

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 Physique

Mémoire de Master

Thème

**Adsorption et Etude Cinétique de l'Elimination d'un
Polluant Pharmaceutique par les Hydrotalcites de type
Mg-Al-Fe.**

Présenté par : SADADOU Nacima

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

BENLOUNES Ouarda	MCA	UMMTO	Président
AIDER Nadia / AMEUR	MCA	UMMTO	Encadreur
TOUAHRA Fouzia	MRA	CRAPC	Co-Encadreur
KHIAR Chahinaz	MCB	UMMTO	Examinatrice
DJEBARRI Baya	MCA	UMBB	Examinatrice

Session 2021 / 2022

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail dans de bonnes conditions, également je remercie infiniment mes parents et ma grand-mère, qui m'ont encouragé et aidé à arriver à ce stade de ma formation.

*Le travail de recherche qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale du Département de Chimie, de la Faculté des Sciences de l'Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou (UMMTO) sous la Direction de **M^{me} AIDER Nadia Ep. AMEUR.***

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

*Nos remerciements vont plus particulièrement à **Mme BENLOUNES Ouarda Ep. HOUCINE** Maître de Conférences (A) à UMMTO pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider le jury de soutenance.*

*Mes vifs remerciements vont **Mme KHIAR Chahinaz** Maître de Conférences (B) 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.*

*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.*



Dédicaces

*Je remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force,
la volonté et le courage à mettre en lumière ce modeste travail.*

Je dédie ce travail :

*À ma chère et douce maman et À mon très cher papa Aucune
dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et
mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée,
leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices
consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance
et leur présence dans ma vie.*

À ma grand-mère que dieu la garde toujours pour moi.

À ma sœur et ces enfants

À ma tante et mon oncle

À mes amis spécialement Sara et Chahinaz

*À toute la famille et toutes les
personnes qui me connaissent.*

NAGMA



Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des sigles et abréviations	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude Bibliographique

Partie I.1. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Introduction	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Historique de la découverte des HDL	4
I.1.3. Description structurale des HDL	5
a. Composition chimique du feuillet	7
b. Anion intercalé	8
I.1.4. Méthodes de synthèse	8
a. Coprécipitation	9
b. Echange anionique	9
c. Calcination-reconstruction	10
I.1.5. Applications des HDL.....	11
a. Catalyse	11
b. Environnement	12
c. Pharmaceutique	12

Partie I.2. Amoxicilline (AMX)

Introduction	13
I.2.1. Définition de l'amoxicilline	14
I.2.2. Structure de l'amoxicilline.....	14
I.2.3. Caractéristiques de l'amoxicilline.....	15
I.2.4. Impact sur l'environnement	15

Partie I.3. Adsorption

Introduction	16
I.3.1. Définition	16
I.3.2. Mécanisme d'adsorption	17
I.3.3. Type d'adsorption	17
a. Adsorption physique	18
b. Adsorption chimique	18
I.3.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption	18
I.3.5. Facteurs influents sur l'adsorption	18
I.3.6. Cinétique d'adsorption	20
a. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)	20
b. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre	20
I.3.7. Isothermes d'adsorption	21
a. Classification des isothermes d'adsorption	21
I.3.8. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	23
I.3.8.1. Modèle de Langmuir	23
I.3.8.2. Modèle de Freundlich	24

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de Mg-Al-Fe-HDL

Introduction	26
II.1. Protocole expérimental de synthèse des Mg-Al-Fe	26
a. Mode Opératoire	26
b. Nomenclature	27
II.2. Caractérisation physico-chimique de Mg-Al-Fe	27
II.2.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH _{pcz} »	28
II.2.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	28
II.2.3. Diffraction par rayon X (DRX)	29
II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	32
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
Conclusion	34

Chapitre III : Adsorption d'amoxicilline sur les HDL

Introduction	35
III. Partie expérimentale	35
III.1. Polluant étudié (Amoxicilline)	35
III.2. Protocole expérimental d'adsorption.....	36
III.2.1. Mode opératoire	36
III.2.2. Matériel utilisé.....	36
III.2.3. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale	38
III.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption d'amoxicilline	39
III.3.1. Effet de la quantité d'adsorbant.....	39
III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation	40
III.3.3. Effet du pH	41
III.3.4. Effet du temps de contact	43
III.3.5. Effet de la concentration initiale en AMX	44
III.4. Isotherme d'adsorption.....	44
III.4.1. Application du modèle de Langmuir.....	45
III.4.2. Application du modèle de Freundlich	45
III.5. Cinétique d'adsorption	47
III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre	47
III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre	48
III.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	48
III. 6. Etude thermodynamique	50
Conclusion.....	52
Conclusion générale	53

Références bibliographiques**Annexe****Résumé**

Liste des figures

Chapitre I		
Figure	Titre	Page
Figure I.1	Hydrotalcite naturelle	4
Figure I.2	Structure de brucite $Mg(OH)_2$	5
Figure I.3	La structure des HDL	6
Figure I.4	Représentation schématique des HDL	6
Figure I.5	Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillettes HDL	7
Figure I.6	Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs	9
Figure I.7	Echange du carbonate (CO_3^{2-}) vers le chlorure (Cl^-) pour un HDL Mg^{II+}/Al^{III+} à $x=0,33$	10
Figure I.8	Principe de la reconstruction « Effet mémoire »	11
Figure I.9	Principaux domaines d'applications des HDL	11
Figure I.10	Différents types des sources de contamination des sols et des eaux par les antibiotiques	13
Figure I.11	L'amoxicilline en poudre.	14
Figure I.12	Formule développée de l'amoxicilline	15
Figure I.13	Phénomènes d'adsorption	16
Figure I.14	Type d'adsorption	17
Figure I.15	Allure des isothermes en phase liquide	22
Figure I.16	Modèle d'adsorption de Langmuir (Monocouche)	23
Figure I.17	Modèle d'adsorption de Freundlich (multicouche)	24
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma représentatif pour la préparation de Mg-Al-Fe	27

Figure II.2	Détermination du pH du point de charge zéro " pH _{pzc} "correspondant a Mg-Al-Fe-300 (C ₀ =10 mg/L, T= 25 °C et V _a = 250 tr/min).	28
Figure II.3	Diffractogramme RX de solide Mg-Al-Fe	30
Figure II.4	Diffractogramme RX de solide Mg-Al-Fe-300. *MgO	31
Figure II.5	Spectre infrarouge de l'échantillon Mg-Al-Fe.	32
Figure II.6	Spectre infrarouge de l'échantillon Mg-Al-Fe-300	33
Figure II. 7	Micrographie des solides: (A) Mg-Al-Fe et (B) Mg-Al-Fe-300	33
Chapitre III		
Figure III.1	Spectrophotométrie UV- Visible	36
Figure III.2	pH-mètre de marque HANNA	37
Figure III.3	Agitateur magnétique V _a et vient	37
Figure III.4	Centrifugeuse	38
Figure III.5	Des échantillons d'AMX à déférentes concentrations	38
Figure III.6	Courbe d'étalonnage d'AMX	39
Figure III.7	Effet de la masse d' adsorbant sur l' adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe (C ₀ =10 mg/l, T= 25 °C, pH=6,4 et V _a = 250 tr/mn).	40
Figure III.8	Effet de la vitesse d' agitation sur l' adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe (C ₀ =10 mg/l, masse d'adsorbant = 0,05 g, pH=6,4, T= 25 °C.	41
Figure III.9	Des solutions à différentes valeurs de pH	42
Figure III.10	Effet du pH sur l' adsorption d'amoxicilline sur le Mg-Al-Fe-300(C ₀ =10 mg/l, masse adsorbant = 0,05 g, T= 25 °C et V _a = 250 tr/mn).	42
Figure III.11	Effet du temps de contact sur l' adsorption d'AMX surle Mg-Al-Fe-300 (C ₀ =10 mg/l, masse adsorbant = 0,05 g, T= 25 °C, pH= 6,4 et V _a = 250 tr/mn).	43
Figure III.12	Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l' adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe-300 (masse adsorbant = 0,05 g, pH= 6,4, T= 25 °C et V _a = 250 tr/mn).	44

Figure III.13	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ g/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)	45
Figure III.14	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ mg/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)	46
Figure III.15	Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ mg/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)	47
Figure III.16	Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ mg/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)	48
Figure III.17	Diffusion intra particulaire pour l'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ g/L; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)	49
Figure III.18	Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ g/L; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min).	51

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Les classes d'antibiotiques les plus importantes	14
Tableau I.2	Caractéristiques de l'amoxicilline	15
Tableau I.3	Les différentes étapes de l'adsorption	17
tableau II.1	La nomenclature retenue pour chaque échantillon	27
Tableau II.2	Composition chimique obtenue par la Spectrométrie Absorption Atomique (SAA).	29
Tableau II.3	Paramètres cristallographiques de Mg-Al-Fe.	31
Tableau III.1	Caractéristique physico-chimique d'AMX	35
Tableau III.2	Paramètres des isothermes de l'adsorption d'amoxicilline sur le Mg-Al-Fe-300	46
Tableau III.3	Paramètres cinétiques de l'adsorption d'AMX sur le Fe-Mg-Al-300	49
Tableau III.4	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'AMX	51

Liste des sigles et abréviations

AMX	Amoxicilline
HDL	Hydroxyde double lamellaire
A	Absorbance
HDL _s	Hydroxyde double lamellaire synthétisé
C ₀ (mg/L)	Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide
C _e (mg/L)	Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre
m (g)	Masse de l'adsorbat
T (°C)	Température
t (min)	Temps
V(L)	Volume de la solution
V _a (tours/min)	Vitesse d'agitation
A ⁿ⁻	Anion intercalé
d _{hkl} (Å)	Distance interlamellaire
R	Rapport molaire
BCF	Bioconcentration
M ^{II}	Cation métallique divalent
M ^{III}	Cation métallique trivalent
K _d	Coefficient de distribution
K _L (L/mg)	Constante de Langmuir
K _F (L/mg)	Constante de Freundlich
R _L	Facteur de séparation adimensionnel
K ₁ (min ⁻¹)	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre
K ₂ (g. min ⁻¹ . mg ⁻¹)	Constante de vitesse du deuxième ordre
K _i (mg. g ⁻¹ .min ^{1/2})	Constante de diffusion intraparticulaire
Q _e (mg/g)	Quantité adsorbée à l'équilibre
Q _t (mg/g)	Quantité adsorbée à l'instant t
Q _m (mg/g)	Quantité maximale théorique adsorbée
pH	Potentiel d'hydrogène
pH _{pcz}	Le pH du point de charge zéro ou nulle
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Liste des sigles et abréviations

UV	Ultraviolet
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
DRX	Diffraction de Rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
λ (nm)	Longueur d'onde
θ	Angle de diffraction
ϵ	Coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante
C (mol/l)	Concentration molaire de la solution
l (cm)	Longueur du trajet optique
I	Intensité du faisceau émergent
I_0	Intensité du faisceau incident
ΔS°	Entropie libre
ΔH°	Entropie libre
ΔG^0	Entropie libre

Introduction



générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

Une nouvelle forme de pollution a été découverte, la contamination des ressources en eau est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Les scientifiques et/ou des écologistes ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau des traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques.

L'existence significative de produits pharmaceutiques notamment les antibiotiques dans l'environnement peuvent être attribués à plusieurs facteurs y compris la libération d'antibiotiques non absorbés par les animaux et les humains dans le courant d'eau. De plus, la plupart des antibiotiques inutilisés résiduels provenant de médicaments pratiques, laboratoires, usines, instituts résidentiels et commerciaux sont rejetés dans les eaux usées courantes. Le rejet brutal et massif des effets de ces polluants sur les écosystèmes, sur la santé humaine ou animale.

L'intérêt des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) également nommés hydrotalcites ou encre argiles anioniques réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation et grâce à leur énorme potentiel d'échange anionique, leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique et leurs propriétés électriques, cette malléabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires permet un ajustement des propriétés ouvrant la perspective de leur application dans de nombreux domaines: la catalyse, l'environnement, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des polymères et l'électrochimie du solide.

Notre étude est consacrée à l'évaluation de l'aptitude d'une nouvelle matrice adsorbante de type hydrotalcite à base de magnésium (Mg), d'aluminium (Al) et de fer (Fe) pour la dépollution par adsorption de solutions aqueuses chargées en substance médicamenteuse. Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur l'amoxicilline de grande consommation, en plus toxique et résistante dans le milieu environnemental.

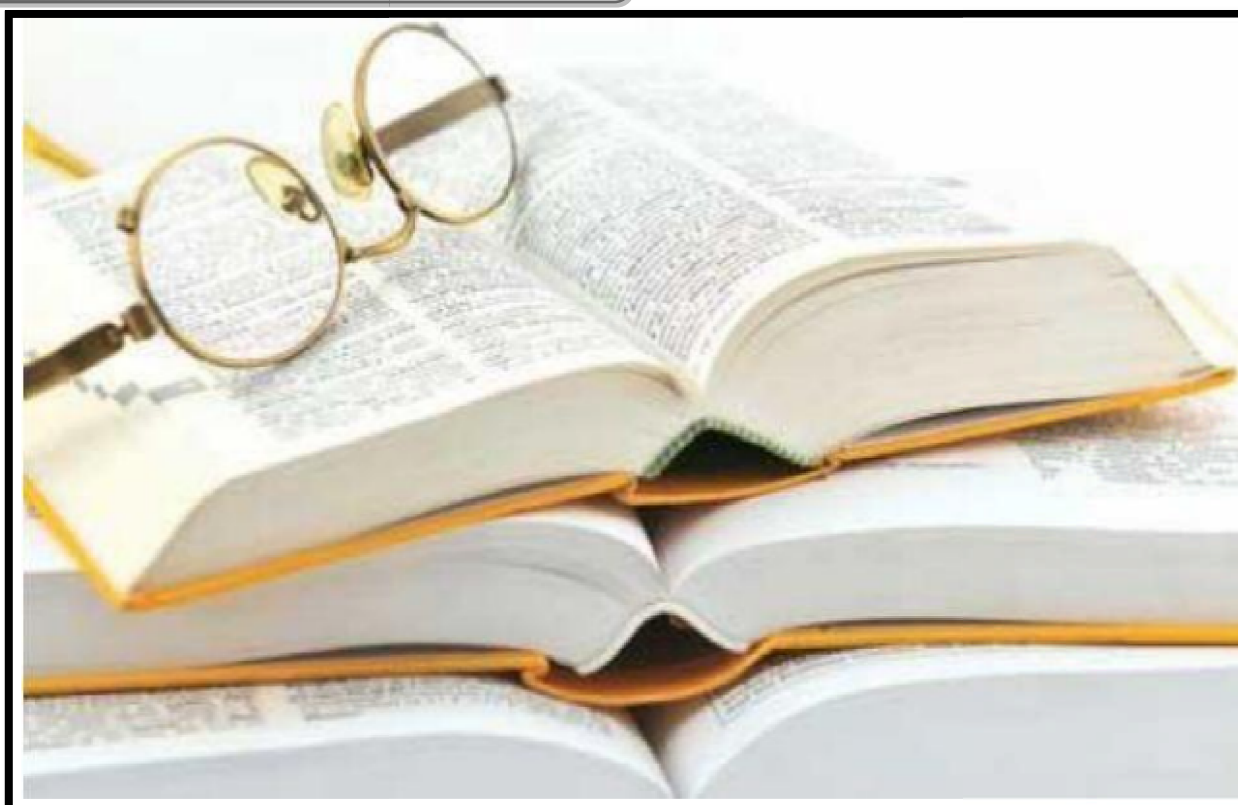
L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Le HDL est l'adsorbant le plus couramment utilisé, constituant un facteur limitant. En effet la performance et l'efficacité de cette technique dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, de son coût, de son abondance, de sa régénération, etc. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés d'adsorption faisant appel à des matériaux moins coûteux et largement disponibles.

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons, en effet, 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 Mg-Al-Fe 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 I.1



**Les hydroxydes doubles
lamellaires (HDL)**

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux lamellaires les plus connus sur la surface de la terre, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de la catalyse.

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2 μ m environ [1].

On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

- Les argiles cationiques: Ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire [2].
- Les argiles anioniques: Ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau [3].

I.1.1. Définition

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont également connus comme argiles anioniques. Elles sont constituées d'un empilement de feuillets plans construits par la superposition d'octaèdres incluant deux types de cations métalliques et d'espaces interfoliaires occupés par des anions hydratés. Ils sont aussi dénommés hydrotalcites ou argiles anioniques par analogie, un minéral contenant du magnésium et de l'aluminium avec une coloration blanc et semblable au talc [4](Figure I.1).



Figure I.1: Hydrotalcite naturel[5]

I.1.2. Historique de la découverte des HDL

Le vocable « hydroxyde double lamellaire » noté HDL a été largement utilisé plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste Hochstetter [6], Elle se présente dans la nature avec une couleur blanche nacré sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses.

Leur première description structurale a été établie en 1910 [7]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [8].

La première formule de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$, a été établie et présentée en 1915 par E. Manasse [9]. Les résultats de la diffraction des rayons X réalisée par G. Aminoff et al [10] ont montré l'existence de polytypes d'hydrotalcite: l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelée Manasseite pour honorer Manasse.

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$. Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [11].

Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [12, 13]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [14, 15].

I.1.3. Description structurale des HDL

La structure des HDL est typiquement représentée par la phase hydrotalcite naturelle: $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O)$ [16]. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets, laquelle dérive de celle de la brucite de formule $Mg(OH)_2$, avec substitution partielle des cations divalents Mg^{2+} sont placés au centre d'octaèdres et les sommets par d'ions hydroxydes (OH^-), ou par des cations trivalents (Figure I.2).

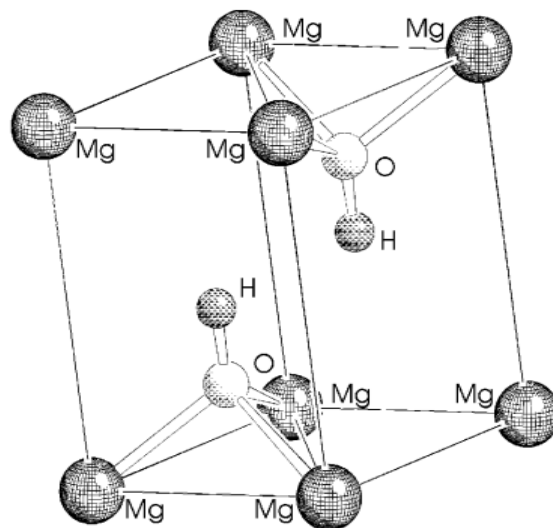


Figure I.2: Structure de brucite $Mg(OH)_2$ [17]

L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable dans le feuillet. Pour compenser l'excès de charge positif, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice. Dans la figure I.3 un schéma de la structure des HDL a été donnée [18].

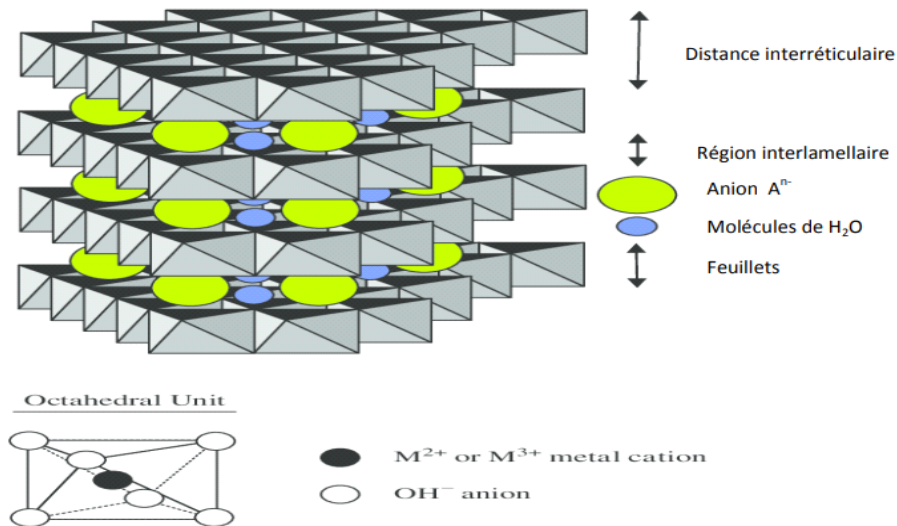
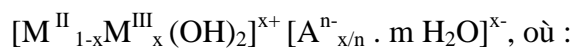


Figure I.3 :La structure des HDL.

Les HDL ont donc pour formule générale: [19]



- M^{II} et M^{III} : Cations métalliques divalents et trivalents.
- A^{n-} : Anion intercalé assurant la neutralité de l'édifice.
- x : Densité de charge.
- m : Nombre de molécules d'eau.

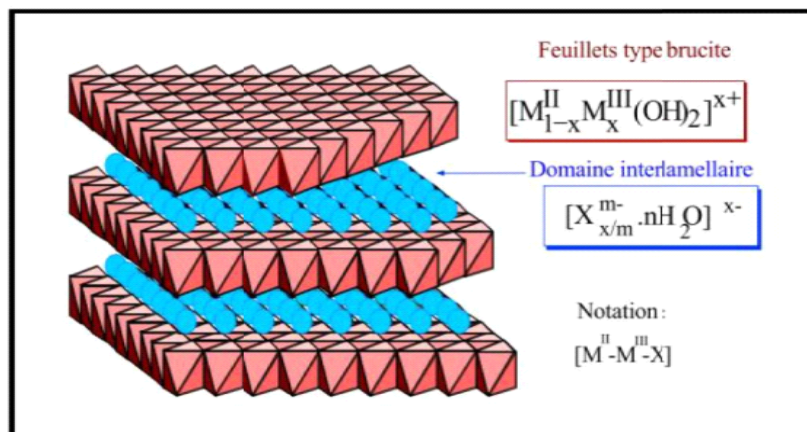


Figure I.4: Représentation schématique des HDL.

Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ représente la composition du feuillet et $[A^{n-}_{x/n} \cdot m H_2O]^{x-}$ celle de l'interfeuillet [20].

Une grande diversité de composés HDL peut être synthétisée en faisant varier [21] :

- Composition chimique du feuillet.
- Anion intercalé.

a. Composition chimique du feuillet

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

• Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}

• Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}

Miyata et Kumura, (1973), Taylor, (1984), Reichle, (1986), Carrado et Kostapapas, (1988), et Kuma et al., (1989) ont utilisé diverses combinaisons de ces cations divalents et trivalents dans la synthèse des HDL. La figure I.5 résume les différentes combinaisons que l'on peut rencontrer.

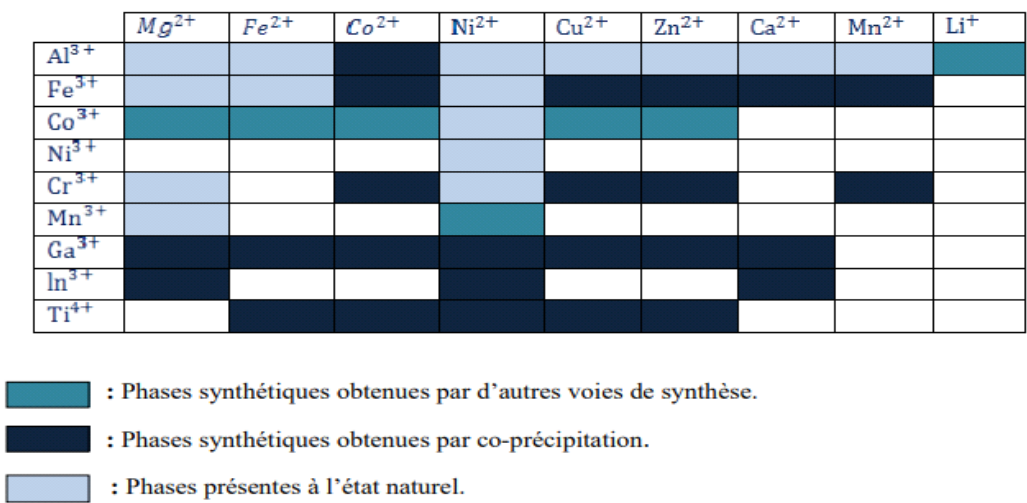


Figure I.5: Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL [20].

b. Anion intercalé

Dans les HDL, les domaines interlamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. Et la nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure hôte impose l'arrangement des espèces interlamellaires dans l'interfeuillet, et facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases « carbonates » pour lesquels l'anion est difficilement échangeable[22]. L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Ces anions peuvent être [23].

- **Anions simples:** CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...etc.
- **Halocomplexes:** $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...etc.
- **Cyanocomplexes:** $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...etc.
- **Oxocomplexe :** $[\text{M}_2\text{O}_2 (\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{M}_2\text{O}_2 (\text{O}_2) \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...etc.
- **Ligands macrocycliques:** métalloporphyrines, métallophthalocyanines...etc.
- **Hétéropolyoxométallates:** $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...etc.
- **Oxométallates:** chromate, vanadate, molybdate...etc.
- **Anions organiques ou polymères:** acides adipique, oxalique, malonique, ouacrylate et polyacrylate, sulfonate...etc.

I.1.4. Méthodes de synthèse d'un HDL

Les premières synthèses d'HDL ont commencé dans les années 1930 avec les travaux de Feitknecht [24], qui a précipité une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base. De nombreux travaux ont porté sur le développement et l'étude de différentes méthodes afin d'élaborer et de modifier des phases HDL. Les principales ont représentées schématiquement sur la figure I.6.

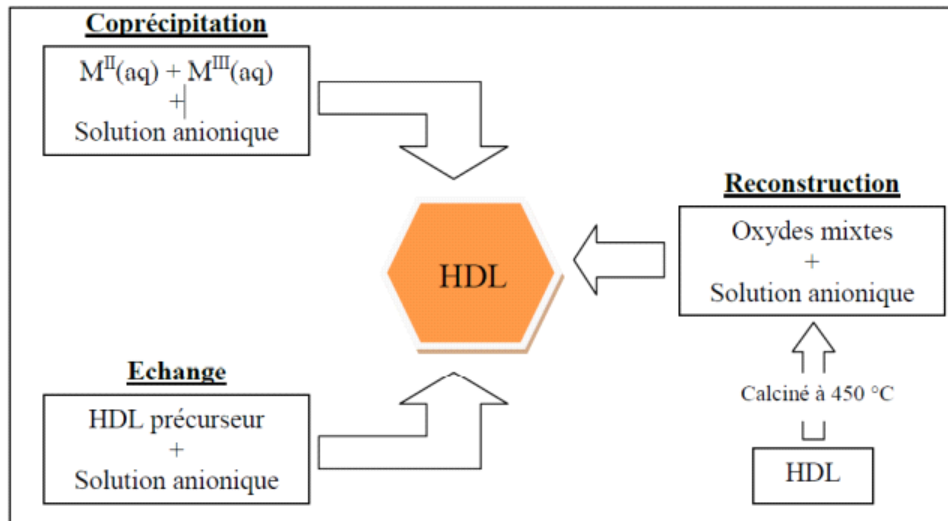
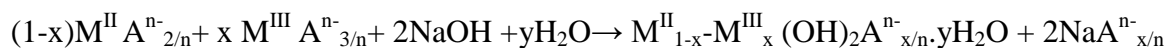


Figure I.6: Schéma regroupant les méthodes usuelles de synthèse des HDLs [25]

a. Coprécipitation

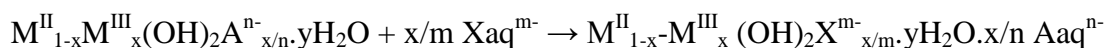
Cette méthode de synthèse a été développée par Miyata et al. en 1975[26] est la plus utilisée pour préparer les HDL, puisqu'elle permet la maîtrise et l'ajustement de la composition chimique du matériau et de sa morphologie. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée d'un mélange de sels de métaux divalents et trivalents, sous forme d'hydroxydes et en proportions adéquates, dans une solution alcaline contenant l'anion d'intercalation, de façon à maintenir le pH constant pendant toute la réaction. Chaque système de cations possède un domaine de pH bien optimisé pour l'obtention d'hydroxyde [27]. Un domaine de pH bien défini correspondant à la coprécipitation totale des métaux existe pour chaque système :



b. Echange anionique

L'échange anionique est une réaction topotactique qui préserve la structure iono-covalente des feuillets, favorisée aux faibles liaisons anions/feuillets, d'où l'ordre suivant: $CO_3^{2-} \ll Cl^- \ll NO_3^-$. L'échange se fait généralement par la mise de l'HDL précurseur, doté de préférence d'ions chlorure ou nitrate, en suspension dans une solution d'anion à échanger, avec ensuite l'ajustement du pH sous agitation à l'abri du CO_2 de l'air, au risque que celui-ci vienne s'intercaler.

La réaction qui se produit est la suivante:



Il y a plusieurs facteurs qui influent sur le taux d'échange anionique des HDLs :

- L'affinité de l'anion à intercaler.
- Le milieu réactionnel.
- Le pH du milieu.
- La température.
- La composition chimique du feuillet.

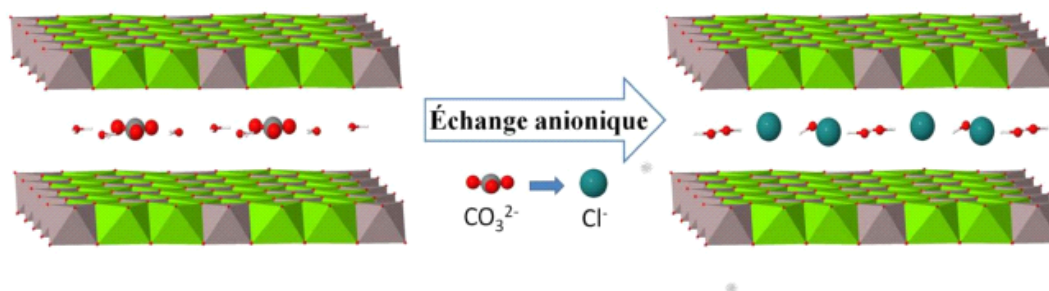


Figure I.7: Echange du carbonate (CO_3^{2-}) vers le chlorure (Cl^-) pour un HDL Mg^{II+}/Al^{III+} à $x = 0,33$ [28].

c. Calcination-reconstruction

La recombinaison des oxydes mixtes formés après calcination pour aboutir à une nouvelle phase HDL. Ce domaine possède une propriété exceptionnelle de « régénération » appelée, « Effet mémoire », et ce, dans le but de substituer l'anion dégradé par un autre anion, avec toutefois de bonnes conditions opératoires de calcination.

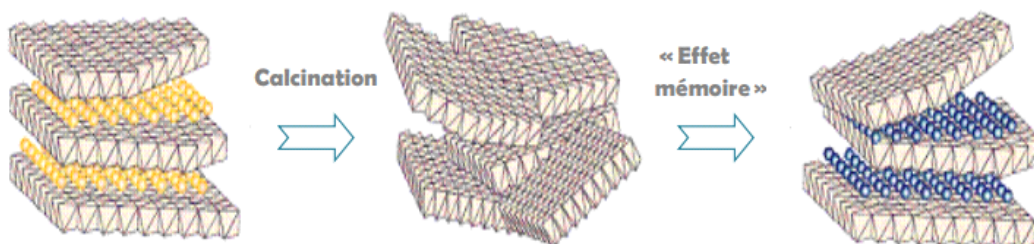


Figure I.8: Principe de la reconstruction « Effet mémoire » [29].

I.1.5. Applications des HDL

Les HDLs sont facilement synthétisées au laboratoire, ils représentent une source peu coûteuse, polyvalente et potentiellement recyclable. La diversité et la flexibilité de la composition de ces matériaux conduit à l'augmentation de leur utilisation dans différents domaines.



Figure I.9:Principaux domaines d'applications des HDL.

a. Catalyse

Les oxydes, mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse, grâce à leurs nouvelles propriétés on peut distinguer :

- **catalyse basique (anionique ou cationique):** Elle intervient dans des réactions, comme par exemple, de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de B-propiolactone ou la condensation d'aldols[30].
- **Les supports de catalyseurs:** Les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type Ziegler Natta [30].

b. Environnement

Les hydroxydes doubles lamellaires HDLs peuvent être des matrices intéressantes pour la dépollution de l'environnement. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques, ils s'avèrent être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances chimiques...etc.

c. Pharmaceutique

- HDL comme agents antiacides et antipepsiniques: Ces phases sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et de la pepsine dans l'estomac, agir contre les ulcères gastriques [31].
- Ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires. Molécules actives 'vitamines, médicaments'.
- Comme filtres UV sont appropriés à des formulations de crèmes solaires [32].
- L'utilisation des HDL contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer.

Partie I.2



Amoxicilline (AMX)

Introduction

Les substances pharmaceutiques sont considérées comme une catégorie de polluants uniques en raison de leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques spéciales qui les différencient des autres polluants organiques. Elles sont classées dans la catégorie des « micropolluants » car elles ont été détectées dans l'environnement à des concentrations de l'ordre du mg/L et du µg/L [33].

La présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols.

Parmi toutes les substances pharmaceutiques présentes dans l'environnement, ces dernières années, les antibiotiques constituent une menace majeure pour la sécurité en matière de santé publique, donc c'est des substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique.

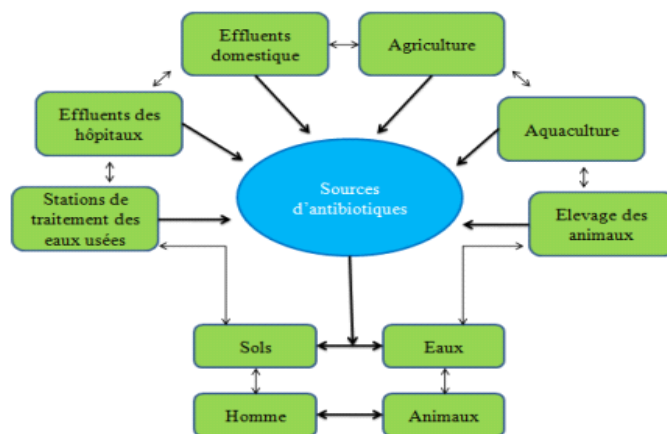


Figure I.10 Différents types des sources de contamination des sols et des eaux par les antibiotiques [34]

Les antibiotiques sont des substances antimicrobiennes d'une grande activité et sélectivité dans le traitement de la majorité des infections.

Ils sont d'origine synthétique, semi-synthétique ou naturelle, produits par des bactéries ou des champignons, ayant des sites d'actions bien définies et un mécanisme d'action précis [35].

Les antibiotiques peuvent être divisés en plusieurs classes (tableau I.1).

Tableau I.1: Les classes d'antibiotiques les plus importantes [36].

Classe	Exemple
Sulfonamides	Sulfaméthazine
Phénicol	Chloramphénicol
β -lactamines	Amoxicilline
Glycopeptide	Vancomycine

Parmi ces classes on trouve la famille des pénicillines et notamment l'amoxicilline c'est un Facteur de Bioconcentration (BCF), sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ils peuvent aussi se concentrer dans les chaînes environnementales [37].

I.2.1. Définition de l'amoxicilline

L'amoxicilline (AMX) est un antibiotique de la famille β -lactamines de groupe des pénicillines, il est fréquemment utilisé en médecine, qui agit contre de multiples infections bactériennes en raison de son large spectre d'activité antimicrobienne et sa faible toxicité [38].

**Figure I.11:** L'amoxicilline en poudre.

I.2.2. Structure de l'amoxicilline

L'amoxicilline possède trois groupements ionisables: le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire NH₂ sur la chaîne latérale du cycle β -lactame. Tel qu'il a été illustré la figure I.12 ci-dessous.

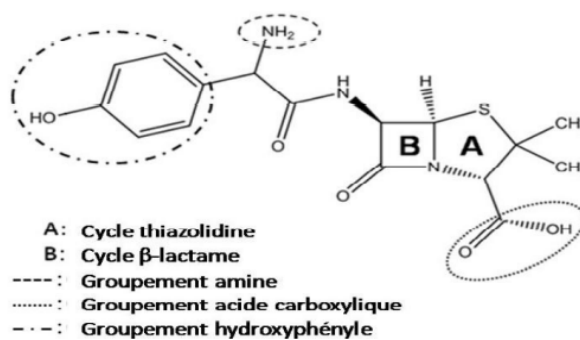


Figure I.12: Formule développée de l'amoxicilline [39].

I.2.3. Caractéristiques de l'amoxicilline

Le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques.

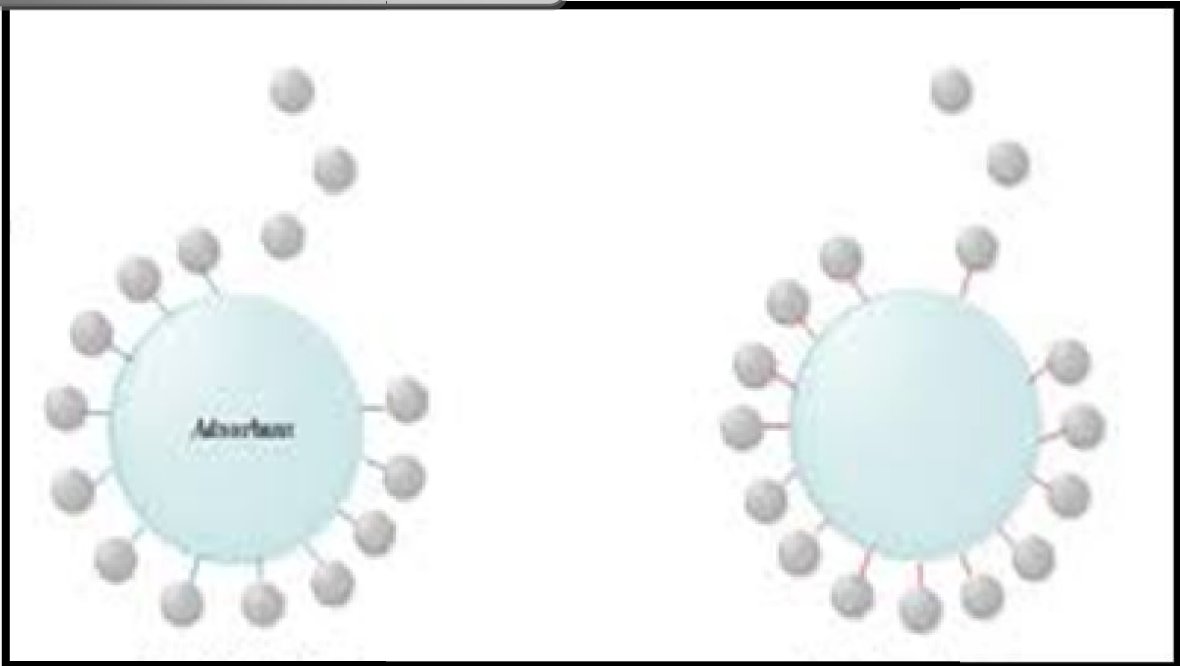
Tableau I.2: Caractéristiques de l'amoxicilline.

Nom	Amoxicilline
Classe thérapeutique	Antibiotique
Formule brute	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	365,4
Solubilité dans l'eau ($mg \cdot L^{-1}$)	3430
Famille	β -lactamines
pKa	2.8
λ_{max} (nm)	232

I.2.4. Impact sur l'environnement

Les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés, et aussi posent plusieurs problèmes majeurs même à de faibles concentrations qui mènent à des effets toxiques sur les espèces aquatiques et des effets négatifs sur la santé humaine [40].

Partie I.3



Adsorption

Introduction

Le phénomène d'adsorption est un procédé de traitement qui constitue aujourd'hui une grande importance sur la technologie, dans l'élimination d'une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement et surtout dans le traitement des eaux et de l'air. Et largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption », le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [41, 42].

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (Figure I.2). C'est un phénomène de surface.

L'adsorption par un solide peut être définie, comme le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface solide. Il s'agit donc d'un transfert de matière de la phase gazeuse ou liquide vers la surface solide [43].

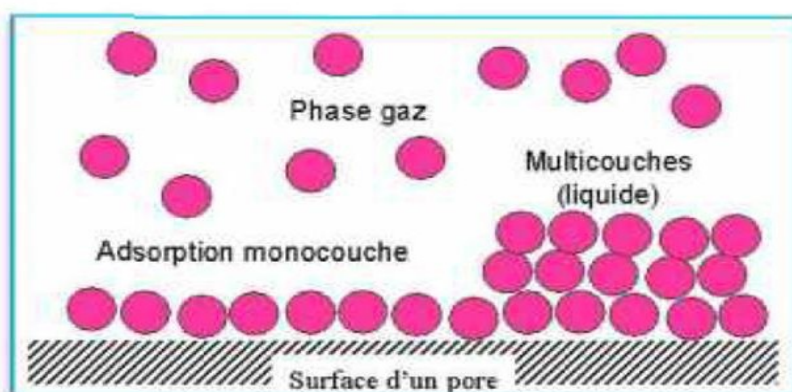


Figure I.13: Phénomènes d'adsorption [44]

I.3.2.Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat-surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en quatre étapes comme il est illustré dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Les différentes étapes de l'adsorption [44]

Etape 1	Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule	Très Rapide
Etape 2	Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe)	Rapide
Etape 3	Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores)	Lente
Etape 4	Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile	Très Rapide

I.3.3.Type d'adsorption

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption: l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

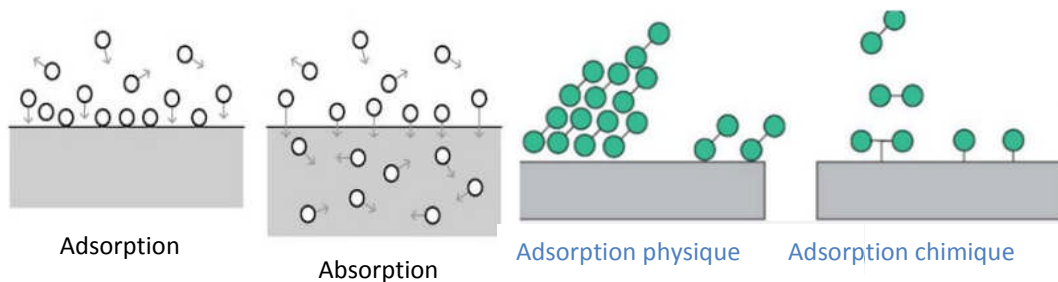


Figure I .14. Type d'adsorption.

a. Adsorption physique

Ce type d'adsorption est spontané et implique des forces électrostatiques entre le soluté et la surface du solide de l'adsorbant. Les interactions mises en jeu sont de faible énergie (de l'ordre de 20Kj/mole)[45]. Ce type d'adsorption est exothermique, se produit à des températures basses et peut se faire en monocouche ou multicouches [46].

b. Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Au cours de l'adsorption chimique les molécules adsorbées recouvrent la surface solide par formation d'une monocouche. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [47].

Ce processus est endothermique, lente, irréversible et implique la création des liaisons chimiques spécifiques en surface de l'adsorbant.

I.3.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont opératoires dans les systèmes physiques, biologiques, et chimiques. Des opérations d'adsorption sont utilisées dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [48].

I.3.5. Facteurs influents sur l'adsorption

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores de dimensions moléculaires qui exercent sur toutes les molécules situées dans leur environnement immédiat, une attraction dont la force dépend entre autres, de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface. Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption [49].

- **Surface spécifique des adsorbants**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique, la dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Plus la surface est grande, plus l'adsorption est meilleur[50].

- **Nature et choix de l'adsorbant**

Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible. Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que:

- ✓ Une surface spécifique assez importante,
- ✓ Avoir une grande capacité d'adsorption,
- ✓ Être disponible et bon marché,
- ✓ Avoir une possibilité de régénération [51].

- **Nature de l'adsorbat**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires, d'après la règle de Lundenius, moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [52].

- **pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption[53].

- **Température**

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase et la surface d'un solide[54].

- **Solubilité**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. L'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des composés adsorbés et vis-ver-sa [55].

I.3.6. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Nous présentons ci-dessous les deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés à fin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

a. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren est exprimée par l'équation (Eq. I.1) suivante [56] :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq. I.1})$$

Avec :

- K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).
- Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g).
- Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Après intégration de l'équation et application des conditions aux limites, on obtient la forme (Eq. I.2) intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

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

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante de vitesse k_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine.

b. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est développé par Y.S.Ho et G.Mckay en 1998 qui traduit l'existence d'un équilibre entre l'espèce en solution et l'espèce adsorbée. Il est donné par la formule (Eq. I.3) suivante [57] :

$$dQ_t/dt = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. I.3})$$

- Q_t : Quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).
- Q_e : Quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).
- K_2 : Constante de vitesse du deuxième ordre ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$).
- t : temps en minute(min).

Après intégration de l'équation et application des conditions aux limites, on obtient la forme (Eq. I.4)intégrée suivante :

$$t /Qt= 1 /K_2.Q_e^2 + 1/Q_e. t(\text{Eq. I.4})$$

La quantité adsorbée Q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/Qt en fonction de t .

I.3.7. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constantel'équation (Eq. I.5)suivante[58] :

$$Q_e= (C_0.C_e) \times V /m(\text{Eq. I.4})$$

Où

- V : Volume de la solution (L).
- m : Masse d'adsorbant (g).
- C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L).
- Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g).
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

a. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont GILES et al. (1974), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de HINZ (2001) et, plus récemment, de LIMOUSIN et al. (2007) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi ces formes d'isothermes on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La figure I.15 présente cette classification :

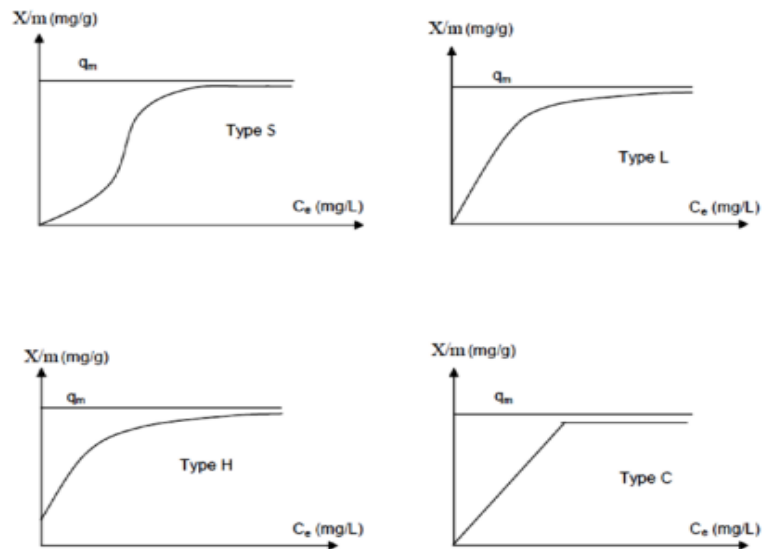


Figure I.15 : Allure des isothermes en phase liquide [59].

- **Isothermes de type L**

Correspondant à l'isotherme de Langmuir indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles.

- **Isothermes de type C**

Correspond à un isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.

- **Isothermes de type H**

Correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration est faible.

- **Isothermes de type S**

Correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.

I.3.8. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption [60].

I.3.8.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [61]:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

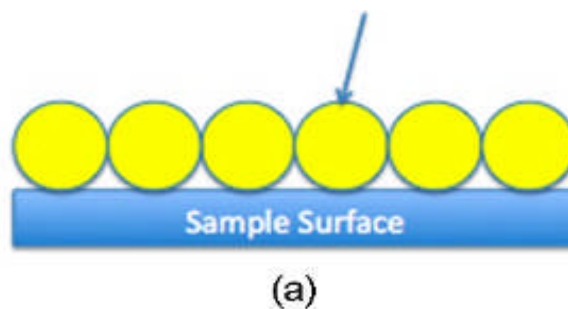


Figure I.16: Modèle d'adsorption de Langmuir (Monocouche)

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation (Eq. I.6) suivante :

$$Q_e / Q_m = K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{Eq. I.6})$$

Où :

- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption (mg. L^{-1}).
- Q_e : Quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg. g^{-1}).
- Q_m : Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg. g^{-1}).

- K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).

Le développement de l'équation (Eq. I.6) conduit à la forme linéaire de l'isotherme de « Langmuir », l'équation (Eq. I.7) suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e/Q_m \text{ (Eq. I.7)}$$

Les valeurs des paramètres de Langmuir « Q_m » et « K_L » sont obtenus en traçant la courbe « $1/Q_e$ » en fonction « $1/C_e$ ».

La fiabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L , l'équation (Eq. I.8) suivante :

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \text{ (Eq. I.8)}$$

- $R_L > 1$, les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- $R_L < 1$, les conditions de l'adsorption sont favorables.
- $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

I.3.8.2. Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption. On le considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées, l'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface [62].

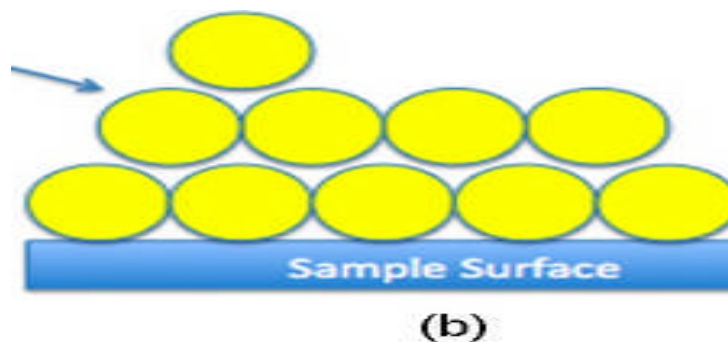


Figure I.17: Modèle d'adsorption de Freundlich (multicouche)

Le modèle de Freundlich est décrit par une équation semi-empirique largement utilisée. Elle

donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides, l'équation (Eq. I.9) suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \text{ (Eq. I.9)}$$

Où :

- Q_e : Quantité du soluté adsorbée par gramme de solide (mg. g^{-1}).
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg. L^{-1}).
- K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption (L.mg^{-1}).
- $1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante (Eq.I.10):

$$\ln Q_e = (\ln C_e) / n + \ln K_f \text{ (Eq. I.10)}$$

Les valeurs des paramètres de Freundlich « K_f » et « n » sont obtenus en traçant la courbe « $\ln Q_e$ » en fonction « $\ln C_e$ ».

Pour des faibles valeurs de n :

- ($0,1 < n < 0,5$) : L'adsorption est bonne.
- ($0,5 < n < 1$) : L'adsorption modérée.
- ($n > 1$) : L'adsorption est faible.

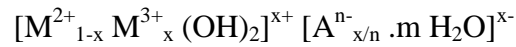
Chapitre II



Synthèse et caractérisation de Mg-Al-Fe-HDL

Introduction

Les hydrotalcites sont des argiles anioniques de formule générale[63]:



Les performances des hydrotalcites sont fortement liées aux conditions opératoires de synthèse, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire (M^{2+}/M^{3+}).

Les hydrotalcites sont facilement synthétisées au laboratoire, le plus souvent par la méthode de coprécipitation à pH constant. C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants.

Dans la première partie nous décrirons le protocole de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg-Al-Fe avec un rapport molaire R:

$$R = \left[\frac{nMg^{2+}}{nAl^{3+} + nFe^{3+}} \right] = 2$$

II.1. Protocole expérimental de synthèse de Mg-Al-Fe

a. Mode opératoire

Le solide Mg-Al-Fe a été synthétisé à pH constant en préparant deux solutions. Une solution (A) contient un mélange des sels de nitrates magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et nitrates d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et nitrate de fer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, dissous dans 100 mL d'eau distillée. Une solution (B) d'hydroxyde de sodium (NaOH) dissous dans 70 mL d'eau distillée (Les références de tous les produits utilisés pour nos préparations sont données en annexe). Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à 12 à la température ambiante avec une agitation magnétique pendant 1 h 30 min. Le mélange est ensuite porté à reflux sous agitation vigoureuse à 70°C pendant 15 h afin de permettre la croissance des cristaux et l'obtention d'un précipité sous forme de gel. Après retour à la température ambiante, 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. Les différentes étapes de préparation de solide Mg-Al-Fe-300 sont représentées sur la figure II.1.

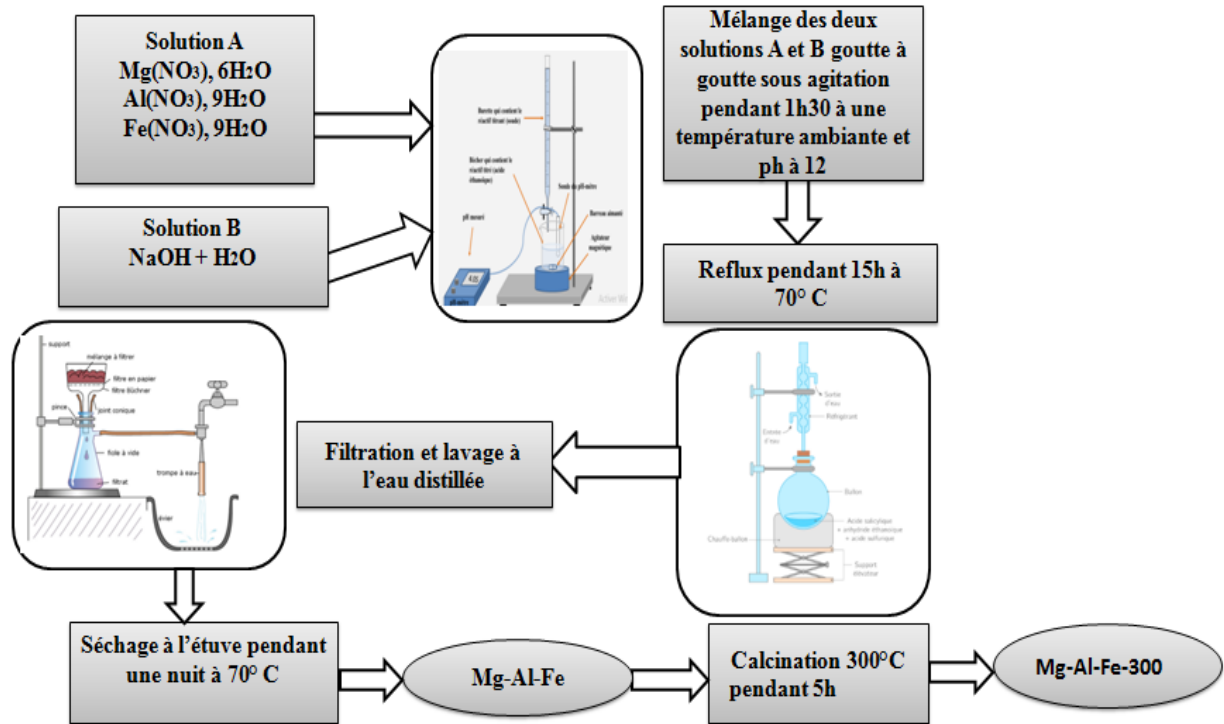


Figure II.1. Schéma représentatif pour la préparation de Mg-Al-Fe

b. Nomenclature

Tableau II.1: La nomenclature retenue pour chaque échantillon.

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

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

Dans la seconde partie, les résultats de caractérisations obtenues sont présentés par les différentes techniques physico-chimiques à savoir: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et enfin et particulièrement la diffraction des rayons X (DRX) qui permet l'identification des phases obtenues[63].

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 important pour caractériser l'interface solide-solution. En effet, à ce pH l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface.

Afin de déterminer ce pH, plusieurs solutions aqueuses de 20 mL de NaCl 0,01M et de pH variant de 1 à 12 ont été préparées. A chaque solution, une masse de 0,05 g d'adsorbant est ajoutée et l'ensemble est soumis à une agitation de 250 tours/min pendant 2h à une température ambiante. Le pH des solutions de NaCl a été ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl et mesuré par un pH mètre. Ce dernier est étalonné avant chaque mesure avec des solutions tampons (pH = 4, 7 et 9).

Le tracé de la courbe ΔpH en fonction du pH initial nous a permis de déterminer le pH_{PCZ} qui correspond à $\Delta pH=0$, c'est-à-dire pH final =pH initial (Figure II.2).

D'après cette figure II.2, nous constatons que le pH_{PCZ} du Mg-Al-Fe-300 est de 6,4.

Pour des pH > pH_{PCZ} , la surface est chargée négativement, alors que pour des pH < pH_{PCZ} , la surface est chargée positivement.

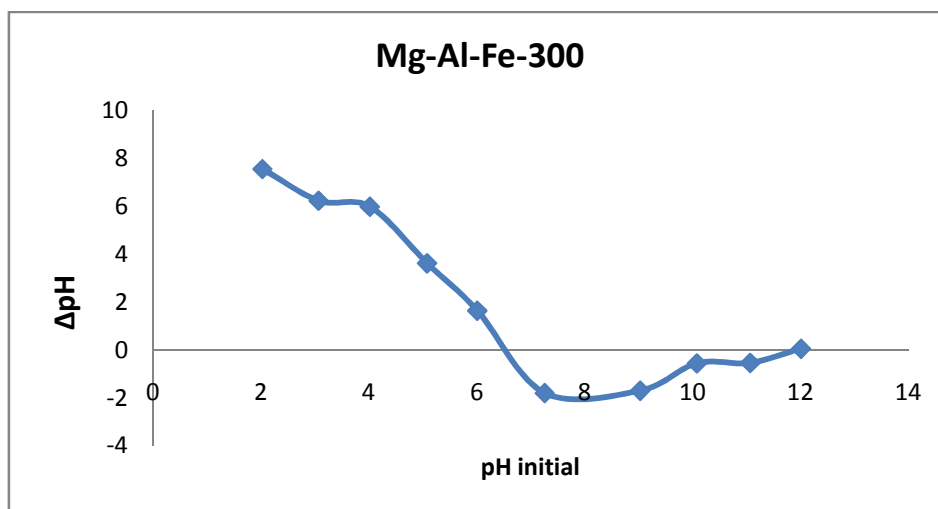


Figure II.2: Détermination du pH du point de charge zéro " pH_{PCZ} " correspondant à Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ mg/L, $T= 25$ °C et $V_a = 250$ tr/min).

II.2.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

L'analyse chimique de l'échantillon Mg-Al-Fe a été réalisée par absorption atomique, après attaque du solide par HNO_3 .

Cette méthode d'analyse permet de déterminer la teneur de chaque élément constitutif du solide, d'aboutir à sa formulation chimique. Le tableau II.2 regroupe les résultats de l'analyse chimique.

L'analyse chimique élémentaire montre bien que le rapport molaire expérimentale ($R = \text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = 2,84$) a augmenté par rapport à la valeur théorique fixée initialement. Ceci est du probablement à une incorporation incomplète des cations de Fe à l'intérieur des couches de type brucite.

Tableau II.2: Composition chimique obtenue par la Spectrométrie Absorption Atomique (SAA).

Echantillon	Rapport molaire théorique $R = \left[\frac{M^{2+}}{M^{3+}} \right]$	Rapport molaire expérimentale $R = \left[\frac{M^{2+}}{M^{3+}} \right]$	Formule chimique
Mg-Al-Fe	2,00	2,84	$\text{Mg}_{0,63}\text{Al}_{0,26}\text{Fe}_{0,11}$

II.2.3. Diffraction Par Rayons X (DRX)

Nous présentons les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons Mg-Al-Fe non calciné et Mg-Al-Fe-300 calciné.

Nous reportons dans la figure II.3, le diffractogramme d'une hydrotalcite Mg-Al non calciné avec $\text{Mg}/\text{Al} = 2$. Celui-ci révèle une allure générale correspondant au spectre typique des composés hydrotalcites. Nous observons de nombreuses réflexions fines ce qui signifie que nos matériaux possèdent une bonne cristallinité. Les pics détectés sont énumérés ci-dessous [64].

- Des pics intenses et symétriques: (003), (006), (012).
- Des pics larges asymétriques: (015), (018), (110) et (113).

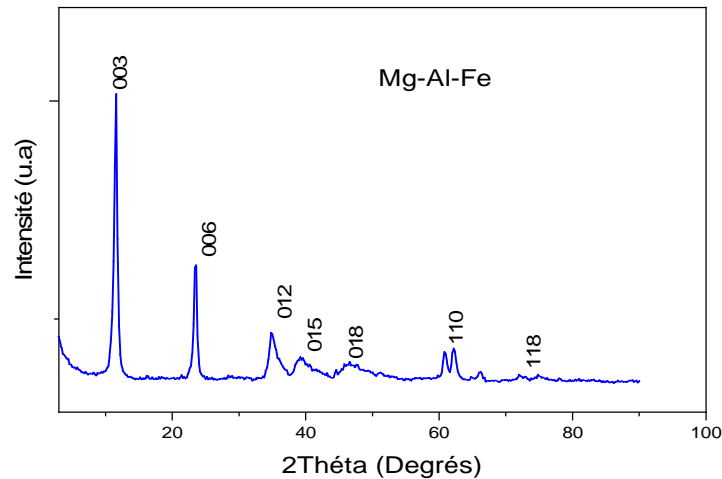


Figure II.3: Diffractogramme RX de solide Mg-Al-Fe

Les différentes distances inter-réticulaires et leurs indexations, selon les plans réticulaires (hkl) observés dans la littérature sont présentées sur le tableau (II.3) et les réflexions (110), et (003) permettent de calculer respectivement les valeurs des paramètres (a) et (c) d'une maille qui confirme l'obtention effective et réelle de la structure des hydroxalcsites. Sachant que : $a = 2 d_{110}$ et $c = 3 d_{003}$.

Avec : «a » correspond à la distance des deux cations métallique voisins.

« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

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

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

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot (\sin \Theta)}$$

Où :

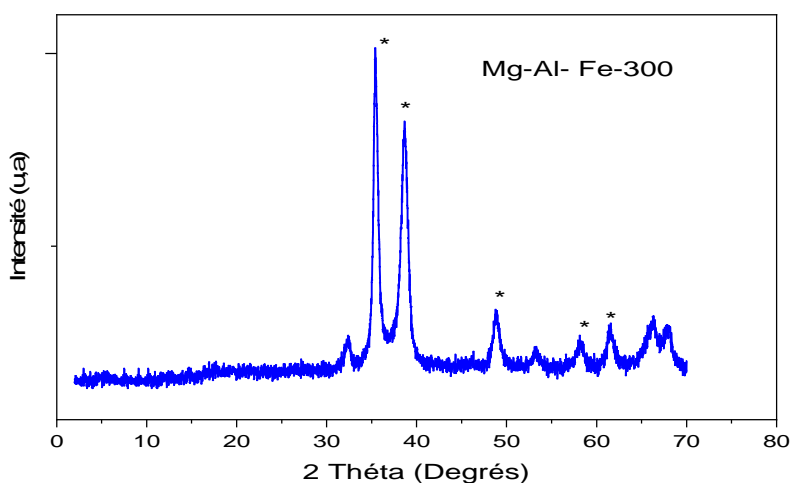
- λ : Longueur d'onde des rayons X.
- Θ : Angle de diffraction.

Tableau II.3 : Paramètres cristallographiques de Mg-Al-Fe.

Echantillon	Paramètre de la maille			
	raie (003)		raie (110)	
Mg-Al-Fe	$d_{003} = 7,58 \text{ \AA}$	$c = 22,74 \text{ \AA}$	$d_{110} = 1,51 \text{ \AA}$	$a = 3,023 \text{ \AA}$

La figure II.4 regroupe les spectres de diffraction de rayons X obtenus après calcination. La calcination des hydrotalcites provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles) et une déshydroxylation (perte des anions) qui peut conduire, en outre, aux oxydes mixtes quand la température est suffisamment élevée. Les conditions expérimentales de ce traitement thermique confèrent aux matériaux obtenus certaines propriétés à savoir [65]:

- Une surface spécifique relativement importante.
- Des propriétés acido-basiques et même redox.
- Meilleure dispersion de la phase active.
- Enfin ces oxydes présentent une propriété intéressante en catalyse qu'est « l'effet de mémoire » leur permettant de retrouver par hydratation sous certaines conditions, leur structure lamellaire initiale.

**Figure II.4:** Diffractogramme RX de solide Mg-Al-Fe-300. *MgO

Les résultats obtenus révèlent la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite, cette dernière s'est décomposée pour former des oxydes métalliques de type MgO [FichierJCPDS N° 29-1486]. La figure II.4 présente le spectre Mg-Al-Fe-300.

II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin de compléter ces premières données de caractérisation des hydrotalcites, une analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été engagée.

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface du solide.

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges de Mg-Al-Fe non calciné et Mg-Al-Fe-300 calciné sont présentés sur la figure II.5 et II.6.

Le spectre infrarouge de l'échantillon non calciné montre la présence d'une large bande de vibration au voisinage de 3430 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles lamellaires liés aux différents cations métalliques $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ ainsi qu'aux molécules d'eau insérées dans l'espace interlamellaire ou physisorbées à la surface comme confirmé par la littérature [66].

Une bande de vibration observée au voisinage de 1638 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées. Il a été noté l'existence d'une forte bande d'absorption à 1345 cm^{-1} que nous pouvons associer aux espèces carbonates CO_3^{2-} résiduels non éliminées pendant la calcination [66].

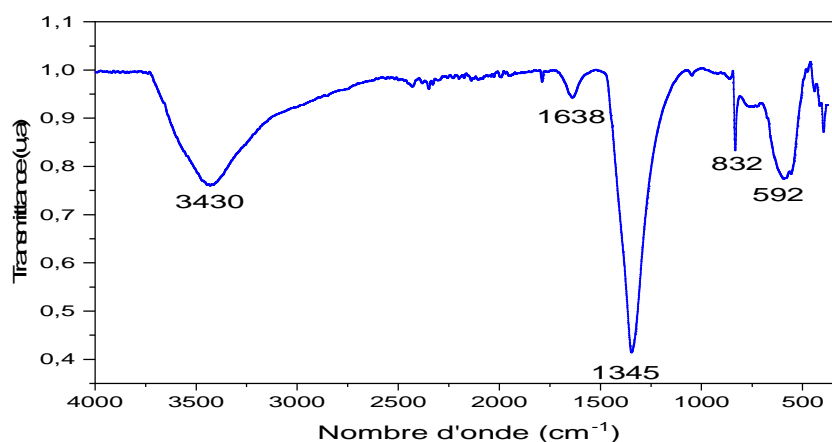


Figure II.5: Spectre infrarouge de l'échantillon Mg-Al-Fe.

Le traitement thermique des échantillons à 300°C influe de manière significative sur l'intensité des bandes de vibrations précédemment enregistrées (avant calcination) de sorte que celles-ci diminuent de manière plus au moins apparente.

Il apparait, essentiellement, des bandes de vibration dans la zone inférieure à 100 cm⁻¹ que nous pouvons associer à l'oxyde métallique MgO[67].

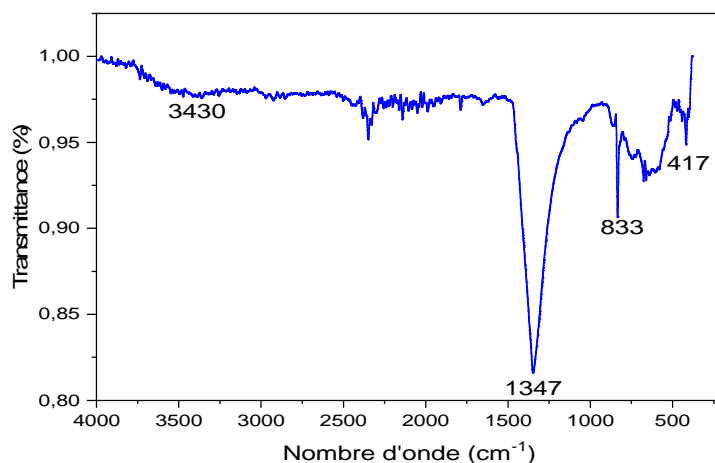


Figure II.6: Spectre infrarouge de l'échantillon Mg-Al-Fe-300.

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[68].

Les clichés MEB pour nos solides sont présentés sur la figure II.7.

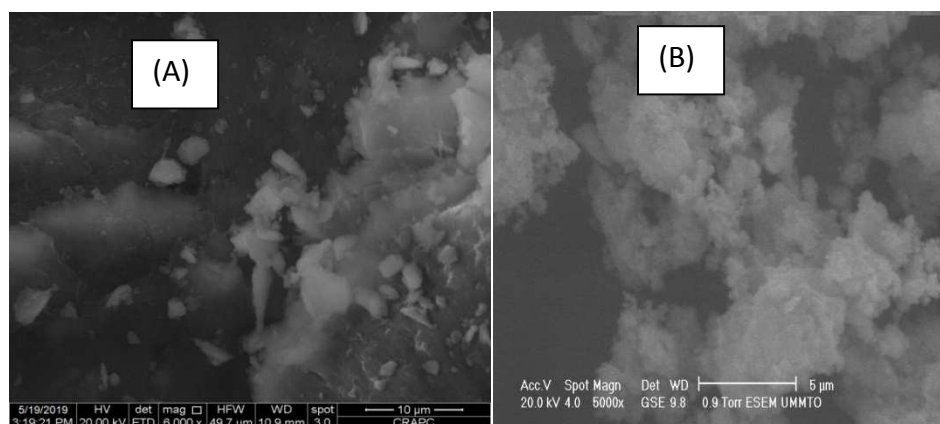


Figure II. 7: Micrographie des solides: (A) Mg-Al-Fe et (B) Mg-Al-Fe-300

Les micrographies de nos échantillons Mg-Al-Fe et Mg-Al-Fe-300 révèlent que nos solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques avec des contours poreux, légèrement irréguliers se présentant sous forme d'agglomérats avec différentes tailles des grains.

Conclusion

Au cours de l'étude présentée dans ce chapitre, nous avons synthétisé les hydrotalcites de formule générale $([M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot m H_2O]^{x-})$ que nous avons examiné par différentes techniques physico-chimiques:

- ✓ L'analyse chimique par absorption atomique a permis de vérifier que le rapport molaire M^{2+} / M^{3+} de l'échantillon Mg-Al-Fe a augmenté par rapport à la valeur théorique fixée initialement.
- ✓ L'analyse structurale par diffraction des rayons X de l'échantillon Mg-Al-Fe, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques. Après calcination, dans le cas de l'échantillon Mg-Al-Fe-300 le diffractogramme de rayons X, montre la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite qui conduit à l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques de type MgO.
- ✓ La microscopie électronique à balayage montre que les micrographies de Mg-Al-Fe et Mg-Al-Fe-300 possèdent une morphologie plus au moins semblable, sphérique et poreuse qui se présente sous forme d'agglomérats dont la taille des grains est différente.
- ✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes caractéristiques d'hydrotalcite.

Chapitre III



**Adsorption d'amoxicilline
sur les HDL**

Introduction

Dans cette étude, des expériences ont été effectuées pour étudier l'élimination de l'amoxicilline par le procédé d'adsorption, en utilisant les HDL de type Mg-Al-Fe.

L'adsorption des molécules pharmaceutiques sur un adsorbant dépend de divers paramètres comme la température, le pH, la concentration initiale du polluant, le temps de contact et la masse de l'adsorbant.

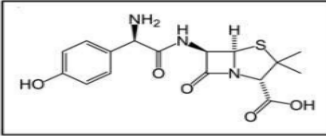

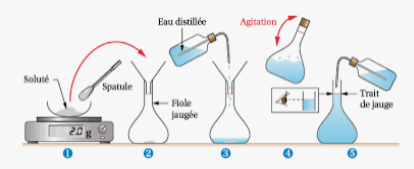
Pour la réalisation de ce travail, nous avons étudié l'influence de ces paramètres sur l'adsorption de l'amoxicilline par Mg-Al-Fe-300. Nous avons également appliqué les différentes lois telles que la cinétique d'adsorption, les isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique.

III. Partie expérimentale

III.1. Polluant étudié (Amoxicilline)

Les caractéristiques physico-chimiques d'AMX utilisées sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques d'AMX [39].

Nom de produit	Amoxicilline	 <p>Acide (2S, 5R, 6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphényl) - acétyle]amino-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-azabicyclo [3.2.0] heptane-2- carboxylique</p>  
Formules brute	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	
Masse Molaire (g/mol)	365.404	
Pka	2.8	
Température de fusion °C	194	
Pression de vapeur saturé (mmHg à 25 °C)	4.69*10 ⁻¹⁷	
pureté	99%	
λ _{max} (nm)	232	

III.2. Protocole expérimental d'adsorption

III.2.1. Mode opératoire

Le procédé d'adsorption d'amoxicilline (AMX) sur le matériau Mg-Al-Fe-300 a été réalisé sur une quantité de 0,05 g dans 20 mL de la solution AMX sous un agitateur va et vient. Après un temps d'agitation fixé on récupère la solution puis filtrée. Le filtrat récupéré est analysé par un spectrophotométrie (UV-Visible) à la longueur d'onde de 220 nm pour déterminer la concentration d'amoxicilline. La quantité d'AMX adsorbés est calculée en utilisant l'équation (Eq.III.1) suivante [69, 70] :

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

Avec :

- Q_t : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g).
- C_0 : Concentration initiale en (mg/l).
- C_t : Concentration à l'instant t en (mg/l).
- V : Volume de la solution en (L).
- m : Masse de l'adsorbant (g).

III.2.2. Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'adsorption d'amoxicilline est comme suit :

1. Spectrophotométrie (UV-Visible) de marque Shimadzo



Figure III.1 : Spectrophotométrie UV-Visible

2. pH-mètre de marqueHANNA



Figure III.2 : pH-mètre de marqueHANNA

3. Agitateur magnétique (Va et vient) de marque Edmund GmbH



Figure III.3 : Agitateur magnétique Va et vient

4. Centrifugeuse de marque Hettich

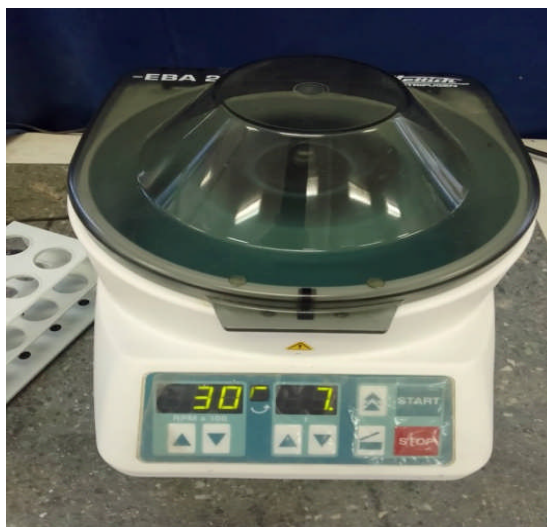


Figure III.4 : Centrifugeuse

III.2.3. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale

Pour la préparation de la courbe d'étalonnage, nous avons effectué des dilutions à partir de la solution mère d'AMX de concentration $C_0 = 10$ mg/L. Une série de fioles jaugées de 50 mL ont été utilisées pour la préparation des solutions filles de concentration désirée (C_1). Les différentes absorbances ont été déterminées (Figure III.5) et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standard variant de 3 à 8 g /L. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. La figure (III.6) représente la courbe d'étalonnage d'AMX.

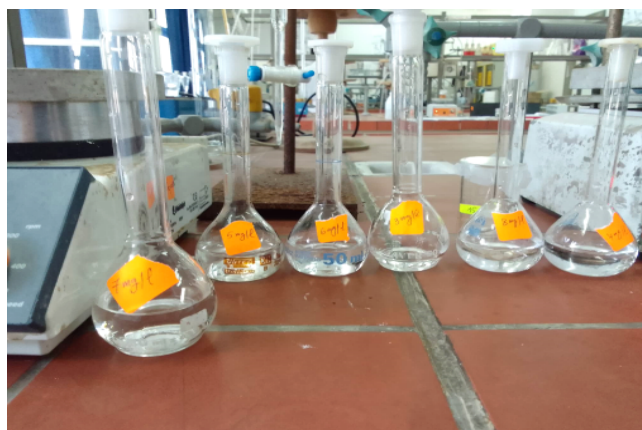


Figure III.5: Des échantillons d'AMX à différentes concentrations

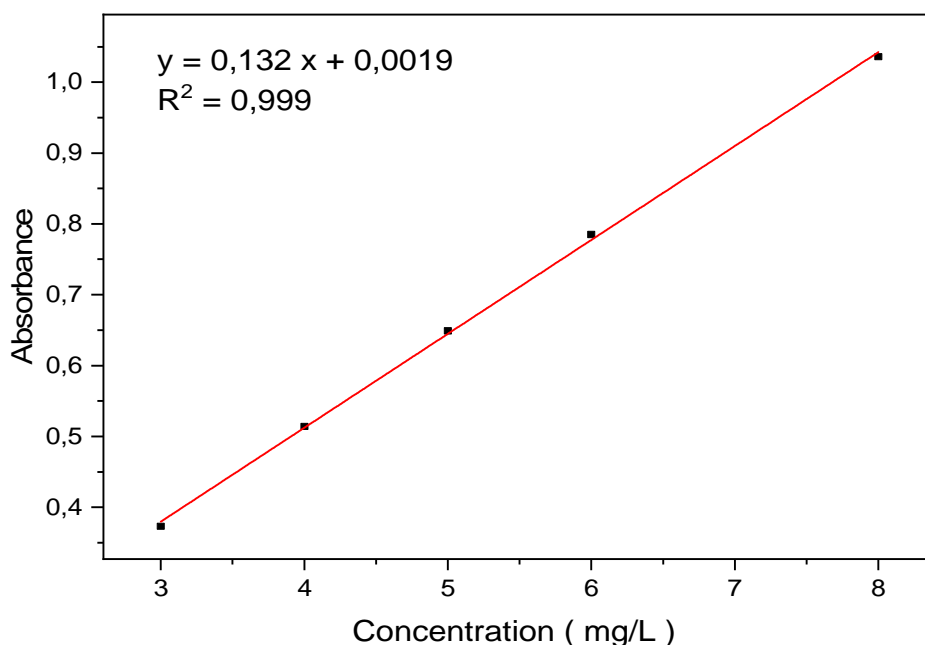


Figure III.6: Courbe d'étalonnage d'AMX

Les données expérimentales rapportées dans la figure III.6 indiquent clairement une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,999$). La valeur élevée du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous a permis de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée, donc la loi de Beer–Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations[71].

III.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption d'amoxicilline.

III.3.1. Effet de la quantité d'adsorbant

Pour suivre l'évolution de la quantité adsorbée d'AMX sur Mg-Al-Fe-300 nous avons, lancé une série d'expérience en variant la masse d'adsorbant de 0.05 à 0.2 g et en gardant les autres paramètres constants ($C_0 = 10$ mg/l, $T = 25$ °C, $pH = 6,4$ et $V_a = 250$ tr/mn).

Les résultats obtenus sont présentés sur Figure III.7 qui montrent que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé.

Cela peut s'expliquer par la formation des agglomérations des particules de l'adsorbant en augmentant sa masse. Il apparaît clairement que la masse de 0,05 g du Mg-Al-Fe-300 montre de meilleure adsorption d'AMX, il atteint 46 mg/g comparées aux autres masses.

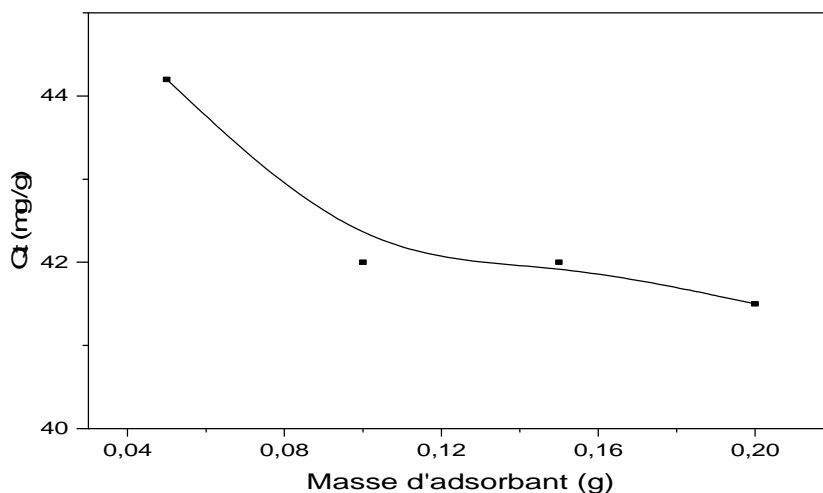


Figure III.7 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe ($C_0 = 10$ mg/l, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6,4$ et $V_a = 250$ tr/mn).

III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption [72]. Une faible agitation rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbé, alors qu'une agitation moyenne favorise ce contact.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300, nous avons testé une gamme de vitesse d'agitation variée entre 150 et 300 tr/min et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 10$ mg/l, masse d'adsorbant = 0,05 g, $\text{pH} = 6,4$, $T = 25$ °C). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.8.

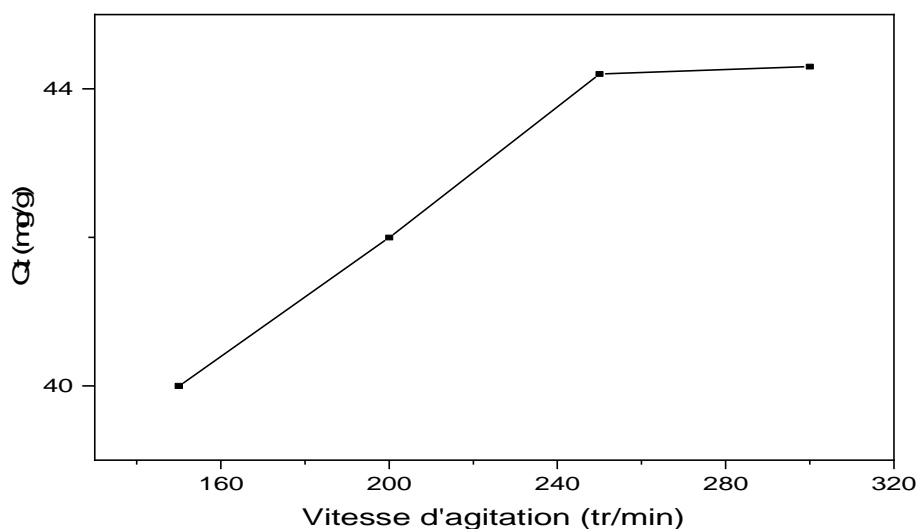


Figure III.8 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe ($C_0 = 10$ mg/l, masse d'adsorbant = 0,05 g, pH=6,4 et $T = 25$ °C)

L'étude de la cinétique, nous montre que l'adsorption d'AMX par le Mg-Al-Fe-300 augmente avec la vitesse d'agitation. Les résultats de ce paramètre révèlent que la quantité d'AMX adsorbée reste inchangée à partir de la vitesse d'agitation de 250 tr/min. Par conséquent l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions défavorables au transfert du polluant vers la surface, Cette augmentation peut s'expliquer par la saturation des sites actifs d'adsorption. En conclusion, dans le cas de notre travail, la vitesse optimale d'agitation du mélange réactionnel est de 250 tr/mn.

III.3.3. Effet du pH

Le pH de la solution est une variable importante, dans une étude d'adsorption [73-74]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions d'AMX par la phase HDL.

Nous avons réalisé des essais d'adsorption en variant le pH entre 2 et 12 par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH), en maintenant les autres paramètres constants ($C_0 = 10$ mg/l, masse adsorbant = 0,05 g, $T = 25$ °C), l'ensemble est mis sous une agitation moyenne de $V_a = 250$ tr/mn pendant 24h, puis filtrée, comme le montre la figure III.9. A la fin, le filtrat est récupéré puis analysé par la spectroscopie UV-Visible.

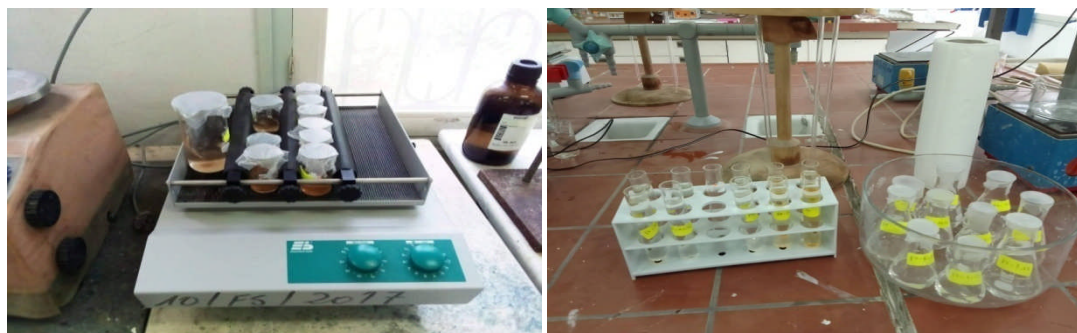


Figure III.9 : Des solutions à différentes valeurs de pH

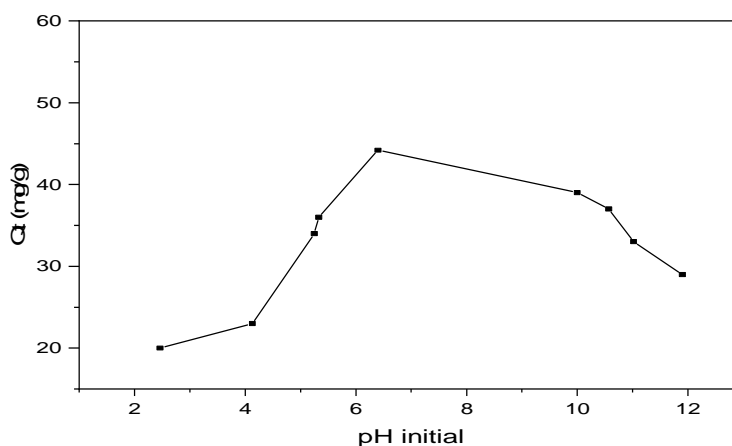


Figure III.10 : Effet du pH sur l'adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe-300
($C_0 = 10$ mg/l, masse adsorbant = 0,05 g, $T = 25$ °C et $V_a = 250$ tr/mn).

D'après la courbe présentée dans la figure III.10, nous constatons que l'adsorption d'AMX par la phase Mg-Al-Fe-300 est influencée par le caractère acido-basique de la solution. Nous observons également que la quantité adsorbée s'accroît avec l'augmentation de la valeur de pH. Pour $\text{pH} = 2$ on remarque une faible quantité adsorbée est de l'ordre de 20 mg/g. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant est entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions d'AMX (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant. Par contre, avec l'augmentation du pH, la surface d'HDL devient de plus en plus chargée négativement ce qui diminue de la compétition (entre les cations métalliques et les H^+) et engendre une bonne interaction entre les ions d'AMX et les sites de la surface. Le pH de la solution est de 6,4, cette valeur convient parfaitement à la réalisation des tests d'adsorption. i

III.3.4. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption a été étudiée pour déterminer le temps d'équilibre, ou à un état de saturation du support par le substrat [75]. Dans notre cas, nous avons varié le temps entre (15 à 180 min) de nos analyses en gardant les autres paramètres constants ($C_0 = 10$ mg/l, masse adsorbant = 0,05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6,4$ et $V_a = 250$ tr/mn). L'évolution de la quantité d'AMX adsorbée en fonction du temps de contact est représentée dans la figure (III.11).

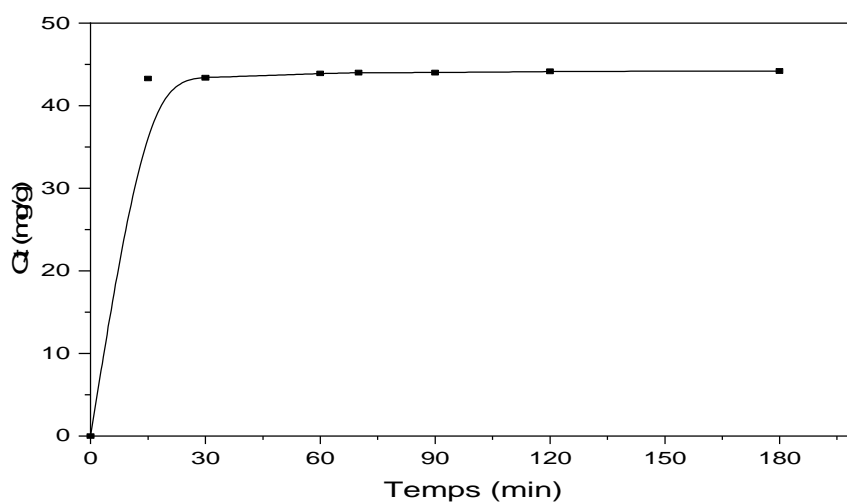


Figure III.11: Effet du temps de contact sur l'adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe-300 ($C_0 = 10$ mg/l, masse adsorbant = 0,05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6,4$ et $V_a = 250$ tr/mn).

Les résultats obtenus montrent que la courbe cinétique présente deux étapes au cours de la rétention d'AMX sur la phase Mg-Al-Fe-300.

Au cours de la première étape nous observons une augmentation rapide de l'efficacité d'adsorption. Ce phénomène est constaté pendant les premières minutes d'agitation de la réaction, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Tandis que, la deuxième étape devient stable après 30 minutes est caractérisée par un ralentissement de l'efficacité d'adsorption parce que les molécules ont besoin de temps pour diffuser à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Le temps d'équilibre est estimé à environ de 30 min avec une quantité adsorbée de 44 mg/g. Par ailleurs, aucune variation significative n'a été observée. Le mélange réactionnelle atteint le

palier de stabilité après 30min de réaction et ce palier est maintenu stable jusqu'à 120 min de test.

III.3.5. Effet de la concentration initiale en AMX

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en AMX en fonction de temps. En prenant en considération une gamme de concentrations d'AMX allant de 3 à 15 mg/L. La cinétique d'adsorption pour chaque concentration initiale étudiée a été effectuée pour un temps variant de 0 jusqu'à 120 min de réaction en gardant les autres paramètres constants (masse adsorbant = 0,05 g, pH= 6,4, T= 25 °C et $V_a = 250$ tr/mn). Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure III.12.

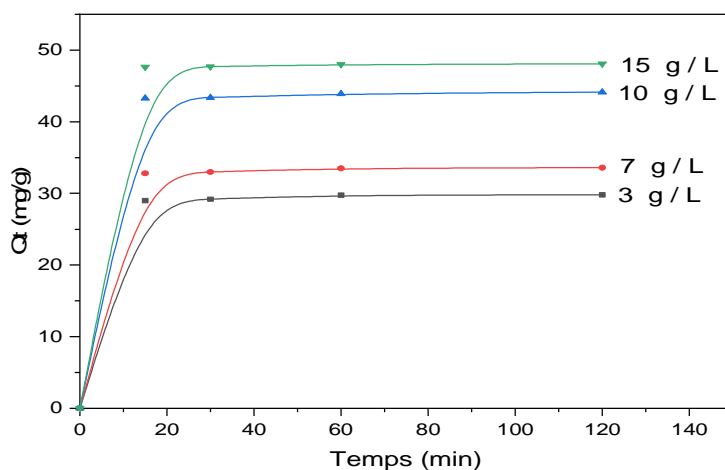


Figure III.12: Effet de la concentration initiale d'AMX sur le Mg-Al-Fe-300 (masse adsorbant = 0,05 g, pH= 6,4, T= 25 °C et $V_a = 250$ tr/mn).

La figure III.12 montre pour les quatre concentrations utilisées, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 30 premières minutes, tandis que la seconde est lente et stable par un ralentissement de l'efficacité d'adsorption. La rétention globale est comparable pour les quatre concentrations avec une quantité adsorbée qui augmente lorsque la concentration augmente, avec des ordres de grandeurs de 29,2, 39,0, 44,0 et 48,0 mg/g respectivement pour les concentrations 3, 7, 10 et 15 mg/L.

III.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles car elles permettent de montrer l'affinité, l'énergie de liaison et la caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat, de comprendre certains mécanismes liés à l'adsorption et de connaître aussi la quantité maximum que peut retenir un adsorbant à sa surface.

Elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules.

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme d'adsorption. Les plus connus et utilisés sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

III.4.1. Application du modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut être écrit de plusieurs manières comme il a été indiqué dans le premier chapitre partie trois. Ce modèle a été exploité pour évaluer son applicabilité vis-à-vis des résultats expérimentaux, qu'il suggère une adsorption en monocouche sur une surface. Ce modèle est représenté par l'équation (Eq. III.2) suivante [76] :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e/Q_m \quad (\text{Eq. III.2})$$

Nous avons tracé la droite $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour la détermination des constantes K_L et Q_m et R_L ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont représentés dans le tableau III.13.

La figure III-13 montre le tracé de la forme linéaire.

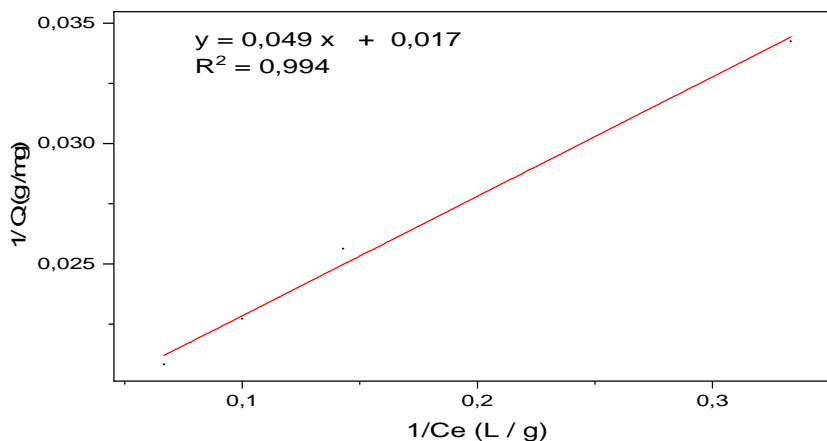


Figure III.13 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300
($C_0=10$ g/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)

III.4.2. Application du modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlichforme des multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées sur des surfaces hétérogènes, Ce modèle est représenté par l'équation (Eq. III.3) suivante [77] :

$$\ln Q_e = (\ln C_e) / n + \ln K_F \text{ (Eq. III.3)}$$

Nous avons tracé $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ qui est représentée par la figure III.14, correspondant à l'expression linéaire de modèle de Freundlich. Les paramètres d'équilibre (K_f , n et R^2) obtenus sont portés sur le tableau III.2.

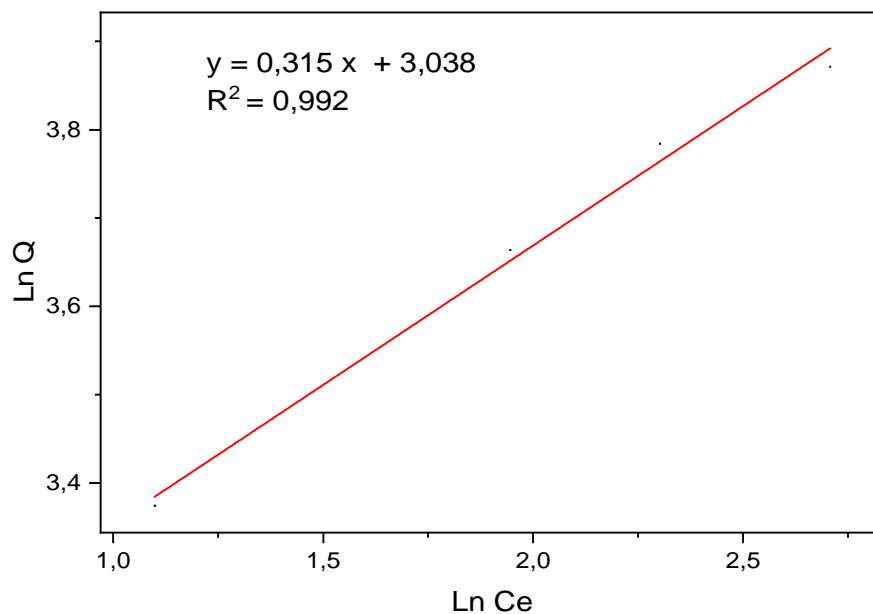


Figure III.14 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300
($C_0=10$ mg/L ; masse d'adsorbant=0,05g ; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min)

Tableau III.2: Paramètres des isothermes de l'adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe-300

Adsorbant	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
	K_L	Q_m (mg/g)	R^2	R_L	n	K_f	R^2
Mg-Al-Fe-300	0,35	58,82	0,994	0,222	3,17	20,86	0,992

D'après le tableau III.2, les valeurs de coefficients de corrélation R^2 pour les deux modèles sont très importants et proches de l'unité. On peut constater que le modèle de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux les données expérimentales.

Ce résultat est confirmé par le coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0,994 et sa valeur de la constante adimensionnelle $R_L < 1$ ce qui signifie que l'adsorption est favorable.

Pour la linéarisation de Freundlich, on trouve la valeur de n est largement supérieur à 1 ($n > 1$), donc mauvaise affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant utilisé. Il s'agit par conséquent d'une adsorption homogène en monocouche, obéit de façon satisfaisante au modèle de Langmuir.

III.5. Cinétique d'adsorption

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation (R^2). Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

La cinétique d'adsorption d'AMX sur le Mg-Al-Fe-300a été analysée selon les modèles, du pseudo premier et second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre

Nous avons utilisé l'équation de Lagergren pour la modélisation des cinétiques d'adsorption d'AMX à différentes concentrations sur Mg-Al-Fe-300. Ce modèle est représenté par l'équation (Eq. III.4) suivante [78] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{Eq. III.4})$$

Les paramètres cinétiques de modèle de pseudo premier ordre, peuvent être obtenus grâce à la représentation: $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ ou K_1 est la pente et $\ln Q_e$ est l'ordonnée à l'origine. Le tracé est représenté dans la figure (III.15).

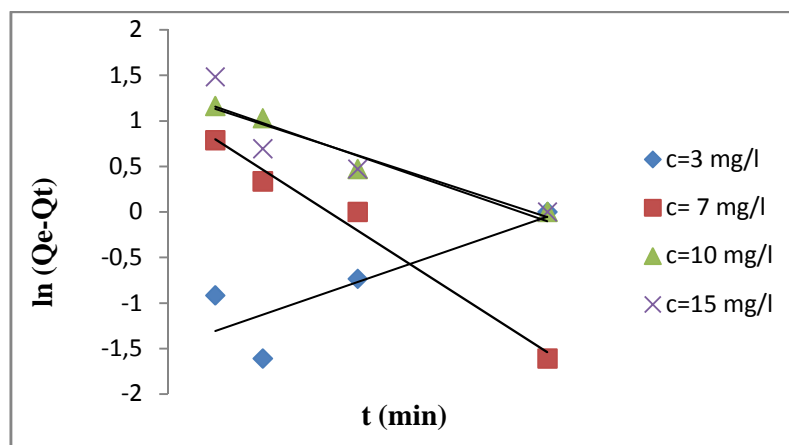


Figure III.15 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ mg/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250\text{tr/min}$).

III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre

L'évolution de t/Q_t en fonction du temps est de la forme linéaire présentée sur la figure (III.16). Ce modèle est représenté par l'équation (Eq. III.5) suivante [79] :

$$t / Q_t = 1 / K_2 \cdot Q_e^2 + 1 / Q_e \cdot t \text{ (Eq. III.5)}$$

Les constantes de pseudo premier et deuxième ordre K_1 et K_2 et les coefficients de corrélation R^2 sont regroupés dans le tableau III.3.

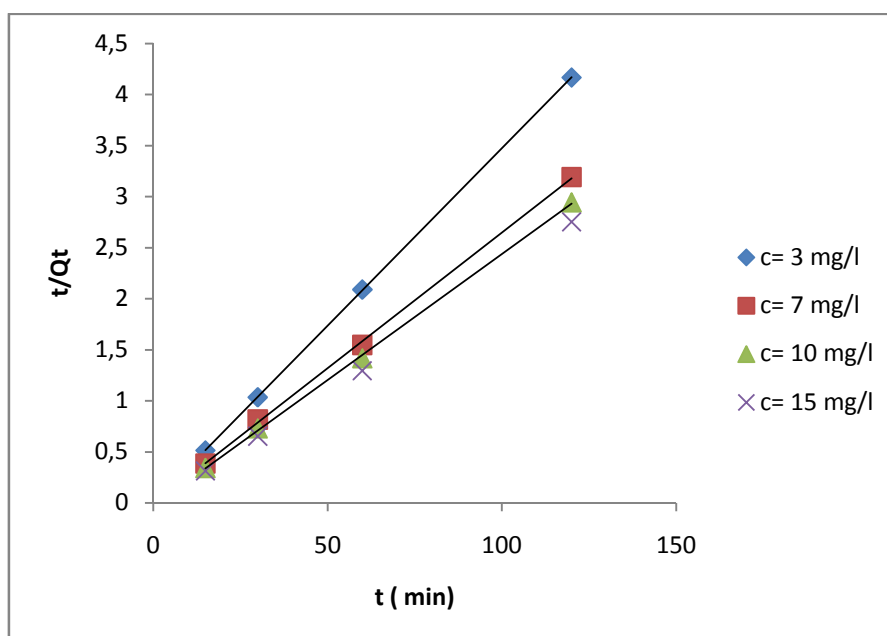


Figure III.16 : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ mg/L ; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250\text{tr/min}$)

III.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou modèle de Weber et Morris [80], 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 (Eq. III.6) suivante :

$$Q_t = K_i * t^{1/2} \text{ (Eq. III.6)}$$

Avec :

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

t: temps (min).

Dans le but de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions AMX-HDL et afin de savoir si l'adsorption est contrôlée par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps.

La figure III.17 représente la cinétique d'adsorption d'AMX sur l'adsorbant testé selon ce modèle, pour les différentes concentrations initiales à 25 °C. Nous remarquons que les droites obtenues ne passent pas par l'origine, donc le processus de transfert n'obéit pas seulement à la diffusion intra-particulaire, par conséquent, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de limitation de la vitesse. Il pourrait être indiqué que ce processus est complexe et implique plusieurs mécanismes.

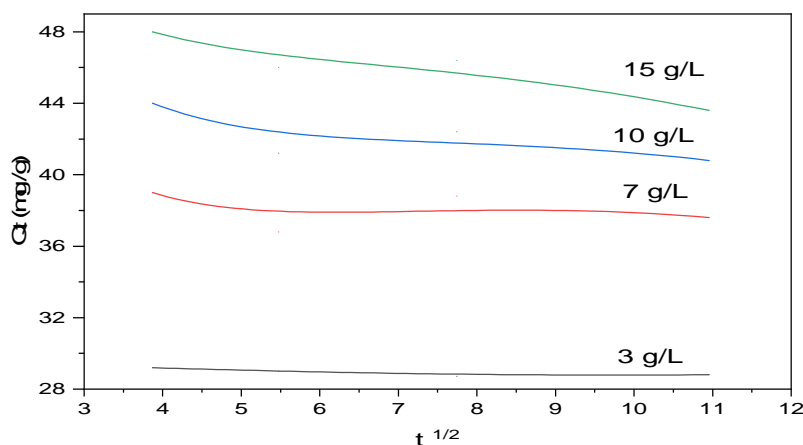


Figure III.17 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10 \text{ g/L}$; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250 \text{ tr/min}$)

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'AMX sur le Fe-Mg-Al-300

Adsorbant	Concentration initial (mg/L)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Q_e, exp (mg/g)
		$K_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	Q_e, cal (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg.min)	Q_e, cal (mg/g)	R^2	
Mg-Al-Fe-300	3	-0,2	0,52	0,500	-0,19	29,41	1	29,2

	7	0,0	0,92	0,868	-0,06	38,46	0,999	39
	10	0,7	1,27	0,962	-0,02	41,66	0,999	44
	15	1,2	0,98	0,809	-0,01	43,47	0,999	48

D'après les courbes cinétiques d'adsorption, nous pouvons suggérer l'ordre de l'adsorption : pseudo premier ordre ou pseudo second ordre

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (figure III.15), et le tracé de t/Q en fonction de temps (Figure III.16) donne une forme linéaire avec les différentes concentrations initiales. Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption de premier ordre k_1 et de deuxième ordre k_2 à la température 25°C ont été calculées pour différentes concentrations initiales d'amoxicilline (tableau III.3).

A partir des résultats du (tableau III.3) nous remarquons la valeur de coefficient de corrélation (R^2) du modèle de pseudo-second-ordre est très satisfaisante et supérieure ($>0,999$) par rapport au modèle de pseudo-premier-ordre. Pour les concentrations initiales allant de 3 à 15 mg/L, les valeurs des capacités de fixation Q_{exp} calculées augmentent de 29,2 à 48 mg/g, cependant la constante de vitesse k_2 décroît de 0,19 à 0,01 g/mg.min, comparant avec ceux du pseudo premier ordre, cela implique que la compétition pour accéder aux sites actifs des adsorbants est plus importante pour les concentrations plus élevées. On peut dire que la réaction d'adsorption exprimée plus favorablement par le modèle de pseudo-second ordre.

III. 6. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'enthalpie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être estimées à partir du tracé du $\ln K_d = f(1/T)$ (Figure III.18), et leurs valeurs sont présentées dans le tableau (III.4) [81,82].

Les équations (Eq. (III.7, III.8, III.9,)) mentionnées ci-après nous ont permis de déterminer les paramètres thermodynamiques de cette étude.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \text{ (Eq.III.7)}$$

Le coefficient de distribution « K_d » est calculé à partir de l'équation [83,84] :

$$K_d = Q_e / C_e \quad \text{(Eq.III.8)}$$

L'enthalpie standard « ΔH » et l'entropie standard « ΔS » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln(K_d) = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (\text{Eq.III.9})$$

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

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

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

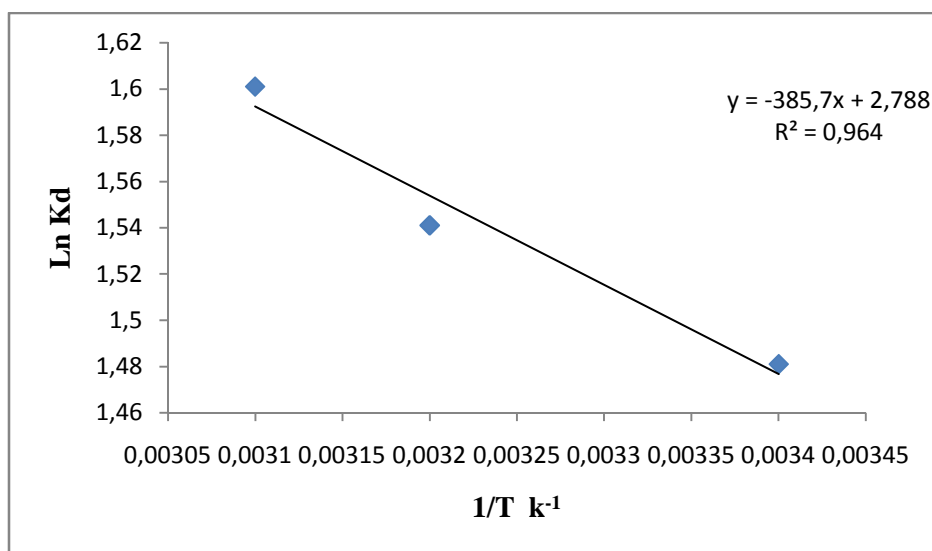


Figure III.18 : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Mg-Al-Fe-300 ($C_0=10$ g/L; masse d'adsorbant=0,05g; $T=25^\circ\text{C}$; pH=6,4 et $V_a=250$ tr/min).

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'AMX

Adsorbant	Température (°K)	Q _e (mg/g)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
Mg-Al-Fe-300	298	44	-3,673	3,21	0,0231
	313	46,70	-4,020		
	323	49,64	-4,251		

D'après les résultats du tableau III.4 nous constatons que le procédé d'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300 est spontané étant donné que les valeurs de l'énergie libre sont négatives ($\Delta G^\circ < 0$). Avec l'augmentation de la température, les valeurs négatives de ΔG°

augmentent, ceci montre que les températures élevées dans l'intervalle étudié favorisent l'adsorption.

De plus les faibles valeurs positives de l'entropie (ΔS°) pour Mg-Al-Fe-300 indiquent un caractère aléatoire (désordre) à l'interface solide/liquide pendant le processus d'adsorption sur Mg-Al-Fe-300. La valeur positive de l'enthalpie (ΔH^0) qui est inférieure à 10 KJ/mol montre que l'adsorption est de nature physique et endothermique.

Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus ont montré que Mg-Al-Fe-300 présente une bonne capacité d'adsorption d'AMX en solution aqueuse. Les principales conclusions sont résumées ci-après :

- La rétention d'AMX sur la phase Mg-Al-Fe-300 est rapide. La quantité maximale adsorbée est de 50mg/g pendant 30 min à une vitesse d'agitation 250 tr/min.
- Une bonne capacité d'adsorption de l'AMX sur Mg-Al-Fe-300 a été déterminée sur un pH=6,4.
- Les données cinétiques révèlent que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre.
- Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption est le modèle de Langmuir donc l'adsorption est monocouche.
- L'étude thermodynamique a permis de conclure que l'adsorption d'AMX est endothermique.

Conclusion



générale

Conclusion générale

Dans le but d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la rétention d'un polluant pharmaceutique, l'amoxicilline (AMX) par les hydroxydes doubles lamellaires de type Mg-Al-Fe.

La première partie consiste à préparer, Mg-Al-Fe par la méthode de coprécipitation avec un rapport molaire de 2, ainsi que ce matériau a été calciné à 300°C afin d'améliorer ces propriétés structurales et texturales. Une série de caractérisation et d'identification a été réalisée par différentes techniques d'analyses.

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées de cette caractérisation:

- ∴ L'analyse chimique par absorption atomique a permis de vérifier que le rapport molaire M^{2+} / M^{3+} de l'échantillon Mg-Al-Fe a augmenté par rapport à la valeur théorique fixée initialement.
- ∴ L'analyse structurale par diffraction des rayons X de l'échantillon Mg-Al-Fe, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques.
- ∴ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes caractéristiques d'hydrotalcite.

La deuxième partie l'accent est mis sur l'étude de l'influence de certains paramètres (la masse de l'adsorbant, pH, température, concentration initiale d'AMX, et le temps de contact).

Les résultats de cette élimination ont montré que :

- ∴ L'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une diminution de la capacité d'adsorption.
- ∴ La rétention d'AMX sur la phase Mg-Al-Fe-300 est rapide. La quantité maximale adsorbée était aux environs de 50 mg/L pendant 30 min.
- ∴ La quantité d'amoxicilline fixée sur Mg-Al-Fe-300 augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant.

- ∴ Une quantité maximale d'adsorption est obtenue dans les conditions opératoires suivantes: ($C_0=10$ g/L, masse d'adsorbant est de 50 mg, temps d'équilibre est de 30 min, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,4$ et $V_a=250$ tr/min).

L'application des modèles linéaires de Langmuir et Freundlich à l'équilibre d'adsorption a conduit aux résultats suivants:

- ∴ Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption est le modèle de Langmuir donc l'adsorption est monocouche.

L'étude de la cinétique d'adsorption d'amoxicilline a permis de préciser l'ordre de la réaction. On peut conclure que:

- ∴ Les données cinétiques révèlent que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre.

L'étude thermodynamique a prouvé que:

- ∴ Le processus d'adsorption est spontané et endothermique et de type physisorption.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants et d'intérêt pratique et économique notamment qu'ils mettent l'accent sur la dépollution des eaux contaminées par les antibiotiques pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous proposons de mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels avec les mêmes matériaux utilisés.

Références



Bibliographiques

- [1] G. MILLOT, Géologie des argiles, Tome1, Masson1954.
- [2] S. Caillere, S. Henin, M .Rautreau, Minéralogie des argiles, Toms 1,
- [3] B. GREGOIR, Relation Composition Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, (2012).
- [4] C. HOCHSTETTER, Untersuchungüber die ZusammensetzungeinigerMineralien. Journal fürPraktischeChemie, Leipzig, v.2,(1842).
- [5] L.Kruszewski, (2006). Hydrotalcite [consulté le 20/05/2022]. Disponible sur : <<https://www.mindat.org/min-1987.html>>, (2006).
- [6] C. J. Hochstetter, Prakt. Chem. 27, 375, (1842).
- [7] G. Flink, Z Kryst Min, 53: p. 409-420, (1914).
- [8] W. F. Foshag, Proc US Nat Museum, 1920. 58: p. 147-153.
- [9] E.Manasse,“*TheInternationalCatalogueofScientificLiterature*”.92, 24. (1915)
- [10]G.Aminoff,B.Broome,*Kungl.Sven.Vetensk.Handl.*9,3, 5, 23. (1930).
- [11]W.D. Treadewell, and E. Bernasconi, Versuchezurelektrometrischen. Titration von Aluminium- und Magnesiumionnebeneinander.Helvetica Chimica Acta, 13(4): p. 500-509, (1930)
- [12] W. Feitknecht, Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle.HelveticaChimica Acta, 21(1): p. 766-784 (1938).
- [13]W.Feitknecht, and M. Gerber, ZurKenntnis der Doppelhydroxyde und basischenDoppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. Helvetica ChimicaActa, 25(1): p. 131-137, (1942).
- [14] R. Allmann, Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion American Mineralogist, 53: p. 1057-1059, (1968).
- [15] G.J .Ross, and H. Kodama, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite American Mineralogist, 52: p. 1036-1047, (1967).

- [16] F.A.D. Amaral, É. O. Machado, L.L de Freitas, L. K Santana, S. C. Canobr. 17(Suppl. 1): 9-14 (2014).
- [17] Z. Rothbauer, Coordination in brucite (1967). [Consulté le 20/05/2022].
- [18] Z. Bouaziz. L'élaboration des nouveaux (Bio)-matériaux et leurs applications dans le domaine médical. Thèse doctorat. Université de Montpellier, (2018)
- [19] R. Mostarih, élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate : étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique, 488, 12-14, (2006)
- [20] A. Vaccari, Layered double hydroxides: present and future-V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+ 439 pp., ISBN 1-59033-060-9, Appl. Clay Sci. 1, 75–76, (2002).
- [21] Z. Lulu. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'hydroxydes double lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse de doctorat. Université de limoges, (2016).
- [22] S. Miyata, Clay and Clay Mineral., 31, n°4, 305 (1983).
- [23] V. Rives and M.A. Ulibarri, Coord. Chem. Rev., 181, 61, (1999)
- [24] W. Feitknecht, G. Fischer, G. Helu. Helv. Chim. Acta, 18,40,(1935).
- [25] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire , université de lorraine, Docteur de l'Université de Lorraine , (2012) .
- [26] S. Miyata. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical proper ties.Clays and Clay Minerals, 23, 369, (1975).
- [27] P. Vialat. Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt: vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. Thèse de Doctorat. France (2014).
- [28]F. Bouhella. Application biologique des hydroxydes doubles lamellaires HDL.Mémoire de master. Université Ahmed Draïa Adrar, (2021).

- [29] T. Harouche, T. Yahia, Caractérisation et Etude Cinétique d'Adsorption d'Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL vis-à-vis du plomb. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2017).
- [30] A. Aissani. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application catalytique. Mémoire de master. Université D'Oran Mohamed Boudiaf, (2010).
- [31] S. Miyata, Industrial use of hydrotalcite-like compounds, *Kagaku Gijutsushi MOL.* 15, 32 (1977).
- [32] A.M. El-Toni, S. Yin, T. Sato, Direct coating for layered double hydroxide/4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonic acid nanocomposite with silica by seeded polymerization technique, *J. Solid State Chem.* 177, 3197–3201, (2004).
- [33] F. Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater : current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 251-275, (2011).
- [34] M. Kumar, S. Jaiswal, K.K Sodhi, P. Shree, D. Kumar Singh, A.P. Kumar, P. Shukla, Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance. *Environment International*, 124, 448-461, (2019).
- [35] J. Duval, J. Soussy. *Abrégé d'antibiothérapie*, 4^{ème} édition Masson, Paris, (1990).
- [36] Y. Belaïssa. Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde semi-conducteur. Thèse doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Algérie (2018).
- [37] G. Jançon, al. *Médicaments et Environnement*. Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie. Paris, (2008).
- [38] L. Valvo, S. Alimonti, R. Alimenti, C. De Sena, E. Ciranni Signoretta, R. Draisci b, L. Giannetti, Investigation of a new amoxicillin sodium impurity unstable in solution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15, 487-493, (1997).
- [39] F. Ouchene. Etude de la dégradation d'un polluant pharmaceutique (Amoxiciline) par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2014).

[40] J. P. BESSE. 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 de doctorat Université de METZ – UFR SCI.F.A.(2010).

[41] N. Tazerouti, " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).

[42] N. Chaouch, « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar– Batna, (2014).

[43] S. Laurette, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs d'O- et N-glycosylation. Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat, université de Limoge, (2004).

[44] S. Mahmoudi, Synthèse des hydroxides doubles lamellaires (H.D.L) Application à l'élimination du Lixiviat, Mémoire Master. Université Blida 1. (2016).

[45] C. Cardot, Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).

[46] L. Kaabache, M. Zennache, Elimination, de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange. Mémoire de master. Université A.MIRA- BEJAIA. (2018).

[47] T. Ferrera de Oliveira, Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination, des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2011).

[48] M. Himeti, étude de l'adsorption industrielle. Magéster : Génie des procédés. Université de Nancy. P140. (2007).

[49] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot. D. Hugi-Cleary, Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, (2002).

[50] Hawleys condensed chemical dictionary 11 th edition.

[51] M. ABBAS, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2015).

- [52] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux Editions CEBEDOC spril. (1992).
- [53] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [54] A. Moussa. « Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux ». Thèse doctorat Université m'hamedBougara-Boumerdes. (2015).
- [55] M. BABANE, Elsevier, paris, (2000).
- [56] H.Y. Wang, Y.L. Zhang, H.W. Gao. « preparation and characterization of silver thiocyanate – teterabromo – teterachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye », colloids and surfaces A: physicochemical. Engineering. Aspects 333, 126, 132 (2009).
- [57] A. Moumen. M.D. Ibran. Examen sur l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption. Mémoire de master UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES. (2020).
- [58] M. Belmouden, contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants Organiques sur charbons actifs et sols. Thèse de doctorat, Université agadir, (2000).
- [59] N SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux, université de SOUK-AHRAS, pp : 37-39. (2013).
- [60] A. REFFAS, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine. (2010).
- [61] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Americ. Chem. Soc, 40361-1403 [1918].
- [62] H. Freundlich. Colloid and Capillary Chemistry, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Methuen, London.
- [63] : N. HOUACINE, Etude des paramètres et conditions de préparation des hydrotalcites. Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2016).

- [64] N. Aider, F. Touahra, F. Bali, B. Djebbari, D. Lerari, K. Bachari, and D. Halliche. 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).
- [65] Baya Djebbari, Fouzia Touahra AIDER Nadia, Ferroudja Bali, Moussa Sehalia, Redouane Chebout, khaldoun bachari, Djamilia Halliche. 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), 331-34, (2020).
- [66] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao. J. Li, *Solid State Sci.*, 11, 376, (2009).
- [67] S. D. Ross. "Inorganic Infrared and Raman Spectra". Mc Graw-Hill, UK, 414, (1972).
- [68] G. Leofonti, M. Padoan, G. Tozzola, B. Venturell. *Catal. Today*. 41(1998)207.
- [69] E. Igberase, P. Osifo, A. Ofomaja, *J. Env. Chem. Eng.* 2 (2014) 362.
- [70] O. Gercel, H.F. Gercel, *J. Chem. Eng.* 132 (2007) 289.
- [71] K. SINI, K. TIGHILT FERHAT, Adsorption des composés phénoliques des margines sur des bentonites modifiées. Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [72] X.S. Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang, Y. Qin, *J. Hazard. Mater.* (2007) 468.
- [73] M. Özacar, I.A.S. Engil, *Biores. Techno.* 96 (2005) 791-795.
- [74] L. Zhi-rong, Z. Shao-qi, *Proc. Safety Env. Protec.* 88 (2010) 62.
- [75] O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Université Mentouri de Constantine, Chaabat Errassas. Algérie. (2008) 58.
- [76] I. Langmuir, 'The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids', *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 38, N°11, pp. 2221 – 2295, 1916.
- [77] H.M.F. Freundlich, 'Über die Adsorption in Lösungen', *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 57A, pp. 385 - 470, 1906.

[78] S. Lagergren, B.K Svenska and V. Handl, 'Removal of Arsenite and Arsenate Ions from Aqueous Solution by Basic Yttrium Carbonate', 24 as cited by Wasey et al., Water Research, Vol. 30, N°5, pp. 1143 – 1148, 1996.

[79] Y.S. Ho and G. McKay, 'Sorption of Dyes and Copper Ions Onto Biosorbents', Process Biochemistry, Vol. 38, N°7, pp. 1047 – 1061, 2003.

[80] J.R. Weber and J.C. Morris, 'Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution', Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering, Vol. 89 (SA2), p. 31, 1963.

[81] K.S. Vijay and N.T. Perm, 'Removal and Recovery of Chromium (VI) from Industrial Waste Water', Journal of Chemical Technology Biotechnology, Vol. 69, N°3, pp. 376 – 382, 1997.

[82] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, 'Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies', Applied Clay Science, Vol. 42, N°3-4, pp. 583 – 590, 2009.

[83] A. Agrawal and K.K. Sahu, 'Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue', Journal of Hazardous Materials, Vol. 137, N°2, pp. 915 – 924, 2006.

[84] M. Alkan, Ö. Demirbaş and M. Doğan, 'Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic Dye Onto Sepiolite', Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 101, N°3, pp. 388 – 396, 2007.

Annexe



Introduction

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide.

Dans cette partie, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques à savoir: l'analyse chimique (absorption atomique), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-Visible.

1. Réactifs utilisés

Les produits utilisés pour la préparation de Fe/Mg-Al sont regroupés dans le tableau suivant:

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de magnésium	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	256,41	98,0	30
Nitrates d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	375,13	98,3	22
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	404,0	97,2	12,12
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,0	99,0	10

2. Caractérisations physico-chimiques des HDL

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification. Parmi les plus importantes on peut citer :

2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre (Figure 1) à la longueur d'onde maximale $\lambda_{max} = 220$ nm en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à analyser. L'absorbance A d'une solution est définie par :

$$A = \log I_0/I$$

I_0 / I : La transmittance de la solution (sans unité)

A : l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité)

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer-Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée.

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

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

l : la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : la concentration molaire de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$).

Afin de connaître la concentration de la solution d'amoxicilline, cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de solutions mesurées à une longueur d'onde de 220 nm en fonction des concentrations en colorant prises entre 0 à 25 mg/L.

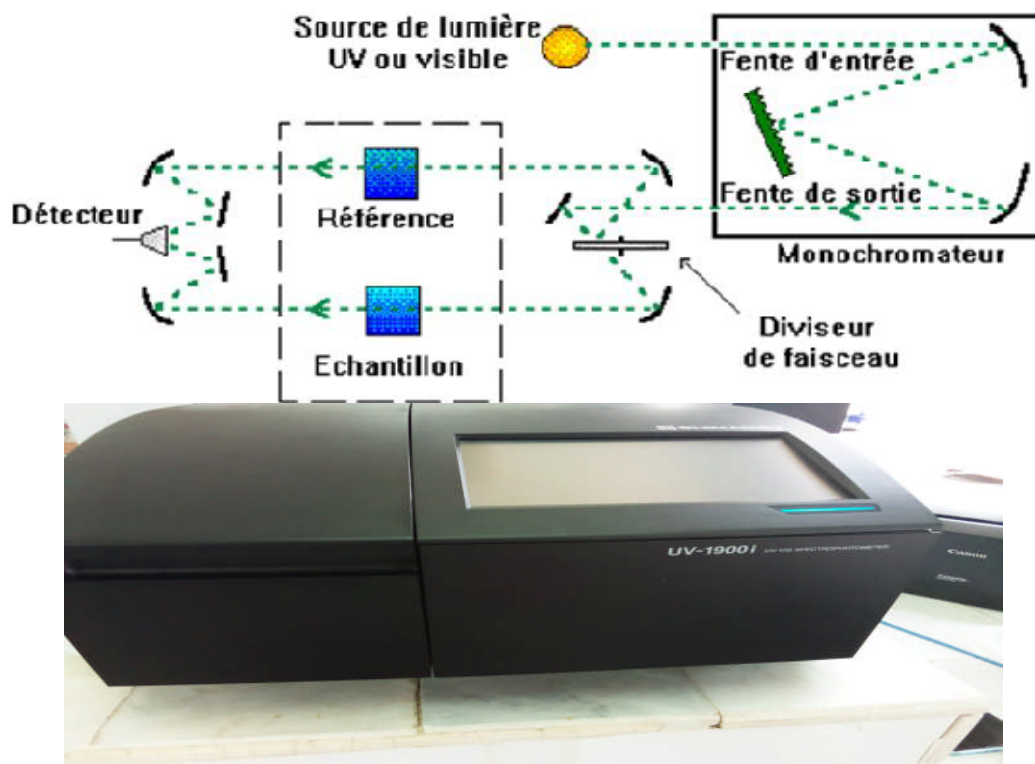


Figure 1: Schéma du spectromètre UV-Visible.

2.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique élémentaire des systèmes catalytiques. Parmi les avantages de cette technique on peut citer, la sensibilité, la rapidité d'exécution et la sélectivité.

L'analyse chimique élémentaire (Figure 2) nous permet de proposer une formulation chimique du matériau et de confirmer le rapport si important M (II)/M (III).

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type SOLAAR969AA SPECTROMETER.

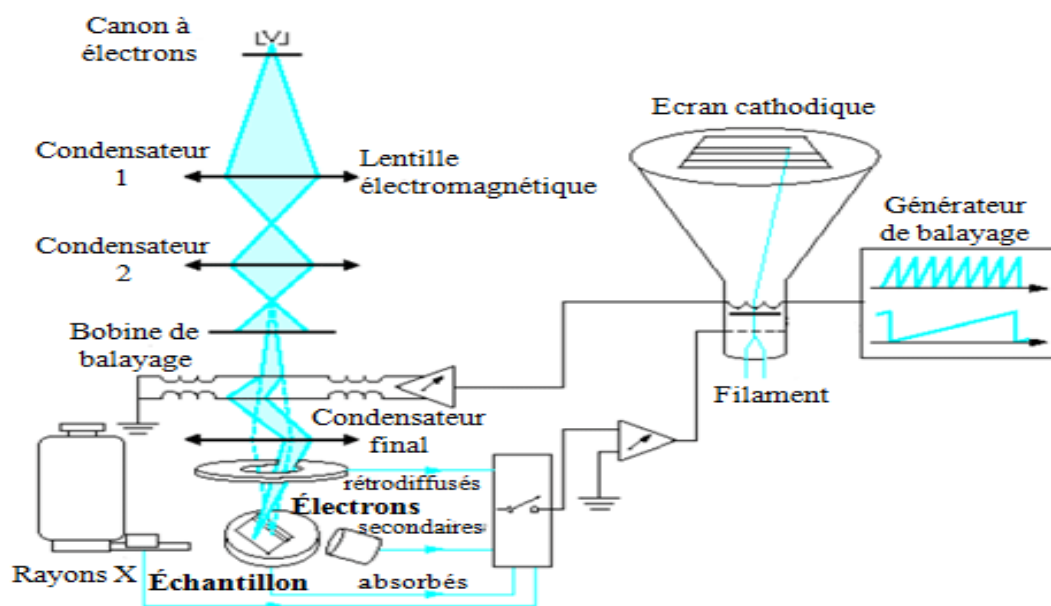


Figure 2: Schéma de principe de la de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 3) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont

amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope.

L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief dont la résolution peut aller jusqu'à 1 nm. Le MEB a été réalisée à l'aide de l'appareil Quanta 250 à filament de tungstène.

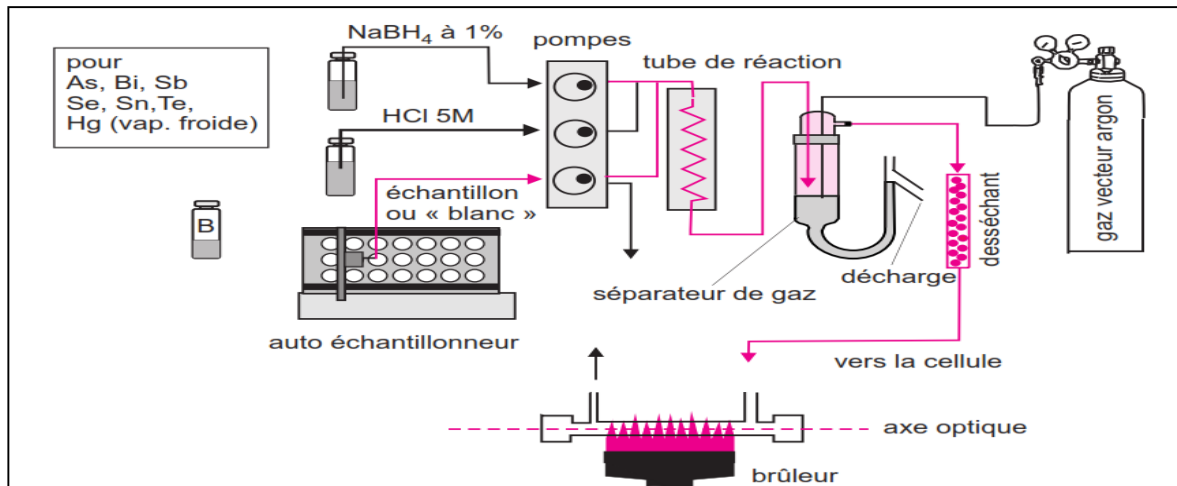


Figure 3: Fonctionnement de Microscopie électronique a balayage (MEB).

2.4. Diffraction par rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) constitue un outil de base pour identifier la nature des composés synthétisés et déterminer leurs caractéristiques structurales. La méthode d'analyse consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X et mesurer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidence θ_i et un angle de réflexion θ_r égaux. 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 4). 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 $\lambda=1,5418\text{\AA}$).

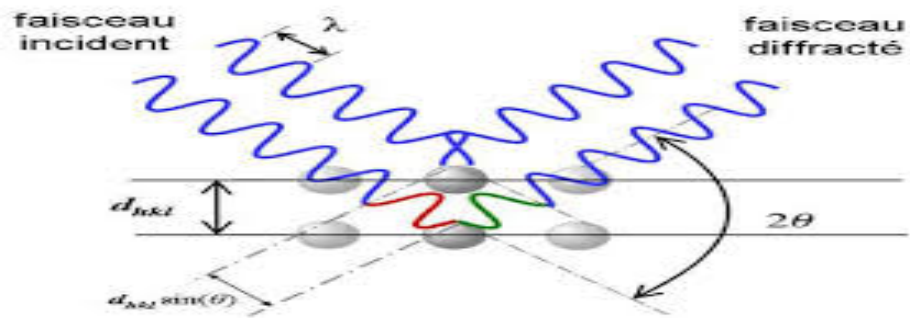


Figure 4: Principe de diffraction de rayons X (DRX)

2. 5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La technique de spectroscopie à infra-rouge est très utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte-échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier IRAffinity-1S (Figure 5).

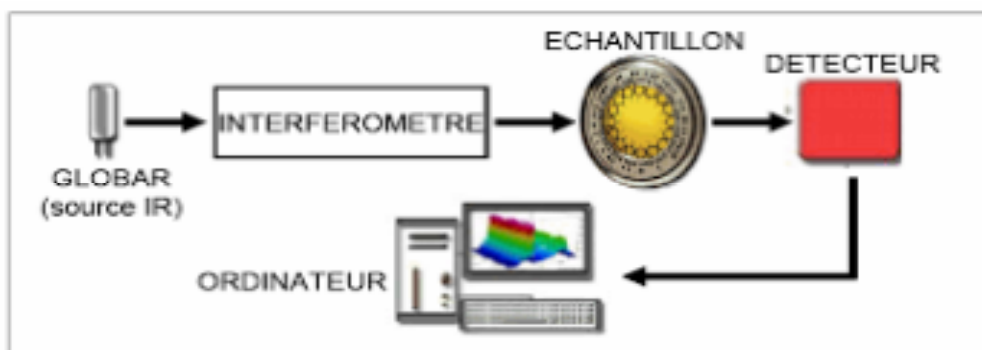


Figure 5: Schéma de spectroscopie infrarouge

Résumé

L'objectif général de ce travail entrepris au laboratoire était de contribuer à une meilleure connaissance du devenir des composés pharmaceutiques au cours de la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine. Pour cela, une étude de l'adsorption sur les argiles anioniques HDL et d'un composé pharmaceutique l'amoxicilline (AMX) a été menée. Nous avons synthétisé le matériau Mg-Al-Fe par la méthode de coprécipitation à pH = 12 et avec un rapport molaire $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]+[Fe^{3+}] = 2$, ainsi que ce matériau a été calciné à 300°C afin d'améliorer ces propriétés structurales et texturales. Une série de caractérisation et d'identification a été réalisée par différentes techniques d'analyses. Cette étude a été effectuée pour analyser l'influence de plusieurs paramètres (température, pH, concentration, etc.) sur l'adsorption d'AMX sur Mg-Al-Fe-300. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le Fe/Mg-Al-300 est très efficace d'éliminer l'AMX en solution aqueuse pour un temps de 30 min et une masse d'adsorbant est de 0,05g. En effet, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration d'AMX, il s'avère que le taux d'élimination d'AMX est de 50 mg/L pour un temps de 30 min. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-second ordre décrit bien les données expérimentales de l'adsorption. En outre, le modèle de Langmuir répond mieux aux isothermes d'adsorption révélant une adsorption en monocouche. L'examen de l'analyse thermodynamique montre que la réaction est endothermique.

Mots clés: Mg-Al-Fe-300, adsorption, coprécipitation et amoxicilline.

Abstract

The general objective of this work undertaken in the laboratory was to contribute to a better understanding of the fate of pharmaceutical compounds during the disinfection of water intended for human consumption. For this, a study of the adsorption on anionic clays HDL and a pharmaceutical compound amoxicillin (AMX) was conducted.

We synthesized the Mg-Al-Fe material by the coprecipitation method at pH = 12 and with a molar ratio $[Mg^{2+}]/[Al^{3+}]+[Fe^{3+}] = 2$, as well as this material was calcined at 300°C in order to improve these structural and textural properties. A series of characterization and identification was carried out by different analytical techniques. This study was carried out to analyze the influence of several parameters (temperature, pH, concentration, etc.) on the adsorption of AMX on Mg-Al-Fe-300. The experimental results obtained showed that Fe/Mg-Al-300 is very effective in eliminating AMX in aqueous solution for a time of 30 min and an adsorbent mass is 0.05g. Indeed, the adsorption capacity increases with the increase in the concentration of AMX, it turns out that the elimination rate of AMX is 48mg/g for 30 min time. Modeling of adsorption kinetics showed that the pseudo-second-order model describes the experimental adsorption data well. In addition, the Langmuir model responds better to adsorption isotherms revealing monolayer adsorption. Examination of the thermodynamic analysis shows that the reaction is endothermic.

Key words: Mg-Al-Fe, adsorption, co-precipitation, amoxicillin