

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 MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

Thème

Élaboration et caractérisation d'une composition à base d'urée et de zéolite naturelle pour application comme engrais à libération lente

Présenté par : **M^{lle} BOURBIA MAYSSA**

Soutenu publiquement, le 26/06/2024, devant le Jury composé de :

M^r CHAOUCHI	Ahcene	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} AMAOUZ	Nouara	Professeur	UMMTO	ENCADRANT
M^{me} LOUNI	Dalila	MAA	UMMTO	EXAMINATRICE
M^r OUGHANEM	M'hand	MAB	UMMTO	EXAMINATEUR

2023/2024

Remerciements

Je souhaite remercier toutes les personnes ayant concouru, de près ou de loin, au bon déroulement de cette étude.

En premier lieu, mes remerciements les plus vifs à ma promotrice M^{me}Amaouz.N, qui m'a accompagné dès le jour où ce sujet lui a été confié. Je la remercie pour ses encouragements ainsi que sa forte implication dans tout mon processus de recherche.

Mes remerciements les plus chaleureux aux membres du jury :

-Monsieur Chaouchi, professeur à l'UMMTO pour avoir accepté de présider le jury ainsi que pour tous les moyens qu'il a mis à ma disposition pour mener à bien mes recherches

-Madame Louni et Monsieur Oughanem, Maitre assistants, à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner ce travail

J'adresse toute ma gratitude à l'ensemble du corps enseignant de la faculté des sciences de l'UMMTO plus particulièrement de la filière de chimie m'ayant accompagné durant tout mon cursus universitaire jusqu'à l'aboutissement du travail que je présente aujourd'hui. Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères pour toutes les connaissances transmises tout au long de mon cursus universitaire.

Je tiens à remercier l'aide précieuse apportée par l'ensemble de l'équipe du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique LCAGC Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou pour ma partie expérimentale, en particulier Madame T.Bareche, ingénieure du laboratoire..

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère, en plus d'avoir été un soutien émotionnel indéfectible durant toute mes études universitaires, elle a été une source de connaissances intarissable pendant toute la réalisation de mon projet de fin d'étude. Je te dédie ce travail toi qui a dédié ta vie à l'enseignement universitaire mais aussi à m'inculquer l'amour du travail bien fait ainsi que la persévérance du jour où je suis entrée en maternelle en 2005 à ce jour où j'achève le plus grand accomplissement de ma vie en 2024.

Mes chers frère et sœur , Amayas et Melina , merci pour votre soutien

Je dédie mon travail à mes compagnons de route : Mehaddi Sihem, Lammari Maya, Akhlil Lysa merci à vous pour votre présence et l'entraide qu'on a connu pendant tout notre cursus A toutes ces heures à la bibliothèque en période d'examens, à toutes ces années passées ensemble.

A ma meilleure amie Anaïs et amie d'enfance Zohra, merci pour tout.

Une pensée particulière à ma belle famille n'ayant pas manqué d'encouragements, plus particulièrement à Lynda et beau-papa avec qui je partage ma passion pour la science et surtout la chimie.

Enfin, je dédie ce modeste travail à mon mari, merci d'avoir été présent, de m'avoir donné la force de ne jamais baisser les bras et de m'avoir soutenu pour achever ce projet.

Introduction générale.....	2
I. INTRODUCTION	5
II. LA ZÉOLITE	5
II.1.Nomenclature et classification.....	5
II.2. Types de zéolites	6
II.3. Structure moléculaire des zéolites	7
II.4. Propriétés physico-chimiques des zéolites naturelles.....	8
II.5. Domaines d'application des zéolites	9
III. URÉE	10
III.1.Historique et généralités.....	10
IV. ÉLABORATION D'UN ENGRAIS A LIBERATION LENTE	11
IV.1. Définition d'un engrais à libération lente.....	11
IV.2. Intérêt de l'utilisation d'engrais à libération lente	11
V. PROCÉDÉS D'ENCAPSULATION D'ENGRAIS À LIBÉRATION LENTE	12
V 1. Méthodes physiques d'encapsulation.....	12
V.2. Définition de l'encapsulation	13
V.3. Intérêt de l'encapsulation	13
V.4. Définition du pan coating	14
VI. Conclusion	15
CHAPITRE II : ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	16
I. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRECURSEURS	17
I.1.La zéolite.....	17
II. ÉLABORATION DE L'ENGRAIS À LIBÉRATION LENTE	18
II.1.Préparation des précurseurs	18
II.2.Composition des différents substrats	20
II.3.Procédé d'encapsulation	21
II.3.1.Dispositif expérimental.....	21
II.4.Mode opératoire.....	22
II.5.Taux de recouvrement	23
III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	23
III.1. Analyse par diffraction aux rayons X de la zéolithe	23
III.3.Mesure du pH	24
III.4.Mesure de la conductivité électrique.....	25
III.5.Caractérisation des substrats	26
III.5.2.Stabilité structurale.....	26
III.5.3.Mesure de la libération de l'urée et de l'ammonium par spectrométrie UV-Visible	26

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	28
I. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRECURSEURS	29
I. 1. Caractérisation structurale par diffraction X.....	29
I.2.Caractéristiques physico-chimiques des poudres.....	30
II. CARACTERISATION DES ENGRAIS A LIBERATION LENTE	31
II.1. Morphologie des substrats élaborés.....	31
II.2.Taux de recouvrement	32
II.3. Stabilité structurale	33
II.4. Contrôle de la libération de l'urée et de l'ammonium.....	34
II.4.1. Mesure de la libération de l'urée	34
II.4.2 Mesure de la libération d'ions ammonium	37
II.4.3.Relation entre libération d'urée et formation d'ions ammonium	38
III. Conclusion.....	39
Conclusion générale	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	44

Liste des figures

Figure I.1. Modélisation moléculaire de la structure primaire de la zéolithe.

Figure I.2. Unités de construction secondaires des structures cristallines des zéolites

Figure I.3 : Modélisation moléculaire de la molécule d'urée

Figure I.4 : Volume d'utilisation d'engrais au niveau mondial de 2008 à 2018

Figure I.5 : Appareil de séchage par atomisation (spray drying)

Figure I. 6. Schématisation d'un appareil de pan coating.

Figure II.1 : Vue du versant Nord du gisement de TUF DE TINEBDAR Bejaia.

Figure II.2. Carrière de TINEBDAR en cours d'exploitation, stock de 100.000 Tonnes.

Figure II.3 : Photographies de la zéolithe micronisée (a) ; des granulés d'urée (b) et de la bentonite (c).

Figure II.4 : (a) Produit initial et (b) Initiation du broyage fin

Figure II.4 : (c) Tamisage (0.02mm) et (d) Produit final

Figure II.5 : (a) Machine de pan coating

Figure II.5 : (b) Cuve de Pan coating , spray manuel et (c) séchoir

Figure II.6 : Balance KERN d'une précision de 0.001

Figure II.7 : Appareil pour diffraction des rayons X BRUCKER D2 PHASER

Figure II.8 : Agitateur SHO-2D DAIHAN SCIENTIFIC

Figure II.9 : pH mètre AQUASEARCHER OHAUS

Figure II.10 : Conductimètre BOECO CT-600

Figure II.12 : Fioles contenant respectivement la solution de $KBrO_3$, Methyl orange et HCl

Figure II.13 : Appareil de spectrométrie UV-visible

Figure III. 1 : Diagramme de diffraction X de la zéolithe naturelle

Figure III.2 : Photographies des substrats obtenus (a) UZ et (b) UZMB

Figure III .3 : Photographies des substrats après submersion pendant 24h (a)urée , (b)UZ , (c) UZMB

Figure III.4. (a) Absorbance de l'urée en fonction du temps dans la solution témoin granulés d'urée + eau ; (b) taux de libération de l'urée au cours du temps

Figure III.5. (a) Absorbance de l'urée en fonction du temps dans la solution substrat UZ + eau ; (b) taux de libération de l'urée au cours du temps

Figure III.6. (a) Absorbance de l'urée en fonction du temps dans la solution substrat UZMB + eau ; (b) taux de libération de l'urée au cours du temps.

Figure III.7. Courbes cumulées des absorbances de NH_4^+ pour l'urée et les substrats UZ et UZMB

Liste des tableaux

Tableau I.1. Domaines d'application des zéolites

Tableau I.2. Avantages et inconvénients liés à l'utilisation de l'urée comme engrais azoté conventionnel

Tableau I.3. Avantages et inconvénients du pan coating pour l'encapsulation

Tableau II.1 : Origine et aspect physique des précurseurs

Tableau II.2. Composition des substrats

Tableau III.1 : Paramètres cristallins des phases cristallographiques de la zéolithe naturelle

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques des précurseurs

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Parmi les engrais azotés les plus utilisés pour l'agriculture intensive, l'urée (46% N) est la plus répandue (FAO 2017). La population mondiale connaissant un essor notable cette dernière décennie, la nécessité d'augmenter les rendements implique que la fertilisation avec l'urée augmente. Or, ce type d'intrant est particulièrement nocif pour l'environnement. En effet, les travaux de DAVIDSON [35] montrent que parmi les risques environnementaux liés à l'épandage de l'urée on compte : eutrophisation des milieux naturels, volatilisation d'ammoniac, etc. De plus, entre 30 et 40% des quantités d'urée appliquées sont perdues par lessivage des sols [21]. Ainsi, plusieurs études ont eu pour objectif de trouver des solutions innovantes afin d'améliorer l'efficacité d'utilisation des engrais synthétiques, notamment par l'amélioration des méthodes d'application des engrais, ainsi que par le développement de nouvelles technologies de fertilisation [28]. De ce fait, l'introduction d'engrais à libération lente permet de fertiliser les sols durablement tout en améliorant les productions agricoles.

Selon TRENKEL [34], l'engrais à libération lente est défini comme un composé chimique sous forme de granulés ou d'enrobés qui se décomposent lentement dans le sol, diffusant ainsi progressivement des substances fertilisantes qu'il renferme. Cette méthode de fertilisation s'inscrit dans la tendance de la chimie verte couplée à l'agriculture de précision.

Dans le cadre de l'élaboration d'un engrais encapsulé à base d'urée, il est crucial de s'assurer que les matériaux de dépôt ralentissent la libération sans la bloquer, se doivent d'être non toxiques pour l'environnement et biodégradables. Parmi les matériaux organiques ou inorganiques, couramment utilisés pour l'encapsulation, on retrouve des résines polymères, l'argile, la fécule de tapioca ou de maïs, la zéolite, le ciment blanc etc.[31] Pour assurer une cohésion et homogénéisation du dépôt certains des matériaux précédemment cités ont besoin d'être additionnés à des liants comme c'est le cas pour la zéolite. La zéolite étant convoitée dans des domaines divers et variés pour ses propriétés d'absorption ainsi qu'une forte capacité d'échange cationique, constitue un candidat favorable pour le revêtement d'urée. [32] .

Le choix de la méthode d'encapsulation joue un rôle important dans l'élaboration d'un engrais à libération lente préservant l'environnement. Les principales méthodes physiques d'encapsulation sont le séchage par atomisation et le pan coating [27]. Le séchage par atomisation est une technologie de granulation à séchage rapide mais permettant l'élimination de l'eau ou d'autres solvants d'un mélange de principes actifs sous forme de pâte et former des particules [29] Le pan coating est un procédé mécanique de micro-encapsulation, permettant le revêtement de substances actives par rotation d'une cuve en acier ou aluminium. [30]. Le

séchage par atomisation permet une meilleure précision de l'épaisseur du dépôt mais nécessite des équipements coûteux et fort consommateur d'énergie. Par contre, le pan coating semble être une alternative prometteuse de production d'engrais encapsulé à l'échelle industrielle et respectueuse de l'environnement.

L'utilisation des engrais azotés reste le pilier de la production agricole en Algérie. Ces engrais sont indispensables pour l'agriculteur mais sont d'un coût prohibitif pour ce dernier. Associé à une perte importante des engrais azotés par lessivage, il devient nécessaire de valoriser tout apport d'engrais azotés aux cultures. Un engrais azoté à libération lente est une solution à la problématique de l'utilisation des engrais azotés conventionnels.

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'un engrais à libération lente à base d'urée afin d'assurer une libération lente des éléments minéraux et limiter le lessivage de l'azote dans les sols. Pour ce faire, nous posons les hypothèses suivantes :

- i. Un engrais à base d'urée et de zéolite locale, provenant de Bejaia, produit par le procédé de pan coating est considéré comme engrais azoté à libération lente.
- ii. La bentonite locale provenant de Mostaganem et la féculé de maïs constituent des liants biodégradables et efficaces pour la cohésion du revêtement.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique
- Le second chapitre portant sur la partie expérimentale, présente les caractéristiques des précurseurs utilisés, la technique l'élaboration de l'engrais à libération lente suivie d'un rappel sur les techniques de caractérisation utilisées.
- Le troisième chapitre est réservé à l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin une conclusion clôture l'étude répondant à la problématique posée et aux hypothèses émises tout en proposant des perspectives pour des études futures.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

En 1756, le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt [1] a découvert la stilbite qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on la chauffait à la flamme. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs zéo et lithos : la pierre qui bout.

Les premières structures des zéolites furent déterminées en 1930 par W.H. TAYLOR et T.W. PAULING[2]. Par la suite Barrer a commencé son travail de pionnier dans l'adsorption des zéolites et leur synthèse. Il a proposé la première classification, basée sur des considérations de tailles moléculaires. En 1948, il rapporte la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle : la Mordénite [3]. Depuis les années 50, la synthèse de nouvelles zéolites, au nombre actuel de 200, est devenu un domaine majeur de la chimie.

La zéolite est un type de minéraux naturels ou de synthèse formé d'un squelette microporeux de structures cristallines de type aluminosilicate hydraté dont les espaces vides ou « pores » interconnectés sont occupés par des cations ou des molécules d'eau. [4]

II. LA ZÉOLITE

II.1. Nomenclature et classification

Pour désigner les structures des zéolites, le comité « International Zeolithe Association (IZA) » a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, la FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle appartiennent les zéolites.

Les chercheurs ayant synthétisé les zéolites pour la première fois, désignent par les lettres (A, B, X et Y) les différentes zéolites synthétisées. Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société « Union Carbide division Linde » a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X et Y). Le chiffre correspond parfois à la fois à la dimension moyenne des ouvertures de pores (3 Å pour la 3A) ou à la dimension de la cavité (13 Å pour la 13X).

La nomenclature la plus récente des zéolites, est celle proposée par l'IZA et répertorie près de 170 structures de zéolites.

Les zéolites sont constituées d'une chaîne de tétraèdres (AlO_4) et (SiO_4). Les zéolithes sont des matériaux poreux, selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [5]

II.2. Types de zéolites

Les zéolites existent sous formes naturelles ou synthétiques ; on dénombre 48 zéolites naturelles et plus de 150 types de zéolites synthétiques.[6]

II.2.1. Zéolites naturelles :

Les zéolites naturelles se forment sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec les eaux souterraines alcalines, mais aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels. Généralement cette réaction a duré de 50 à 50.000 ans et nécessite une température favorable entre 27 °C et 55 °C avec un pH entre 9 et 10 .

Parmi les zéolites naturelles, une petite dizaine existe dans des gisements suffisamment importants pour être exploités à grande échelle dans des carrières. Elles contiennent généralement des impuretés : quartz, minéraux métalliques... qui affectent leurs propriétés physico-chimiques. C'est pourquoi, les zéolites naturelles sont exclues de nombreuses applications industrielles

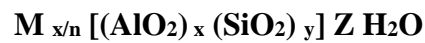
II.2.2. Zéolites de synthèse

Les zéolites de synthèse ont remplacé progressivement les zéolites naturelles, Depuis les années 1980, ces dernières se trouvent principalement sous forme de poudre. Le processus de synthèse des zéolites, appelé encore zéolithisation, correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques et siliciques, de métaux alcalins et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux.

La nature de la zéolithe cristallisée, dépend des paramètres de synthèse, tels que la composition chimique du gel, la méthode de préparation, la température, la durée de chauffage, etc. Les zéolites synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme par rapport à leurs analogues naturelles.

II.3. Structure moléculaire des zéolites

La composition des différentes zéolites est proche de celle des argiles. Leur formule générale est :



Où :

- M : représente un cation métallique de valence n.
- X : représente le nombre d'atome d'aluminium.
- Y : représente le nombre d'atomes de silicium ($y/x \geq 1$).
- Z : représente le nombre de molécules d'eau par maille.

En raison de leur structure cristalline, constituée d'un réseau tétraédrique tridimensionnel d'oxydes silicium SiO_4 et d'aluminium AlO_4 reliés par des atomes d'oxygène communs, les zéolites sont naturellement poreuses. Ces pores sont le produit de l'arrangement structurel tétraédrique des atomes, leur taille est inférieure à 2 nm, faisant de la zéolite un matériau microporeux. Cette structure est formée d'unités de construction primaires et secondaires (Primary Building Units PBU et Secondary Building Units SBU)[7]

II.3.1. Unité de construction primaire (PBU)

Les unités de construction primaire sont tout simplement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 ; les atomes Si ou Al se trouvent au centre des tétraèdres avec 4 atomes d'oxygène formant des liaisons covalentes (Fig I.1). L'enchaînement de ces tétraèdres dans l'espace forme des petites et grandes cavités reliées entre elles par des canaux plus étroits appelés pores.

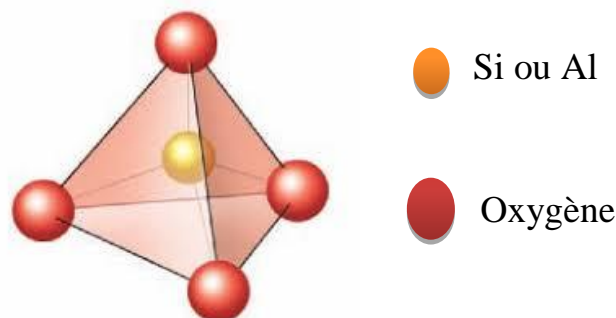


Figure I.1. Modélisation moléculaire de la structure primaire de la zéolithe.

II.3.2. Unités de construction secondaire (SBU)

Les SBU se présentent sous diverses formes : anneaux simples, anneaux doubles, polyèdres ou unités encore plus complexes qui sont reliées entre elles de diverses manières pour produire un système unique de canaux et de cavités. Cette disposition particulière des SBU contribue à la structure cristalline, par conséquent au type et à la morphologie des différentes espèces de zéolites.

À l'heure actuelle, on connaît 23 types différents d'unités de construction secondaires. Les unités de construction secondaires ne sont pas chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes.[8].

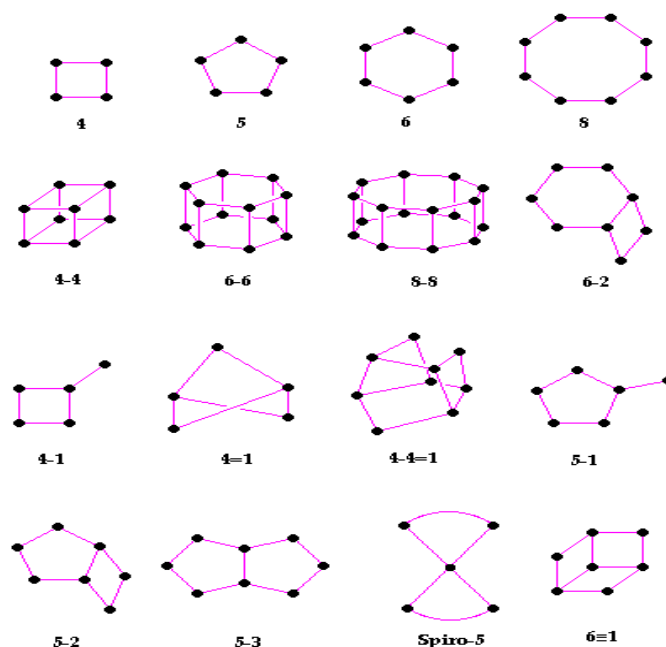


Figure I.2. Unités de construction secondaires des structures cristallines des zéolites

II.4. Propriétés physico-chimiques des zéolites naturelles

Les propriétés physico-chimiques des zéolites dépendent de leur type structural : (taille des grains, largeur des canaux, surface spécifique, dimensions des pores), ainsi que de leur composition chimique : rapport (Si/Al) de la charpente et du nombre de cations mobiles (échangeables). Ces propriétés conduisent à un certain nombre d'applications dans les domaines de l'échange ionique, de l'adsorption et la catalyse.[9]

La présence de micropores dans un adsorbant augmente considérablement sa surface spécifique, et améliore sa capacité d'adsorption. La largeur des canaux favorise une meilleure

diffusion des molécules à l'intérieur du solide, et le nombre important de cations mobiles permet un taux d'échange considérable. Les propriétés d'adsorption des zéolites liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse.

La substitution d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans la charpente d'une zéolite crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolite [10].

Les zéolites peuvent présenter à l'intérieur de leur structure des sites capables de catalyser des réactions chimiques. Elles peuvent être chargées (ou dopées) afin d'obtenir de meilleurs résultats dans des réactions catalytiques. Ces propriétés sont ainsi à l'origine de la variété d'utilisation des zéolites dans de nombreux domaines.

II.5. Domaines d'application des zéolites

Les zéolites ont une large gamme d'applications dans divers domaines, grâce à leurs propriétés uniques de porosité, de surface spécifique élevée et de capacité d'échange de cations. Dans le tableau I.I, sont résumées quelques principales applications des zéolites.

Tableau I.1. Domaines d'application des zéolites

Domaine d'application	Type de zéolite	Rôle
Catalyse	Zéolite A Zéolite P	Catalyseur pour craquage (pétrochimie)
Biologie	Modernité Clinoptilolite	Tamis moléculaire (filtre de masque à oxygène), traitements des effluents nucléaires
Agriculture	Clinoptilolite Phillipsite Chabazite	Rétention d'eau dans les sols, régulateur de pH

III. URÉE

III.1. Historique et généralités

L'urée est composée de carbone, azote, oxygène et hydrogène de formule chimique $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, comme le montre la figure suivante.



Figure I.3 : Modélisation moléculaire de la molécule d'urée

Ce composé a été découvert dans l'urine humaine par le pharmacien H.M. ROULLE en 1773. Il provient de la dégradation de trois acides aminés : l'arginine, la citrulline et l'ornithine. L'urée naturelle est ensuite éliminée au niveau des reins via l'urine.[11]. L'urée peut être produite sous forme de granulés, flacons, cristaux et solutions. Avec la plus haute teneur en azote de tous les engrais azotés solides couramment utilisés (46,4 %), plus de 90 % de la production mondiale de l'urée est destinée à l'usage agricole.

Les avantages et inconvénients liés à l'usage d'urée comme engrais azoté sont listés dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.2. Avantages et inconvénients liés à l'utilisation de l'urée comme engrais azoté conventionnel

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Non toxique 	<ul style="list-style-type: none"> • La solubilité implique une forte perte de la quantité d'urée apportée par lessivage des sols
<ul style="list-style-type: none"> • Non cancérigène 	<ul style="list-style-type: none"> • Volatilisation de l'ammoniac
<ul style="list-style-type: none"> • Non inflammable 	<ul style="list-style-type: none"> • Eutrophisation des milieux aquatiques environnant
<ul style="list-style-type: none"> • Il est hygroscopique, a la capacité d'absorption de l'eau de l'atmosphère. 	<ul style="list-style-type: none"> • Production polluante et coûteuse

IV. ÉLABORATION D'UN ENGRAIS A LIBERATION LENTE

IV.1. Définition d'un engrais à libération lente

Au cours des dernières décennies, l'émergence de la technologie des engrais à libération lente a offert une solution pour atténuer les impacts environnementaux négatifs associés à l'application d'engrais chimiques traditionnels [12]. Les engrais à libération lente se distinguent par leur capacité à libérer les éléments minéraux à un rythme plus lent que les engrais conventionnels, bien que le taux spécifique et la durée de libération ne soient pas réglementés. Parmi ces engrais, l'urée-formaldéhyde et l'urée enrobée de soufre, sont des composés organo-azotés à faible solubilité. L'adoption croissante des engrais à libération lente vise à réduire l'utilisation excessive d'engrais et à promouvoir l'utilisation durable des ressources naturelles

IV.2. Intérêt de l'utilisation d'engrais à libération lente

À l'échelle mondiale, la consommation des engrais, principalement des éléments majeurs, l'azote (N), le phosphore (P_2O_5) et le potassium (K_2O) ne fait qu'augmenter depuis cette dernière décennie comme le montre la figure suivante selon l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO 2017)[13]

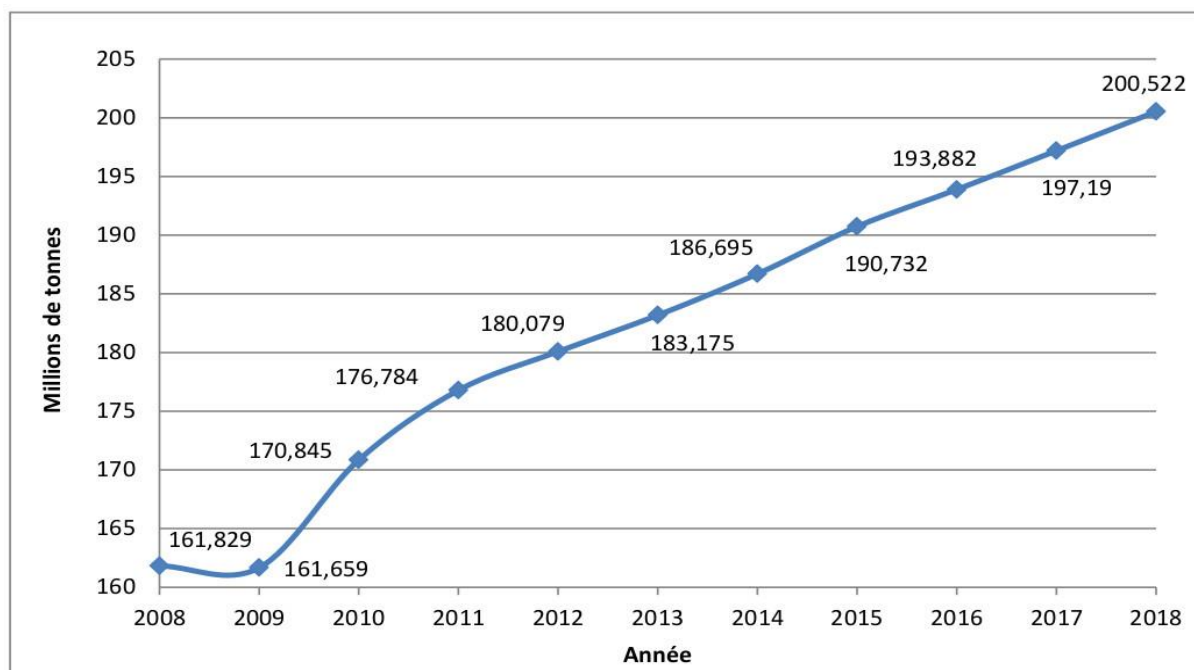


Figure I.4 : Volume d'utilisation d'engrais au niveau mondial de 2008 à 2018

La fertilisation est une composante fondamentale de la production agricole, mais l'utilisation conventionnelle des engrais, notamment l'urée, est peu efficace à cause des pertes excessives de l'azote par volatilisation, dénitrification ou lessivage[14]. L'agriculture intensive contribue largement à la pollution de l'environnement. En effet, elle constitue la cause principale de la pollution des nappes phréatiques par les nitrates. Afin d'atténuer les impacts négatifs de l'agriculture sur l'environnement, l'adoption de méthodes de production agricoles saines et durables est nécessaire. Ceci peut être obtenu en améliorant l'efficacité de l'utilisation des engrais azotés [15].

Diverses stratégies sont utilisées pour améliorer l'efficacité des fertilisants comme l'urée, notamment le fractionnement des applications, la fertilisation par des systèmes d'irrigation, et l'utilisation d'engrais à libération lente ou contrôlée respectueux de l'environnement.

Les engrais à libération lente réduisent la pollution de l'environnement due aux pertes d'éléments minéraux, en retardant la libération des éléments minéraux dans le sol, mais ils ont également un effet sur l'amélioration des rendements à long terme.[16]. Ils se présentent sous la forme de granulés ou de capsules poreuses laissant peu à peu la substance active se libérer.

L'urée encapsulée est un type d'engrais à diffusion lente constitué de perles d'urée enrobées de produits chimiques ou organiques moins solubles, tels que le soufre, des polymères, ou une combinaison de ces substances minérales.

V. PROCÉDÉS D'ENCAPSULATION D'ENGRAIS À LIBÉRATION LENTE

V 1. Méthodes physiques d'encapsulation

Dans diverses industries, l'encapsulation des composés actifs est devenue indispensable depuis les années 1950, suite aux découvertes majeures de Green et Schleicher et de leur invention du papier autocollant. L'encapsulation offre de nombreux avantages, notamment la protection des substances contre les facteurs externes, facilité la manipulation de matières dangereuses, régulation de la libération de composés actifs, masquer les propriétés sensorielles telles que le goût, l'odeur et la couleur ainsi que la transformation des liquides en formes solides.

V.2. Définition de l'encapsulation

L'encapsulation désigne ensemble des procédés conduisant à des granulés constitués d'un matériau enrobant et d'une matière active. En fonction de la taille des particules on parlera de micro-encapsulation (entre 1µm et 1mm), nano-encapsulation (10^{ème} – 100^{ème} de nm) ou minigranule (>1mm). La substance active trouve des origines très variées de nos jours : Principes actifs pharmaceutiques, ingrédients cosmétiques, additifs alimentaires, produits phytosanitaires, essences parfumées, micro-organismes, cellules vivantes, catalyseurs ou bien encore agents pour d'auto-réparation...

V.3. Intérêt de l'encapsulation

Suivant les domaines et les applications, l'encapsulation a pour but d'assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation. Elle permet d'améliorer la présentation d'un produit ou encore de masquer une odeur ou un goût. Enfin, l'encapsulation peut modifier et contrôler le profil de libération d'une substance active pour obtenir, par exemple, un effet prolongé ou déclenché. L'encapsulation a un bénéfice pour la modification des caractéristiques physiques du produit original afin de [17] :

- Faciliter la manipulation.
- Aider à séparer les composants du mélange qui réagirait autrement entre eux.
- Fournir une concentration adéquate et une dispersion uniforme d'un agent actif.

Dans le domaine pharmaceutique la méthode de séchage par pulvérisation (spray drying)[18] est la plus communément utilisée en vue de la précision des appareillages permettant non seulement le control de l'épaisseur du dépôt et de libération de principes actifs mais aussi amoindrir les risques de contaminations. Le dispositif de spray drying est schématiser dans la figure suivante :

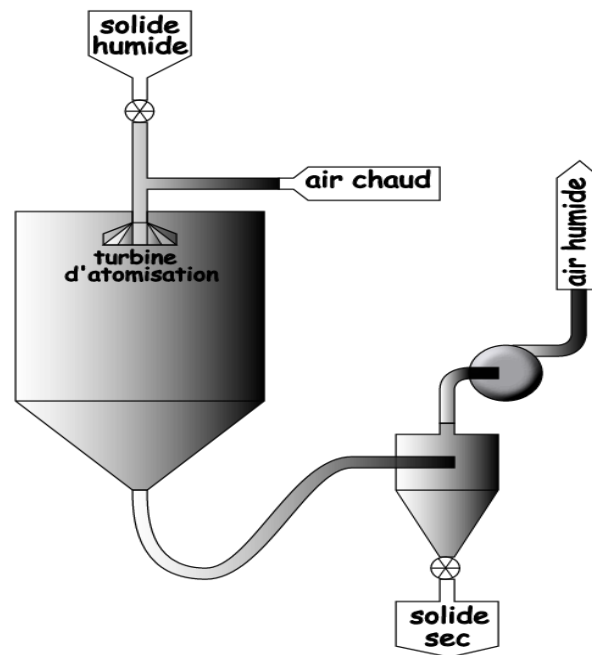


Figure I.5 : Appareil de séchage par atomisation (spray drying) [19]

Cependant cette technique d'élaboration de granulée étant plus coûteuse et consommatrice en énergie fait qu'en agroalimentaire et en agriculture de précision pour la fabrication d'engrais à libération lente ou contrôlée on parle de pan coating.

V.4. Définition du pan coating

Le pan coating est un procédé d'enrobage visant à recouvrir un matériau considéré actif avec un ou plusieurs composés en phase solide ou liquide. Le produit final est plus souvent obtenu sous forme de granulés sphériques [20].

Le dispositif est composé d'une cuve en acier de capacité entre 10 et 1000Kg fixée sur un axe incliné à 45° munie d'un pulvérisateur permettant l'ajout du matériau de dépôt ou d'eau ainsi d'une sortie d'air chaud permettant le séchage des granulés pendant la fabrication comme montré dans la figure qui suit :

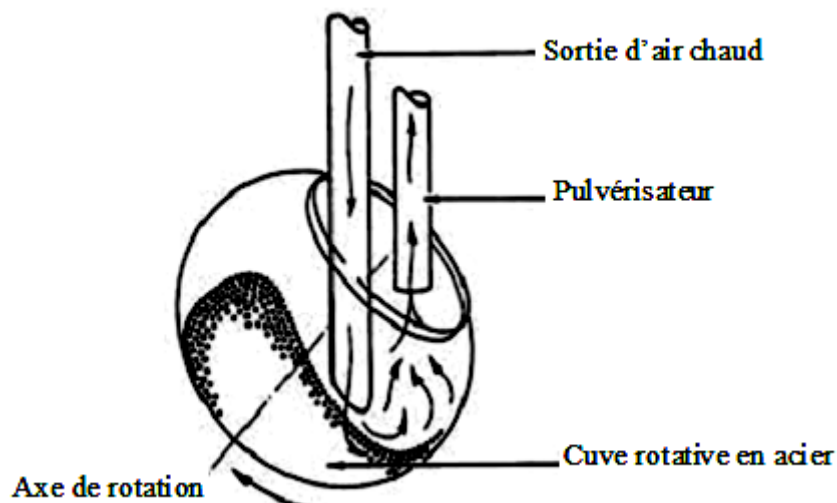


Figure I. 6. Schématisation d'un appareil de pan coating.

Comme tout procédé physique de revêtement, cette méthode présente des avantages économiques et écologiques mais des inconvénients techniques. Ces avantages et inconvénients du pan coating sont cités dans le tableau suivant :

Tableau I.3. Avantages et inconvénients du pan coating pour l'encapsulation

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> Protéger le matériau de facteurs environnementaux 	<ul style="list-style-type: none"> Pas de control sur l'épaisseur du dépôt
<ul style="list-style-type: none"> Equipements peu couteux et faciles à mettre en place 	<ul style="list-style-type: none"> Libération de la substance active variable au cours du temps
<ul style="list-style-type: none"> Flexibilité des matériaux de dépôt et des substances actives utilisées 	<ul style="list-style-type: none"> Risques de contaminations durant le processus de fabrication

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un état d'art sur les matériaux de base utilisés dans l'élaboration d'engrais à libération lente dans cette étude ainsi que les techniques d'encapsulation.

CHAPITRE II : ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différents produits utilisés pour réaliser cette étude ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation.

I. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRECURSEURS

I.1.La zéolite

La zéolite utilisée comme matériau de base lors de l'encapsulation de l'urée est une zéolite naturelle de type « Mordénite ». Elle est issue du gisement « TUF DE TINEBDAR » situé dans la commune de Sidi Aich à 35km du port de Bejaia.

Ce gisement est d'origine volcanique riche en Na, K et Ca actuellement extrait pour la fabrication de ciment et de chaux. Reposant sur une couche d'argiles et de marnes, la teneur en silice de la zéolite en fait un matériau très réactif pour de nombreuses utilisations.



Figure II.1 : Vue du versant Nord du gisement de TUF DE TINEBDAR Bejaia.



Figure II.2. Carrière de TINEBDAR en cours d'exploitation, stock de 100.000 Tonnes.

I.2. Origine des précurseurs

L'étude a porté sur l'encapsulation de granulés d'urée (46% N) à usage agricole en utilisant la zéolite comme matériau principal de revêtement ainsi que 2 liants : la fécule de maïs et la bentonite. L'origine de ces matériaux ainsi que leur aspect physique sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Origine et aspect physique des précurseurs

Précurseur	Aspect physique	Provenance
Zéolite	Poudre grise	Bejaia
Urée	Ganulés blancs	Annaba
Bentonite	Poudre jaune	Mostaganem
Fécule de maïs	Poudre blanche	Constantine

(a)



(b)



(c)



Figure II.3 : Photographies de la zéolite micronisée (a) ; des granulés d'urée (b) et de la bentonite (c).

II. ÉLABORATION DE L'ENGRAIS À LIBÉRATION LENTE

II.1. Préparation des précurseurs

Les précurseurs à l'état de poudre, à savoir la zéolite et la bentonite, ont été lavées et séchées à l'étuve à 100°C pendant 24h. Le lavage à l'eau distillée a permis d'éliminer les impuretés présentes à la surface des particules tandis que le séchage à 100°C pendant 24 h permet d'éliminer complètement l'eau résiduelle.

Pour garantir une adhésion optimale et homogène du revêtement lors de l'encapsulation des granulés d'urée, la poudre de zéolithe a été broyée en 2 temps suivi d'un tamisage.

- ✓ **Broyage initial :** La zéolithe a d'abord été broyée à l'aide d'un mortier et d'un broyeur à lames classiques pour obtenir une granulométrie millimétrique.
- ✓ **Broyage fin :** La poudre obtenue à l'étape 1 a ensuite été broyée à l'aide d'un broyeur à billes d'agate, de type FRITSCH pulverisette 6 classic line Planeten-Monom pendant 2 heures pour affiner sa granulométrie.
- ✓ **Tamisage :** La poudre broyée a été tamisée à l'aide de tamis de mailles 1, 0,5 et 0,02 mm afin de séparer les particules en fonction de leur taille.

Le broyage successif suivi d'un tamisage, a permis d'obtenir une poudre de zéolithe dont la taille est inférieure à 0,02 mm, comparable à celle des autres précurseurs en poudre.



Figure II.4. (a) Produit initial et (b) Initiation du broyage fin



Figure II.4 (c) Tamisage (0.02mm) et (d) Produit final

II.2.Composition des différents substrats

De nombreuses études suggèrent un apport de liants entre 5 et 10% afin d'obtenir un dépôt uniforme et efficace. HOEUNG et al [26] propose un ratio de 2 à 10% pour la féculé de tapioca et 5 à 10% de bentonite pour optimiser le revêtement sans pour autant faire obstacle à la libération.

Dans cette étude, nous avons préparé deux variantes d'engrais à libération lente en choisissant la féculé de maïs et la bentonite comme liants. Ces différentes variantes sont listées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2. Composition des substrats

Substrat	Urée (g)	Zéolite (g)	Eau (ml)	Féculé de maïs (g)	Bentonite (g)
UZ	50	45	±8	0	0
UZMB	50	33	±8	6	6

II.3.Procédé d'encapsulation

II.3.1.Dispositif expérimental

Afin de reproduire une enrobeuse industrielle (dite turbine à Pan Coating) à l'échelle du laboratoire, nous avons conçu un dispositif utilisant 2 cuves en acier de 22cm de diamètre et 15cm de profondeur fixées ensemble et soudées à un pétrin de cuisine servant de moteur, capable d'atteindre une vitesse de 400 tours /min. La cuve a été inclinée d'un angle de 40°. Un spray manuel ainsi qu'un sèche-cheveux, réglé à une température minimale d'environ 30°C, simulant respectivement l'aérographe et le tube d'air chaud des machines industrielles. Le dispositif final mis en place est représenté dans la figure qui suit :



Figure II.5 (a) Machine de pan coating



Figure II.5 (b) Cuve de Pan coating , spray manuel et (c) séchoir

II.4.Mode opératoire

- ✓ **Pesée des précurseurs** : Peser avec précision les quantités requises de chaque de précurseur indiqué dans le tableau(II.2) à l'aide d'une balance analytique, d'une précision 0.001g ;
- ✓ **Homogénéisation des poudres** : Transférer les poudres pesées dans un bécher et les homogénéiser grossièrement à l'aide d'une spatule ;
- ✓ **Préparation du mélange d'enrobage** : Introduire les granulés d'urée dans la cuve du dispositif de pan coating, puis ajouter le mélange de poudres homogénéisé ;
- ✓ **Enrobage par pan coating** : Commencer les rotations, en faisant tourner la cuve, pendant une durée totale de 40 minutes, et ajouter progressivement l'eau distillée en plusieurs fois à l'aide de l'aérosol ;
- ✓ **Mélange manuel** : Mélanger à l'aide d'une spatule le contenu de la cuve afin de décoller d'éventuels résidus présents sur les parois de la cuve ;
- ✓ **Séchage manuel** : Une fois toute l'eau vaporisée, commencer le séchage manuel des granulés enrobés, pendant 15min, par intervalles de 5 minutes, en mélangeant régulièrement les granulés ;
- ✓ **Extraction et séchage final** : Arrêter le dispositif de pan coating et extraire les granulés enrobés et laisser sécher à l'air libre pendant 24 heures.



Figure II.6 Balance KERN d'une précision de 0.001

II.5. Taux de recouvrement

Afin vérifier l'efficacité de l'enrobage et de quantifier la proportion de granulés entièrement recouverts, le taux de recouvrement est calculé. Sur un échantillon de 100g les granulés entièrement recouverts sont séparés de ceux partiellement ou non recouverts, puis les 2 portions de l'échantillon sont pesées individuellement. Le taux de recouvrement (%TR) est calculé selon la formule (1).

$$TR (\%) = \frac{\text{Masse de granulés entièrement recouvertes}}{\text{Masse totale de l'échantillon}} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

Cette formule permet de déterminer la proportion de granulés ayant une couche d'enrobage complète par rapport à l'échantillon total. Un taux de recouvrement élevé (> 90%) indique une efficacité optimale de l'enrobage, tandis qu'un taux de recouvrement faible (< 80%) suggère une nécessité d'optimiser le processus d'enrobage.

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1. Analyse par diffraction aux rayons X de la zéolithe

L'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) permet de déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. Le principe de l'identification des matériaux par DRX repose sur la loi de Bragg : lorsqu'un faisceau de rayons x monochromatique tombe sur un cristal, il donne naissance à un faisceau réfléchi, de même longueur d'onde que le rayonnement incident. La direction des rayons réfléchis est donnée par la loi de Bragg:

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

avec :- d : Distance inter réticulaire entre 2 plans d'une même famille ;

- θ : Angle de diffraction ;

- n : Nombre entier appelé ordre de réflexion ;

- λ : Longueur d'onde d'incidence.

Le diffractogramme obtenu est ensuite comparé aux résultats de bases de données, en utilisant le logiciel de dépouillement High'Score Plus pour déterminer la composition minéralogique de l'échantillon. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUCKER, model D2 PHASER 2G, utilisant la K- α du cuivre, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.



Figure II.7 Appareil pour diffraction des rayons X BRUCKER D2 PHASER

III.3.Mesure du pH

Afin de mesurer le caractère acide, basique ou neutre de nos précurseurs sous forme de poudres (l'urée, la bentonite, la zéolite) les mesures de pH ont été effectuées avec un rapport « échantillon/eau distillée égale à $\frac{1}{2.5}$ » après agitation à l'aide de l'appareil DAIHAN SCIENTIFIC SHO-2D pendant 2 heures puis un temps de repos d'une heure.

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre AQUASEARCHER OHAUS à affichage numérique muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.



Figure II.8 Agitateur SHO-2D DAIHAN SCIENTIFIC



Figure II.9 pH mètre AQUASEARCHER OHAUS

III.4. Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique nous permet d'avoir la concentration en ions d'un composé et donc sa capacité à conduire le courant. Le conductimètre utilisé est un BOECO CT-600



Figure II.10. Conductimètre BOECO CT-600

Les mesures ont été effectuées sur les mêmes échantillons d'urée réduite en poudre de zéolite et bentonite et avec le même rapport échantillon/eau distillée que pour le pH directement après une agitation pendant 2 heures.

III.5.Caractérisation des substrats

III.5.2.Stabilité structurale

Pour évaluer la résistance des deux substrats fabriqués aux conditions de stockage et éventuellement d'intempéries, un test de résistance à l'eau a été effectué.

Pour ce faire, 10g de granulés ont été introduits dans des cristallisoirs d'une capacité de 50mL puis recouverts d'eau distillée. Après 24h des observations ont été réalisées pour évaluer l'état des granulés.

III.5.3.Mesure de la libération de l'urée et de l'ammonium par spectrométrie UV-Visible

L'objectif de cette étude étant de produire un engrais à libération lente, la clef de la réussite de l'encapsulation réside dans la capacité et la vitesse de libération de l'urée encapsulée. Pour déterminer ces 2 facteurs, une analyse par spectroscopie UV-Visible a été réalisée suivant le mode opératoire suivant.

Mode opératoire

- ✓ Préparer en amont trois solutions : une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0.23 M, une solution de bromate de potassium (KBrO₃) de concentration 1×10^{-4} et une solution de méthylorange de concentration 6×10^{-4} dans des fioles jaugées de 250mL.
- ✓ Peser à l'aide d'une balance de précision 0.001g 10g de granulés d'urée et 10g de chaque substrats ;
- ✓ Placer les échantillons dans trois erlen meyers de 150 mL et ajouter d'eau distillée puis mélanger ;
- ✓ Prélever 1 mL de chaque mélange et le transférer dans des tubes à essai ;
- ✓ Ajouter 1 mL de chacune des solutions préparées en amont dans chaque tube à essai ;
- ✓ Ajouter 6 mL d'eau distillée dans chaque tube à essai ;
- ✓ Analyser chaque solution par spectroscopie UV-Visible à des longueurs d'onde de 420 nm et 190 nm ;
- ✓ Répéter l'opération toutes les heures pendant 6 heures.



Figure II.11 solution d'urée
du substrat UZ et UZMB



Figure.II.12 solution de
KBrO₃, Methyl orange et
HCl

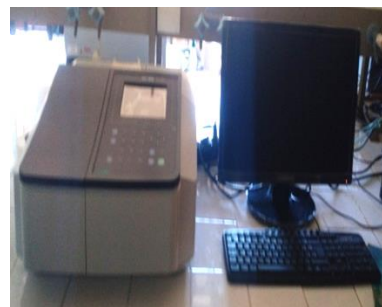


Figure.II.13 Appareil de

spectrométrie UV-visible

IV. Conclusion

Dans cette étude nous avons présenté les précurseurs utilisés et leurs propriétés. Les modes opératoires d'élaboration et d'analyse spectrophotométrie sont détaillés. Nous avons également décrit les différentes étapes du procédé de fabrication des substrats.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude concernant les propriétés physico chimiques des précurseurs ainsi que de la caractérisation des différents substrats obtenus lors de l'élaboration de l'engrais à libération lente.

I. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRECURSEURS

I. 1. Caractérisation structurale par diffraction X

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur un échantillon de zéolithe naturelle afin de déterminer sa composition cristallographique et son degré de cristallinité. L'analyse a été effectuée X dans un intervalle de 2θ allant de 10° à 90° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 96 secondes par point de mesure. La taille de cristallites est de l'ordre de 226Å . Le diagramme de diffraction est représenté dans la figure III. 1.

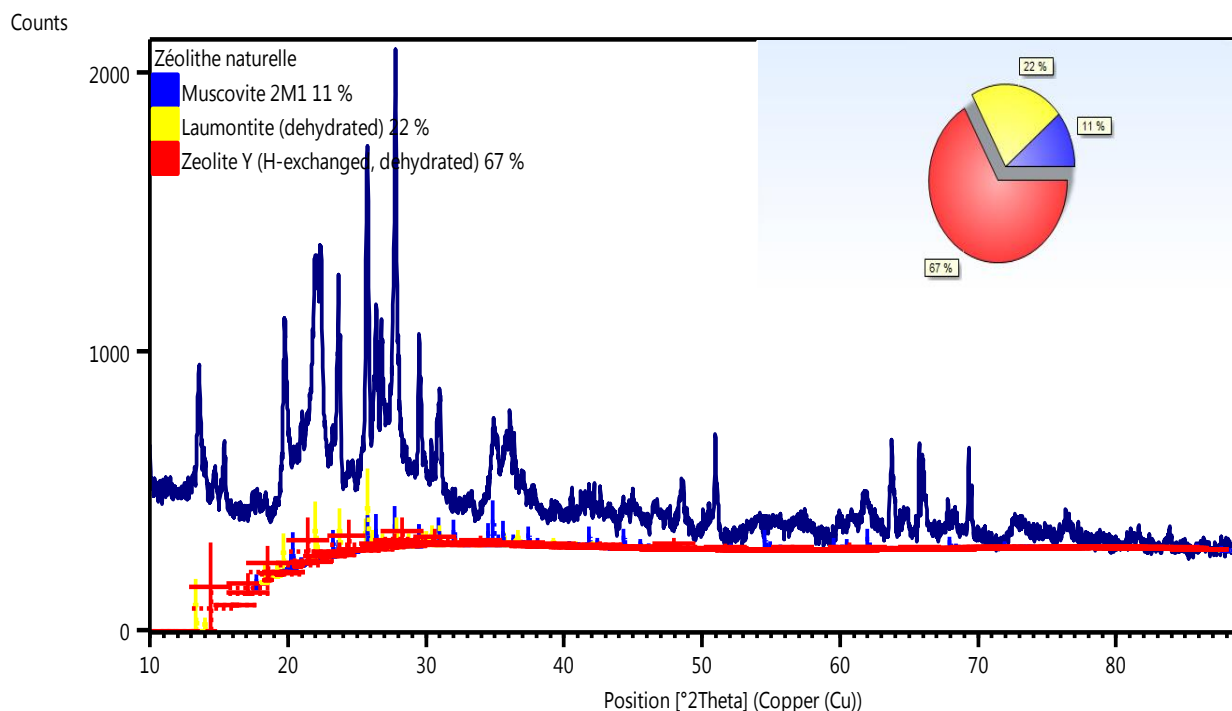


Figure III. 1 : Diagramme de diffraction X de la zéolithe naturelle

Le profil de diffraction obtenu révèle un mélange de phases, indiquant que la zéolithe naturelle est multiphasée. L'analyse par un logiciel de diffraction HighScore Plus a permis d'identifier ces différentes phases comme étant la Muscovite 2M1 à **11%**, (JCPDF [98-007-4608]), de formule chimique $H_2Al_3K_1O_{12}Si_3$, la Laumontite dihydraté à **22%**, (JCPDF [98-006-8450]), de formule chimique $H_{25}Al_{7.6}Ca_{3.6}K_{0.1}Na_{0.1}O_{60.5}Si_{16.4}$, riche en calcium et la Zéolite Y, phase majoritaire à **67%**, (JCPDF [98-006-6411]), de formule chimique

$H_{53.17}Al_{56}Na_3O_{384}Si_{136}$, plus riche en sodium. Les pics caractéristiques de cette dernière apparaissent aux plus faibles angles (2θ) et sont plus intenses que les autres pics du diffractogramme. La taille des cristallites affinée par le logiciel de dépouillement, est de l'ordre de 226\AA .

Les paramètres de maille des phases présentes sont déterminés par affinement Rietveld et sont reportés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres cristallins des phases cristallographiques de la zéolithe naturelle.

Maille cristalline	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	β	Symétrie cristalline
Muscovite 2M1	5,187	9,248	20,729	95,76	Monoclinique
Muscovite 2M1 [98-007-4608]	5,211	9,040	20,020	94,87	Monoclinique
Laumontite dihydraté	15,360	13,037	7,850	115,92	Monoclinique
Laumontite dihydraté [98-006-8450]	14,690	13,061	7,574	112,01	Monoclinique
Zeolite Y	27,836	27,836	27,836		Cubique
Zeolite Y [98-006-6411]	24,766	24,766	24,766		Cubique

I.2. Caractéristiques physico-chimiques des poudres

Parmi les propriétés physico-chimiques essentielles à la caractérisation des précurseurs, zéolithe, urée et bentonite, on compte le pH, la conductivité électrique et la densité. Ces propriétés sont résumées dans le tableau suivant III.2. Elles fournissent des informations sur la nature et le comportement des précurseurs, permettant de mieux comprendre leurs interactions et leur influence sur les propriétés des engrais à libération lente préparés

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques des précurseurs

Réactif	pH	Conductivité électrique (mS/m)	Taille des particules (mm)	Densité (g/cm ³)
Zéolite	6.48	1.28	0.05	0.62
Urée	8.37	----	1 à 4	0.76
Bentonite	9.07	23.33	≤ 0.02	0.6

D'après les résultats obtenus, la zéolithe présente un pH légèrement acide (6,48), contrairement à l'urée et la bentonite. Généralement, la zéolithe présente un caractère légèrement alcalin et non acide, en raison de la présence de cations alcalins et alcalino-terreux

(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) dans sa structure. Cependant, le pH légèrement acide (6,48) observé dans notre étude peut être dû la zéolithe utilisée dans cette étude (zéolithe naturelle) présente une composition chimique particulière la rendant légèrement acide. Afin de confirmer ces résultats, il serait intéressant de compléter cette étude par une analyse élémentaire par fluorescence X.

La bentonite, quant à elle, présente un pH fortement alcalin (9,07) dû principalement à la présence de cations alcalins et alcalino-terreux, ainsi que de groupements hydroxyle (OH⁻). L'alcalinité de la bentonite peut influencer ses propriétés, telles que sa capacité d'échange cationique, son gonflement ...

La conductivité électrique mesure la capacité d'une solution à conduire l'électricité. La zéolithe présente une faible conductivité électrique (1,28 mS/m), indiquant une faible dissolution des ions en solution. A l'inverse, la bentonite a une conductivité électrique élevée (23,33 mS/m), suggérant une forte dissociation des ions.

La zéolithe présente une taille de particules $\approx 0,05$ mm selon le diamètre du tamis utilisé (disponible). Cette granulométrie lui confère, à priori une surface spécifique importante, favorisant une rétention efficace des nutriments (N, P, K) à sa surface, dans le sol, limitant ainsi les pertes par lessivage. Quant à la bentonite, elle se caractérise par des particules encore plus fines ($<0,02$ mm) ce qui lui confèrera une surface spécifique extrêmement élevée, bien supérieure à celle de la zéolithe. Cette surface maximise la capacité de rétention des nutriments, permettant une libération encore plus lente et contrôlée, parfaitement adaptée aux besoins des plantes.

La faible densité ($0,62 \text{ g/cm}^3$) de la zéolithe et de la bentonite rend ces deux matériaux légers et poreux. Cette porosité facilite la pénétration de l'eau dans le sol, améliorant ainsi l'hydratation des racines et la disponibilité des nutriments. Cette propriété est particulièrement bénéfique pour les sols sableux à faible capacité de rétention d'eau, où la zéolithe et la bentonite peuvent jouer un rôle crucial dans l'optimisation de l'irrigation et de la fertilisation.

II. CARACTERISATION DES ENGRAIS A LIBERATION LENTE

II.1. Morphologie des substrats élaborés

Après avoir effectué l'enrobage des granulés d'urée par la technique de pan coating, des granulés de morphologies différentes ont été obtenus pour les 2 substrats. Les photographies représentées dans la figure III.2 montrent l'aspect des substrats obtenus. Il est

intéressant de noter que les granulés du substrat UZMB sont plus gros et de formes plus irrégulières comparé aux granulés du substrat UZ. Cette morphologie peut avoir un impact considérable sur le mécanisme de libération [33]

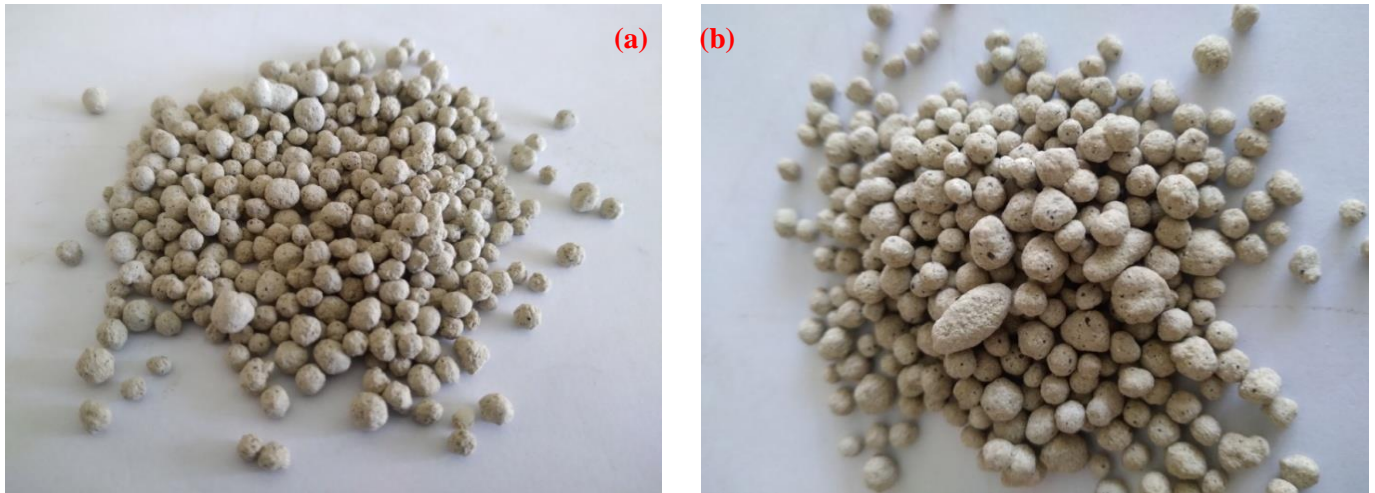


Figure III.2. Photographies des substrats obtenus (a) UZ et (b) UZMB

II.2. Taux de recouvrement

Afin de déterminer l'efficacité du processus de pan coating, il est important de comparer les différents taux de recouvrements des engrais élaborés. Ce taux permet également d'évaluer la capacité de liaison des différents matériaux utilisés.

Le taux de recouvrement enregistré pour les substrats UZ et UZMB sont respectivement 86.15% et 92.3%. Des résultats similaires sont obtenus par Dubey et al dans leurs travaux menés sur la fabrication d'engrais enrobés de zéolite à base d'urée utilisant différents liants.

Cette différence dans les taux de recouvrement peut être expliquée par le fait que la zéolite tend à absorber l'eau vaporisée au cours de l'encapsulation. Ce qui provoque un dépôt de poudre de zéolite au fond de la cuve. Par conséquent, des vides autour des granulés enrobés sont observés. En revanche, la fécule de maïs et l'eau forment un dépôt sous forme de pâte qui facilite l'enrobage empêchant ainsi le dépôt de la zéolite sur les parois de la cuve. En conclusion, la fécule de maïs joue un rôle de liant favorisant ainsi l'homogénéité du revêtement.

II.3. Stabilité structurale

Le test de résistance à l'eau suggéré par Liang Liu [23] montre la stabilité structurale des granulés. En effet, lorsque les granulés d'urée enrobés entrent en contact avec l'eau, un phénomène d'osmose inverse a lieu : l'urée se déplace du milieu le plus concentré vers le moins concentré, sous l'effet de la pression osmotique, entraînant l'éclatement des capsules. Afin d'éviter cet éclatement, le revêtement doit d'être suffisamment résistant pour libérer partiellement l'urée sans se fissurer.

Ayant le rôle de témoin lors de ce test, les granulés d'urée se dissolvent presque immédiatement dans l'eau (Fig. III.3 a). Dès les 5 premières minutes la zéolite du substrat UZ s'est entièrement séparée des granulés (Fig. III.3 b). Tandis que les capsules du substrat UZMB sont légèrement gonflées sans être fissurées (Fig. III.3 c). Les différents résultats sont visibles sur les photographies ci-dessous.

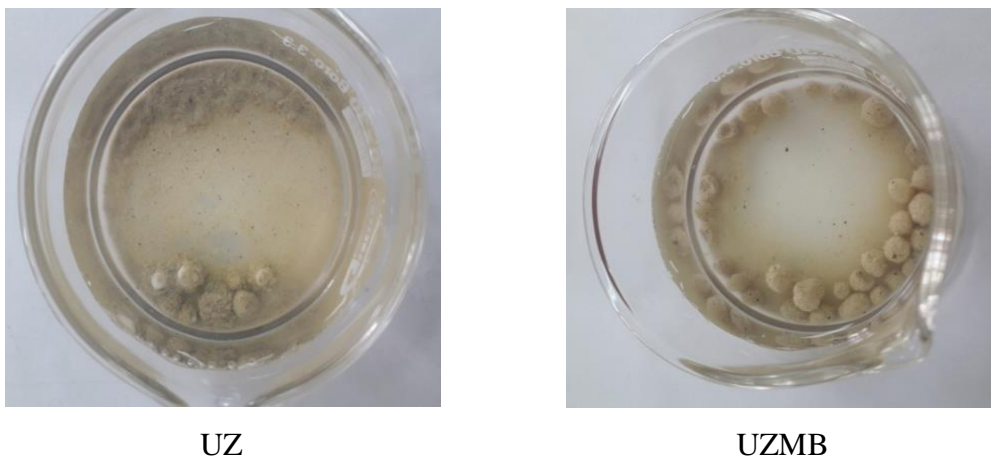


Figure III .3 : Photographies des substrats après submersion pendant 24h

Dans le cas du substrat UZ, la zéolite étant très poreuse tend à se dilater en absorbant un maximum de molécule d'eau faisant ainsi que le dépôt ne résiste quasiment pas à l'eau. Des résultats similaires ont été obtenus par Martins et al [22]

Pour le substrat UZMB, l'ajout de la fécule de maïs permet une cohésion du dépôt. En effet, cette dernière combinée à de l'eau se comporte comme un fluide non-newtonien ; en d'autres termes, elle devient solide quand la force appliquée à la surface est grande.

II.4. Contrôle de la libération de l'urée et de l'ammonium

II.4.1. Mesure de la libération de l'urée

L'objectif de cette étude est de mettre en valeur la technique de pan coating comme procédé d'encapsulation de l'urée et de contrôler la libération de cette dernière au cours du temps. Afin de montrer l'efficacité des différents substrats élaborés, trois facteurs sont à prendre en considération :

- Le taux de libération
- La vitesse de libération (par rapport au temps)
- La constance de la libération

Un dosage par UV-Visible de l'urée à 190 nm, a été réalisé. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées toutes les heures pendant 6 heures. Les résultats de l'analyse sont présentés dans les figures suivantes :

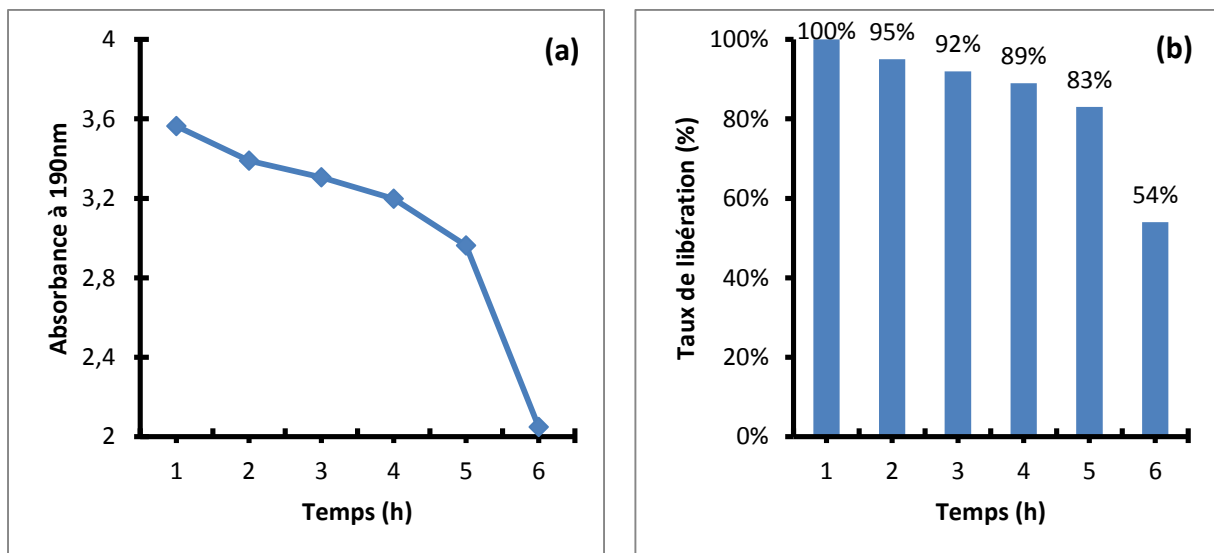


Figure III.4. (a) Absorbance de l'urée en fonction du temps dans la solution témoin granulés d'urée + eau ; (b) taux de libération de l'urée au cours du temps

L'échantillon de granulés d'urée est pris en compte comme témoin afin de mettre en évidence l'efficacité des deux types de revêtements à la zéolite.

La figure III.4 (a) montre la variation de l'absorbance de l'urée au cours du temps. Une absorbance maximale est enregistrée à la première heure ce qui signifie une libération d'une quantité maximale d'urée dans la solution. Il est important de noter que dans les 4 heures qui suivent, la libération évolue de manière régulière. À la cinquième heure, on note

une chute brutale de l'absorbance. Cette variation est en parfait accord avec les taux de libération de l'urée dans la solution (Fig. III.4.(b)).

Selon VAN MILLIGEN [24], l'urée est hydrolysée en ions ammonium en 1 heure à température ambiante. Cette réaction étant partielle, il faut plusieurs heures pour atteindre un équilibre entre les quantités restantes d'urée dans le milieu et les quantités de NH_4^+ produites. Cet équilibre est rompu lorsque la quantité d'ions ammonium dépasse celle d'urée, cette rupture a lieu au bout de 5 heures comme le montre la chute du taux de libération de 83 à 54 % dans la figure III.4. (b).

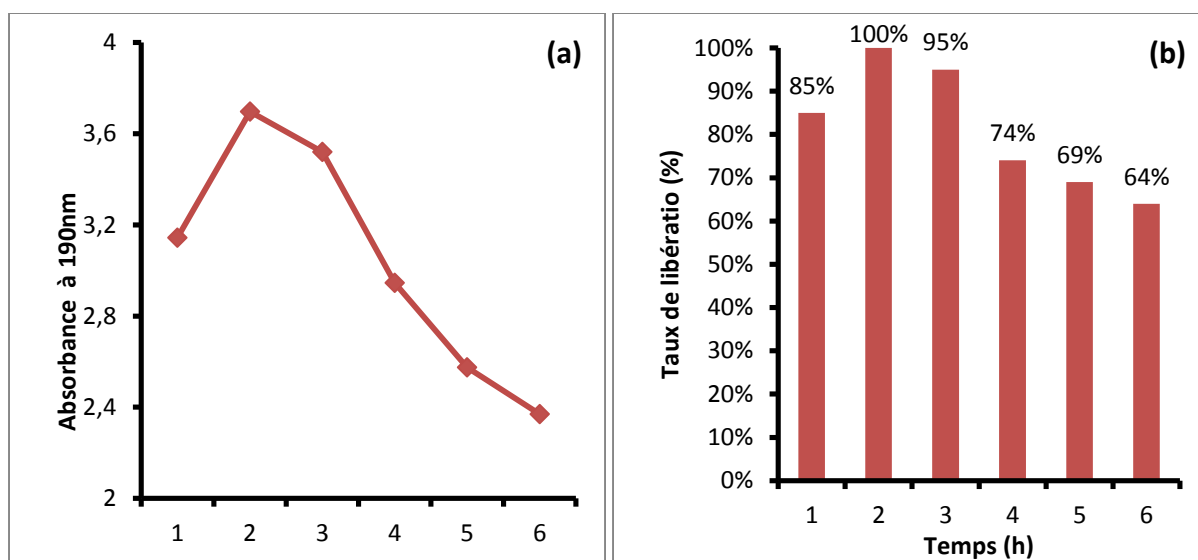


Figure III.5. (a) Absorbance de l'urée en fonction du temps dans la solution substrat UZ + eau ; (b) taux de libération de l'urée au cours du temps

Dans le cas du substrat UZ, le maximum d'absorbance est atteint après 2 heures (Fig.III.5.(a)). La libération est irrégulière. Les écarts des valeurs des taux de libération sont nettement plus marqués dans le substrat UZ comparé à l'urée seule entre la troisième et la cinquième heure (de 95% à 69 %). A la fin de l'expérience, un gain de 10% de la quantité de l'urée libérée est enregistré avec le substrat UZ.

La zéolite absorbant les molécules d'eau, tend à se détacher des granules d'urée comme le démontrent les observations faites lors du test de stabilité structurale. Ceci explique donc qu'à T_1 une quantité d'urée plus faible est libérée. Il semblerait que la diminution d'absorbance après atteinte du pic serait due à la rétention de l'urée dans les pores de la zéolite.

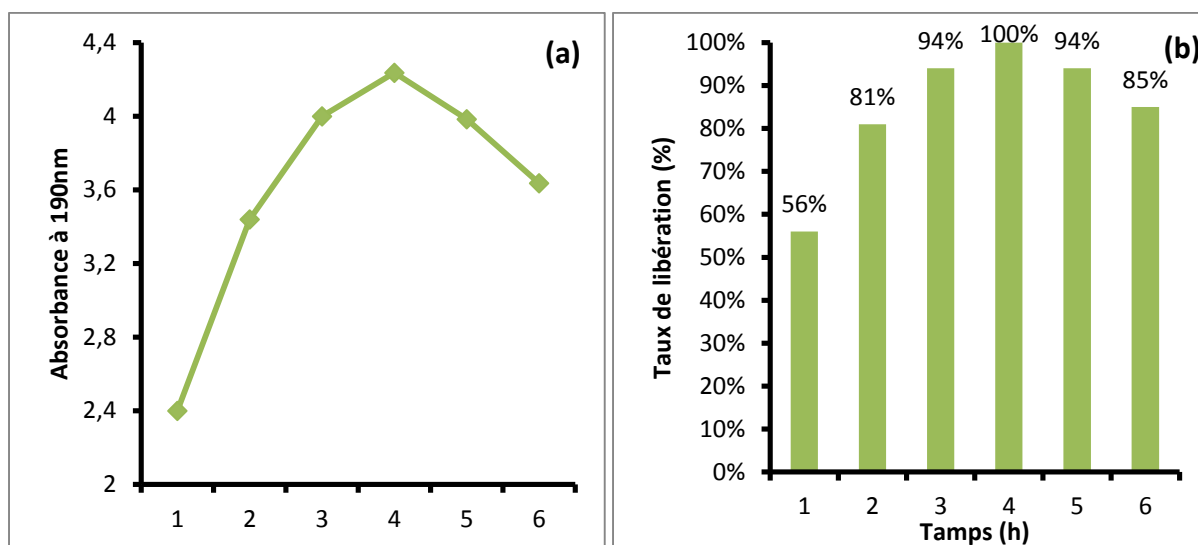


Figure III.6. (a) Absorbance de l'urée en fonction du temps dans la solution substrat UZMB + eau ; (b) taux de libération de l'urée au cours du temps.

Comparativement aux deux cas précédents, une différence significative de l'allure de la courbe d'absorbance en fonction du temps est constatée (Fig.III.6.(a)). Le substrat UZMB présente le taux de libération le plus bas (56%) après 1 heure comme le montre la figure III.6.(b). Une augmentation importante est à noter entre la deuxième et la troisième heure (de 56 à 81%) suivie d'une stabilité des valeurs entre la troisième et la sixième heure. Le pic de libération est atteint dans ce cas plus tardivement, à la quatrième heure. Il est intéressant de noter que pour ce substrat, une quantité importante d'urée n'a pas encore été libérée. En effet au bout de 6 heures, seulement 85% de l'urée est libérée ce qui suggère qu'au-delà de 6 heures une libération est toujours possible.

Comme l'a souligné TRENKEL [34], l'ajout de bentonite et de fécule de maïs, n'étant pas soluble dans l'eau à température ambiante, empêche la solubilisation instantanée de l'urée. Ainsi, l'eau n'agit plus comme un facteur limitant sur l'hydrolyse de l'urée.

La différence dans les taux de libération peut être expliquée par le mécanisme de libération de ce type de granulés. Des résultats similaires obtenus par CHAGAS et al. [21] montrent que l'urée est libérée via des microfissures du revêtement. La formation progressive de fissures justifie le retard de plusieurs heures lors de la libération.

D'autre part, comme le suggère AZEEM et al [33] l'épaisseur du dépôt peut varier d'un granulé à un autre mais aussi sur le même granulé ce qui contribue à la variation du taux de libération.

II.4.2 Mesure de la libération d'ions ammonium

L'hydrolyse de l'urée entraîne la formation d'ions ammonium majoritairement dans la solution, il est intéressant de suivre l'évolution des quantités de NH_4^+ libérées au cours de cette réaction. Les ions NH_4^+ libérés ont été quantifiés par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde $\lambda = 420 \text{ nm}$. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la figure suivante.

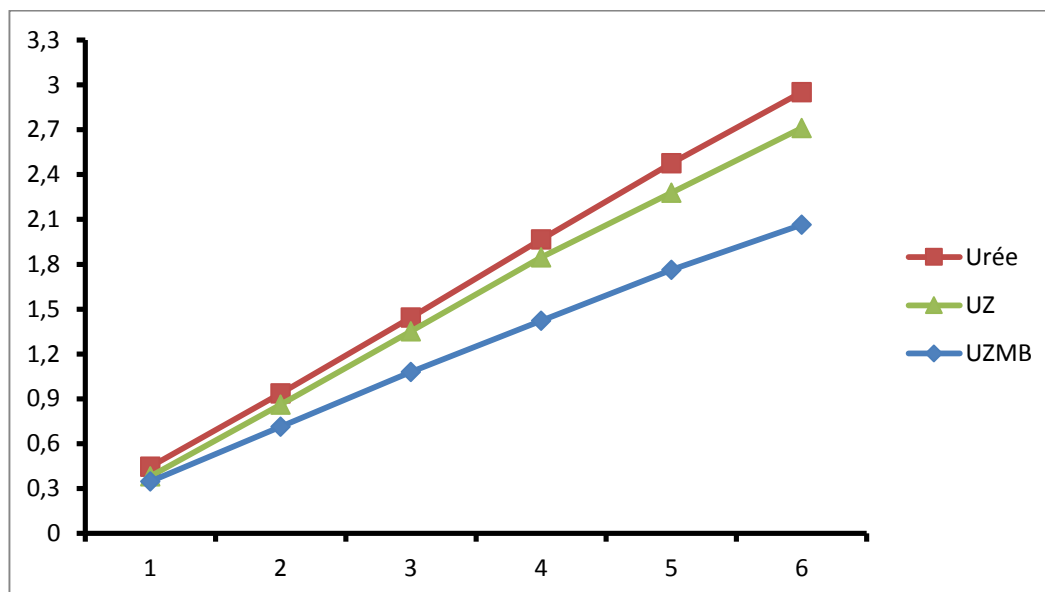


Figure III.7. Courbes cumulées des absorbances de NH_4^+ pour l'urée et les substrats UZ et UZMB.

La figure III.7, présente les courbes d'absorbances cumulées d'ions ammonium des trois substrats testés urée, UZ et UZMB. On remarque que la courbe des granules d'urée est la plus élevée, suivie de celle du substrat UZ indiquant une production de NH_4^+ plus importante pour ces deux substrats. La courbe la plus basse est celle représentant la quantité de NH_4^+ formé par le substrat UZMB traduisant une faible production d'ions ammonium. L'hydrolyse de l'urée étant la source de ces ions, la formation croissante de NH_4^+ concorde avec l'allure des courbes. D'autre part, le substrat UZMB ayant libéré le moins d'urée au cours du temps selon la figure III.6.(a) en fait ainsi le substrat ayant le moins produit de NH_4^+ .

II.4.3. Relation entre libération d'urée et formation d'ions ammonium

Afin de mieux distinguer la corrélation entre libération d'urée et formation du NH_4^+ , les rapports d'absorbance (A') des deux composés ont été calculés suivant la relation (2) suivante et les résultats sont représentés ci-dessous.

$$A' = \frac{\text{Absorbance d'urée}}{\text{Absorbance de } \text{NH}_4^+} \dots \dots (2)$$

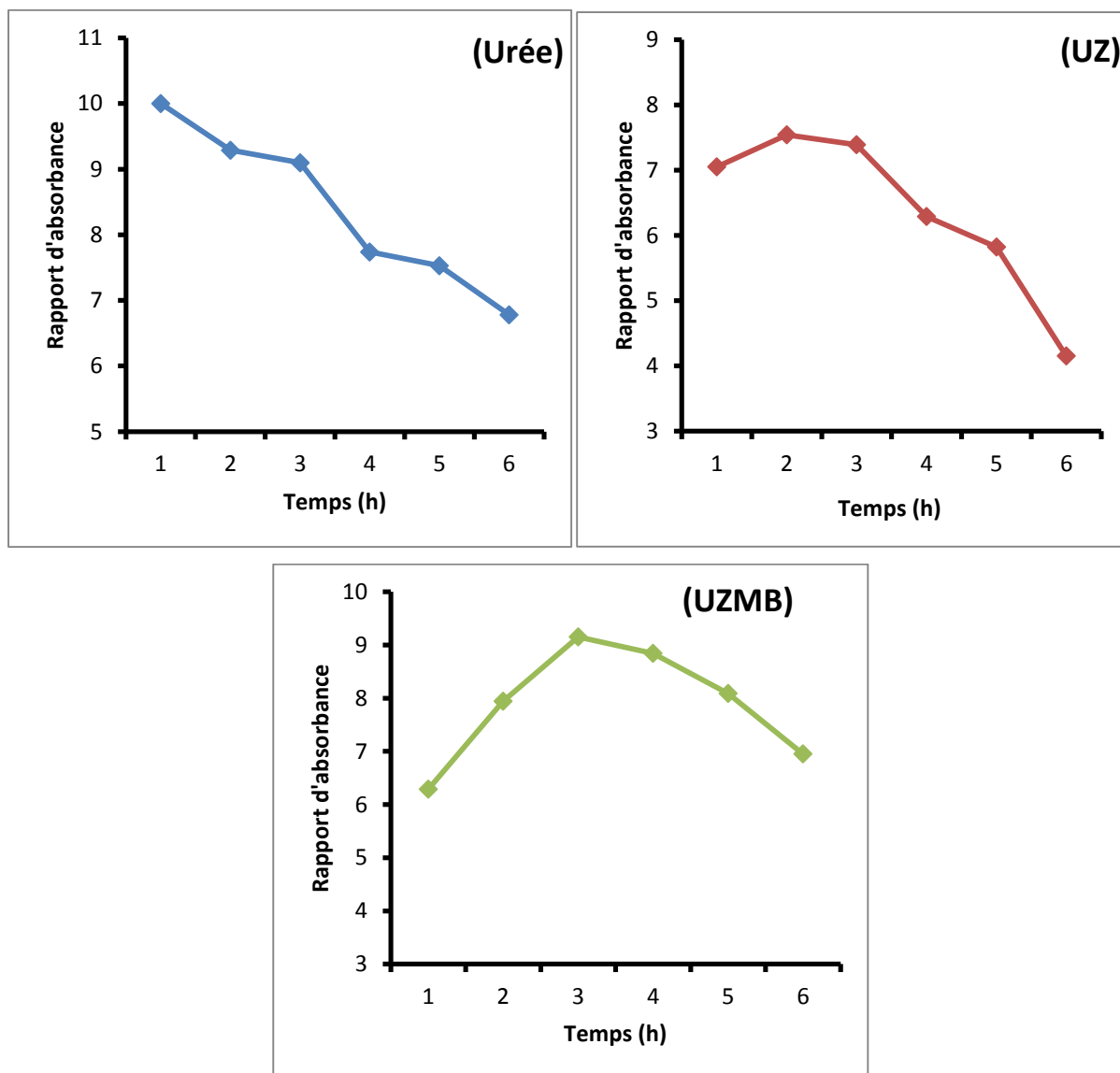


Figure III.8. Rapports d'absorbances en fonction du temps.

D'après la formule utilisée pour le calcul des rapports d'absorbance, la quantité de NH_4^+ produite est inversement proportionnelle à la quantité libérée. Ce phénomène explique l'allure décroissante des courbes reportées dans la figure III.8.

III. Conclusion

En somme, les résultats obtenus au cours de cette étude permettent d'affirmer que la technique de pan coating est efficace pour l'encapsulation d'urée. Ces différents tests démontrent que l'ajout de liants améliore considérablement les performances du revêtement effectué quant à la libération d'urée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif principal l'élaboration d'un engrais à libération lente à base d'urée. Ce type d'engrais vise à assurer une diffusion lente des éléments minéraux dans le sol, réduisant ainsi le phénomène de lessivage de l'azote ; un problème environnemental majeur. L'étude a été menée en se basant sur deux hypothèses principales :

- i) Un engrais issu de l'enrobage par pan coating à base d'urée et de zéolite locale, provenant de Bejaia, peut-être est considéré comme un engrais azoté à libération lente.
- ii) La bentonite locale (de Mostaganem) et la fécule de maïs peuvent servir de liants biodégradables et efficaces pour assurer la cohésion du revêtement.

Afin de pouvoir infirmer ou confirmer ces hypothèses, les précurseurs ainsi que les enrobés finaux ont été caractérisés. Les résultats obtenus ont montré que :

- La zéolithe naturelle présente une structure cristalline multiphasées. La phase cristallographique majoritaire est la zéolithe Y riche en sodium et en hydrogène. Cette structure complexe est responsable de ses propriétés physico-chimiques uniques ;
- La présence de l'hydrogène dans la structure de la zéolithe naturelle explique son caractère légèrement acide avec un pH de ~ 6.5 tandis que l'urée et la bentonite présentent un caractère alcalin avec des valeurs de pH d'environ 8.4 et 9 respectivement,
- La composition de la zéolithe en aluminosilicates est déterminée par le **rapport Si/Al=15.6%** déterminé par la diffraction des rayons X (DRX) à partir des phases cristallographiques identifiées. Ce rapport influence la structure poreuse et les propriétés d'adsorption de la zéolithe.
- La diffraction X révèle que les cristallites de zéolithe ont une taille de 226 Å. En revanche, le tamisage indique que les particules des poudres de zéolithe et de bentonite sont beaucoup plus grandes, avec des tailles respectives de 50 μm et 20 μm . Ceci suggère que le tamisage mesure la taille des amas de grains de poudres qui constituent la structure poreuse de ces matériaux. Ce qui est cohérente avec les valeurs de densité de la zéolithe et de la bentonite ($0,62 \text{ g/cm}^3$), qui reflètent la porosité de ces matériaux.

Le comportement des substrats encapsulés se résume en quatre points importants :

- Le taux de recouvrement obtenu lors d'un enrobage par pan coating permet d'évaluer l'uniformité et de l'efficacité du revêtement. Le substrat UZMB présente un taux de recouvrement de 92,3%, supérieur à celui du substrat UZ (86,15%). Ce qui suggère que l'enrobage par pan coating est plus uniforme et plus efficace pour le substrat UZMB.
- La résistance à l'eau est un critère crucial pour la durabilité des formulations encapsulées. Le test a révélé une dissolution rapide du substrat UZ, avec un détachement

complet de la zéolithe en moins de 10 minutes. En revanche, le substrat UZMB a démontré une excellente résistance à l'eau, en conservant les formes encapsulées même au-delà de 24 heures.

- Le contrôle de la libération est un paramètre important dans les engrais à libération lente. L'échantillon témoin (urée commerciale) présente une hydrolyse très rapide dans la première heure. Le substrat UZ suit une tendance similaire avec un décalage d'une heure du pic maximum de libération. À l'inverse, une nette différence est observée pour UZMB dont une libération lente et prolongée qui n'atteint son maximum qu'au bout de 4 heures.
- La Relation entre le taux d'urée et la production de NH_4^+ dans la solution a été calculée par le rapport des absorbances respectives. De manière générale, les taux de NH_4^+ augmentent avec la diminution du taux d'urée. Cependant, pour le substrat UZMB, la production de NH_4^+ est significativement plus lente que pour l'urée et UZ.

En conclusion, ces résultats nous permettent de confirmer que la technique de pan coating est efficace pour l'encapsulation de l'urée dans l'élaboration d'un engrais à libération lente d'une part. D'autre part, l'ajout de la bentonite et de la fécule de maïs comme liants à la zéolithe s'est avéré nécessaire pour améliorer la résistance du revêtement et contrôler la libération d'urée, confirmant ainsi la seconde hypothèse.

Perspectives

Afin de compléter ce travail, certaines perspectives peuvent être envisagées quant à la formulation et caractérisation des substrats obtenus :

- Essayer d'effectuer un dépôt en utilisant une résine polymère ;
- Une analyse MEB permettrait d'évaluer l'épaisseur et l'uniformité du dépôt à l'échelle microscopique ;

Des tests de résistance à la pression à l'aide d'une presse hydraulique pour simuler les conditions d'application sur le terrain.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. A.F.Cronstedt, Kongl VetenskapsAcademiensHandlingar Stock-holm, 17, 1756, p. 120.
2. Wyart Jean. Recherches sur les zéolites. In: *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, volume 56, 4-5, 1933. pp. 93
- 3.D-W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York,771, 1974
4. SCHMIDT W., “Handbook of porous solids”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, vol II, 1087, 2002.
5. J. Rouquerol, D.Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everstt, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F.Ramsay, K.S.W.Sing and K.K.Unger, Pure .Applied Chem., 66(8) (1994).
6. Schwieger, W., Machoke, AG, Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M. et Inayat, A. (2016). *Concepts de hiérarchie : stratégies de classification et de préparation des matériaux contenant des zéolites à porosité hiérarchique. Revues de la Chemical Society*, 45(12), 3353-3376.
7. Meier, WM et Moeck, HJ (1979). *La topologie des réseaux tridimensionnels à 4 connexions : classification des types de charpentes zéolitiques à l'aide de séquences de coordination. Journal de chimie du solide*, 27(3), 349-355.10.1016/0022-4596(79)90177-4
- 8.P, M, M, Blauwhoff, J, W, Gosselink, E, P, Kieffer, S, T, Sie et W, H, J, Stork, Catalysisand Zeolite: Fundamentals and Applications, Weitkamp, J, and Puppe, L, (Eds.), Springer,Berlin, 1999, p, 564,
- 9.Généralités sur les matériaux poreux, internet, mise en œuvre et applications, B, LEBEAU, Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) UMRCNRS 7016 Mulhouse
8. NAGY J. B., BODART P., HANNUS I. KIRICSI I., “Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials”, DecaGen Ltd., Szeged, 1998
10. Michel GUISET, Ludovic PINARD(2018) Zéolithes - De la synthèse aux applications
- 11.P. Hilaireau et al.(1982). Zeolites, 2,pp. 69
12. Zhang S. Yang M. Meng S. Yang Y. Li Y. C. Tong Z. Biowaste-derived, nanohybrid-reinforced double-function slow-release fertilizer with metal-adsorptive function. *Chem. Eng. J.* 2022;450 doi: 10.1016/j.cej.2022.138084.
13. Karnakar R. R. Shankapal P. P. Suryawanshi R. D. Gite V. V. Coating of urea granules with epoxidized vegetable oil cured by triethylenetetramine for control release: A green approach. *Mater. Today Proc.* 2022;60:1165–1171. doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.212.
14. Nguyen G. N., Joshi S. and Kant S., *Nitrogen Use in Plants*, Elsevier Inc., 2017

15. Blouin G. M. Rindt D. W. Moore O. E. Sulfur-Coated Fertilizers for Controlled Release: Pilot Plant Production. *J. Agric. Food Chem.* 1971;19:801–808. doi: 10.1021/JF60177A039/ASSET/JF60177A039.FP.PNG_V03.
16. P. Lucas, K. Anderson, JN Staniforth, Dépôt de protéines à partir de matières sèches poudre inhalateurs : Bien particule multiplets comme performance modificateurs, *Pharma. Rés.* 15 (4) (1998) 562-569
17. Desai, KGH., Park, HJ (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technol* 23: 1361–94
18. SALEH, K., GUIGON, P., Processus de revêtement et d'encapsulation dans la technologie des poudres, dans SALMAN, AD, HOUNSLOW, MJ, SEVILLE, JPK (éd.), *Gr. anulation*, Elsevier B.V., 2006, 323.– 375.
19. https://www.azprocede.fr/Schema_GC/picture.php?/780/category/6
20. D. Carrier and B. Bernier. 1971. Pertes d'azote par volatilisation ammoniacale après fertilisation en forêt de pin gris. *Canadian Journal of Forest Research.* 1(2): 69-79.
21. Chagas WFT, Guelfi DR, Caputo ALC, Souza TL, Andrade AB, Faquin V. Volatilisation de l'ammoniac à partir de mélanges avec de l'urée stabilisée et à libération contrôlée dans le système à café. *Cienc Agrotec.* 2016;40 : 497-509.
22. Martins IS, Cazetta JO, Fukuda AJF. Conditions, modes d'application et doses d'urée résiduelle par polymères dans la culture du monde. *Pesq Agropec Trop.* 2014;44:271-9. <https://doi.org/10.1590/s1983-40632014000300010>
23. Liu X, Zhang Y, Han W, Tang A, Shen J, Cui Z, Vitousek P, Erisman JW, Goulding K, Christie P, Fangmeier A, Zhang F. Dépôts d'azote améliorés sur la Chine. *Nature.* 2013;494 :459-62. <https://doi.org/10.1038/nature11917>
24. Van Milligen BP, Bons PD, Carreras BA, Sánchez R. Sur l'applicabilité de la loi de Fick à la diffusion dans des systèmes inhomogènes. *Eur J Phys.* 2005;26:913-25. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/26/5/023>
25. A. Dubey, D. Mailapalli Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies (2019)
26. P. Hoeung, Y. Bindar, S.P. Senda, Développement of granular urea zeolite slow release fertilizer using inclined pan granulator (2009)
27. M. Nickerson, C. Yan, S. Cloutier et W. Zhang, Protection et masquage des huiles oméga-3 et 6 via microencapsulation, en *Microencapsulation dans l'industrie alimentaire*. Elsevier (2014) 4
28. U.N. Shaviv, Avancées dans la libération contrôlée des engrais. (2001).

29. Anna M.F. Approches d'encapsulation des ingrédients alimentaires actifs lors du séchage par pulvérisation
30. [M.N. Singh](#), [K.S.Y. Hemant](#),* [M. Ram](#), and [H.G. Shivakumar](#) Microencapsulation: A promising technique for controlled drug delivery 2010
31. Sharma, V.; Javed, B.; Byrne, H.; Curtin, J. & Tian, F. "Zeolites as Carriers of Nano-Fertilizers: From Structures and Principles to Prospects and Challenges". *Applied Nano.* vol.3, P.163-186. 2022
32. Constantina Tzia, Antonis A. Zorpas ; Zéolites dans les industries de transformation des aliments, *Manuel des zéolites naturelles* (2012) 1 : 601.
33. B. Azeem, K. KuShaari et Z. Man, Effet de enrobage épaisseur sur libérer caractéristiques de durée à libération contrôlée produite dans un lit fluidisé en utilisant à base d'eau amidon biopolymère comme enrobage matériel. *Procedia Ing.*, 148 (2016) 282-289
34. Trenkel, M.E. (2010) Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris.

.

Résumé

La recherche d'alternatives durables à la fertilisation conventionnelle comme les engrais à libération lente est en évolution constante. Parmi les techniques utilisées pour la formulation d'engrais à libération lente à base d'urée on compte le pan coating. La zéolite est le matériau de revêtement le plus largement utilisé dans l'élaboration d'engrais à diffusion lente en raison de son faible coût et de ses propriétés inhérentes d'absorption et d'échange de cations qui contrôle efficacement le taux de libération des nutriments. L'utilisation d'un liant approprié est la clé de la fabrication d'urée encapsulée à base de zéolite structurellement stable en raison du mauvais comportement de liaison de la zéolite. Dans cette recherche, deux liants différents ont été utilisés : la fécule de maïs et la bentonite. Les précurseurs ont été caractérisés : pH, conductivité électrique, densité, DRX.. L'efficacité du pan coating comme méthode de revêtement a été déterminée à l'aide du calcul du taux de recouvrement. L'évolution de la libération d'urée et d'ions ammonium des substrats a été étudiée par spectroscopie UV-Visible. L'urée enrobée de zéolite avec les deux liants (UZMB) s'est avéré être structurellement plus stable et dotée d'une forte capacité de rétention de l'urée. Cette urée encapsulée nouvellement développée semble être une alternative prometteuse aux engrais traditionnels pour une gestion efficace des pertes d'azote par lessivage dans les sols.

Mots clés : Zéolite, engrais à libération lente, urée, encapsulation, pan coating

Abstract

The search for sustainable alternatives to conventional fertilization such as slow-release fertilizers is constantly evolving. Among the techniques used for the formulation of slow-release fertilizers is pan coating. Zeolite is the most common coating material widely used in the development of slow release fertilizers due to its low cost and inherent absorption properties which effectively controls the rate of nutrient released. Using a suitable binder is the key to manufacturing structurally encapsulated urea due to the poor binding behavior of zeolite. In this study, two different binders were used: cornstarch and bentonite. The precursors were characterized: pH, electrical conductivity, density, XRD. The effectiveness of pan coating as a coating method was determined using the calculation of recovery rate. The evolution of urea and ammonium ions release from the substrates was studied by UV-Visible spectroscopy. Urea coated with zeolite using both binders (UZMB) was found to be structurally more stable and with strong urea retention capacity. This newly developed encapsulated urea appears to be a promising alternative to traditional fertilizers for effective management of nitrogen leaching losses in soil.

Key words : Zeolite, urea, encapsulation, pan coating, slow release fertilizers.