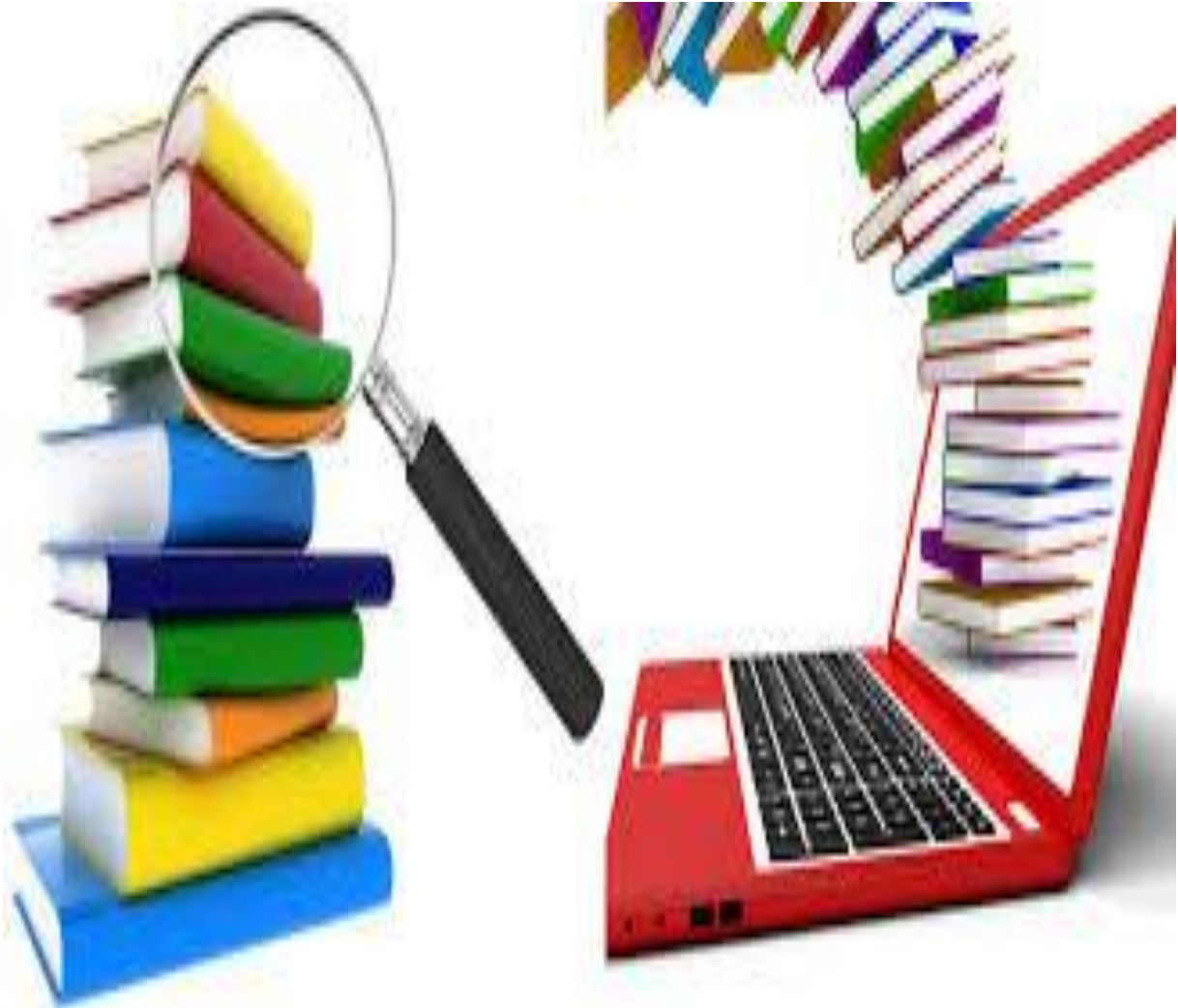
Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans le présent travail, à l'étude des différents paramètres ayant une influence sur le procédé d'adsorption de l'amoxicilline en milieu aqueux par une argile de type anionique dite aussi hydroxyde double lamellaire (HDL) à base de magnésium, aluminium et fer symbolisé par [Fe/Mg-Al] qui présente une structure bien organisée et de différentes propriétés physico-chimiques.

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons structuré l'ensemble de notre travail en trois chapitres principaux:

- ✚ Chapitre I, présente une synthèse bibliographique qui regroupe trois parties:
 - La première partie présente un aperçu sur l'amoxicilline.
 - La deuxième partie introduit les notions fondamentales relatives au phénomène de l'adsorption.
 - La troisième partie présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les HDL.
- ✚ Dans le chapitre II, nous traitons une étude expérimentale basée sur la synthèse du matériau Fe/Mg-Al-300 par la méthode de coprécipitation suivi d'une caractérisation par différentes techniques physico-chimiques.
- ✚ Le chapitre III, est réservé à une étude paramétrique, cinétique et thermodynamique.

Notre mémoire se termine par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats trouvés dans cette étude.

Chapitre I



Etude bibliographique

Partie 1: Amoxicilline



Un médicament bénéfique pour l'homme, mais sa dissolution rapide dans l'eau fait détruire l'environnement.

Introduction

Les produits pharmaceutiques et les médicaments sont des substances chimiques, naturelles ou synthétiques, utilisées dans la médecine moderne et traditionnelle. Ces substances sont développées dans le but de la prévention et le traitement des maladies ainsi que pour la protection de l'être humain (comme l'amoxicilline qui est l'un des médicaments les plus utilisés dans le monde) [1]. Malgré leurs bienfaits, mais leurs présences dans l'environnement engendrent des risques à faible intensité ils peuvent même être négligeable [2] car leurs concentrations dans les milieux sont moins faibles (de l'ordre mg/L) [3]. Cependant leurs réductions sont indispensables afin d'éviter toute contamination dangereuse à long terme.

I.1.1. Historique

La pénicilline a été découverte par hasard par le médecin, biologiste, pharmacologue, écossais Sir Alexander Fleming en 1928. Ensuite après plusieurs années il a essayé de purifier cette antibiotique mais sans aucun résultat, jusqu'au 1940 un groupe de chercheurs britannique composé notamment du médecin, du pharmacologue australien Howard Florey, du chimiste allemand Ernst Chain et du biologiste britannique Norman Heatley ont réussi d'utiliser la première dose de la pénicilline comme traitement après une année de travail [4].

A partir de là, plusieurs chercheurs ont repris les travaux de l'antibiotique car il est seulement injectable et non buvable, donc ils l'ont amélioré pour avoir l'aminopenicilline (ampicilline) en 1961, mais ce dernier n'est pas le bon résultat car il tue les bactéries dont lesquelles il est actif.

En 1964 après plusieurs modifications sur la molécule, ils ont enfin réussi à avoir l'amoxicilline qui est l'antibiotique le plus utilisé dans le monde [5].

I.1.2. Définition de l'amoxicilline

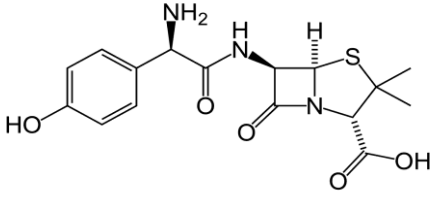
L'amoxicilline est une molécule utilisée comme médicament antibiotique de la famille des β -lactamines du groupe des aminopenicilline, elle permet le traitement des infections bactériennes à germes sensibles (pulmonaire, ORL, ...etc.) [6]. Il se considère l'un des antibiotiques les plus utilisés, notamment chez les enfants.

Elle est produite par culture des champignons de l'espèce *Penicillium chrysogenum*, couplée à une hémisynthèse.

I.1.3. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'amoxicilline sont représentées dans le tableau suivant (Tableau I.1):

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de l'amoxicilline.

Structure	
Formule	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Apparence	Poudre cristalline blanche
Masse molaire	$365,404 \pm 0,021$ g/mol
T° de fusion	194°C
Solubilité	3430 (mg/L) à 25°C
PKa	2,8
Pression de vapeur saturante	$4,69 \times 10^{-17}$ (mm Hg à 25°C)
Spectre UV	$\lambda_{\max} = 230$ nm

I.1.4. Présence de l'amoxicilline dans l'environnement et sa toxicité

La présence de l'amoxicilline dans les différents milieux de l'environnement est causée par les rejets des industries pharmaceutiques et domestiques.

Comme tous résidus trouvés dans les eaux, l'amoxicilline présente un risque moins que les autres polluants spécifiquement à leurs faibles concentrations dans ce milieu.

Quoique sa présence dans le milieu aquatique engendre des conséquences importantes sur la croissance bactérienne et il peut même contourner les procédés de traitement de l'eau d'une façon directe ou indirecte.

Une étude a mis en évidence que l'amoxicilline rentre dans la diminution de la teneur en oxygène des cyanobactéries ce qui conduit à la diminution de la photosynthèse de ces derniers (Figure I.1.1) [7].

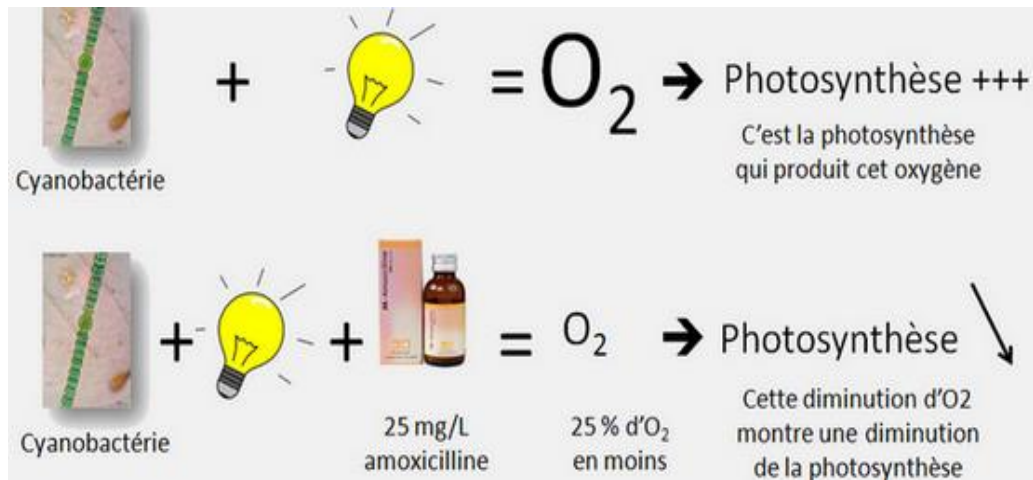
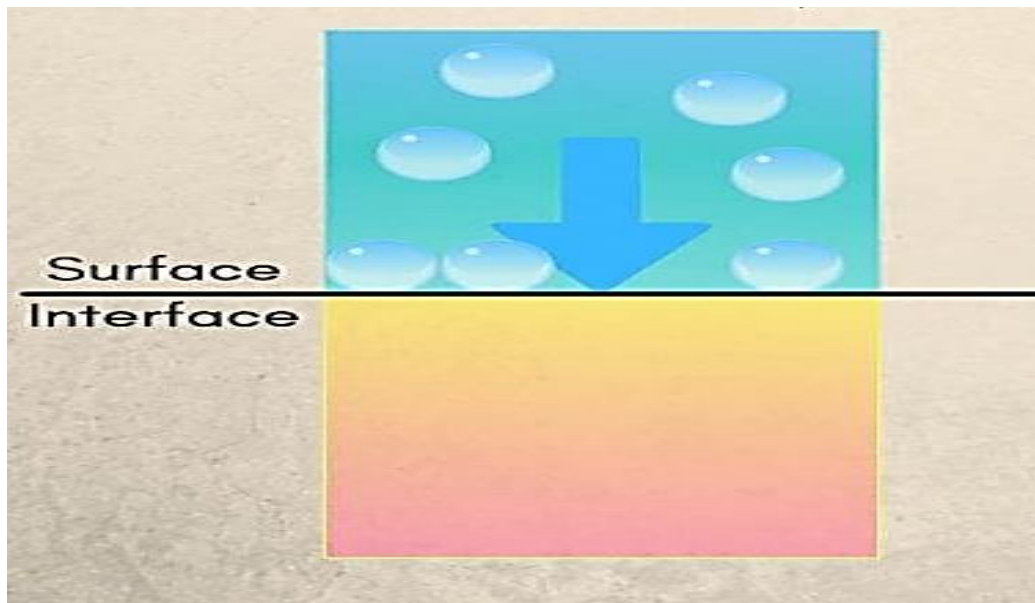


Figure I.1.1: Impact de l'amoxicilline sur les cyanobactéries.

Partie 2: Adsorption



La technique la plus connue en catalyse, séparation et traitement des polluants.

Introduction

Les eaux de surface sont exposées à la pollution et susceptibles de contenir des substances diverses (matière en suspension, colloïde, bactérie, virus...etc.) qui peuvent dégrader la qualité organoleptique de l'eau. Afin d'éliminer ces dernières, plusieurs techniques de traitement de type physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées, certains de ces procédés sont coûteux, génèrent d'importantes quantités de boues et forment de nouvelles dérivées. Cependant la technique relativement utilisée, facile à mettre en œuvre est l'adsorption.

I.2.1. Historique

Le phénomène d'adsorption a été observé initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, quelques années plus tard il a réalisé pour la première fois en application industrielle dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops [8]. Par contre la première analyse théorique de l'adsorption fut due à Irving Langmuir en 1914 [9]. Par la suite le développement n'est pas arrêté d'où ils ont réussi d'ajouter d'autre type d'adsorption telle que celui de Freundlich.

I.2.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface universel par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants [10].

I.2.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption implique plusieurs étapes (Figure I.2.1) avant que l'adsorbat ne puisse entrer en interaction avec les sites actifs pour l'adsorption:

- Diffusion externe de la molécule d'adsorbat.
- Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant.
- Diffusion en surface de l'adsorbant.
- Adsorption de la molécule dans un micropore de l'adsorbant.

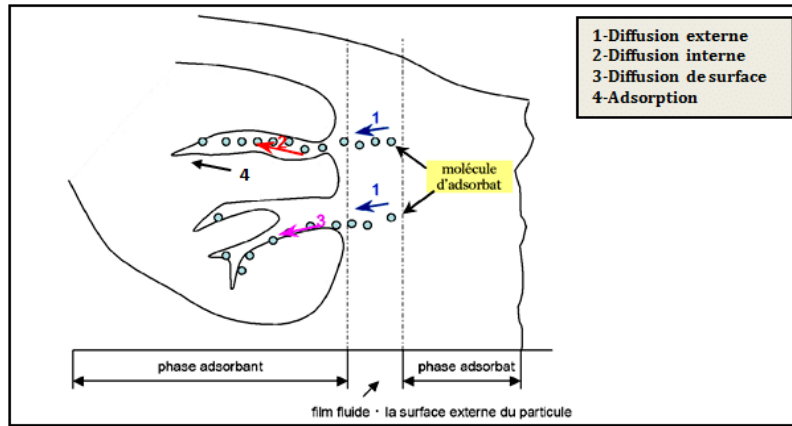


Figure I.2.1: Principe de l’adsorption.

I.2.4. Types d’adsorption

Il existe deux types de processus d’adsorption: adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

Le tableau (I.2) regroupe les principales différences entre ces deux types d’adsorption.

Tableau I.2: La différence entre les deux types d’adsorption [11,12].

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d’adsorption (kJ/mol)	50	100 à 500
La cinétique	Très rapide	Lente
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Température de processus	Inferieure à la température de l’adsorbat	Elevée

I.2.5. Facteurs influençant sur l'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [13] sont :

I.2.5.1. Température

Il est nécessaire de fixer la température du processus dès le départ car l'adsorption physique est généralement exothermique (basse température) par contre l'adsorption chimique est endothermique (température très élevée).

I.2.5.2. Concentration

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de la substance.

I.2.5.3. pH

Le pH a un rôle important sur le phénomène d'adsorption car il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant, l'adsorbat et même le mécanisme lui-même.

I.2.5.4. Nature de l'adsorbant

Ce facteur joue un rôle significatif dans la fixation des particules sur l'adsorbant.

I.2.5.5. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

I.2.6. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur l'étude de la vitesse d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Elle nous renseigne donc sur le mécanisme d'adsorption et la façon de diffusion des solutés.

L'étude cinétique peut s'exprimer généralement par deux modèles: cinétique du pseudo premier ordre et cinétique du pseudo second ordre [14].

I.2.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

La cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre est exprimée par l'équation de Lagergren suivante [15]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. I.1}$$

Avec:

Q_e et Q_t : Quantités de solutés adsorbés à l'équilibre et à l'instant t en (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse de premier ordre en (min^{-1}).

Par intégration de l'équation (I.1) on obtient l'équation linéaire suivante:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq. I.2}$$

On peut déterminer Q_e et k_1 grâce à la représentation suivante:

$$\ln(Q_e - Q_t) = f(t) \quad \text{Eq. I.3}$$

D'où: k_1 est la pente et $\ln Q_e$ est l'ordonnée à l'origine.

I.2.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle est représenté par l'équation différentielle suivante [16]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. I.4}$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse de deuxième ordre en ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (I.4) nous donne l'équation linéaire suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 + Q_e^2} + \frac{t}{Q_t} \quad \text{Eq. I.5}$$

Pour obtenir les paramètres cinétiques, k_2 et Q_e on utilise la représentation suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = f(t) \quad \text{Eq. I.6}$$

D'où: $1 / Q_t$ est la pente et $1 / (k_2 Q_e^2)$ est l'ordonnée à l'origine.

I.2.7. Isotherme d'adsorption

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire l'isotherme d'adsorption, les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

I.2.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente des adsorptions en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre fini de sites identiques. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [17]:

- ✓ L'énergie d'adsorption est constante.
- ✓ Chacun de ces sites peuvent adsorber une seule molécule et former une monocouche.
- ✓ Chaque site a la même affinité pour les molécules de la solution.
- ✓ Aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Dans un état équilibré, nous avons la relation suivante [18]:

$$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. I.7}$$

Avec:

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

Q_m : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou la capacité maximale d'adsorption en (mg/g).

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

k_L : Coefficient d'adsorption de Langmuir en (L/mg).

Après linéarisation de l'équation (I.7) on obtient l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Eq. I.8}$$

I.2.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique, exponentielle écrite sous la forme suivante [19]:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. I.9}$$

Avec:

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

C_e : Concentration résiduelle du substrat en (mg/L).

k_F : Coefficient d'adsorption de Freundlich.

n : Intensité d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation (I.9) est exprimée par l'équation logarithmique suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. I.10}$$

La droite tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déduire les valeurs des constantes de Freundlich k_F et n .

I.2.8. Paramètres thermodynamiques

L'étude des paramètres thermodynamiques tel que ΔS° , ΔH° et ΔG° nécessite le suivi de la température. Ces paramètres indiquent la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Ils peuvent être calculés à partir des équations (I.11), (I.12) et (I.13), citées ci-dessous:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eq. I.11}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq. I.12}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. I.13}$$

Avec:

C_i : Concentration initiale du substrat en (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre en (mg/L).

m : Poids d'adsorbant en (g).

V : Volume de la solution en (cm^3).

k_d : Coefficient de distribution en (cm^3/g).

ΔH° , ΔG° , ΔS° : Variation de l'enthalpie et l'énergie libre en (KJ/mol) et de l'entropie en ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

R : Constante des gaz parfaits en ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Température absolue en Kelvin (K).

Partie 3: Hydrotalcite



Les adsorbants utilisés dans le traitement des polluants.

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires également nommés composés de type hydrotalcites ou encore argiles anioniques sont des composés inorganiques rares dans la nature mais faciles et simples à synthétisés au laboratoire [20].

Ces composés ont fait l'objet d'une véritable attention très importante grâce à leurs propriétés et à leurs applications potentielles dans la technologie de traitement des eaux [21] ainsi dans le domaine pharmaceutique. Parmi leurs propriétés on cite l'échanges anionique, l'adsorption et la porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anion (organique et inorganique) et le captage comme dans notre cas ou l'immobilisation d'espèces diverses, décernant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [22].

I.3.1. Historique

En 1842, en Suède le premier composé hydrotalcite a été découvert par le minéralogiste Hochstetter [23]. Le minéral est appelé hydrotalcite par rapport à sa quantité d'eau (« hydro- ») et sa ressemblance au talc (« -talcite ») [24]. Ce minéral est facilement broyable (Figure I.3.1). C'est un hydroxyde de carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées, masses fibreuses ou tordues [25].



Figure I.3.1: Hydrotalcite naturelle.

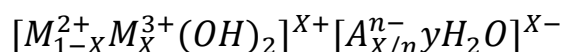
La première description structurale des minéraux a commencé en 1910 par les travaux de flink [26], ensuite en 1915, le professeur E. Manasse a proposé la première formule exacte de l'hydrotalcite naturelle qui est : $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ [27]. Par la suite en 1935, Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé ce composé en faisant réagir des sels

métalliques aqueux divalent M(II) et trivalent (III) [28,29] et à partir des années 60 que la structure des HDL a été étudié par Almann [30] et Taylor [31].

Au début des années 70 les HDL ont été proposées dans des domaines tels que la catalyse et l'échange d'ion. En 1971 se sont aussi utilisées comme catalyseurs basiques par Miyata et coll [32].

I.3.2. Formule générale des hydroxydes doubles lamellaires HDL

Les HDL sont des composés qui appartiennent au groupe des oxydes mixtes qui peuvent être décrits par la formule suivante [33]:



Avec:

M^{2+} et M^{3+} : Cations di et trivalent.

A^{n-} : Anion intercalé qui porte la charge négative.

y: Nombre des molécules d'eau.

X: $\left(\frac{[M^{3+}]}{[M^{2+} + M^{3+}]}\right)$ est le taux du métal trivalent, il est de l'ordre de 0,25 pour les matériaux naturelles et de 0,20 à 0,33 pour les matériaux synthétiques [34].

I.3.3. Description structurale des HDL

La structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL_s) est formée par un empilement de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$ [35], celle-ci est formée par un enchaînement d'octaèdre dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles (Figure I.3.2). Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leurs cohésions est assurée par les liaisons de type Van der Waals ou par les liaisons hydrogènes.

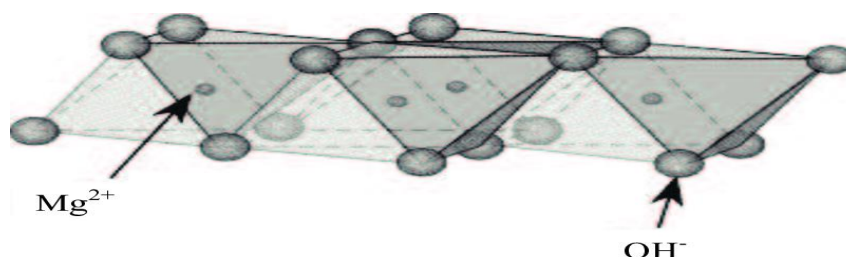


Figure I.3.2: Structure de la brucite $Mg(OH)_2$.

Dans la structure de l'hydrotalcite, une partie des cations divalents (Mg^{2+}) est substituée par des cations trivalents (Al^{3+}) ce qui conduit à un excès de charges positives sur les feuillets. Dans l'espace inter feuillet les charges positives vont être équilibrées par les charges négatives des anions notés A^n [36] et par des molécules d'eau à fin d'assurer la neutralité électrique globale de l'ensemble (Figure I.3.3).

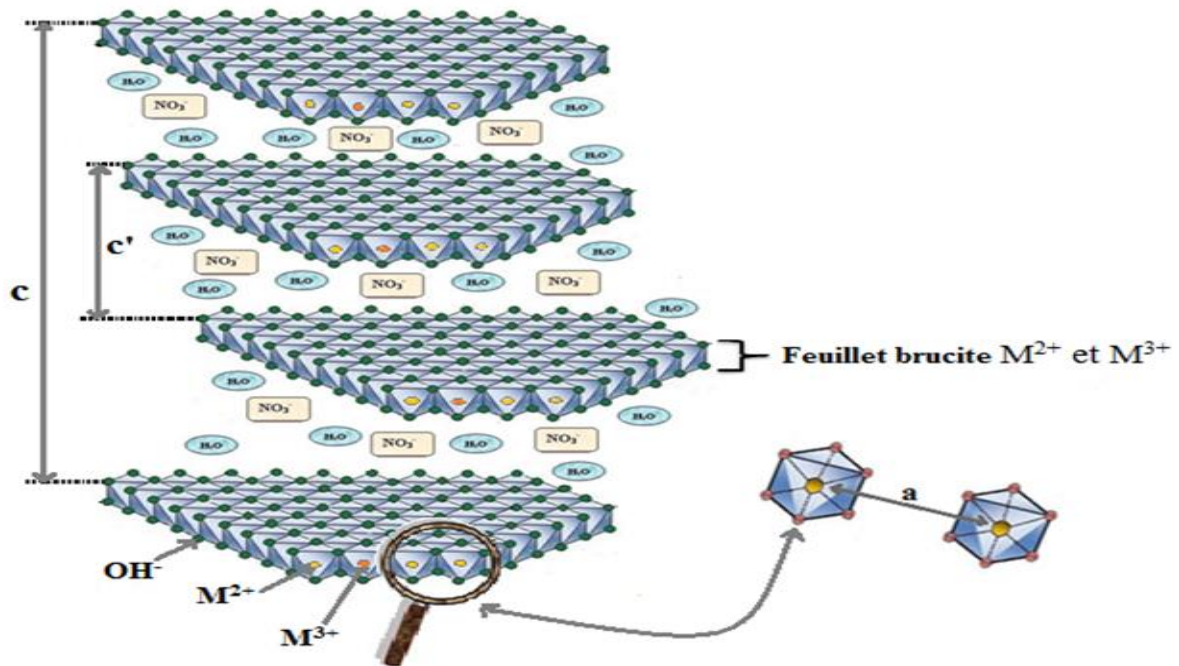


Figure I.3.3: Schéma de l'empilement des feuillets dans les hydrotalcites.

I.3.3.1. Composition des feuillets

Dans les hydrotalcites la composition des feuillets appelée aussi espace lamellaire qui est constitué d'un mélange de cations métalliques suivants:

- Cations divalents: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}
- Cations trivalents: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+}

I.3.3.2. Entité inter feuillet

Entité inter-feuillet ou espace inter-lamellaire c'est l'espace qui sépare les deux feuillets brucitiques, son rôle est de compenser la charge positive qui se trouve dans ces derniers par les anions et les molécules d'eau.

L'intercalation d'anion n'est pas limitée cependant il ne faut pas qu'il y ait de contrainte stérique ou géométrique accompagné d'une stabilité primordiale dans les conditions opératoires.

Exemple de variétés d'anion intercalés dans les HDL_s [37]:

- Les anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , I^- , SO_4^{2-}

- Les anions organiques: benzoates, carboxylates....
- Les complexes: $(\text{NiC}_{14})^-$, $(\text{CoC}_{14})^-$
- Les cyano complexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$

I.3.4. Méthodes de synthèse des HDL

I.3.4.1. Coprécipitation

Il existe plusieurs méthodes de synthèses des HDLs, la méthode la plus simple à mettre en œuvre et la plus utilisée c'est la méthode de coprécipitation qui consiste à provoquer une précipitation des sels métalliques divalents et trivalents par addition d'une solution basique inorganique contenant les anions que l'on souhaite à intercaler (généralement NaOH ou KOH) ou un mélange des deux bases [38]. Cette méthode se fait d'une façon à maintenir le pH à une valeur constante.

I.3.4.2. Imprégnation

Une méthode de préparation d'un HDL supporté dite imprégnation. Cette méthode consiste à imprégner les sels métalliques préalablement synthétisés sur un support donné, ensuite les activés par un traitement thermique.

Ils existent plusieurs techniques d'imprégnations parmi ces techniques on cite :

Imprégnation à sec, imprégnation en excès, imprégnation successive et la coimprégnation...etc.

D'une façon générale l'imprégnation consiste à faire dissoudre les sels métalliques dans un certain volume d'eau. Ensuite la solution est mise en contact avec le support, le mélange doit être bien agité pendant 2h, filtrer et le mettre en traitement thermique afin de l'activer (Figure I.3.4).

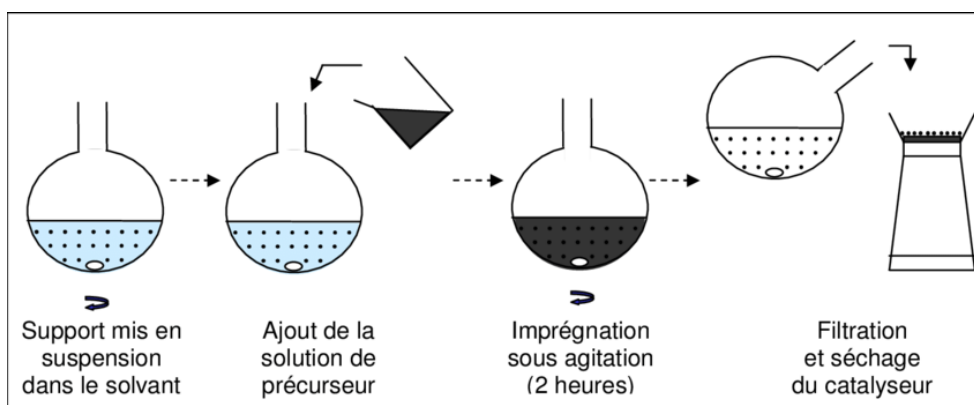


Figure I.3.4: Représentation schématique de la procédure d'imprégnation

I.3.4.3. Échange anionique

Dans cette méthode lors de la synthèse des HDL, la substance intercalée peut-être substituer par une autre (Figure I.3.5) sous une agitation et atmosphère contrôlé avec un pH ajusté.

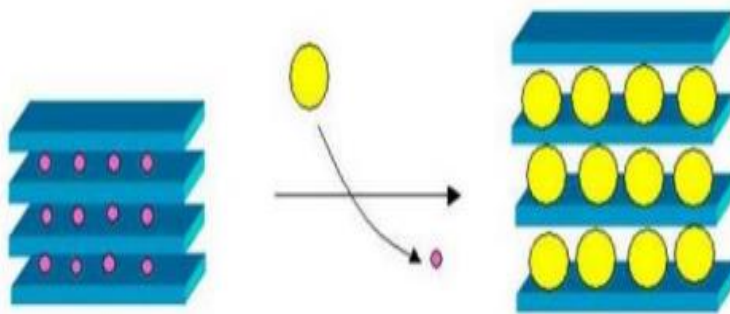
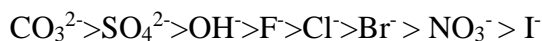


Figure I.3.5: Principe d'échange anionique.

Généralement l'échange anionique complet se termine après 24h d'agitation à température ambiante. Elle se fait plus facilement lorsque l'affinité de l'anion à intercaler est plus grande que celle présentée dans l'HDL. Usuellement les espèces anioniques remplacées sont les ions carbonates, chlorures et nitrates.

Un classement par affinité est établi comme suit [39]:



I.3.4.4. Méthode urée

La méthode d'urée est basée sur la décomposition thermique de l'urée. Ce dernier est une base faible utilisée comme agent de précipitation des sels métalliques qui se décomposent à des hautes températures environ 70 C° afin de contrôler son hydrolyse [40,41], plus la température est élevée plus la précipitation est plus rapide.

I.3.4.5. Méthode sol-gel

La méthode sol gel c'est une voie de précipitation des HDL qui repose sur la transformation de phase par un ensemble de réactions chimiques. Au début, formation d'une solution appelée sol par la réduction ou l'hydrolyse d'un sel métallique dissous et chauffé. Par la suite une réaction de condensation qui conduit à la formation d'un gel contenant les espèces métalliques.

I.3.5. Propriétés des HDL

Après le passage par une procédure thermique (calcination) les HDL présentent les propriétés suivantes:

- Un pouvoir de régénération après la mise en contact avec une solution aqueuse. Cette méthode dite méthode de reconstruction (Figure I.3.6) connu sous le nom « effet mémoire ».

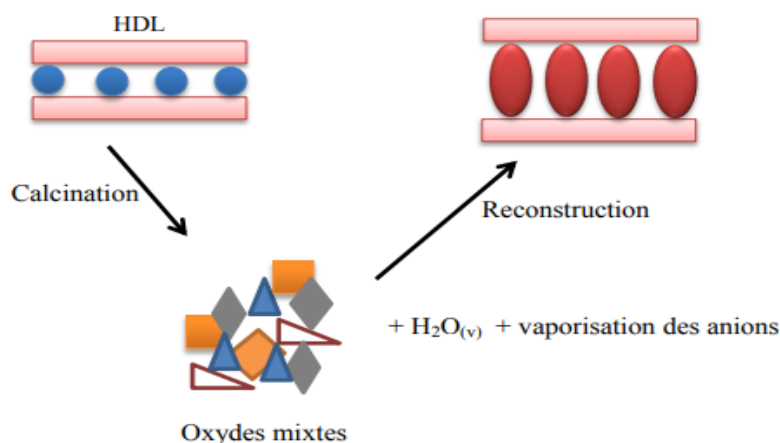


Figure I.3.6: Méthode de reconstruction.

- Une surface spécifique élevée est de l'ordre de 100-300 m²/g [42].
- Formation d'un oxyde métallique très actif en catalyse.

I.3.6. Domaine d'application des HDL_s

Les HDL_s ont de nombreuses applications en raison de leurs compositions variées, faibles coûts, surfaces spécifiques élevée, capacités d'agir comme adsorbants dans l'épuration de l'environnement, matériaux échangeurs d'ions, catalyseurs, supports de médicament... etc.

I.3.6.1. Application en environnement

Les HDL_s montrent leurs capacités élevées pour l'adsorption de molécules polluantes dans pour de l'environnement notamment en traitement des eaux polluées. Le principe est basé sur le piégeage des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur espace inter-feuillet [43,44]. Ainsi, ils sont utilisés pour le piégeage des molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture [45], et celles rejetées dans les eaux par l'industrie pharmaceutique (comme l'amoxicilline) ...etc.

I.3.6.2. Application en catalyse

Grâce à leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m²/g) les HDL_s sont très utilisés dans des applications catalytiques.

I.3.6.3. Application en médecine

En domaine médicale les HDL_s sont utilisés pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et de la pepsine dans l'estomac [46]. C'est aussi un traitement efficace de l'ulcère gastrique, par exemple l'hydrotalcite MgAlCO₃ est utilisé comme agent antiacide grâce à sa capacité basique [47,48].

I.3.6.4. Application en pharmaceutique

L'utilisation des HDL_s dans le domaine pharmaceutique est désigné par la présence d'une capacité de piéger beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement [49], et même d'autres biomolécules actives [50,51].

Chapitre II



Synthèses et caractérisations des hydrotalcites

Introduction

Les paramètres dictant notre choix des métaux sont bien sûr liés aux performances catalytiques du matériau dans l'adsorption. Les cations métalliques choisis dans cette étude, sont le Mg, Al et Fe et qui sont connus comme étant actifs vis-à-vis de la réaction. Ils constituent de ce fait de très bons candidats grâce à leur faible coût, leur grande disponibilité (faisabilité industrielle) et leur forte activité vis-à-vis de la réaction.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, dans la première, nous détaillerons la mise au point des deux étapes de préparation que nous avons utilisé à savoir la méthode de coprécipitation et l'imprégnation. La seconde partie comprend une étude expérimentale qui résume les résultats des caractérisations, de notre adsorbant, obtenus par différentes analyses physico-chimiques tels que: le pH du point de charge zéro, la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Protocole expérimentale de synthèse de Fe/Mg-Al

- **Produits chimiques utilisés**

Comme dans tous traitement physico-chimique, on a besoin d'un ensemble de produits afin de mener à bien l'opération.

Dans notre travail les produits utilisés pour la préparation des HDL sont regroupés dans le tableau suivant (tableau II.1).

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de Fe/Mg-Al.

Nom des sels	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté	Masse (g)
Nitrates de magnésium	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256,41	Merck	98,0	30
Nitrates d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,13	Merck	98,3	22
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404	Merck	97,2	12.12
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	Sigma-Aldrich	99,0	10

- **Protocole expérimentale**

Le protocole expérimental de la synthèse de Fe/Mg-Al est réalisé en deux étapes :

- **La première étape : Préparation du support type hydrotalcite Mg-Al par coprécipitation**

Le matériau Mg-Al a été synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=12), cette méthode consiste à mélanger deux solutions :

Solution A contient un mélange des sels des nitrates d'un métal divalent $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et d'un métal trivalent $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ce mélange est défini par un rapport molaire de $\frac{[Mg^{2+}]}{[Al^{3+}]} = 2$, dissout dans 100 ml d'eau distillée.

Solution B contenant d'hydroxyde de sodium (NaOH) dissous dans 70 ml d'eau distillée.

Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte à l'aide de deux burettes tout en maintenant le pH à 12 à la température ambiante avec une agitation magnétique pendant 1h30 min. Lorsque la réaction de précipitation est terminée, le gel formé est mis à reflux à 70°C pendant 15h afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique est terminé, le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à avoir un pH neutre et l'élimination complète des sels excédentaires sur le solide.

Le produit ainsi obtenu est porté à l'étuve à une température de 100°C pendant une nuit. Après broyage, les poudres obtenues sont calcinées dans un four sous air à 300°C durant 5 h.

- **La deuxième étape : Préparation du solide Fe/Mg-Al par l'imprégnation**

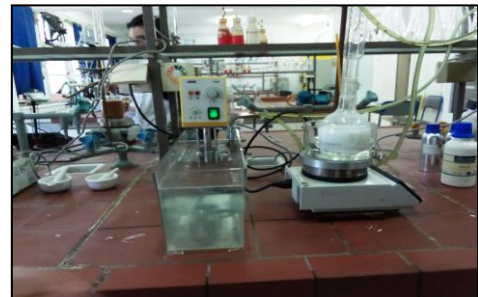
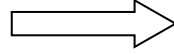
Afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échange anionique du solide et donc aussi sur ses performances catalytiques, nous nous sommes proposés d'examiner l'effet de l'ajout du fer sur la morphologie du solide Mg-Al-300 par la méthode d'imprégnation.

Donc, après avoir préparé le support d'hydrotalcite Mg-Al puis calciné à 300°C, on lui ajoute un volume d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une pâte. Cette dernière est séchée à l'étuve à 110°C pendant 12h. À une masse de nitrate du fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) on ajoute le même volume d'eau distillée. Le mélange ainsi obtenu est agité manuellement pendant 2h puis séché à l'étuve pendant 12h à 80°C.

Les différentes étapes de synthèse sont représentées dans les figures (II.1 et II.2) :



Mélange des deux solutions goutte à goutte sous agitation à pH=12



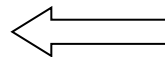
Reflux pendant 15 h à 60°C



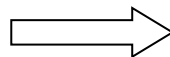
Port de produit à l'étuve à T=80°C pendant une nuit



Broyage du solide



Filtration et lavage du gel



Calcination à T=300°C pendant 5h

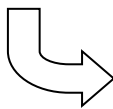
Figure II.1 : Etapes de préparation du support Mg-Al.



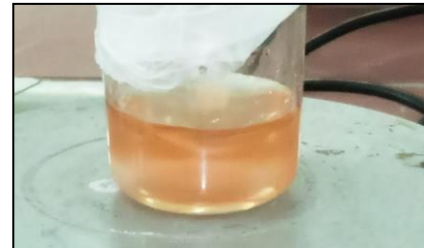
Ajout de l'eau distillée
goutte à goutte jusqu'à l'obtention
d'une pâte



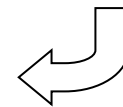
Mise de la pâte à l'étuve
pendant une nuit à 110 °C
puis broyage



Pesée d'une quantité
définie de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$



Ajout de l'eau distillée



Mélange des deux solutions manuellement pendant
2h puis séchage à l'étuve durant une nuit à 80°C



Broyage du solide(Fe/Mg-Al)

Figure II.2: Etapes de préparation du Fe/Mg-Al.

La figure II.3 montre l'imprégnation du Fe^{3+} dans la structure du solide Mg-Al-300 avant et après mis à l'étuve.

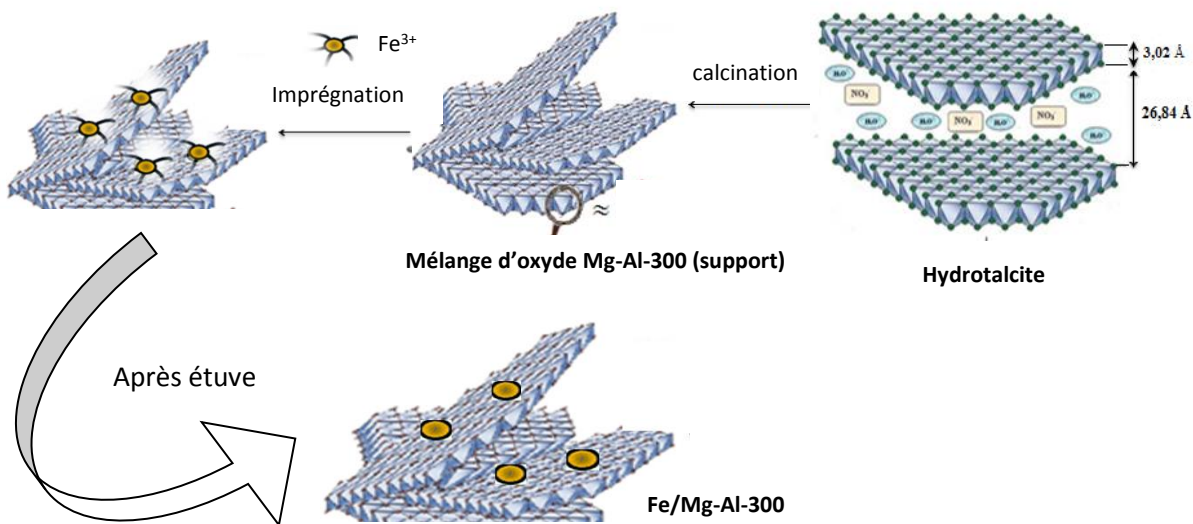


Figure II.3: Représentation schématique de l'imprégnation de Fe^{3+} du solide Mg-Al-300 avant et après mis à l'étuve.

➤ **Abréviation**

Le tableau II.2 présente l'abréviation retenue pour chaque échantillon.

Tableau II.2 : Abréviation des échantillons.

Etats	Non- calciné	Calciné	Imprégné
Echantillons	Mg-Al	Mg-Al-300	Fe/Mg-Al-300

II.2. Caractérisation physico-chimique de Fe/Mg-Al-300

II.2.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH_{PCZ} »

Le pH du point de charge zéro ou nulle « pH_{PCZ} » d'un adsorbant est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption qui sert à caractériser l'interface solide-solution, il correspond à la valeur pour laquelle la résultante de charge positive et négative de la surface est nulle.

La méthode de détermination du pH_{PCZ} consiste à placée 20 ml de NaCl (0,01M) dans des béchers et ajuster le pH de chacun (valeur comprise entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,01M), on ajoute 0,05g d'adsorbant pour chaque bécher, les suspensions sont ensuite soumise en agitation constante à 250 tr/min pendant 24h à température ambiante. Le pH_{final} de chaque solution est mesuré par un pH mètre après son étalonnage avant chaque mesure par des solutions tampon de $pH= 4,7$ et 10 .

Le graphe illustré sur la figure (II.4) représente $\Delta pH = f(pH_{initial})$ où ($\Delta pH = pH_{final} - pH_{initial}$).

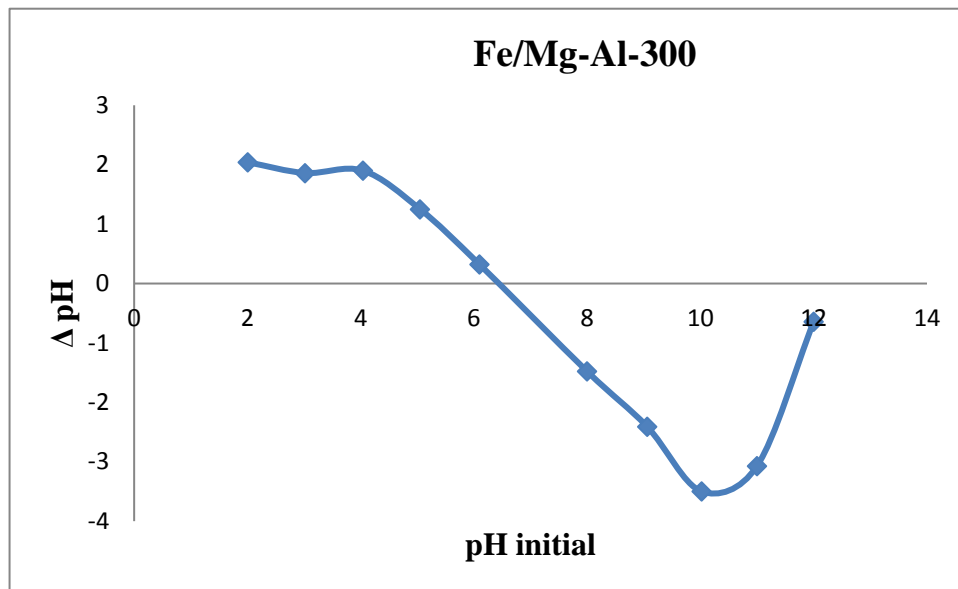


Figure II.4: Détermination du pH du point de charge zéro " pH_{pcz} " correspondant à Fe/Mg-Al-300.

L'examen du tracé indique le point d'intersection de la courbe obtenu avec l'axe des abscisses obtenu, correspond au pH_{PCZ} de Fe/Mg-Al-300 qui égal à 6,7. La charge de la surface est positive pour les solutions de pH inférieure a cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{PCZ} .

II.2.2. Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)

L'analyse par absorption atomique, nous a permis d'avoir la teneur des éléments constitutif du matériau et sa formule chimique (Tableau II.2). Nous avons calculé le rapport molaire x et R , tel que x représente la composition des cations trivalents dans les feuilletts de la charpente hydrotalcite, alors que R représente la fraction molaire entre les métaux divalents et trivalents.

Tableau II.3 : Composition chimique obtenue par la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA).

Echantillon	$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$	Rapport molaire $R = \left[\frac{nM^{2+}}{nM^{3+}} \right] = \left[\frac{(1-x)}{x} \right]$	Formule chimique $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x]$
Mg-Al	0,31	2,11	Mg _{0,69} Al _{0,31}

Il ressort de ce tableau II.3 que le rapport molaire (Mg^{2+}/Al^{3+}) est égal à 2,11 est une valeur très proche à la valeur théorique 2. Ceci traduit les bonnes conditions opératoires de synthèse. La valeur de x obtenue est de 0,31 représente la valeur optimale d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite qui est en accord avec les travaux de N.Aider et all [52, 53].

II.2.3. Diffraction de Rayons X (DRX)

Les solides Mg-Al non calciné et Mg-Al-300 calciné ont été caractérisés par la technique DRX et les diffractogrammes obtenus sont donnés sur les figures II.5 et II.6.

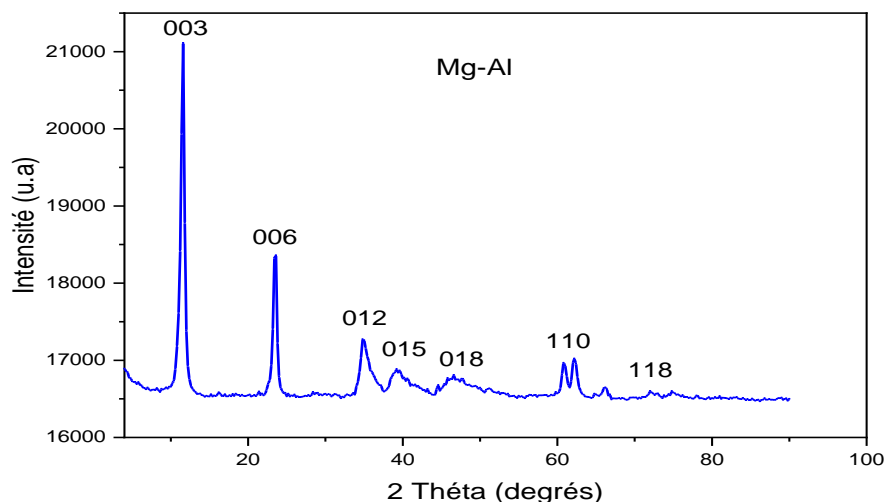


Figure II.5: Diffractogramme RX du solide Mg-Al.

Le diffractogramme obtenu a montré la présence de la structure hydroxyde double lamellaire et sa bonne cristallinité.

Dans le cas du solide Mg-Al non calciné (Figure II.5), deux principaux types de pics permettent l'identification de la structure double lamellaire de l'hydrotalcite.

- Des pics intenses et symétriques aux faibles angles de diffraction correspondant aux plans réticulaires (003) et (006).
- Des pics larges et asymétriques aux angles de diffraction élevées, ces pics correspondant aux plans réticulaires (012), (015), (018), (110) et (118).

Le premier pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ a été indexé comme étant le plan (003). La réflexion obtenue à environ $2\theta \approx 60^\circ$ a été indexée comme étant le plan (110).

Les paramètres cristallographiques (a et c) de l'échantillon sont calculés selon la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

Où :

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

d_{hkl} : Distance entre deux plans d'atomes consécutifs et appartenant à la même famille de plan (hkl).

θ : Angle de diffraction.

« a » correspond à la distance qui relie deux cations métalliques voisins, elle est calculée à partir du plan réticulaire (110) par la relation $a = 2 \times d_{110}$

« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxyles, ce paramètre est calculé à partir du plan réticulaire (003) par la relation $c = 3 \times d_{003}$

Les paramètres de maille (a et c) rapportés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Paramètres cristallographiques de Mg-Al.

Echantillon	Paramètre de la maille			
	raie (003)		raie (110)	
Mg-Al	$d_{003} = 7,586 \text{ \AA}$	$c = 22,75 \text{ \AA}$	$d_{110} = 1,550 \text{ \AA}$	$a = 3,101 \text{ \AA}$

Les valeurs obtenues sont proches de celles rapportées par Cavani et al. Confirmant ainsi l'obtention effective et réelle de la structure hydrotalcite [52].

Le diffractogramme de diffraction de rayons-X de solide calciné Mg-Al-300 est présenté sur la figure II.6.

La première constatation, suite à l'examen de ces spectres, les pics caractéristiques de la structure hydrotalcite ont presque totalement disparus (Figure II.6).

Les résultats de cette analyse confirment que l'étape de la calcination de l'hydrotalcite conduit à une déshydratation puis à une déshydroxylation suivie d'une décarboxylation dans le cas où les anions inter-feuillets sont des carbonates pouvant entraîner l'effondrement de la structure lamellaire qui s'est transformée en oxydes métalliques mixtes de type MgO [FichierJCPDS N° 29-1486].

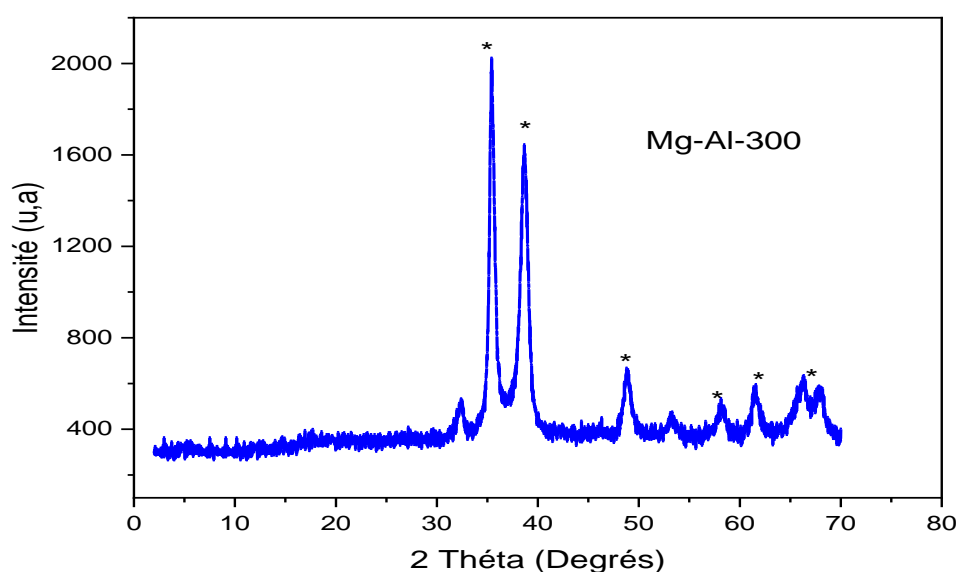


Figure II.6: Diffractogramme RX du solide calciné Mg-Al-300. *MgO

II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basé sur l'absorbance d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser sur un domaine compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Dans le cas des matériaux type hydrotalcite, cette technique est également utilisée pour l'analyse structurale et/ou fonctionnelle des phases hydrotalcites, telle que la détermination du type de l'anion dans l'espace inter-feuillet, ou des molécules d'eau physisorbées ou intercalées. Les spectres infrarouges obtenus sont représentés dans les figures (II.7, II.8 et II.9).

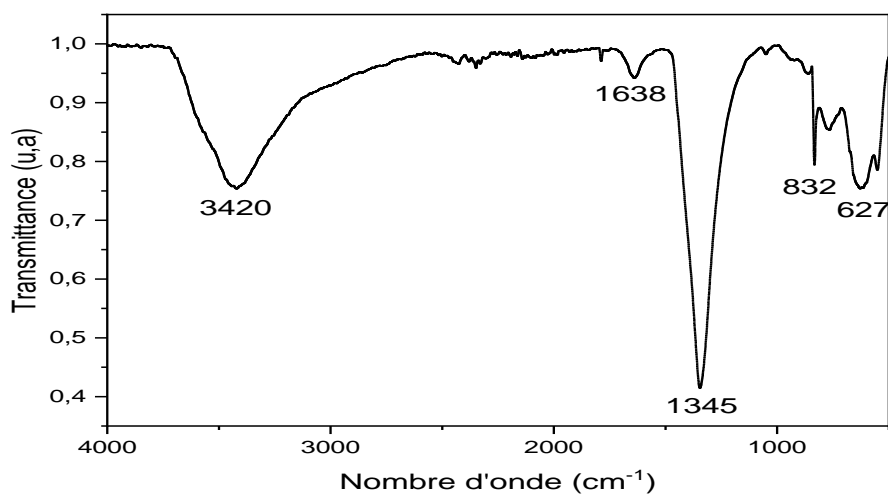


Figure II.7: Spectre infrarouge de Mg-Al.

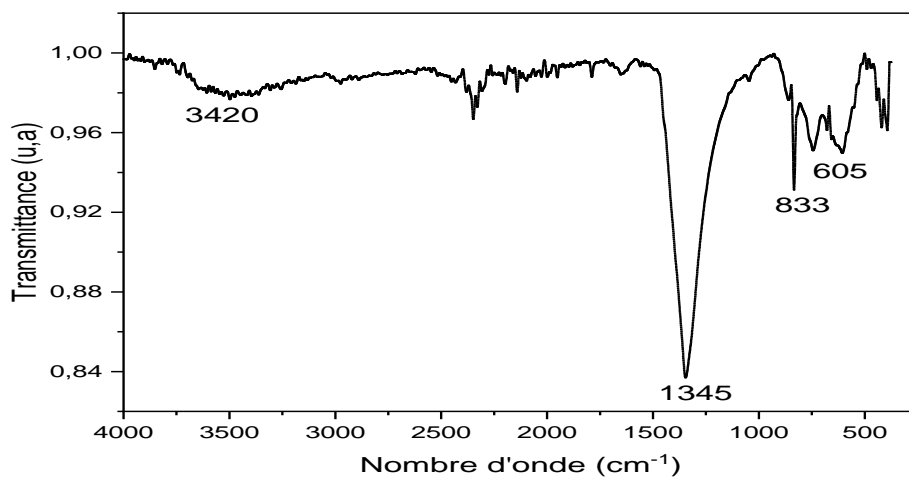


Figure II.8: Spectre infrarouge de Mg-Al-300.

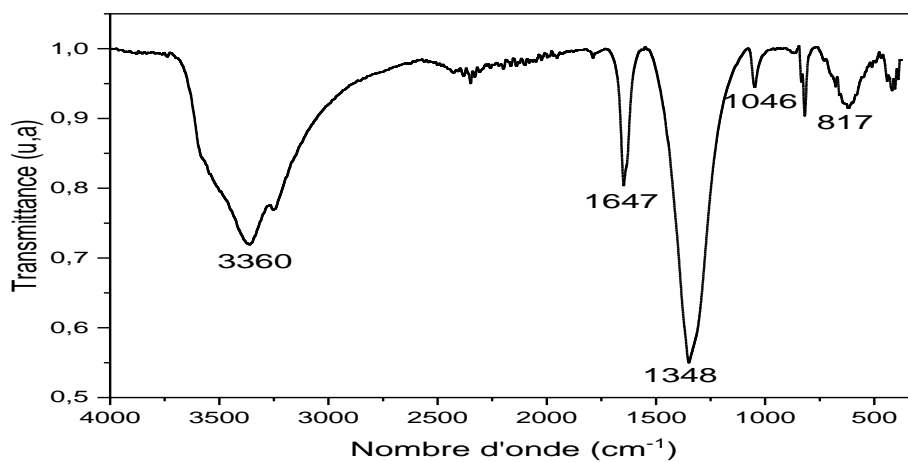


Figure II.9: Spectre infrarouge de Fe/Mg-Al-300.

D'une manière générale, aucune distinction concernant le type de bande de vibration n'est observée dans l'ensemble des échantillons en bon accord avec les résultats rapportés par la littérature [52, 54].

Les résultats de l'analyse FTIR sont résumés dans le tableau suivant (tableau II.5).

Tableau II.5 : Attribution des bandes de vibration pour Mg-Al, Mg-Al-300 et Fe/Mg-Al-300.

Domaine (cm ⁻¹)	vibration	Mg-Al	Mg-Al-300	Fe / Mg-Al-300
4000-3000	v(OH-)	3420	3420 (faible intensité)	3360
2000-1200	v (H ₂ O)	1638	-	1647
	v (CO ₃ -)	1345	1345	1348
>1200	v (O-M)	832-627	833-605	1046-817

- La forte et large bande de vibration d'absorption entre 4000-3000 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles lamellaires liés aux Mg(OH₂) et Al(OH₃) et aux molécules d'eau physisorbées.
- La bande située autour de 1638 cm⁻¹ est caractéristique des groupements hydroxyles des molécules d'eau intercalées.
- La présence de la bande à environs 1345 cm⁻¹ est attribué aux ions carbonates en inter-lamellaires.
- Les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (1200 cm⁻¹) sont caractéristiques au mode de vibration M-O.
- La déshydratation, et la décarbonatation suite au traitement thermique, seraient à l'origine de la diminution ou de la disparition de certains spectres.
- La persistance des bandes de vibration caractéristiques des carbonates signifie que la décarboxylation n'est que partielle [52], les espèces carbonates résiduels se greffent à la charpente de l'hydrotalcite empêchant ainsi l'effondrement total de la structure. Cette persistance d'une partie des carbonates confère aux hydrotalcites ce que l'on appelle communément « *l'effet mémoire* » ou bien la reconstruction de la structure grâce aux carbonates résiduels, et une réhydratation, permettrait de retrouver la structure double lamellaire de l'hydrotalcite d'origine [52, 54].

II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est la technique adaptée pour l'étude morphologique des matériaux afin de confirmer la forme des cristaux, la présence des grains et porosités.

La figure (II.10) présente les micrographes des solides Mg-Al et Mg-Al-300, qui montre la morphologie des solides qui est sous forme d'agglomérats avec de variable taille des grains, distribués d'une façon désordonnés et aléatoires cela indiquent une structure représentative des hydroxydes doubles lamellaires [55].

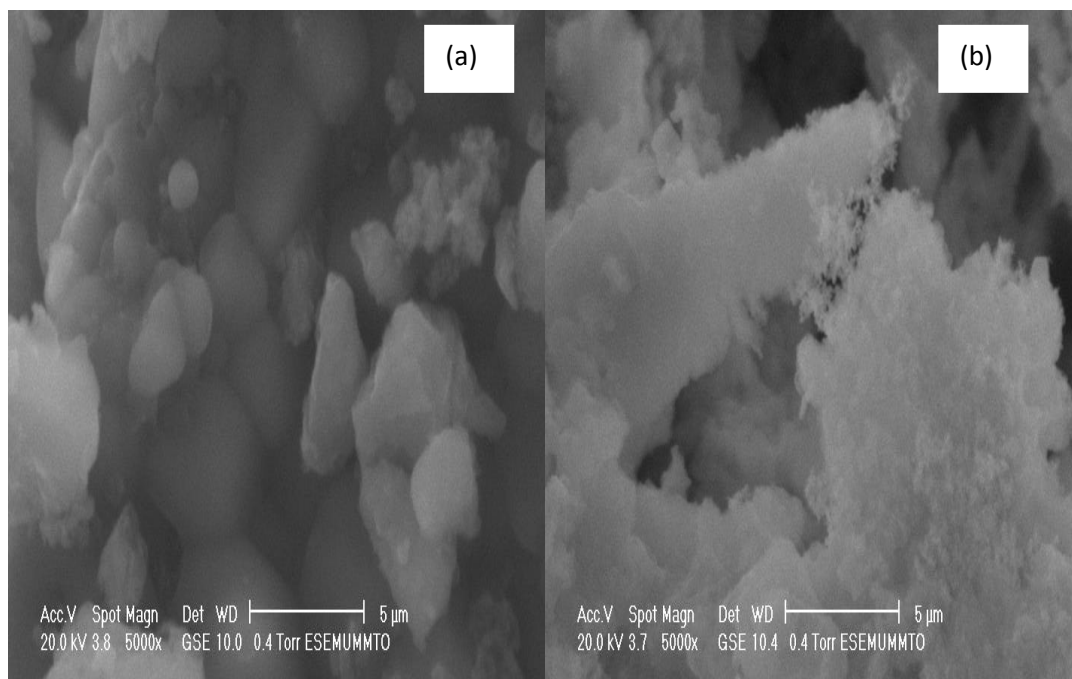


Figure II.10: Micrographie des solides: (a) Mg-Al et (b) Mg-Al-300.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé le matériau Fe/Mg-Al-300 par la méthode de coprécipitation et la méthode d'imprégnation. Puis suivi d'une caractérisation avec plusieurs techniques d'analyses tels que: l'analyse chimique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats de ces caractérisations sont résumés comme suit :

- L'analyse (SAA) réalisée sur ce matériau montre que la valeur de rapport molaire x est très proche de la valeur optimale signifie une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- L'analyse (FTIR) de ce matériau, nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions inter-lamellaires et aux vibrations des groupements hydroxylés.
- La DRX a montré que l'allure générale de différents matériaux préparés est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité. Après la calcination, la DRX a illustré le changement au niveau des pics qui mènent à la formation d'oxyde métallique MgO.
- Le MEB montre que la morphologie des solides est sous forme d'agglomérats avec de variable taille des grains, distribués d'une façon désordonnés et aléatoires.

Chapitre III



Adsorption d'amoxicilline sur les hydrotalcites

Introduction

Dans le but d'élimination d'un polluant, nous avons dirigé notre travail pour étudier la rentabilité du matériau Fe/Mg-Al-300 qui représente un adsorbant actif pour traiter l'amoxicilline (AMX) en solution aqueuse.

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes analytiques et expérimentales exploités pour l'élimination du polluant pharmaceutique.

Comme l'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que:

- La température
- La masse de l'adsorbant
- La vitesse d'agitation
- La concentration de la solution
- Le temps de contact
- Le pH de la solution.

Nous avons opté pour étude de leurs influences sur ce phénomène. Nous avons également appliqué les différentes lois telles que la cinétique d'adsorption, les isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique.

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude sont également interprétés.

III. Partie expérimentale**III.1. Protocole expérimental d'adsorption****III.1.1. Mode opératoire**

L'analyse des principaux paramètres influents sur la capacité d'adsorption de notre matériau Fe/Mg-Al-300, a été réalisée sur une quantité de support de 0,05 g dans 20 mL d'AMX de concentration connue. Ensuite, nous l'avons placé sur un agitateur va et vient multi postes pendant un temps fixé auparavant. La solution est récupérée puis filtré dans une centrifugeuse, ce dernier est analysé par spectroscopie UV à une longueur d'onde de 220 nm pour définir la concentration résiduelle de l'AMX, ainsi la quantité adsorbée de notre polluant.

La quantité d'adsorption est calculée par l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad \text{Eq.III.1}$$

Avec:

Q_t : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en (mg/g).

C_0 et C_t : Concentration de l'AMX, respectivement à l'instant initial et à l'instant t en (mg/L).

V : Volume de la solution en (L).

m : Masse de l'adsorbant en (g).

Le rendement est déterminé par l'équation suivante:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad \text{Eq.III.2}$$

III.1.2. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximales

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes entre 190 et 300 nm de l'AMX en solution aqueuse à une concentration de 10 mg/L, le spectre a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible. La valeur λ_{max} trouvé est de l'ordre de 220 nm, à cette valeur nous avons établi la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance des différentes concentrations de l'AMX (3, 4, 5, 6 et 8 mg/L) (Figure III.1).

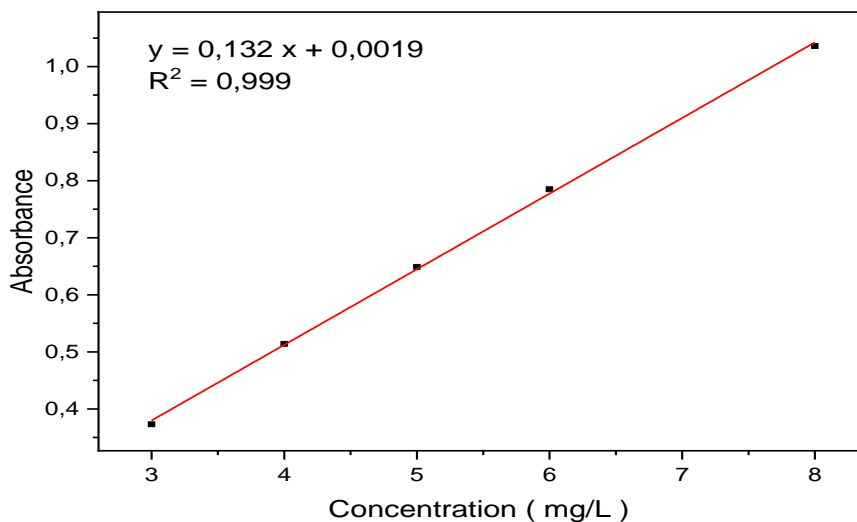


Figure III.1: Courbe d'étalonnage de l'AMX.

La droite d'étalonnage de l'AMX nous montre bien une bonne linéarité avec un bon coefficient de corrélation (R^2) proche de l'unité ce qui implique la vérification de la loi de Beer-Lambert.

III.2. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de l'amoxicilline

III.2.1. Effet de la quantité d'adsorbant

Dans cette étude l'influence de la quantité de Fe/Mg-Al-300 a été étudiée pour l'élimination de l'amoxicilline en solution, nous avons lancé une série d'expérience en variant

la masse de l'adsorbant (0,05, 0,1, 0,15 et 0,2 g) et en gardant les autres paramètres constants ($C_0=10$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$ et $V=250$ tr/min).

La Figure (III.2) représente l'influence de la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant.

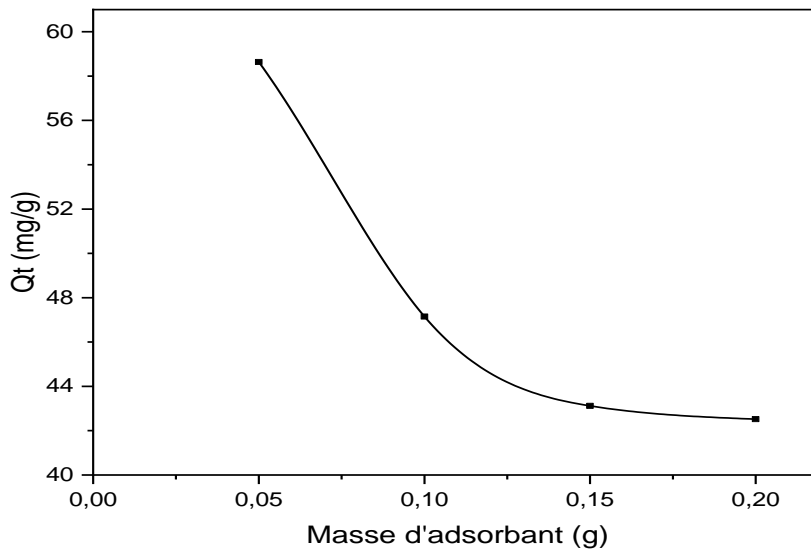


Figure III.2: Effet de la masse d'adsorbant Fe/Mg-Al-300 sur l'adsorption de l'AMX.

La courbe obtenue montre bien que la quantité adsorbée diminue avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant introduite. Notamment, la meilleure quantité adsorbée est de 58 mg/g pour la masse de 0,05g du solide. Nous remarquons aussi l'apparition d'un palier à partir de 0,1g ceci revient à l'agglomération des particules de Fe/Mg-Al-300 quand sa masse augmente.

III.2.2. Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation joue un rôle très important dans l'adsorption où il homogénéise les particules en suspension dans la phase aqueuse.

Pour étudier l'influence de ce paramètre nous avons suivi l'évolution de l'adsorption du soluté en fonction de la vitesse d'agitation pour un temps de contact (AMX-Fe/Mg-Al-300) de 30 min, en variant la vitesse d'agitation (150, 200, 250 et 300 tr/min) et en gardant les autres paramètres constants ($C_0=10$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$ et $m=0,05$ g de l'adsorbant).

La figure (III.3) représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.

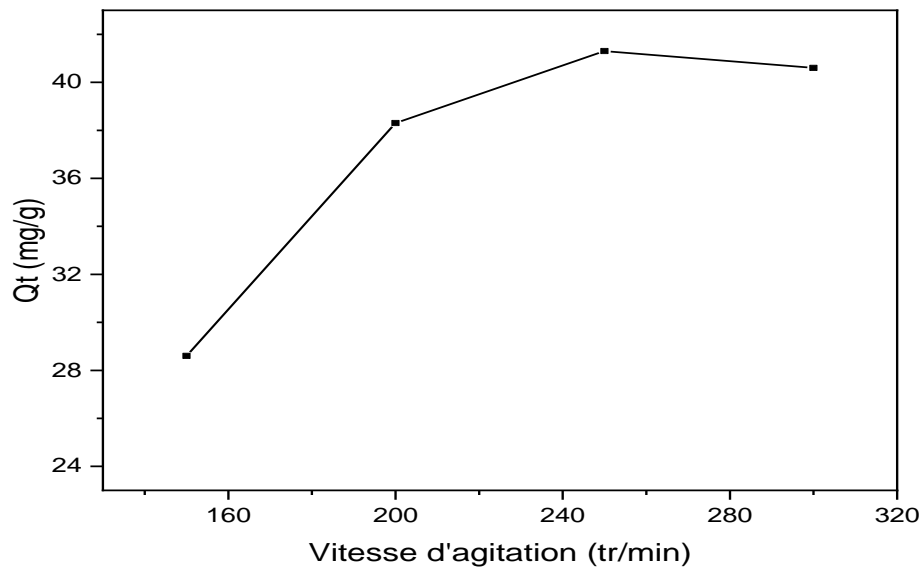


Figure III.3: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

D'après la courbe représentée sur la figure (III.3), la valeur optimale qui correspond à la meilleure agitation est observée pour une vitesse de 250 tr/min.

Les faibles quantités adsorbées sont obtenues par des vitesses d'agitation inférieure à 250 tr/min. Ce résultat peut être expliqué par la mauvaise diffusion des particules de Fe/Mg-Al-300, par contre les vitesses supérieures à 250 tr/min engendrent un grand mouvement au sein de la solution, qui mènent à la réduction du contact (AMX-Fe/Mg-Al-300), c'est-à-dire une grande vitesse ne donne pas le temps pour que l'adsorbat se fixe sur l'adsorbant.

III.2.3. Effet du pH

Le pH joue un rôle important sur le phénomène d'adsorption car il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat et même sur le mécanisme d'adsorption. L'influence du pH des solutions sur l'adsorption a été effectuée à des différents pH (de 2 à 12) en gardant les autres paramètres constants ($C_0=10$ mg/L, $m=0,05$ g d'adsorbant, $V=250$ tr/min et à $T=25^\circ\text{C}$). L'ajustement du pH a été fait avec (HCl) pour les pH acides et (NaOH) pour les pH basiques.

La figure (III.4) représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du $pH_{initial}$.

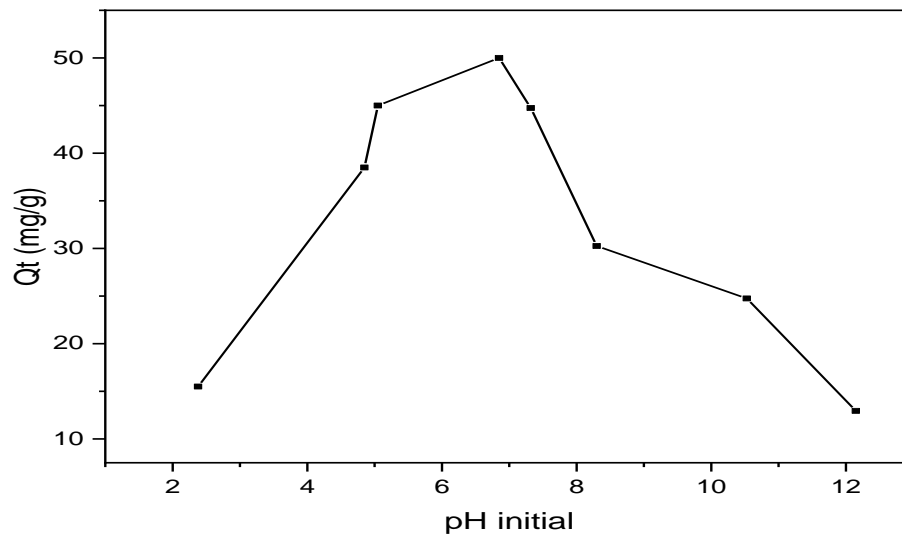


Figure III.4: Effet du pH sur l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

Le graphe obtenu montre que l'augmentation du pH de 2 à 7 s'accompagne d'un accroissement de la quantité de l'AMX adsorbée par l'adsorbant Fe/Mg-Al-300. Il apparaît clairement d'après le graphe III.5 que la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 50 mg /g pour la valeur du $pH=6,9$. Nous pouvons déduire qu'à ce pH les hydrotalcites possèdent de meilleures capacités d'adsorption [56].

Nos résultats montrent aussi une diminution de la quantité adsorbée à partir du $pH=8$ et cela peut se traduire qu'au grande valeur de pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions négatifs ce qui diminue l'interaction des ions de l'amoxicilline avec les sites de l'adsorbant qui empêchent la formation des liaisons entre eux. [57].

III.2.4. Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, et la saturation de l'amoxicilline (10 mg/L) sur Fe/Mg-Al-300, nous avons lancé une analyse en fonction du temps, en gardant les autres paramètres constants ($m=0,05$ g, $T=25^{\circ}C$, $V=250$ tr/min et de $pH=6,7$).

La figure (III.5) représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

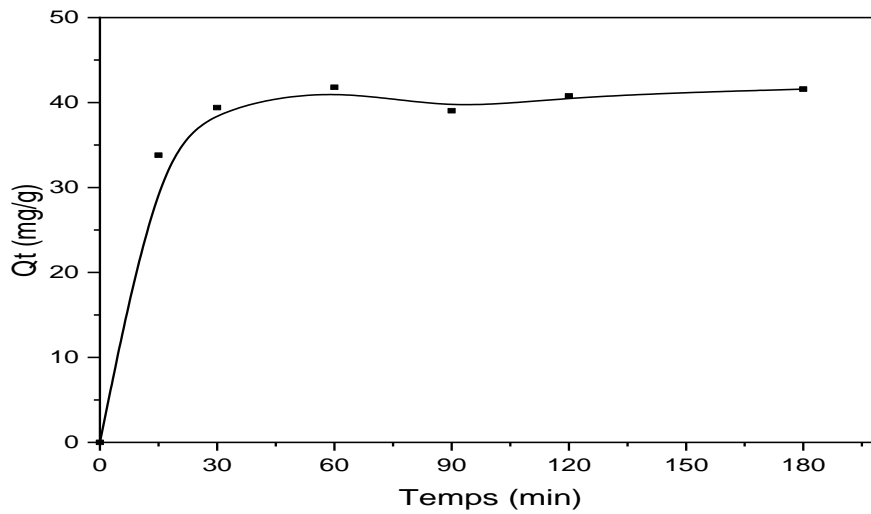


Figure III.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

Les résultats nous montrent que la cinétique d'adsorption se fait en deux étapes. La première (de 0 à 30min) se traduit par une adsorption rapide qu'on peut expliquer par la disponibilité des sites actifs à la surface d'adsorbant, en revanche la deuxième étape nous montre un ralentissement de la quantité adsorbée et il atteint le palier de stabilité qu'après 30 minutes de réaction. Ce résultat peut être expliqué par le remplissage des pores de l'adsorbant.

Nous pourrions donc conclure que le temps d'équilibre et de saturation est atteint après un temps de contact de 30 min.

III.2.5. Effet de la concentration initiale en amoxicilline

Dans cette étude cinétique, nous examinons l'influence de la concentration initiale de l'AMX sur le procédé d'adsorption.

Quatre solutions de l'AMX de concentration respectivement (3, 7, 10 et 15 mg/l) ont été traitées avec Fe/Mg-Al-300, on maintient les mêmes conditions opératoires précédentes.

La figure (III.6) montre l'effet de la concentration initiale de l'AMX sur la quantité adsorbée en fonction de temps.

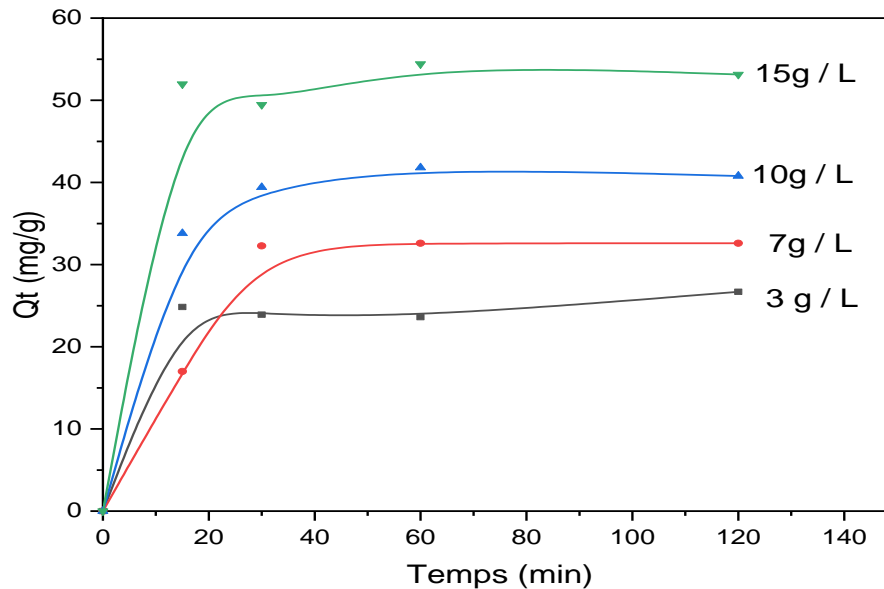


Figure III.6: Effet de la concentration initiale de l'AMX sur l'adsorption sur Fe/Mg-Al-300.

Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée pour les différentes concentrations augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à avoir un équilibre. Le graphe suit deux étapes (lente et rapide) comme c'était expliqué dans la figure III.5. Ainsi ils nous montrent la croissance de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce résultat on peut l'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en AMX entre la surface de Fe/Mg-Al-300 et la solution.

III.3. Isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles permettent de décrire une isotherme d'adsorption, celui de l'adsorbant Fe/Mg-Al-300 a été établi, à $T = 25\text{ °C}$, en mélangeant 0,05 g d'adsorbant avec 20 mL d'AMX en solution aqueuse à différentes concentrations (3, 7, 10, 15 mg/L), les suspensions sont ensuite agitées pendant 120 min avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

La figure (III.7) représente les résultats de déroulement de la capacité maximale d'adsorption (Q_t) en fonction de la concentration d'amoxicilline.

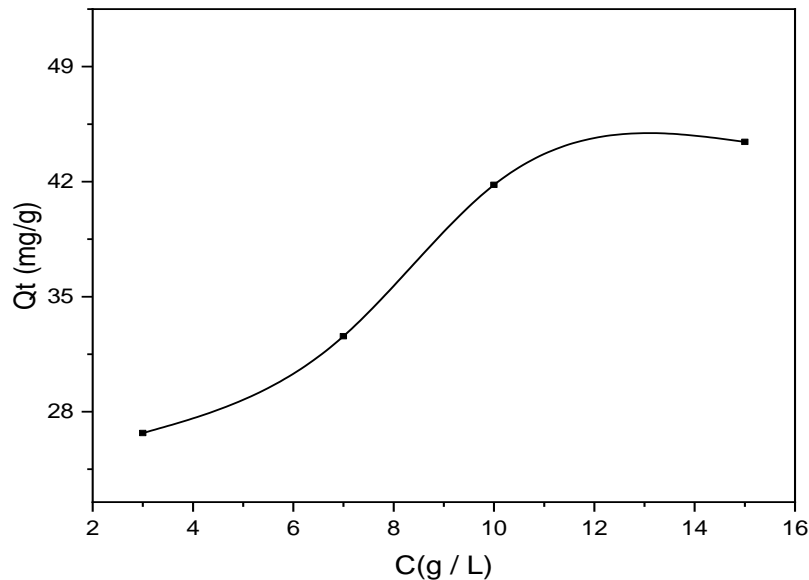


Figure III.7: Isotherme d'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

D'après la figure III.7 on remarque que l'isotherme obtenu pour Fe/Mg-Al-300 est de type I. Par la suite, nous adaptons les modèles de Langmuir et de Freundlich.

III.3.1. Application du modèle de Langmuir

Ce modèle représente le modèle le plus utilisée pour détailler le processus d'adsorption. Celui-ci décrit une adsorption en monocouche et a lieu aux sites homogènes. Les résultats d'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300 ont été traités par le modèle de Langmuir représentés par l'équation suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.III.3}$$

Avec:

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption en (g/L).

Q_e : Quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant en (mg/g).

Q_m : Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant en (mg/g).

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir en (L/mg).

Les valeurs des paramètres de Langmuir Q_m et K_L ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont obtenus en traçant la courbe $1/Q_e$ en fonction $1/C_e$.

L'applicabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir d'une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq III.4}$$

$R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables;

$R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables;

$R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

Les résultats de ce modèle sont représentés par la figure III.8, ainsi les valeurs des paramètres de ce modèle sont illustrées dans le tableau III.1.

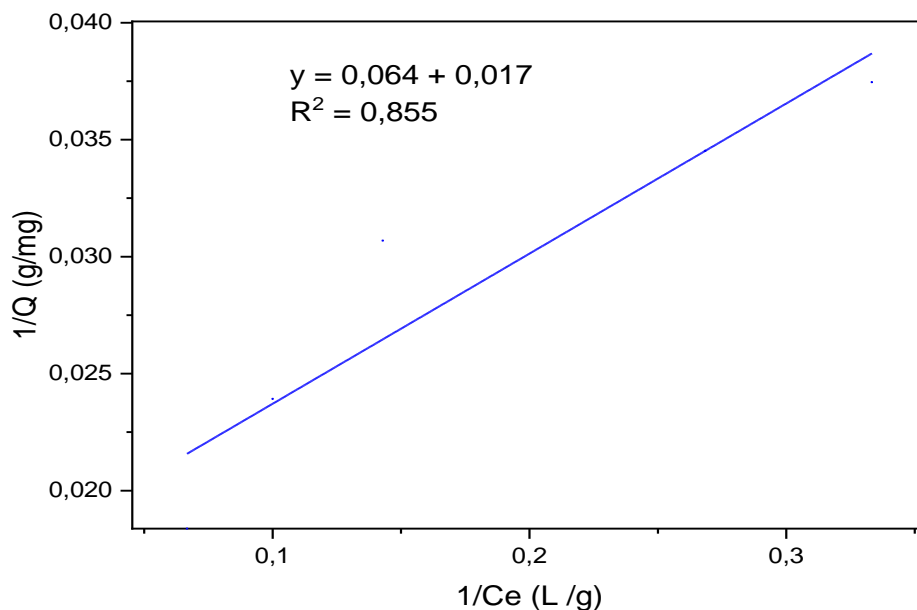


Figure III.8: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

III.3.2. Application du modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation fréquemment utilisée dans la perception pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface de Fe/Mg-Al-300, ce modèle se fait en multicouche sur des surfaces hétérogènes.

Elle peut être présentée comme suit:

$$\ln Q_e = \ln \frac{C_e}{n} + \ln K_F \quad \text{Eq.III.5}$$

Avec:

K_F : Constante d'adsorption de Freundlich en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

n : constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température.

Pour de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$), l'adsorption est bonne, alors que les valeurs les plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faibles ($n > 1$).

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

Les résultats de ce modèle sont représentés par la figure (III.9), ainsi les valeurs des paramètres de ce modèle sont illustrées dans le tableau (III.1).

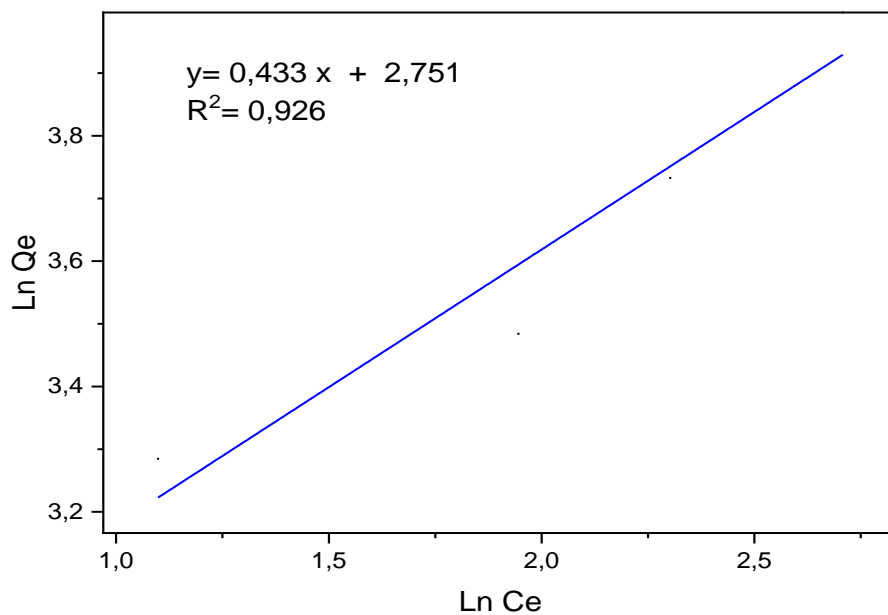


Figure III.9: Isotherme de Freundlich de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

Tableau III.1: Paramètres des isothermes d'adsorption de l'amoxicilline sur le Fe/Mg-Al-300.

Adsorbant	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
	K_L	Q_m (mg/g)	R^2	R_L	n	K_f	R^2
Fe/Mg-Al-300	0,267	58,82	0,855	0,272	2,3	15,64	0,926

D'après les isothermes présentées sur les figures III.8 et III.9 et les résultats du tableau III.1, on constate que le coefficient de corrélation (R^2) de Langmuir est de 0,855 est inférieure à celui de Freundlich 0,926, par contre nous constatons que n est supérieur à 1 cela veut dire que l'adsorption est faible pour le modèle de Freundlich, par ailleurs R_L est inférieur a 1 qui montre que l'adsorption est favorable. Ceci indique que l'adsorption de l'AMX par Fe/Mg-Al-300 suit bien le modèle de Langmuir.

III.4. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques de l'adsorption d'amoxicilline sur le Fe/Mg-Al-300 ont été étudiées selon les modèles, du pseudo premier ordre, du second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

III.4.1. Cinétique du pseudo premier ordre

Selon ce modèle, la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation de Lagergren:

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1.t \tag{Eq.III.6}$$

Avec:

Q_t : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant t en (mg/g)

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1.

Les paramètres cinétiques de modèle de pseudo premier ordre, peuvent être obtenus grâce à la représentation suivante:

$\ln (Q_e - Q_t) = f (t)$ où K_1 est la pente et $\ln Q_e$ est l'ordonnée à l'origine.

Les droites obtenues sont représentées dans la figure (III.10).

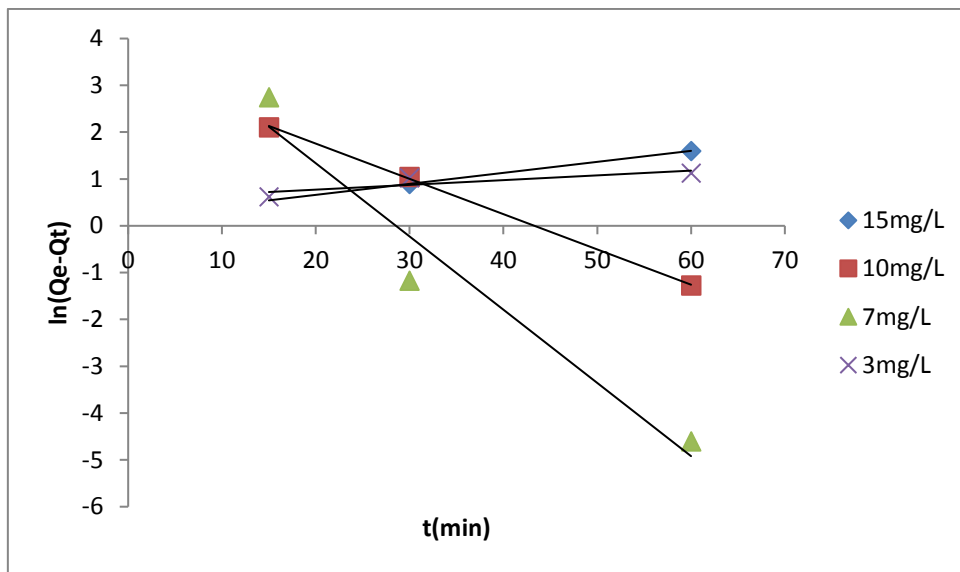


Figure III.10: Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

III.4.2. Cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle est décrit par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{Eq.III.7}$$

Avec:

K₂: Constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2.

Les paramètres cinétiques de ce modèle, la constante cinétique K₂ et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation suivante:

t / Q_t = f(t) ou 1/Q_e est la pente et 1/ K₂.Q_e² est l'ordonnée à l'origine.

Les droites obtenues sont représentées dans la figure (III.11).

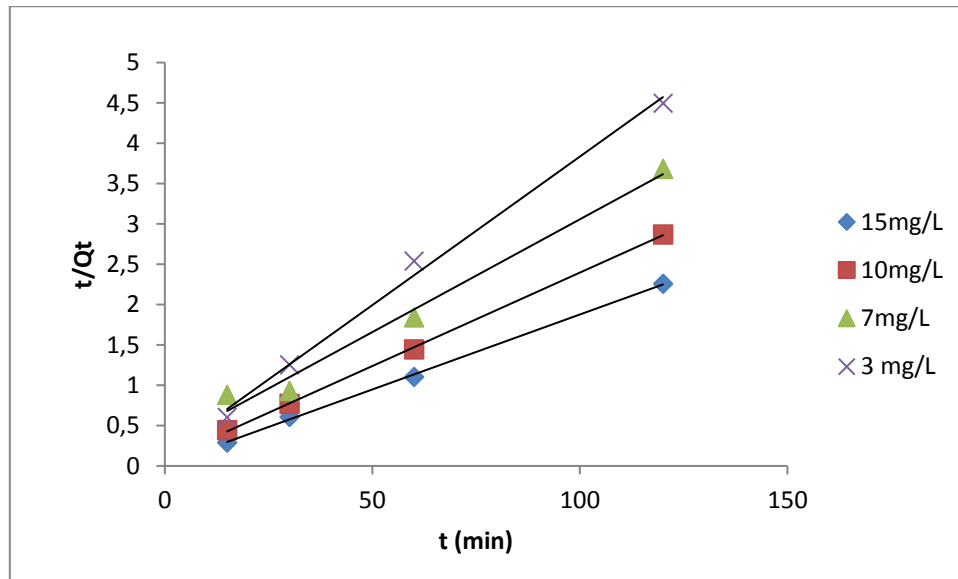


Figure III.11 : Cinétique de pseudo seconde ordre de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

Les résultats expérimentaux obtenus présentent une bonne linéarité par le modèle du pseudo second ordre (Figure III.11) contrairement au modèle du pseudo premier ordre (Figure III.10).

III.4.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris, a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_i \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq.III.8}$$

Avec :

K_i : Constante de diffusion intra particulaire en ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{1/2}$).

t : Temps en (min).

On évalue les valeurs de la constante K_i en portant Q_t en fonction $t^{1/2}$.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III.12).

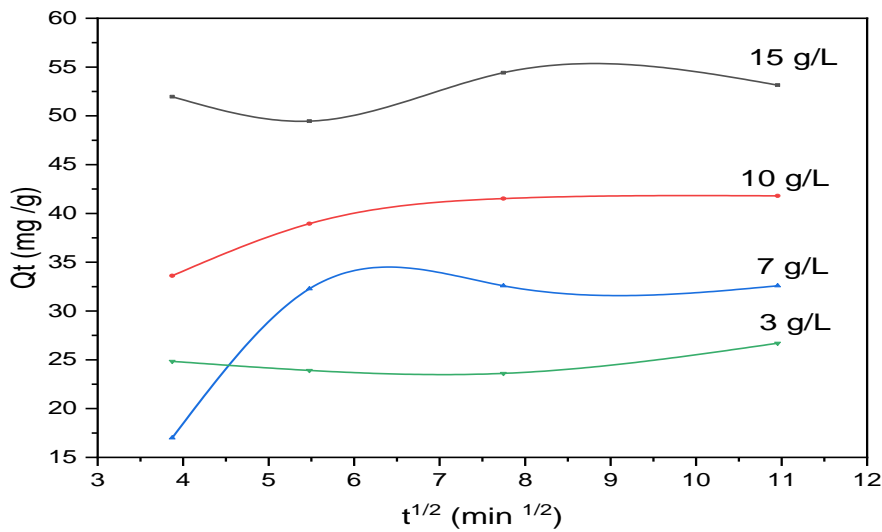


Figure III.12: Diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300.

Tableau III.2: Paramètres cinétiques d'adsorption de l'amoxicilline sur le Fe/Mg-Al-300.

Adsorbant	Concentration initiale (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		Qe, exp (mg/g)	
		K ₁ . 10 ⁻² (min ⁻¹)	Qe, cal (mg/g)	R ²	K ₂ . (g/mg. min)	Qe, cal (mg/g)		R ²
Fe/Mg-Al-300	15	0,009	4,162	0,608	0,018	55,56	0,999	54,42
	10	0,075	26,12	0,999	0,0066	43,48	0,999	41,80
	7	0,156	86,75	0,948	0,003	35,71	0,983	32,59
	3	-0,010	1,77	0,751	0,0085	27,78	0,994	26,70

A partir des résultats du tableau (III.2) on constate que, dans le cas de la cinétique du pseudo premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du pseudo second ordre. Et de plus les coefficients de corrélation obtenus dans le pseudo second ordre sont plus élevés, plus proche de l'unité et également loin de celle du pseudo premier ordre.

D'après ces observations, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption suit bien le modèle du pseudo second ordre.

III.5. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'amoxicilline

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité de la nature spontanée du phénomène d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq.III.9}$$

$$\ln(K_d) = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad \text{Eq.III.10}$$

Et le coefficient de distribution « K_d » est calculé à partir de l'équation:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Eq.III.11}$$

Avec:

R: Constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹.

Q_e: Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

C_e: Concentration d'adsorbat en (mg/L).

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir du tracé Ln K_d en fonction de 1/T (Figure III.13).

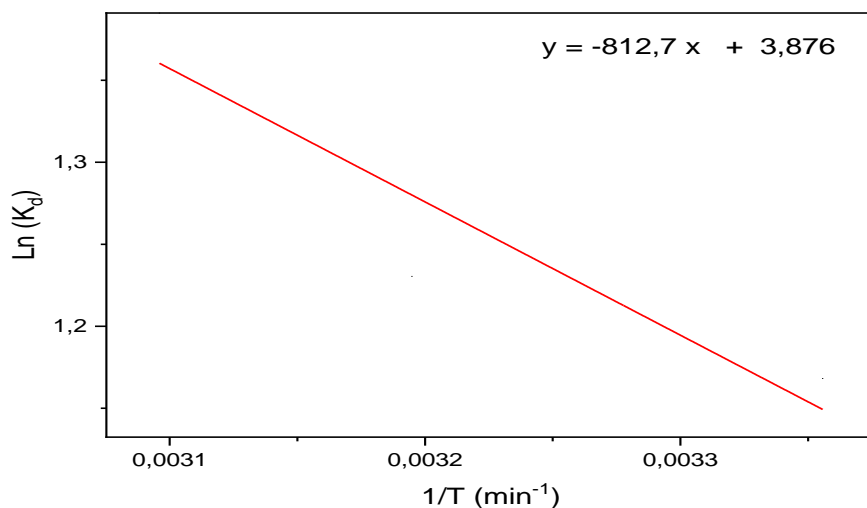


Figure III.13: Tracé Ln K_d en fonction de 1/T de Fe/Mg-Al-300.

Le tableau (III.3) représente les résultats expérimentaux des paramètres thermodynamiques.

Tableau III.3: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'amoxicilline.

Adsorbant	Température (°K)	Qe (mg/g)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
Fe/Mg-Al-300	293	32,16	-2,69	6,76	0,03
	313	34,23	-12,77	6,76	0,03
	323	40,19	-23,18	6,76	0,03

D'après ce tableau:

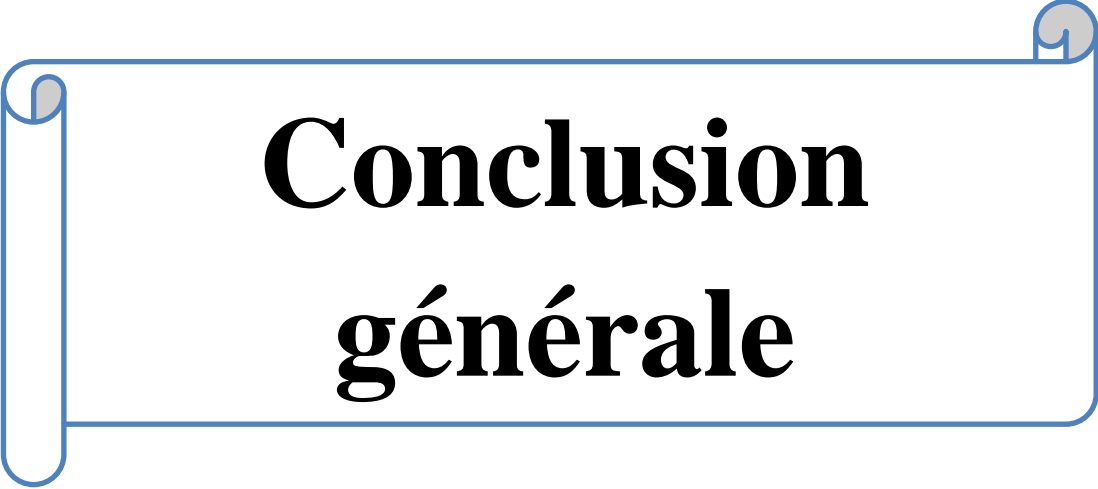
- ✓ Les valeurs de $\Delta H^\circ > 0$ indiquent que l'adsorption de l'amoxicilline sur l'adsorbant est endothermique, ainsi le résultat $\Delta H^\circ < 50$ KJ/mol signifie de manière très claire qu'il s'agit d'une physisorption.
- ✓ Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures nous confirme que l'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300 est spontanés et favorable, de plus on remarque qu'avec l'augmentation de la température, le ΔG° diminue, de là on peut dire qu'à faible température l'adsorption est plus favorable.

Conclusion

Ce chapitre détaille l'étude de l'efficacité de Fe/Mg-Al-300 pour éliminer l'AMX en solution aqueuse. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que la masse de l'adsorbant, le temps de contact, le pH, la concentration initiale de l'AMX, la vitesse d'agitation et la température ont été examinés pour voir le mode de fixation d'amoxicilline sur Fe/Mg-Al-300.

Les résultats de cette étude sont résumés comme suits:

- Le processus d'élimination est plus favorable à $C_0=10$ mg/L, $m=0,05$ g et $V_a=250$ tr/min.
- Une bonne capacité d'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300 a été déterminée sur un pH=6,9.
- L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établi au bout de 30 min avec un taux d'adsorption de 39,4 mg/g.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle de pseudo-second ordre.
- L'isotherme d'adsorption de l'AMX par le Fe/Mg-Al-300 est parfaitement représentée par le modèle de Langmuir.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que la nature du processus d'élimination de l'AMX est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et de type physisorption.



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une contribution dans le domaine de la synthèse, la caractérisation des matériaux solides de type hydrotalcite et leurs applications dans le traitement des eaux polluées. En conclusion on peut dire que cette étude avait comme principal objectif de tester l'efficacité et la capacité de HDL (Fe/Mg-Al-300) en vue de la dépollution des eaux chargées en substance pharmaceutique (AMX) par la technique d'adsorption.

Le solide Fe/Mg-Al-300 a été préparé par la méthode de coprécipitation à un pH constant (pH=12) avec un rapport molaire $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$, par la suite ce matériau est calciné à la température de 300 C° et imprégner par Fe^{3+} . Les matériaux obtenus sont examinés par plusieurs techniques physico-chimiques d'analyses, à savoir: la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées de cette caractérisation:

- ✚ L'analyse par SAA réalisée sur ce matériau montre que la valeur de rapport molaire x est très proche de la valeur optimale permette une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- ✚ L'analyse par FTIR de ce matériau, nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions inter-lamellaires et aux vibrations des groupements hydroxylés.
- ✚ La DRX a montré que l'allure générale de différents matériaux préparés est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité Après la calcination, la DRX a illustré le changement au niveau des pics qui mène à la formation d'oxyde métallique MgO.
- ✚ Le MEB montre que la morphologie des solides est sous forme d'agglomérats avec de variable taille des grains, distribués d'une façon désordonnés et aléatoires.

Les résultats issus des essais de l'adsorption de l'amoxicilline sur le Fe/Mg-Al-300 sont résumés dans les points suivants:

- ✚ L'adsorption dépend essentiellement de la masse d'adsorbant mise en contact et de la concentration initiale en AMX. La masse optimale est de 0,05 g tandis que la concentration initiale optimale est de 10 mg/L.

- ✚ Une bonne capacité d'adsorption de l'AMX sur Fe/Mg-Al-300 a été déterminée sur un pH=6,9.
- ✚ L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 30 min avec un taux d'adsorption de 39,4 mg/g.
- ✚ La modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle de pseudo-second ordre.
- ✚ L'isotherme d'adsorption de l'AMX par le Fe/Mg-Al-300 est parfaitement représentée par le modèle de Langmuir.
- ✚ L'étude thermodynamiques indiquent que la nature du processus d'élimination de l'AMX est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et de type physisorption.

Lors de cette étude expérimentale, les résultats acquis confirment l'avantage du côté pratique et économique de l'utilisation des HDL dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude comme :

- ✚ Tester des matériaux naturels pour le traitement des effluents.
- ✚ Approfondir la caractérisation physico-chimiques en utilisant d'autres techniques d'analyse (XPS, MET ...).
- ✚ Réalisation des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux usées ou des rejets industriels.
- ✚ Régénération et optimisation de cycle de vie des adsorbants.



**Références
bibliographiques**

Références bibliographiques

[1] <http://www.emro.who.int/fr/health-topics/pharmaceutical-products/index.html>

[2] (DG SANCO): "Study on the environmental risks of medicinal products, BIO Intelligence Service (déc. 2013)".

[3] Besse, J.P. Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse Université de Metz-Cemagref (2010).

[4] https://www.adelphi.de/en/system/files/mediathek/bilder/pharmaceuticals_fr_141210_screen.pdf

[5] <http://droguet-sebastien.e-monsite.com/videos/support-de-cours-sur-le-net/l-amoxicilline-une-histoire-de-molecules.html>

[6] <https://www.doctissimo.fr/principe-actif-5084-AMOXICILLINE.htm>

[7] Pan, X., Deng, C., Zhang, D., Wang, J., Mu, G. et Chen, J. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, Volume 89, Issue 4, 207-213 (2008).

[8] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « *La Streptomyces Rimosus* », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach - Alger, juin, (2007).

[9] Dabrowski, Z. A. "Adsorption - from theory to practice" *Advances in Colloids and Interface Science*, vol 93, pages 135-224 (2001).

[10] Absorption" IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00036>

[11] Chitour, C.E. *Physico-chimie des surfaces*, (2004).

[12] BOUGDAH NABIL. Étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la Bentonite, Université 20 Août 55, Skikda, (2007).

[13] <https://123dok.net/article/facteurs-influen%C3%A7ant-le-ph%C3%A9nom%C3%A8ne-d-adsorption.8yd4r71y>

[14] Bessaha H. Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie (2017).

[15] SONG, H.-L., JIAO, F.-P., JIANG, X.-Y., YU, J.-G., CHIEN, X.-Q., DU, S.-L., Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al₂CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 23, 3337-3345 (2013).

- [16] Ho, Y. S., Wasse, D. A. J., Forster, C. F., Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Env. Tech.* 1771-77 (1996).
- [17] BOUZID, S., Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, (2015).
- [18] Edeline, F., L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} édition, CEBDOC Tec Doc, Paris. (1998).
- [19] Freundlich, H M F. Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57, pp.385-470 (1906).
- [20] Komarneni, S., Kozai, N. and Roy, R., *J. Mater. Chem.* 8 (6), 1329-1331 (1998).
- [21] Lakraimi, M., Legrouri, A., Barroug, A., DeRoy, A. and Besse, J. P. *J. Mater. Chem.* 10,1007-1011 (2000).
- [22] Daniels, N., Franzenc, C., Murphyb, G.L., Kvashninac, K., Petrovd, V., Torapavaa, N., Bukaemskiyb, A., Kowalskib, P., Sib, H., Jib, Y., Hölzera, A., Walthera, C. Application of layered double hydroxides for ⁹⁹Tc remediation. *Applied Clay Science.* 176, 1–10 (2019).
- [23] Hochstetter, C. J. *Prakt. Chem.* 27, 375 (1842).
- [24] Cavani, F., Trifirb, F., Vaccari, A. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS., *Catal. Today.* 11, 173– 301 (1991).
- [25] Thomassin, J.H., Touray, J.C. *Bull, Miner.* 105, 312 (1982).
- [26] Di Bitetto, A. Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux, (2018).
- [27] Manasse, E. Rocceeritree e di adendellacollezionessel, *Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb.* 24, pp.92 (1915).
- [28] Feitknecht, W. Über die α -Form der HydroxydezweiwertigerMetalle, *Helv. Chim. Acta.* 21, 766–784 (1938).
- [29] Feitknecht, W., Gerber, M. Zur Kenntnis der DoppelhydroxydeundbasischenDoppelsalze III. ÜberMagnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd, *Helv. Chim. Acta.* 25, 131–137 (1942).
- [30] Allmann, R. *Acta Cryst. B.* 24, 972-977 (1968).
- [31] Taylor, H.F.W. *Miner. Mag.* 39, 377 (1973).
- [32] Miyata, S., Kumura, T., Hattori, H. and Tanabe, K. *Nippon Kagaku Zasshi.* 92, 514 (1971).
- [33] Hourri, B., Legrouri, A., Barroug, A., Forano, C., Besse, J P. Removal of chromate ions from water by anionic clays, *J. Chim. phys.* 96, pp.455– 463 (1999).
- [34] Millange, F., Walton, R I., Lei, L., O'Hare, D. Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Mater.* 12, pp.1990-1994 (2000).

- [35] MOSTARIH Rachid. Élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique; thèse doctorat, UNIVERSITE BLAISE PASCAL, (28/06/2006).
- [36] Cermelj, K., Ruengkajorn, K., Buffet, J.-C., O'Hare, D. Layered double hydroxide nanosheets via solvothermal delamination. *Journal of Energy Chemistry*. 35, 88–94 (2019).
- [37] Rives, V. M.a.A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews*. 181, 61-120 (1999).
- [38] Szabados, M., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Siposb, P., Pálinkó, I. Structural reconstruction of mechanochemically disordered CaFe-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*. 174, 138–145 (2019).
- [39] Di Bitetto, A. Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux. Université de Lorraine, (2017).
- [40] Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z. *Water Research*. 42, 1343-1368 (2008).
- [41] Rives, V. *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Publishers, (2001).
- [42] Vaccari, A. *Catal. Today*. Vol 41, P. 53 (1998).
- [43] Newman, S. P., Jones, W. J. *Solid State Chem*. 148, 26–40 (1999).
- [44] Toraishi, T., Nagasaki, S., Tanaka, S. *Clay Sci*. 22, 17–23 (2002).
- [45] Inacio, J., Taviot-Guého, C., Forano, C., Besse, J.P. *Appl Clay Sci*. 18, 255-264 (2001).
- [46] Faour, A. Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France (2012).
- [47] Miyata, S. Industrial use of hydrotalcite-like compounds, *Kagaku Gilutsushi Mol*. 15, 32–37 (1977).
- [48] Playle, A. C., Gunning, S. R., Llewellyn, A. F. In vitro antacid and antipeps in activity of hydrotalcite, *PharmaceuticaActaHelvetiae*. 49, 298–302 (1974).
- [49] Wihilton, N.T., Vickers, P.J., Mann, S. Bioinorganic clays : Synthesis and characterisation of amino –and polyamino acid intercalated layerd double hydroxides. *J.Mater. Chem*7, 1623-1629 (1997).
- [50] Ei, M. W., Shi, S. Wang, J. Y., Li and Xue Duan. Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT- IR and in situ HT-XRD. *Journal of solid State Chemistry*. 177, 2534_2541(2004).
- [51] Li, B., He, J., Evans, D., Duan, X. Inorganique layered double hydroxides as a drug delivery system- intercalation and in vitro release of fenbufen. *Applied Clay Science*. 27, 199-2007 (2004).

- [52] Aider, N., Touahra, F., Bali, F., Djebbari, B., Lerari, D., Bachari, K., Halliche, D. Improvement of Catalytic stability and Carbon resistance in the process of CO₂ Reforming of Methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts. *International journal of hydrogen energy*. 43, 8256-8266 (2018).
- [53] Djebbari, B., Touahra, F., AIDER, N., Bali, Fe., Sehailia, M., Chebout, R., Bachari, kh., Halliche, Dj. Enhanced long-term stability and carbon resistance of hydrotalcite derived Ni/MnxOy-Al₂O₃ catalyst in near-equilibrium CO₂ reforming of methane for syngas production. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 15 (2), 331-347 (2020).
- [54] He, L., Wei, J., Evans, M., Duan, D.G. *Water Research*. 40, 735 (2006).
- [55] Oriaki, O., Farr, I. V., Lerner, M. M. *J. Mater Chem*. 6, 103 (1996).
- [56] Zubair, M., Jarrah, N., Manzar, M.S., Al-Harhi, M., Daud, M., Mu'azu, N.D., Haladu, S.A., Adsorption of eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe- calcined layered double hydroxides: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Mol. Liq.* 230, 344–352 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.031>.
- [57] Khalfaoui, A. Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Constantine, p119 (2012).



Annexes

Introduction

La caractérisation d'un matériau a pour objectif d'identifier sa structure, sa morphologie et connaître les propriétés de sa surface.

Cette partie englobe le matériel utilisé l'hors du procédé d'adsorption, ainsi elle présente une documentation sur les techniques physico-chimiques qui ont été mis en évidence afin de caractériser le matériau, tels que: la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA), la diffraction par rayon X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB).

1. Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'adsorption de l'amoxicilline est:

1.1. pH-mètre de marque HANNA



1.2. Agitateur magnétique Va et vient de marque Edmund Bühler GmbH



1.3. Centrifugeuse de marque Hettich



2. Caractérisations physico-chimique des HDL

La détermination des propriétés physico-chimiques et l'identification des HDL sollicite plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation qui permettent de suivre l'évolution de la concentration résiduelle du polluant pharmaceutique au cours de l'adsorption de celui-ci sur HDL et de connaître les différentes propriétés à savoir la nature, la classification ainsi que la structure des HDL, parmi ses techniques on cite:

2.1. Spectroscopie UV-visible

Le principe de la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet-visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm (Ultraviolet de 190 à 400 nm) et (visible de 400 à 800 nm). L'analyse par spectroscopie UV-V est effectuée, à l'aide d'un spectromètre de marque SHIMADZU.

Cette méthode est utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugué.

La détermination de l'absorbance (A) du polluant a été effectuée par dosage spectrophotométrique dans la plage spectrale allant de 190 à 300 nm en utilisant des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique.

L'absorbance (A) de la solution est défini par:

$$A = \log I_0 / I$$

I_0 / I : la transmittance de la solution

A: l'absorbance à une longueur d'onde λ

Et pour accéder à la concentration de la molécule on fait appel à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

C: la concentration de la solution (mol/L)

l: épaisseur de la cellule optique (cm).

Le principe de fonctionnement de cette méthode est résumé dans la figure 1.

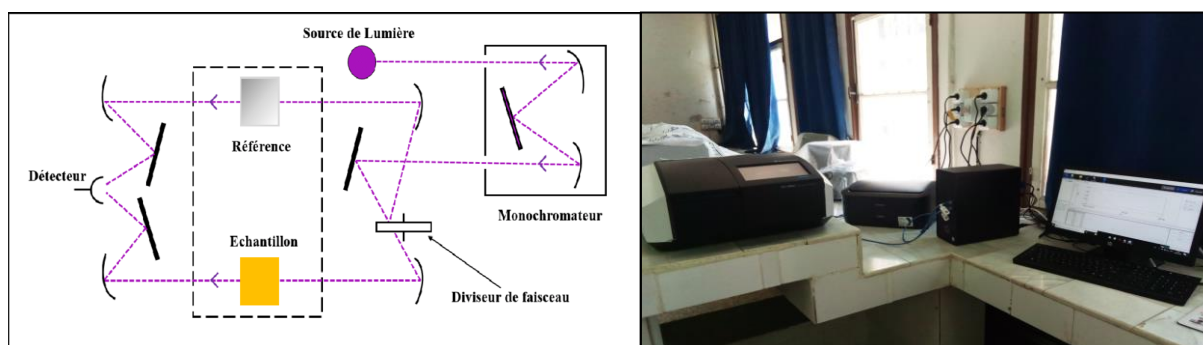


Figure 1: Schéma de fonctionnement de spectroscopie UV-visible.

2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier IRAffinity-1S.

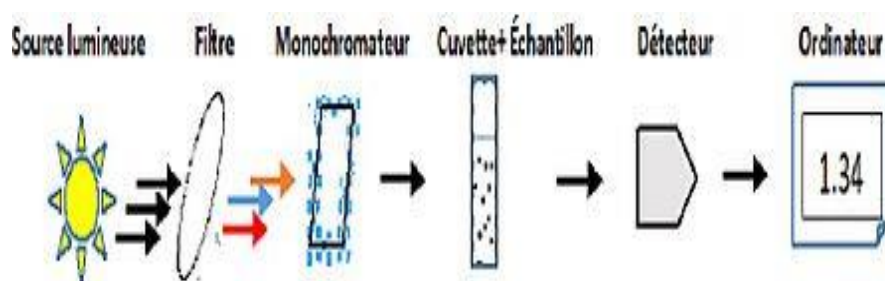


Figure 2: Schéma de spectroscopie infrarouge.

2.3. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui sert à déterminer la concentration des éléments métalliques. Elle étudie les absorptions de lumière d'une certaine longueur d'onde par l'atome libre.

Grace à sa spécificité, sa sensibilité, sa simplicité et sa rapidité d'exécution, elle est considérée l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation. L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type SOLAAR969AA SPECTROMETER.

La figure 3 représente les différentes étapes de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique.

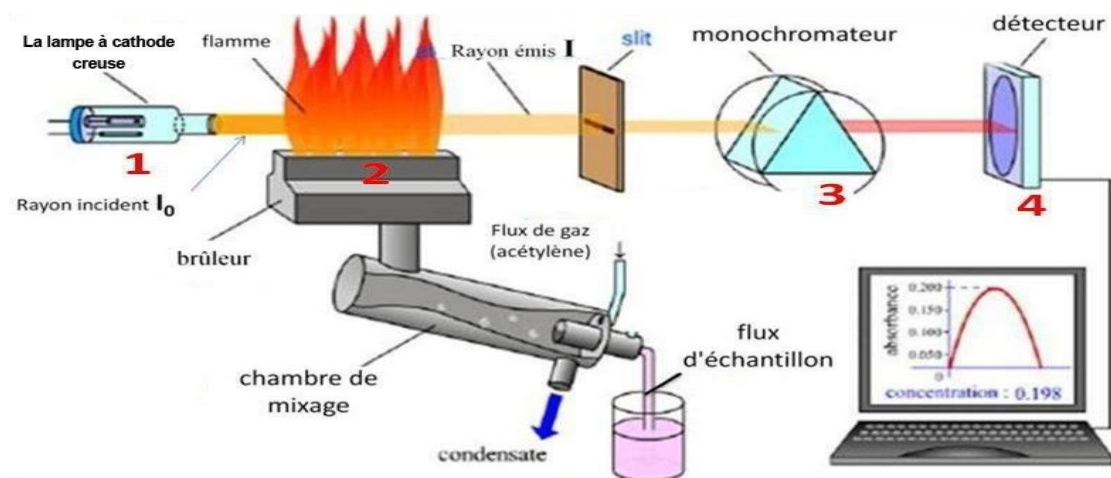


Figure 3: Les différentes étapes de la spectroscopie d'absorption atomique

2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui peut fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette méthode est basée sur le balayage d'un faisceau électronique à la surface d'un échantillon, l'interaction électron-matière génère alors plusieurs type d'émission, comme le montre la figure 4.

Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique, les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Le MEB a été réalisée à l'aide de l'appareil Quanta 250 à filament de tungstène.

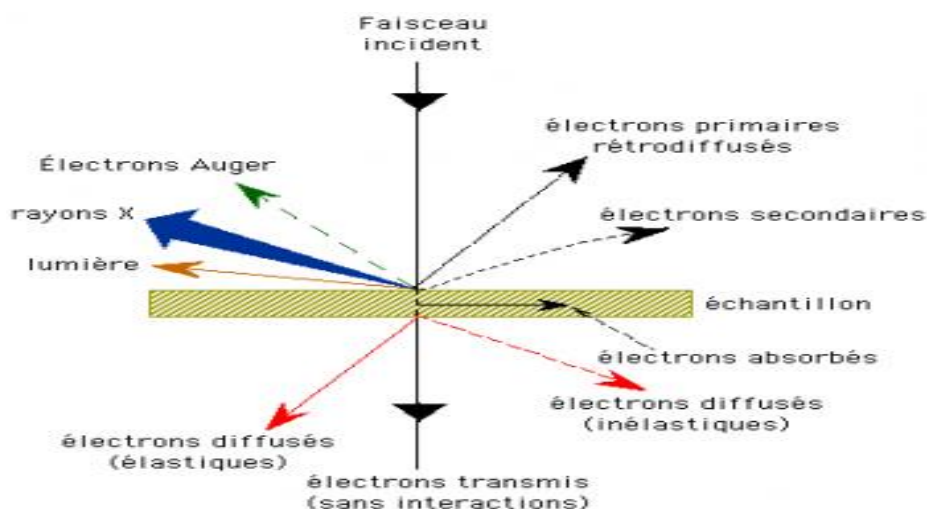


Figure4: Fonctionnement de Microscopie électronique à balayage

2.5. Diffraction par rayon X (DRX)

La diffraction par rayon X est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Cette méthode est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux, elle permet d'avoir la structure cristalline de ce dernier.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ (Figure 5).

Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKER D8 Advance (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda=1,5418\text{\AA}$).

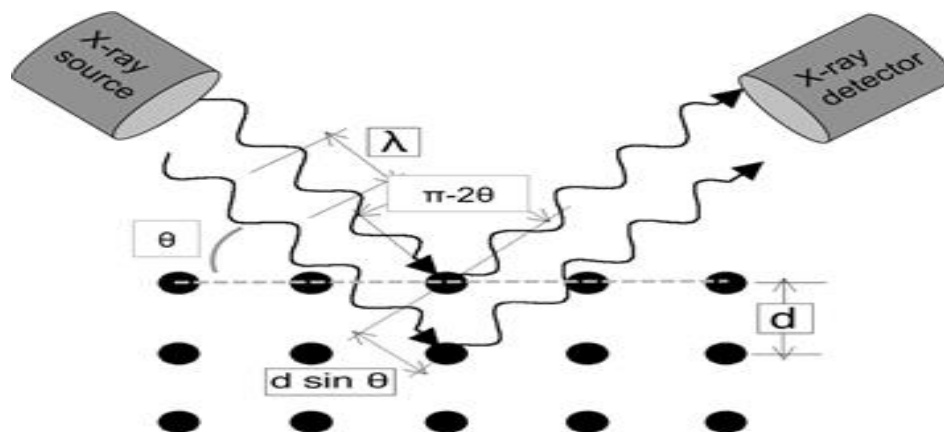


Figure 5 : Principe de fonctionnement de Diffraction par rayon X

Résumé

L'objectif principale de ce présent travail, est l'étude des différents paramètres ayant une influence sur le procédé d'adsorption de l'amoxicilline (AMX) en milieu aqueux par les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) à base de magnésium, aluminium et fer symbolisé par [Fe/Mg-Al-300].

Les hydrotalcites sont des nouveaux matériaux mésoporeux faciles à synthétiser au laboratoire. Le matériau élaboré (Fe/Mg-Al-300) a été obtenu par la méthode de coprécipitation et la méthode d'imprégnation à un pH basique constant avec un rapport molaire égale à 2. Ainsi, ce solide a été calciné à 300°C avec une vitesse de 5°C pendant 5h. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques à savoir: (SAA, FTIR, DRX et MEB).

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le Fe/Mg-Al-300 possède une efficacité dans le piégeage des molécules de l'amoxicilline pour un temps d'adsorption de 30min, une masse d'adsorbant de 0,05g et une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Aussi l'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption de l'AMX par Fe/Mg-Al-300 suit une réaction spontanée et endothermique.

Mots clés : Hydrotalcites, Adsorption, Coprécipitation, Imprégnation et Amoxicilline.

Abstract

The main objective of this work is the study of the different parameters having an influence on the adsorption process of amoxicillin (AMX) in aqueous medium by the double lamellar hydroxides (HDL) based on magnesium, aluminum and iron symbolized by [Fe/Mg-Al-300].

Hydrotalcites are new mesoporous materials easy to synthesize in the laboratory. The elaborated material (Fe/Mg-Al-300) was obtained by the co-precipitation method and the impregnation method at a constant basic pH with a molar ratio equal to 2. Thus, this solid was calcined at 300°C with a speed of 5°C during 5h. The obtained samples were characterized by several physicochemical methods namely: (SAA, FTIR, XRD and MEB).

The experimental results obtained showed that Fe/Mg-Al-300 has an efficiency in the trapping of amoxicillin molecules for an adsorption time of 30min, an adsorbent mass of 0.05g and a stirring speed of 250 rpm. Also the thermodynamic study showed that the adsorption process of AMX by Fe/Mg-Al-300 follows a spontaneous and endothermic reaction.

Keywords: Hydrotalcites, Adsorption, Coprecipitation, Impregnation and Amoxicillin.