

Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa



Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences et Technologie

Mémoire

N°d'enregistrement

Pour l'obtention du diplôme de Master

/.../.../.../

Domaine : Sciences et technologies

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

*Elimination des composés organique par un
matériau microporeux (Magadiite-Na)*

Présenter par :

M^r : Houari Salah Dine Elayoubi

M^r : Geurradi Bouhafs

Devant le jury composé de :

M^{me} : BOUAMER Kheira

maître Assistant A

Univ. Ghardaïa

Examineur

M^{me} : KHAZEN Souad

maître Assistant A

Univ. Ghardaïa

Examineur

M^{me} : MOULAI Kerroumia

maître Assistant A

Univ. Ghardaïa

Encadreur

Année universitaire : 2021/2022.

DEDICACES

Ce travail modeste est dédié :

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

À mon cher père.

À

*Tous mes proches de la famille, et plus
Particulièrement, mes sœurs et mes frères tout à
son nom, et sans oublier.*

*Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma
viescolaire.*

Houari Salah Dine Elayoubi

DEDICACES

Ce travail modeste est dédié :

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

À mon cher père.

À

*Tous mes proches de la famille, et plus
Particulièrement, mes sœurs et mes frères tout à
son nom, et sans oublier.*

*Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma
viescolaire.*



Guerradi Bouhafs

Remerciements

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées au Laboratoire de Génie des procédés et laboratoire de biologie de l'Université de Ghardaïa, sous la direction de **Madame K.MOULAI**.

Mes remerciements vont également à **Madame K.MOULAI**, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail, pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de préparation de ce travail. Ses qualités humaines ont fait que ces années de travail se sont déroulées dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier tous ceux que de près ou de loin m'ont témoigné aide, disponibilité et encouragement.

J'exprime mes remerciements à tous les membres du laboratoire de l'Université de Ghardaïa, en particulier les membres de Laboratoire Génie des procédés, pour leur dévouement durant notre période de formation notamment.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, qui ont évalué notre modeste contribution.

Enfin, nous remercierons tous les étudiants master 2 génie des procédés spécialité Génie Chimie.

المخلص:

الهدف من هذا العمل هو تصنيع مادة ذات مسامات صغيرة جدا تدعى (Magadiite-Na) ويتم استخدامها كمادة ماصة للتخلص من الجزيئات العضوية لل (Bétadine و acide salicylique). لتحقيق هدفنا في الحصول على أفضل مردود إمتزاز ، قمنا بإجراء دراسة متساوي الحرارة وحركية الإمتزاز. بين استخدام متساوي درجة الحرارة أن الإمتزاز يمكن أن يتفاعل مع متساوي الحرارة ل Langmuir و freundlich و Dubinin-Radushkevich. العوامل المثالية التي تم قياسها: الكتلة الماصة، سرعة التحريك وتركيز المحلول. تمت دراسة حركية الإمتزاز باستخدام معادلات (Pseudo-premiere-order) و (Pseudo-second-order). تتبع بيانات متساوي الإمتزاز لمعادلة Langmuir حيث يتم حساب المعاملات. تم الحصول على أعلى مردود بنسبة 99.50% لل (Bétadine) بكمية إمتزاز (169.77 ملغ / غ). وكذلك بالنسبة لل (acide salicylique) أعلى مردود إمتزاز بنسبة 91.60% ، الكمية الممتصة (28 ملغ / غ). النتائج التي تم الحصول عليها في ظل الظروف التجريبية التالية: كتلة المادة الماصة (0.1 غ) ، وقت التحريك (60 دقيقة). **الكلمات المفتاحية:** المياه الملوثة ، (Magadiite-Na) ، الجزيئات العضوية ، متساوي درجة حرارة الإمتزاز ، حركيات الإمتزاز.

Résume :

Le but de ce travail est de synthétiser un matériau microporeux dite Magadiite-Na en l'utilisant comme un absorbant pour se débarrasser des molécules organiques (la Bétadine et de l'acide salicylique). Pour atteindre notre objectif d'obtenir le meilleur rendement d'adsorption, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été faite.

L'exploitation des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption peut être régie par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Les paramètres optimaux mesurés: la masse adsorbée, le temps d'agitation et la concentration de la solution. La cinétique d'adsorption a été étudiée à l'aide des équations du pseudo premier ordre et du pseudo seconde ordre. Les données de l'isotherme d'adsorption suivent l'équation de Langmuir où les paramètres sont calculés. On obtient pour Bétadine un rendement le plus élevé de 99.50 % avec une quantité adsorbé (169.77 mg/g). Ainsi pour l'acide salicylique un rendement le plus élevé de 91.60 % , la quantité adsorbé (28 mg/g). Les résultats obtenus dans les conditions expérimentaux suivantes : masse de matériau absorbant (0.1 g), temps d'agitation (60 min).

Mots clés : L'eau polluée, Magadiite-Na, Molécules organiques, isothermes adsorption, cinétique d'adsorption.

Abstract:

The aim of this work is to synthesize a micro-porous material called Magadiite-Na by using it as an adsorbent to get rid of organic molecules (Bétadine and salicylic acid). To achieve our objective of obtaining the best adsorption yield, a study of isotherms and adsorption kinetics was made.

The exploitation of adsorption isotherms showed that adsorption can be governed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The optimal parameters measured: the adsorbed mass, the stirring time and the concentration of the solution. The adsorption kinetics were studied using pseudo first order and pseudo second order equations. The adsorption isotherm data follows the Langmuir equation where the parameters are calculated. The highest yield of 99.50% is obtained for Bétadine with an adsorbed quantity (169.77 mg/g). Thus for salicylic acid a highest yield of 91.60%, the amount adsorbed (28 mg/g). The results obtained under the following experimental conditions: mass of adsorbent material (0.1g), stirring time (60 min)

Keywords: Polluted water, Magadiite-Na, Organic molecules, adsorption isotherms, adsorption kinetics.

Liste des tableaux

N° de Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Formules chimiques et espace basal des phyllosilicates	11
Tableau I.2	Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau	12
Tableau I.3	Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	13
Tableau I.4	Modèles de structure proposés pour la magadiite-Na	17
Tableau II.1	Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur	34
Tableau II.2	Principales différences entre l'adsorption physique et chimique	35
Tableau II.3	Structure d'acide salicylique.	44
Tableau II.4	Propriétés physiques d'acide salicylique	45
Tableau II.5	Propriétés chimiques d'acide salicylique.	45
Tableau II.6	Propriétés physique et chimique de povidone-iodée	47
Tableau II.7	Le temps de contact nécessaire pour tuer certaines souches de germes.	48
Tableau III.1	Les sources de réactif menant à la synthèse de magadiite-Na.	55
Tableau IV.1	Résultats de détermination la masse optimal de matériaux microporeux	66
Tableau IV.2	Résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de Bétadine	68
Tableau IV.3	Les Résultats de l'influence de la concentration initiale de Bétadine	69
Tableau IV.4	Résultat modèle cinétique pseudo premier ordre et seconde ordre de Bétadine	71
Tableau IV.5	Résultats d'étude des isothermes d'adsorption	72

Tableau IV.6	Résultat d'isotherme de Langmuir.	73
Tableau IV.7	Résultat d'isotherme de Freundlich.	74
Tableau IV.8	Résultat d'isotherme de Dubinin-Radushkevich.	75
Tableau IV.9	Résultats de détermination la masse optimal de matériaux	76
Tableau IV.10	Résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'acide salicylique	77
Tableau IV.11	Les Résultats de l'influence de la concentration initiale de d'acide salicylique	78
Tableau IV.12	Résultat modèle cinétique pseudo premier ordre et seconde ordre d'acide salicylique	81
Tableau IV.13	Résultats d'étude des isothermes d'adsorption	82
Tableau IV.14	Résultats des isothermes Langmuir	83
Tableau IV.15	Résultats des isothermes Freundlich	84
Tableau IV.16	Résultats des isothermes Dubinin-Radushkevich	84
Tableau IV.17	Résultat récapitulatif des constantes de Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich des isothermes d'élimination des molécules organiques par Magadiite-Na.	85
Tableau IV.18	Résultats récapitulatif des modèles cinétiques 1 ^{er} ordre, pseudo 2 nd	86

Liste des Figures

N° de Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure générale des phyllosilicates	6
Figure I.2	Tétraèdre (SiO_4^{-4}) ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates C : vue selon la direction b ou c	7
Figure I.3	Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencé tétraèdres en couche tétraédrique	8
Figure I.4	Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates, C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique	9
Figure I.5	Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	9
Figure I.6	Feuillet de type T.O. ou 1:1	10
Figure I.7	Feuillet de type T.O.T ou 2 :1	10
Figure I.8	Diffractogramme des rayons X de la magadiite-Na.	18
Figure I.9	Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage	19
Figure I.10	Spectre infrarouge de la magadiite- Na	20
Figure II.1	Schéma de traitement des eaux potable.	31
Figure II.2	Description du mécanisme d'adsorption.	36
Figure II.3	Modèle d'une monocouche.	37
Figure II.4	Formule complexe de povidone-iode	47
Figure III.1	Procédure de formation du matériau brut (Magadiite-Na).	57
Figure III.2	Etapes de synthèse Magadiite-Na.	58
Figure III.3	Courbe d'étalonnage de Bétadine	60
Figure III.4	L'échantillon de Bétadine	61
Figure III.5	Courbe d'étalonnage d'acide salicylique	62

Figure III.6	L'échantillon d'acide salicylique	63
Figure III.7	Protocole d'extraction	64
Figure IV.1	Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de Bétadine.	67
Figure IV.2	Influence de Temps d'agitation sur l'élimination de Bétadine.	68
Figure IV.3	Influence de la concentration sur l'élimination de Bétadine.	69
Figure IV.4	Modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du Bétadine.	70
Figure IV.5	Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du Bétadine.	71
Figure IV.6	L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Bétadine.	73
Figure IV.7	L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Bétadine.	74
Figure IV.8	L'isotherme de dubinin- Radushkevich pour l'adsorption de Bétadine.	75
Figure IV.9	Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination d'acide salicylique.	76
Figure IV.10	Influence de Temps d'agitation sur l'élimination d'acide salicylique.	78
Figure IV.11	Influence de la concentration sur l'élimination d'acide salicylique.	79
Figure IV.12	Modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption d'acide salicylique	80
Figure IV.13	Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption d'acide salicylique.	80
Figure IV.14	L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'acide salicylique.	82
Figure IV.15	L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption d'acide salicylique.	83
Figure IV.16	L'isotherme de dubinin- Radushkevich pour l'adsorption d'acide salicylique.	84

Liste des photos

N° de Photo	Titre	Page
Photo 1	Etuve	90
Photo 2	Pompe à vide	90
Photo 3	Balance électrique	90
Photo 4	Préparation d'hydrogel	90
Photo 5	UV/visible type (UVILINE 9400C).	91
Photo 6	Centrifugeuse ROTOFIX 32A REF (1206).	91
Photo 7	Réacteur de synthèse	91
Photo 8	Magadiite-Na synthétique brut	91

Liste des abréviations

Symbole	Désignation
T	Tétraédrique.
O	Octaédrique.
T.O	Tétraèdre octaèdre.
T.O.T	Tétraèdre–octaèdre-tétraèdre.
MEB	Microscopie électrique à balayage.
DRX	Diffraction des rayons X.
Nm	Nanomètre.
ε	Potentiel de Polanyi
Rpm	Révolutions par minute.
K_0	Constante d'équilibre
K_1	Constante de la vitesse d'adsorption pour le premier ordre
K_2	Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre
q_d	Constante de D.R ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
C_e	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
q_e et q_t	Sont respectivement les quantités d'adsorbat à l'équilibre et à l'instant « t » (mg/g),
$\Delta Q :$	Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)
K_L	Constante de variation

Table de matière

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des photos	
Liste des abréviations	
Introduction générale	

Chapitre1: Les Phyllosilicates

I.1.Introduction	5
I.2.Définition.....	5
I.3. Structure des phyllosilicates.....	6
I.3.1. La couche tétraédrique.....	7
I.3.2. La couche octaédrique.....	8
I.4. Types structuraux des phyllosilicates.....	9
1.4.1. Phyllosilicate de type T.O. ou 1:1.....	10
1.4.2. Phyllosilicate de type T.O.T. ou 2:1.....	10
I.5. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires.....	11
I.6. Classification des phyllosilicates lamellaires.....	11
I.6.1 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau.....	11
I.6.2 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet.....	12
I.7. Les propriétés des phyllosilicates.....	14
1.7.1. Adsorption.....	14
1.7.2. Echange des cations.....	14
1.7.3. Acidité	14
1.7.4. Catalyse.....	15
I.8. Magadiite.....	15
I.8.1. Historique de la magadiite.....	15
I.8.2. Modèles structuraux de la magadiite.....	16
I.8.3. Caractérisations de la magadiite.....	18
I.8.3.1. Diffraction de rayons X.....	18

I.8.3.2. Microscopie électronique à balayage.....	19
I.8.3.3. Spectre infrarouge	19
I.9. Application des phyllosilicates lamellaires.....	20
I.9.1. Application environnementale.....	20
I.9.2. Autre application	21
I.10. Conclusion	21
Référence bibliographies.....	22

Chapitre II : Eau et environnement

II.1. Introduction	27
II.2. Généralités sur les eaux usées	27
II.2.1. Définition d'une eau usée	27
II.3. Origines des eaux usées	27
II.3.1. Eaux domestiques	27
II.3.2. Eaux usées industrielles	27
II.3.3. Eaux agricoles	28
II.3.4. Eaux pluviales	28
II.4. Traitement des eaux	28
II.4.1. Objectif du traitement.....	28
II.4.1.1. Connaissance de l'eau à traiter	28
II.4.1.2. Définition des objectifs exacts du traitement.....	29
II.5. Types de traitements.....	29
II.5.1. Traitements physiques	29
II.5.2. Traitements chimique	30
II.5.2.1. La neutralisation	30
II.5.2.2. L'oxydoréduction.....	30
II.5.3. Traitement biologique	30
II.6. Types de pollution.....	31
II.6.1. Pollution physique	31
II.6.1.1. Pollution mécanique	31
II.6.1.2. Pollution thermique	31

II.6.1.3.Pollution radioactive	31
II.6.2.Pollution chimique	31
II.6.2.1.Pollution organique	32
II.6.2.2.Pollution minérale	32
II.6.3.Pollution microbiologique	32
II.7.Les produits pharmaceutiques et leurs impacts environnementaux	32
II.8.Pollution par les métaux lourds	33
II.8.1.Les effets sur l'environnement	33
II.9.Norme et réglementation.....	33
II.10.Le phénomène d'adsorption	34
II.10.1Définition de l'adsorption	34
II.10.2.Type d'adsorption	35
II.10.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)	35
II.10.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	35
II.10.3.Description du mécanisme d'adsorption	36
II.10.4.Isothermes d'adsorption.....	36
II.10.4.1.Isotherme de Langmuir	37
II.10.4.2.Isotherme de Freundlich	38
II.10.4.3.Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)	39
II.10.4.4.Isotherme de Temkin	39
II.10.4.5.Modèle de Dubinin-Radushkevich	40
II.11.La cinétique d'adsorption	41
II.11.1Étude de la cinétique	41
II.11.1.1Modèles de pseudo-premier-ordre (PPO)	41
II.11.1.2.Modèle du pseudo -second –ordre (PSO)	42
II.12.Les grands types d'adsorbants « physiques »	43
II.12.1.Les Charbons actifs	43
II.12.2.Les zéolithes	43
II.12.3.Les alumines activée.....	43
II.12.4.Les gels de silice	43
II.12.5.Les argiles activées	44

II.13.Généralité d'acide salicylique.....	44
II.13.1.L'acide salicylique	44
II.13.2.Structure et dénomination	44
II.13.3.Propriétés physiques et chimiques	45
II.13.3.1. Propriétés physiques	45
II.13.3.2.Propriétés chimiques	45
II.13.4.Production industrielle	46
II.13.5.Toxicologie de l'acide salicylique et ces analogues	46
II.13.6.Pharmacocinétique	46
II.14. Définition de Bétadine	47
II.14.1. Les indications.....	48
II.14.2.Toxicologie :.....	48
II.14.3.Vitesse de l'effet antiseptique de la povidone iodée.....	48
II.5. Conclusion.....	49
Référence bibliographies.....	50

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1.Introduction	55
III.2.Synthèse de Magadiite-Na	55
III.2.1.Les réactifs utilisés	55
III.2.2.Protocole de synthèse de la Magadiite-Na	56
III.3.Préparation de la solution adsorbat.....	59
III.4.La loi de Beer Lambert	59
III.5.Protocole expérimentale d'élimination de Bétadine:.....	60
III.5.1.Les expériences d'adsorption	60
III.5.2.Etablissement la courbe d'étalonnage	60
III.5.3.Détermination la masse optimal de matériaux	61
III.5.4. Le temps d'agitation optimale de Bétadine.....	61
III.5.5. L'influence de la concentration initiale Bétadine.....	61
III.6.Protocole expérimentale d'élimination d'acide salicylique.....	62
III.6.1.Les expériences d'adsorption	62
III.6.2.Etablissement la courbe d'étalonnage	62

III.6.3.Détermination la masse optimal de matériaux	63
III.6.4. Le temps d'agitation optimale d'acide salicylique	63
III.6.5.L'influence de la concentration initiale d'acide salicylique.....	64
III.7.Conclusion	64

Chapitre IV : Résultat et discussion

IV.1.Introduction	66
IV.2.Résultats d'éliminations de Bétadine.....	66
IV.2.1. La masse optimale de matériaux	66
IV.2.2. Le temps d'agitation.....	68
IV.2.3. Concentration initiale de	69
IV.3. Étude cinétique	70
IV.3.1.Modèle de pseudo –première- ordre (Ppo)	70
IV.3.2.Modèle du pseudo –second- ordre (PSO)	71
IV.4. Etude de l'isotherme d'adsorption	72
IV.4.1.Isotherme Langmuir	73
IV.4.2.Isotherme Freundlich	74
IV.4.3.Isotherme dubinin- Radushkevich	75
IV.5.Résultat d'élimination d'acide salicylique	76
IV.5.1. La masse optimale de matériaux	76
IV.5.2. Le temps d'agitation	77
IV.5.3. La concentration initiale	78
IV.6. Étude cinétique	80
IV.6.1.Modèle de pseudo –première- ordre (Ppo)	80
IV.6.2.Modèle du pseudo –second- ordre (PSO)	80
IV.7. Etude de l'isotherme d'adsorption	82
IV.7.1.Isotherme Langmuir	82
IV.7.2.Isotherme Freundlich	83
IV.7.3.Isotherme dubinin- Radushkevich	84
IV.8.Etude comparative	85
IV.9 Conclusion	86
Conclusion générale.....	87
Annexe.....	89

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution de l'eau est l'un des problèmes les plus cruciales qui menacent les organismes vivants sur notre planète. Ceci est principalement dû à l'industrialisation extensive de tous les aspects de nos vies, et à la propagation de toutes les classes de polluants dans l'écosystème. L'une des classes de polluants les plus dangereuses est celle des substances organiques, ce qui affecte considérablement la santé humaine et provoque de nombreuses maladies en raison de leur nature persistante contre les systèmes biologiques. Cette classe de polluants est introduite dans l'environnement aquatique à partir des rejets de nombreuses industries telles que les textiles, les produits pharmaceutiques, les emballages, le tannage, etc. [1]

Contrairement à des contaminants organiques, les métaux lourds ne sont pas biodégradables et ont une tendance à s'accumuler dans les organismes vivants avec une toxicité permanente et des effets cancérigènes avérés. [2]

Cependant, l'élimination des contaminants organiques des effluents industriels est devenue un problème majeur en raison de l'inefficacité des procédés classiques. De nombreuses méthodes analytiques et de traitements des molécules organiques sont engagées telles que la précipitation chimique, l'oxydoréduction, l'échange d'ions, les procédés membranaires, l'osmose inverse ou est un procédé efficace et économique pour l'élimination des molécules organiques des eaux usées à faible concentration.

Par ailleurs, l'adsorption moins contaminant afin de protéger l'environnement et diminuer le taux de pollution à la fois l'une de ces matériaux on distingue les phyllosilicates en feuillet comme l'octosilicate, la kanemite et la magadiite c'est notre cas, constituent une classe des matériaux possède des arrangements structuraux bien définie qui est capable d'extraire des molécules organiques et d'autre polluants.

Dans ce travail, la Bétadine et l'acide salicylique on été choisi pour représenter les molécules organiques. Son élimination du milieu aqueux par adsorption sur un matériau polysilicate en feuillets de type magadiite-Na est envisagée.

Notre mémoire est intitulé Élimination des composés organiques par un matériau microporeux (Magadiite-Na). Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous :

Le premier chapitre de ce mémoire présentent Généralité sur les phyllosilicates : les structures, les types, les propriétés, la classification, les caractérisations en particulier le matériau microporeux (Magadiite-Na).

Deuxième chapitre présentent l'eau et environnement : les impacts environnementaux, les types de la pollution, et le traitement des eaux.

Introduction générale

Le procédé adopté dans notre travail est l'adsorption. L'isotherme d'adsorption ainsi que les modèles cinétique les plus utilisés mentionnés dans le deuxième chapitre.

Le chapitre comporte aussi des généralités sur Les molécules organiques choisies pour l'élimination : Bétadine et l'acide salicylique.

Troisième chapitre de ce travail, est consacré aux protocoles de synthèse d'un matériau microporeux (Magadiite-Na) aussi étude d'adsorption et étude cinétique.

Quatrième chapitre nous avons discuté les résultats de l'élimination du Bétadine et l'acide salicylique, et les histogrammes des résultats.

Enfin clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I : Les Phyllosilicates



I.1 Introduction :

Les polysilicates lamellaires naturels forment une famille qui comporte, à ce jour, six membres : kenyaïte, magadiïte, makatite, kanemite, ilerïte (aussi connu sous le nom d'octosilicate) et sihydrite (qui est en réalité la forme naturelle de la magadiïte-Na acidifiée). Ce sont des composés siliceux pouvant être retrouvés dans la nature. Toutefois, ils sont plutôt rares car leur genèse nécessite des conditions alcalines exceptionnelles. Heureusement, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire [3].

Dans ce chapitre, la définition, L'application et la structure et la réactivité de ces composés, seront présentées.

I.2.Définition :

Les phyllosilicates sont des minéraux extrêmement abondants à la surface de la terre. Constituants principaux des sols, ils sont présents dans toutes les zones climatiques favorisant l'altération des minéraux primaires et le développement des sols. Ces minéraux se rencontrent essentiellement dans des formations superficielles, issues notamment de l'altération des roches ignées par exemple. [4]

Leur nom dérive d'ailleurs du mot grec « phyllos », qui signifie feuille et « silicates » qui est le Minéral formé à partir d'un motif élémentaire tétraédrique (SiO_4) comportant un atome de silicium au centre et des atomes d'oxygène aux quatre sommets . Cette sousfamille comprend certains minéraux importants, comme les micas, les argiles et les serpentines.

Ces minéraux, abondants et très facilement accessibles, ont été de tous temps des matériaux privilégiés. Les argiles en particulier. Se sont abondants et très facilement accessibles, ont été de tous temps des matériaux privilégiés. Les argiles en particulier, ont été utilisées de façon très précoce dans l'histoire de l'homme, par exemple par les céramistes. L'utilisation de ces matériaux a toujours été importante et a évolué au cours du temps jusqu'à aujourd'hui : ils sont engagés dans de multiples applications, soit comme constituants entrant directement dans la composition des matériaux (polymères, liants, céramiques, papiers), soit comme éléments de procédés (supports de catalyse, rupteurs d'émulsions, agents séparatifs).

Ces phyllosilicates sont actuellement très étudiés dans les domaines de stockage de déchets nucléaires et de la recherche pétrolière. Dans le cas du stockage des déchets nucléaires, l'intérêt se porte sur les argiles capables d'absorber des cations provenant de la solution aqueuse, et notamment des radionucléides.

Cette propriété est extrêmement intéressante pour l'utilisation de ces phases comme constituant d'une barrière naturelle. [5]

I.3. Structure des phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, on peut les caractériser par la superposition de plans atomiques parallèles à leur face $d_{00\ell}$. Les phyllosilicates sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations. [6]

La Figure I.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates. [7]

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes ;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

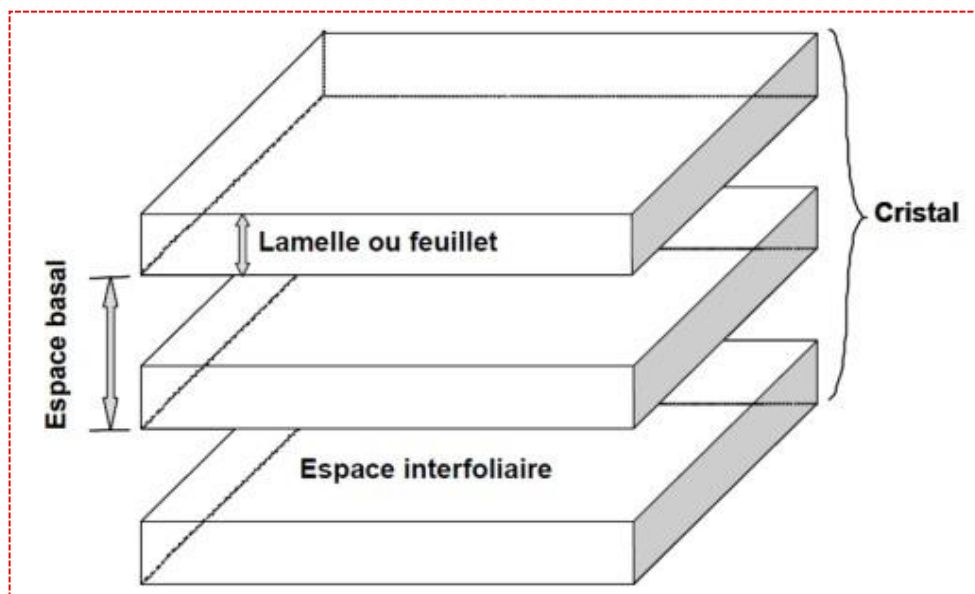


Figure I.1 : Structure générale des phyllosilicates. [7]

I.3.1. La couche tétraédrique :

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure I.2 : A). Ce cation est principalement Si^{4+} (SiO_4)⁴⁻, fréquemment Al^{3+} (AlO_4)⁵⁻, et plus rarement Fe^{3+} (FeO_4)⁵⁻. Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Figure I.2 : B). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (Figure I.2 : C). Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite). [6]

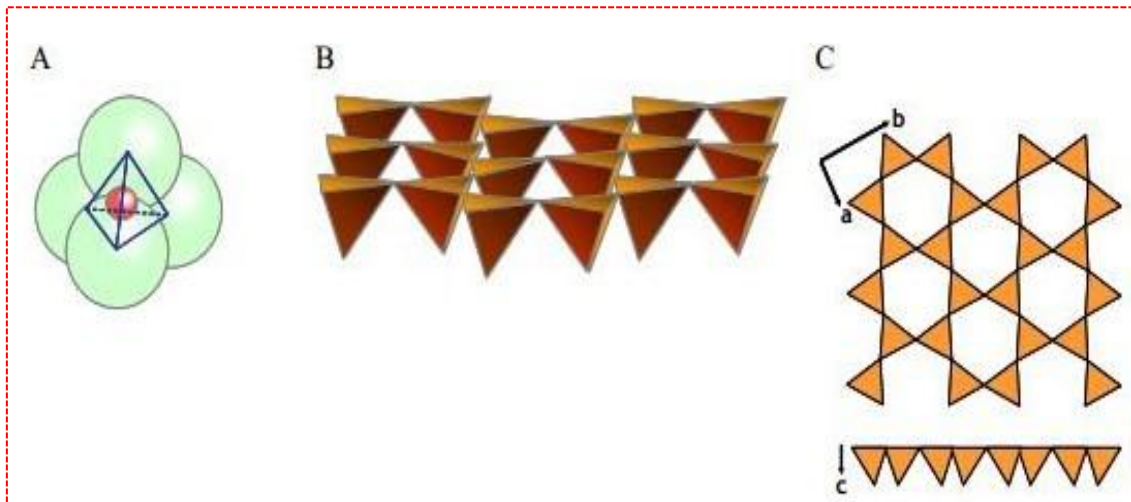


Figure I.2 : A : Tétraèdre (SiO_4)⁴⁻ ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates C : vue selon la direction b ou c [6]

Les dimensions de la maille correspondant à 4 tétraèdres sont $a = 0,536 \text{ nm}$ et $b = 0,927 \text{ nm}$. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de $0,212 \text{ nm}$.

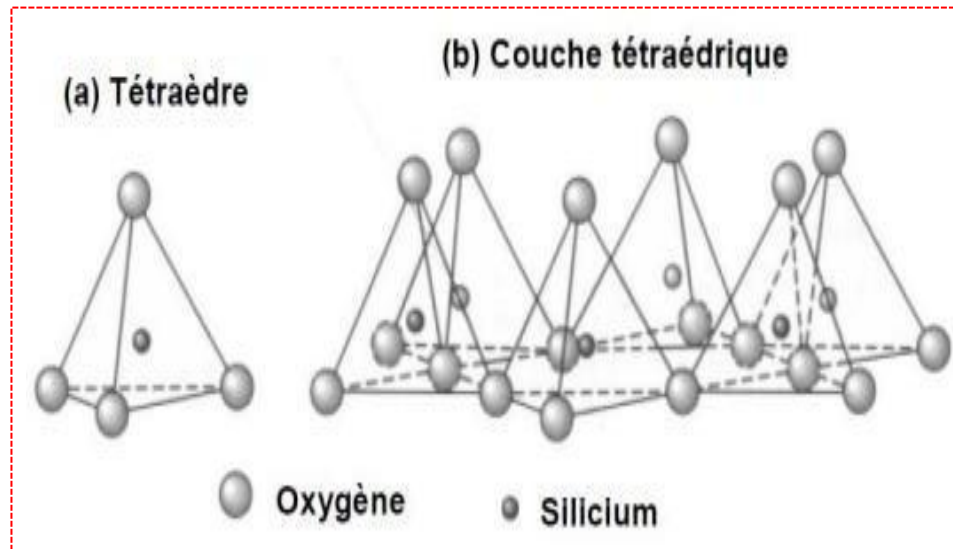


Figure I.3 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [8]

I.3.2. La couche octaédrique :

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordination 6 (Figure I.4-A). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure I.4-B). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique (Figure I.4-C). Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (Figure I.4-D).

La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale. Les dimensions de la maille dépendent du cation. Les dimensions d'une couche dioctaédrique alumineuse sont $a = 1,50$ nm, $b = 0,864$ nm et l'épaisseur c est de $0,274$ nm. Celles d'une couche trioctaédrique magnésienne sont $a = 1,411$ nm, $b = 0,943$ nm et $c = 0,245$ nm. La mesure de la dimension b est réalisée sur des Diffractogramme de poudres désorientées (d_{060}) ; elle permet de différencier les phyllosilicates di ou trioctaédrique. [6]

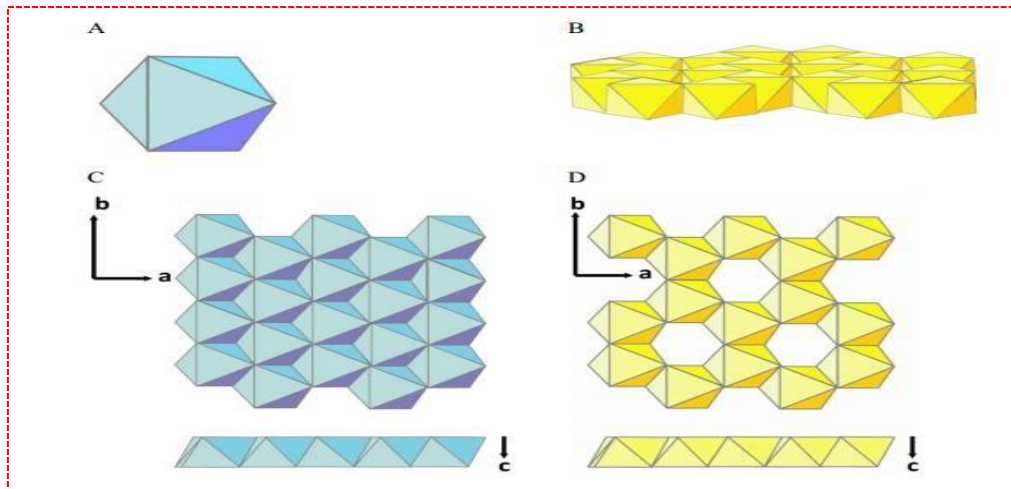


Figure I.4 : A: Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates, C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique [6]

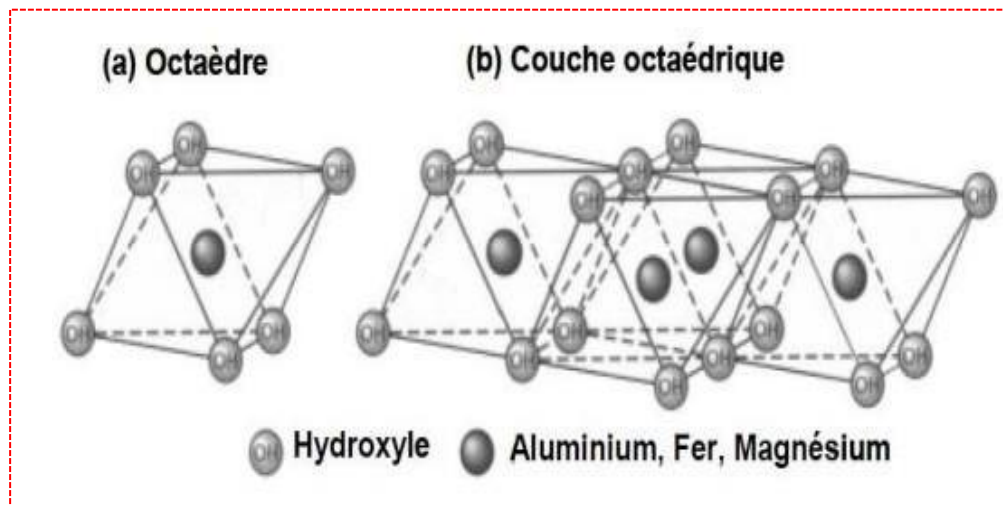


Figure I.5 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [8]

I.4.Types structuraux des phyllosilicates :

Il existe plusieurs types de Phyllosilicates, les plus utilisés ont soit une structure de type T.O. (tétraèdre - octaèdre), soit une structure de type T.O.T. (tétraèdre - octaèdre - tétraèdre).

L'empilement de deux plans compacts délimite une couche octaédrique. L'empilement d'un plan hexagonal et d'un plan compact délimite une couche tétraédrique. [9]

I.4.1. Phyllosilicate de type T.O. ou 1:1 :

Le feuillet est constitué par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions O^{2-} et OH^- . (Figure I.6).

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å. [9]

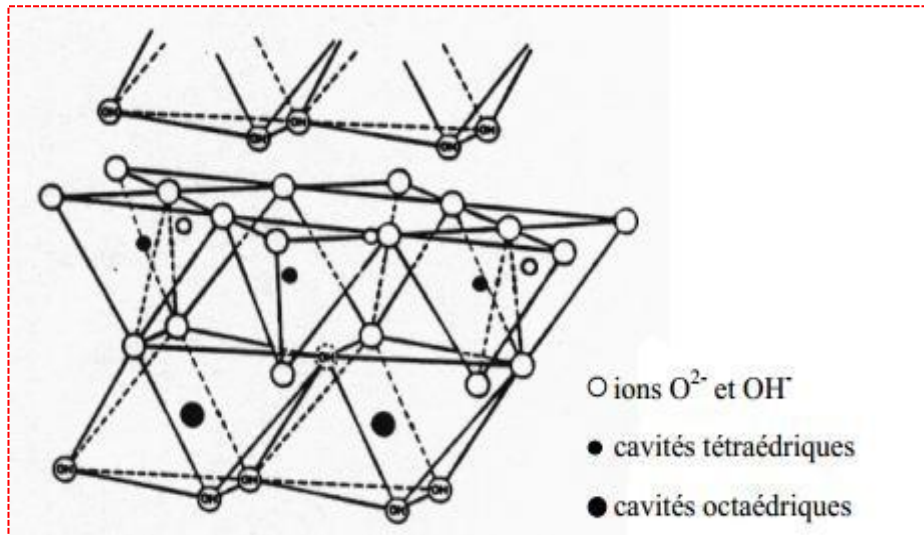


Figure I.6 : Feuillet de type T.O. ou 1: 1. [9]

I.4.2. phyllosilicates de type T.O.T. ou 2 :1

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions O_2^- et OH^- (Figure I.7).

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 Å. [9]

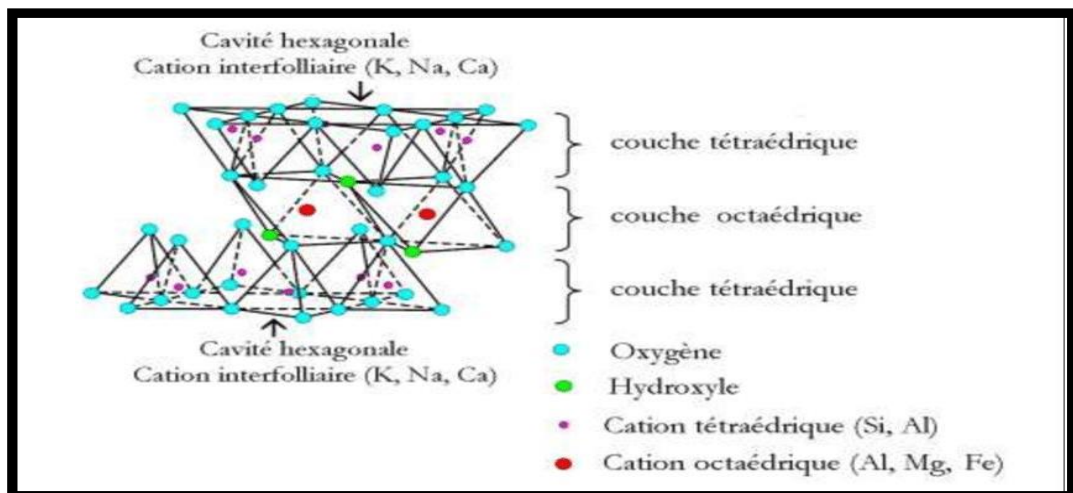


Figure I.7 : feuillet de type T.O.T. ou 2 :1. [10]

I.5. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires :

La série des phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates en feuillets, ont pour formule générale : $\text{Na}_2\text{O} (4-22) \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$. [11] [12] [13] [14]

Le Tableau I.1 : formules chimiques et espace basal des Phyllosilicates [3] .

Phyllosilicates lamellaires	Formule chimique	Espacements basal (Å)
Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.2
Makatite	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9.0
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	11
Magadiite- Na	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	15.6
Sihydrate	$3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.5
Kenyaite	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	19.7

I.6. Classification des phyllosilicates lamellaires :

I.6.1. Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau :

Liebau a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-siliciques.

Une telle classification est donnée dans le tableau I.2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (bidimensionnel) et diffèrent entre eux par la Structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant. [3] [15]

Tableau I.2 : classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau [3]

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapporte O/Si	Complexe anionique	N° oxygène pontant
0	Nésosilicate	4.0	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0
	Double tétrasilicates	3.5	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	1
	Cycle à 3 tétraèdres (S3R)	3.0	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	2
1	Mono chaîne silicate	3.0	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	2
	Double chaînes silicates	2.75	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	2
2	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{4-}$	3.5
	Magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]^{4-}$	3.67
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20}\text{O}_{42}]^{4-}$	3.8
3	Structures Silicique	2.0	$[\text{SiO}_2]$	4

I.6.2.classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet :

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories. Les silicates lamellaires simples et les silicates lamellaires à couches multiples. Ces derniers diffèrent des premiers par l'épaisseur du feuillet silicate. [12] [16] [17] [18] [19] [20]

La classification est donnée dans le tableau I.2.

Tableau I.3. : Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet. [3]

Type de silicates en feuillet	Nom	Composition	Structure
Simple	Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$	6-MR
	Makatite	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10},$	6-MR
	Salinait	$4\text{H}_2\text{ONaLiSi}_2\text{O}_5,$	6-MR
	KHSi_2O_5	$2\text{H}_2\text{O KHSi}_2\text{O}_5$	6-MR
	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	6-MR
	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	4-, 6-, 12-
	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$	4-, 6-, 8-MR
	CsHSi_3O_7	CsHSi_3O_7	4-, 6-MR
Multiple	Octosilicate	$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{68}, 36\text{H}_2\text{O}$	4-, 5-, 8-MR
	Magadiite	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}, 11\text{H}_2\text{O}$	5-, 6-MR
		$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}, 10\text{H}_2\text{O}$	5-, 6-MR
	Kenyaite HLS	$(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$,5.53 H_2O	4-MR
	AMH-3	$\text{Na}_8\text{Sr}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{76}, 16\text{H}_2\text{O}$	4-, 8-MR

Celui-ci montre que la magadiite est constituée de feuillets silicate à couches multiples.

[12] Ces derniers sont formés par l'agencement dans l'espace de cycles à 5 (5-MR) et à 6 (6-MR) tétraèdres. [3]

I.7. Les propriétés des phyllosilicates :

I.7.1. Adsorption :

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre c de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation. [21]

Les cations divalents comme Mg^{+2} , Ca^{+2} ,..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre c augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 Å. L'adsorption de molécules organiques peut apporter en caractère hydrophobe au phyllosilicates et entrainer une importante augmentation du paramètre c jusqu'à 19 Å. Les phyllosilicates possèdent de telles propriétés de gonflement sont classés dans a famille smectites. [22]

I.7.2. Echange des cations :

La substitution partielle de cation dans les couches tétraédriques et octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications. [22]

I.7.3. Acidité :

L'acidité d'un phyllosilicates est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates. La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés. [23]

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle ci provient d'un aluminium en coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique. [24]

I.7.4. Catalyse :

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type aluminosilicates et des oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les phyllosilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure. La grande utilisation des phyllosilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité intéressante que donne leur structure poreuse ainsi que leur surface spécifique. [25]

I.8. Magadiite :

I.8.1. Historique de la magadiite :

La magadiite est un silicate naturel rare. Elle a été découverte avec la kenyaite par Eugester [9] dans le lit du lac magadi au Kenya, en 1967. D'autres gisements ont été découverts plus tard dans l'Oregon et en Californie. [26]

La magadiite-Na appartient à la famille des polysilicates hydratés comme la makatite (autre minéral découvert dans le lac magadi [27]), la Kanemite, l'octosilicate et la Kenyaite. La structure de ces matériaux, est généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations sodium hydratés. Ces cations qui assurent la neutralité électrique de la charpente silicate anionique sont facilement échangeables en solution ; ce qui confère à ces matériaux des propriétés d'échange d'ions et d'interactions remarquables. On notera que chacun de ces matériaux est caractérisé par une composition chimique et une distance interréticulaires (d_{001}) spécifique (cette distance est comprise, suivant la nature du matériau, entre 0.9 et 2 nm) (Voir Tableau I.1). Parmi les membres de cette famille, seule la structure de la makatite est connue avec précision, elle a été résolue par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles en 1980 par Annehed et al. [28, 29]

Depuis, l'utilisation des techniques d'analyse de plus en plus performantes telles que la résonance magnétique nucléaire du solide à haute résolution avec rotation à l'angle magique (RMN), des modèles de structures ont alors été proposés. [30,31]

L'utilisation de la méthode de Rietveld a permis la résolution des structures de la kanemite et du matériau RUB-18 (octosilicate ou encore ilerite) [32] à partir des Diffractogramme de rayons X sur poudre.

I.8.2. Modèles structuraux de la magadiite-Na :

Le modèle de Schwieger est basé sur les résultats de l'analyse par résonance magnétique nucléaire RMN ^{29}Si du solide et sur la structure de la makatite. [33]

Il suggère que le feuillet silicate de la magadiite est un feuillet multiple composé de trois feuillets makatite reliés entre eux. L'espacement interfoliaire calculé pour la magadiite sur la base de ce modèle a une valeur de 19.14 Å. Celle-ci est supérieure à la valeur expérimentale de 15.6 Å observée pour ce matériau. Ce qui montre l'invalidité de ce modèle pour l'étude de ce matériau. [34]

Le modèle de Pinnavaia est basé aussi sur les résultats de la RMN ^{29}Si . Il suggère que les feuillets silicate de la magadiite se composent de couches constituées d'un feuillet double de tétraèdres ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) dont 25% d'entre eux sont inversés pour former des tétraèdres ($\text{HOSi}(\text{OSi})_3$). [35]

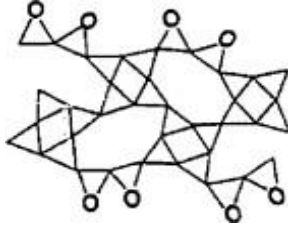
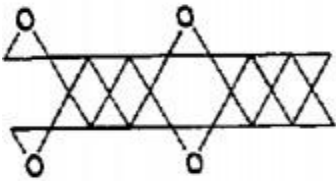
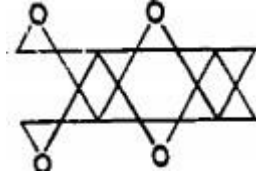
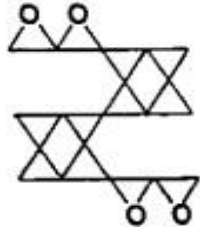
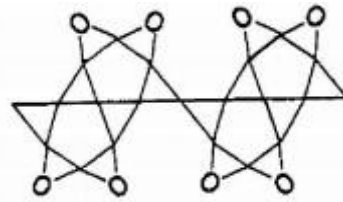
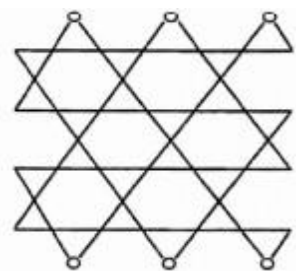
Le modèle de Rojo et al [35,36] ressemble beaucoup à celui proposé par Pinnavaia et col. La seule différence entre les deux modèles est que la magadiite utilisée par Rojo est naturelle alors que celle de Pinnavaia est synthétique.

Ce modèle, proposé par Rojo et al, est une variante de celui proposé par Schwieger qui stipule que la magadiite est composée de trois feuillets de makatite reliés entre eux. Comme dans le cas du modèle de Schwieger, l'espacement basal calculé à partir de ce modèle est encore une fois supérieur à celui obtenu expérimentalement pour la magadiite. [35]

Parmi les six modèles proposés (tableau I.4) pour la magadiite-Na, c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant.

Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec une certitude absolue la structure de la magadiite-Na. La structure de la magadiite-Na ne repose donc, encore, que sur des hypothèses.

Tableau I.4 : Modèles de structure proposés pour la magadiite-Na. [34]

	<p>Modèle de Schweiger (1985) [32]</p>
	<p>Modèle de Pinnavaia (1986) [34]</p>
	<p>Modèle de Rojo (1986) [35,36]</p>
	<p>Modèle de Brandt (1987) [37]</p>
	<p>Modèle de Garces (1988) [38]</p>
	<p>Modèle d'Almond (1997) [39]</p>

I.8.3. Caractérisations de la magadiite-Na :

I.8.3.1. Diffraction de rayons X :

Le Diffractogramme de rayons X sur poudre de la magadiite a été indexé pour la première fois dans le système hexagonal avec $a=b=12.62\text{\AA}$ et $c=15.573\text{\AA}$ (Eugester et al, 1967) [11]. En 1968, Mc-Attee et al. [26] recalculèrent les paramètres de maille à partir des données de diffraction électronique et indexèrent le diagramme de poudre de la magadiite-Na dans le système monoclinique avec $a=7.22\text{\AA}$, $b=15.70\text{\AA}$, $c=6.91\text{\AA}$ et $\beta=95,27^\circ$.

Le réexamen de ces données de diffraction électronique par Brindly [40] en 1969 à conduit aux paramètres suivants : symétrie monoclinique, $a=b=7.25\text{\AA}$, $c=15.69\text{\AA}$, $\beta=96,8^\circ$ ($d_{001}=15.58\text{\AA}$).

Brindly [40] remarqua que la structure de la magadiite-Na s'effondre sous vide et forme un nouveau matériau appelé H-magadiite avec $d_{001}=13,5\text{\AA}$. Ce matériau, dont la structure est beaucoup moins régulière que celle de la magadiite-Na, à été aussi indexé dans le système monoclinique avec $a=b=7.3\text{\AA}$, $c=13.73\text{\AA}$ et $\beta=100.5^\circ$. Un exemple de diffractogramme des rayons X de la magadiite-Na est donné sur la figure I.8. [41]

La calcination de la magadiite-Na à 400°C conduit à des structures beaucoup moins régulières, avec des distances interréticulaires d_{001} de l'ordre de 10.77\AA . à 700°C , ce matériau se transforme en quartz.

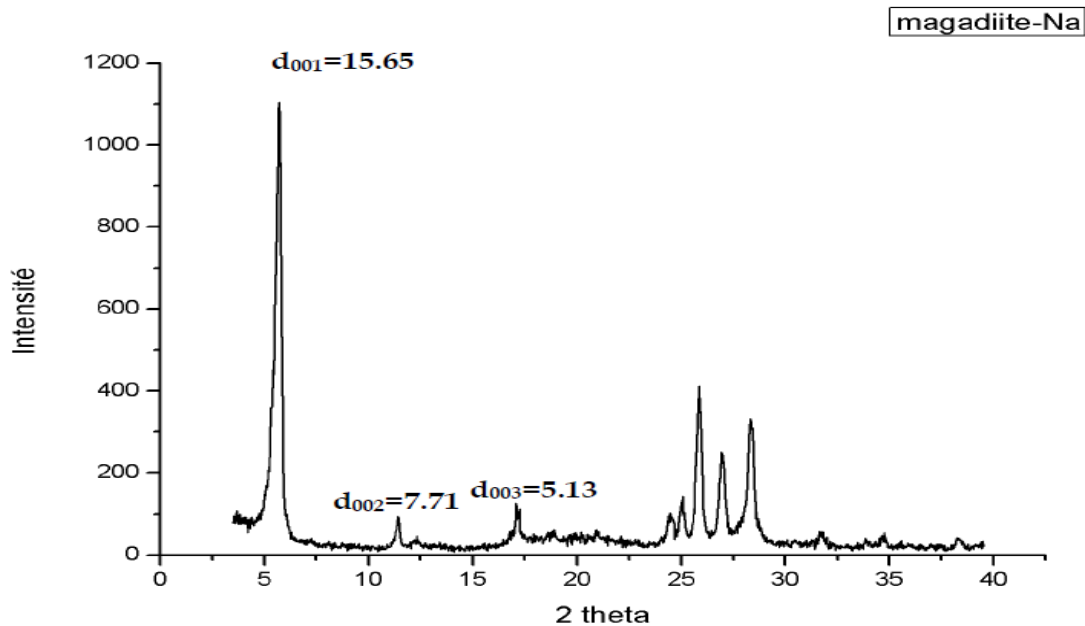


Figure I.8 : Diffractogramme des rayons X de la magadiite-Na. [3]

I.8.3.2. Microscopie électronique à balayage :

La magadiite-Na cristallise sous forme d'agrégat sphériques très denses et ressemblant à des «choux», avec en général une distribution inhomogène de leur taille (de 3.8 à 16.9 μm environ) [42]. Les petites dimensions des entités individuelles (cristaux) n'ont pas permis une résolution complète de la structure par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles.

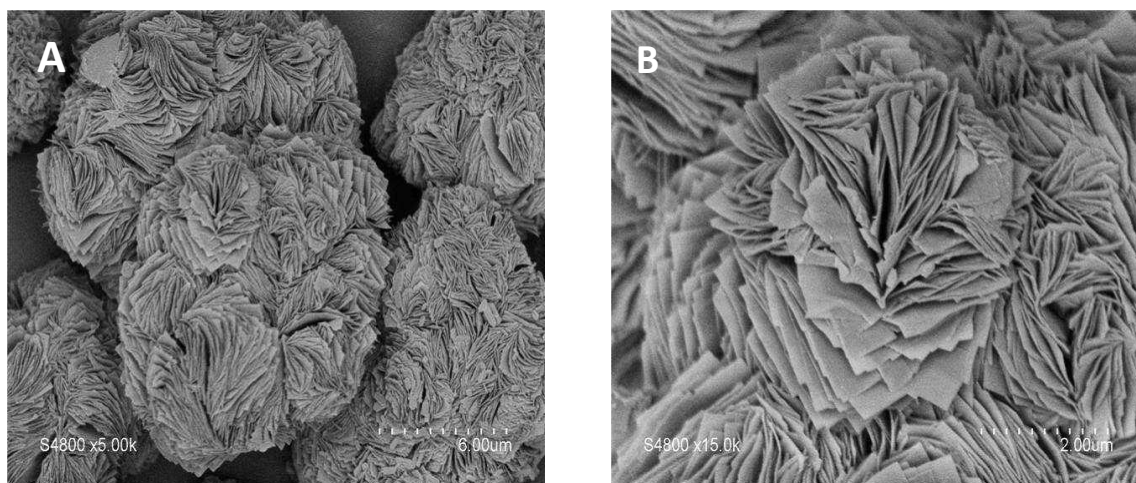


Figure I.9 : Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage. [3]

I.8.3.3. Spectroscopie infrarouge :

En plus des vibrations internes et externes des tétraèdres SiO_4 communes à tous les polysilicates de cette famille, la magadiite-Na se distingue par la présence de trois bandes de vibrations spécifiques à 620, 580 et 540 cm^{-1} , attribuées aux vibrations des doubles cycles à six tétraèdres. [43]

Le spectre infrarouge de la magadiite-Na est donné sur la Figure I.10. Celui-ci présente un signal à 3663 cm^{-1} associé aux vibrations des groupements OH libres des groupements Si-OH ; une large bande de vibration à 3473 cm^{-1} attribuée aux groupements OH formant des liaisons hydrogènes ou bien à des groupements OH de l'eau interlamellaire.

Un autre signal est observé à environ 1630 cm^{-1} qui indique la présence d'eau physisorbée (fréquence de cisaillement des molécules d'eau).

Notons aussi la présence d'une multitude de bandes vibrationnelles entre 400 ~ 1200 cm^{-1} qui correspondent aux fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons Si-O formant les couche de la magadiite -Na.

Les bande situées à environ 785 cm^{-1} sont associées à l'étirement symétrique Si-O et celles à 463 cm^{-1} au cisaillement. [3]

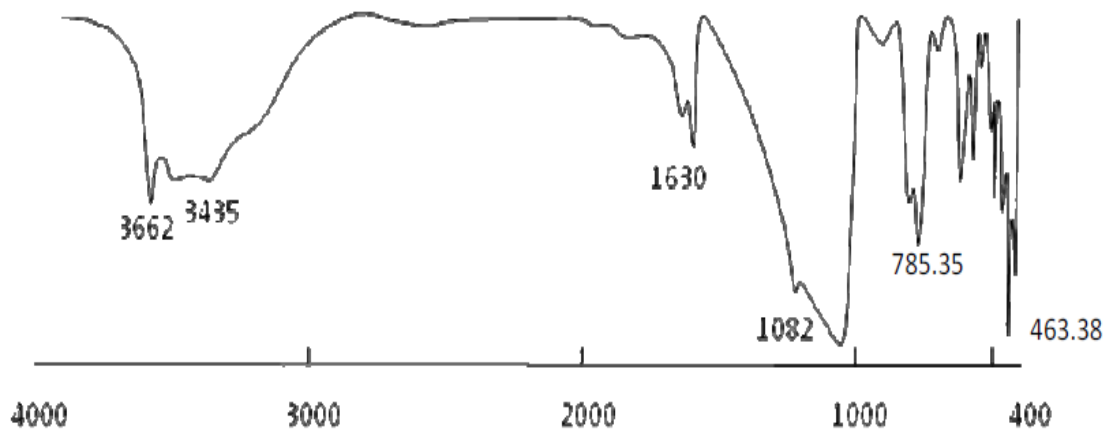


Figure I.10 : Spectre infrarouge de la magadiite-Na. [3]

I.9. Application des phyllosilicates lamellaires :

La synthèse des phyllosilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines tels que : pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs et processus de séparation des gaz. [44]

I.9.1. Application environnementale :

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests ou des accidents nucléaires, (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets de déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires. Ainsi durant les dernières décennies de nombreux nouveaux composés organique-inorganiques à base de matériaux en feuillets argileux et silicates ont été mis au point pour la réduction des polluants tels que les métaux lourds [45], les dioxines et les composés aromatiques. [46]

I.9.2. Autres application :

Des travaux récents ont montré l'existence des propriétés optiques des matériaux hybrides séléniure de cadmium – magadiite-Na [47], et des propriétés magnétiques de la magadiite-Na échangée (ou dite décorée) aux oxydes de vanadium utilisable aussi en catalyse. [48]

L'activité biologique antibactérienne de la magadiite-Na échangée au cuivre et au zinc à différentes proportions a été étudiée par Mokhtar et coll. sur des souches de différents champignons végétaux (*Escherichia coli*, *Rhizobium* et *Staphylococcus*). [49]

Les mêmes auteurs ont également étudié les propriétés antibactérienne et antibiotique de la magadiite-Na échangée aux molécules de pénicilline. [50]

I.10. Conclusion :

La littérature met en évidence les différentes techniques d'élimination des polluants à savoir : la précipitation chimique, l'extraction solide liquide, l'échange d'ions, les procédés à membrane, la coagulation-floculation. Ces derniers sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très chers. Par ailleurs, l'adsorption semble une méthode efficace et économique adaptée pour le traitement des eaux usées. Les polysilicates en feuillets tels que la magadiite-Na sont connus comme étant des matériaux hôtes capables de former des matériaux intercalés soit par échange d'ions, soit par adsorption de molécules organiques. Polaires.

Référence et bibliographie

- [1] **Mohamed Mokhtar**. Application of Synthetic Layered Sodium Silicate Magadiite Nanosheets for Environmental Remediation of Methylene Blue Dye in Water
Chemistry department, Faculty of Science, King Abdulaziz University, 21589 Jeddah, Saudia Arabia.
- [2] **Monier et Abdel-Latif, 2013**. Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions. *J.Hazard.mater.* 250-251(2013)122-130.
- [3] **Mokhtar, Adel**, étude de l'échange ionique de la magadiite-Na avec du cuivre et de zinc .application comme agents antibactériens, mémoire du magister .université d'Oran .2009.
- [4] **Armelle BALDEYROU–BAILLY**, étude expérimentale et modalisation de la stabilite des PHYLLOSILICATES soumis a un fort gradient thermique. Test dans le contexte du site géothermique de Soultz-sous-Forêts, l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Discipline , 03 Juillet 2003.
- [5] **Amieur Djillali Abd Essamed** , Les analyses physico-chimique et bactériologiques des eaux souterraines par matériaux microporeux (Magadiite-Na) .université de Ghardaïa , 2017/2018
- [6] **Laurent Caner**. PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION. Sciences de la Terre. Université de Poitiers, 2011.
- [7] **White R. E.**, Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, *The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), 186 (1999).
- [8] **Eslinger E., Peaver D.**, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [9] **Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.**, Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [10] **Luckham, P. F. and S. Rossi**, *Adv. Colloid Inter. Sci.* 82, 43-92 (1999).
- [11] **Eugster, H.P.** Science Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, *Science*, 157 (1967), 1177-1180.
- [12] **Eypert-Blaison C, Sauzéat E, Pelletier M, Michot LJ, Villiéras F, Humbert B.** *Chem.Mater.* 2001; 13: 1480-1486.
- [13] **HELOISE O. PASTORE, MARCELO MUNSIGNATTI, AND ARTUR J.S.** MASCARENHAS. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 48, No. 2, 224–229, 2000.
- [14] **Huang, Y., Jiang, Z. and Schwieger, W.**, Vibrational spectroscopic studies of

Référence et bibliographie

- layered silicates. Chem. Mater., 1999, 11, 1210–1217.
- [15] **Liebau. F.** Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification. Berlin:Springer Verlag, 1985.
 - [16] **Z. Dua, N. H. Leeuw, J. Mater. Chem.**, 2005, 15, 4167.
 - [17] **S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, H. Gies**, Eur. J. Mineral. 1999, 11, 125.
 - [18] **H. Annehed, L. Falth, F. J. Lincoln, Z. Kristallogr.**, 1982, 159, 203.
 - [19] **J. D. Grice**, Can. Mineral., 1991, 29, 363.
 - [20] **S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, H. Gies**, J. Phys. Chem. B, **1997**, 101, 1292.
 - [21] **ZOLTAL. T, AMER** : Minéral, P.45, 1960,960.
 - [22] **KOSTOV. I**: Geochem Mineral, Petrol. Volume 1, 1975.
 - [23] **RYLAND. L, TAMELE .W, WILLSON. N**: Publishing Cie, New York, United States, p93, 1960.
 - [24] **FRIPAT, J.LEONARDA, J.B.UYTTERHOEVEN**, Ithaca, 69, 1965,3274-3279
 - [25] **ONYESTYAK.G,PAL-BORBELY.G,BEYER.H.K**, Micropor.Mesopor.Mater. 43,2001, 73.
 - [26] **MCATEE. J.L, HOUSE. R ET EUGESTER. H.B** Am. Miner, 53, 1968, 2061.
 - [27] **SHEPPARD.R.A et GUIDE. A.J** Am. Miner. 55, 1970,358.
 - [28] **ANNEHED.H et FALTH. L**: 5th International Conference on zeolites, Napoli, Recent Progress Reports and Discussion, Edited by Sersale, C.Collela and Aiello,R, Giannini-Napoli, 1980, p.5.
 - [29] **ANNEHED.H et FALTH. L. ET LINCOLN. F.J et KRISTALLOGR. Z.** 159, 1982,203.
 - [30] **SCHWIEGER. W, HEIDEMAN. D et BERGK. K.H**, REV. Chim Miner. 22, 1985,639.
 - [31] **ALMOND. G.G, HARRIS. R.K et FRANKLIN.K.R. MATER. J.Chem**, 74, 1997,681.
 - [32] **GIES.H, MARLER. B, VORTMANN. S, OBERHAGEMANN. U, BAYAT.P, KRINK. K., RIUS. J, WOLF. I ET FYFE. C**: Microporous and Mesoporous Materials, 21, 1998, 183.
 - [33] **YUH-RUEY.W, SEA-FUE.W, LI-CHUNG.C**, Applied Clay Science 33, 2006,73-77.
 - [34] **FLETCHER.R.A, BIBBY.D.M**, Clays Clay Miner. 35, 1987,318.

Référence et bibliographie

- [35] **LAGALY.G, BENEKE.K, WEISS.A**, Amer. Mineral. 60, 1975, 642-649.
- [36] **BENEKE.K, LAGALY.G**, Amer Mineral, 68, 1983, 818-826.
- [37] **SPNING.R, DAVIS.M.E, KAUFIAN.J.S, DYBOWSKY.C**, Ind Eng.Chem.Res, 29, 1990, 213-220.
- [38] **MURAISHI.H**, AmerMineral, 74, 1989, 1147-1151.
- [39] **KWON.O.Y, JEONG.S.Y, SUH.J.K, LEE.J.M** (1995). Hydrothermal syntheses of magadiite-Na and kenyaite-Na in the presence of carbonate, Bull. Korean Chem. Soc. 16 (No. 8), 737-741.
- [40] **BRINDLY.G.W**, Am Miner, 54, 1969, 1583.
- [41] **Ozawa, K.**, et al., Preparation and characterization of magadiite-Ag nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society, 2007. 27(7): p. 2665-2669.
- [42] **DELMOTTE.L** : Thèse de doctorat d'état, Université de Mulhouse, 1985.
- [43] **Kosuge, K. and A. Tsunashima**, Dispersion of H⁻ Magadiite and H⁻ Kenyaite Particles by Ion Exchange of H⁺ with Alkali Ions. Langmuir, 1996. 12(5): p. 1124-1126
- [44] **KWON.O.Y, JEONG.S.Y, SUH.J.K, LEE.J.M** (1995). Hydrothermal syntheses of Na-magadiite and Na-kenyaite in the presence of carbonate, Bull. Korean Chem. Soc. 16 (No. 8), 737-741.
- [45] **BENKHATOU.S**, Mémoire de magister en chimie. « Extraction des métaux lourds par des silicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes ». Laboratoire des sciences et techniques de l'eau. 2007.
- [46] **BRENN.U, SCHWIEGER.W, KAREGE.H.G**, In Proc. 12th Inter. Zeolite.
- [47] **Poosimma, P.**, et al., Control of the optical properties of cadmium selenide nanoparticles using magadiite. Dalton Transactions, 2018. 47: p. 807-813.
- [48] **Wang, Q.**, et al., Synthesis, structure, optical and magnetic properties of interlamellar decoration of magadiite using vanadium oxide species. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. 244: p. 264-277.
- [49] **Mokhtar, A.**, et al., Preparation and characterization of layered silicate magadiite intercalated by Cu²⁺ and Zn²⁺ for antibacterial behavior. Journal of Porous Materials,

Référence et bibliographie

2017. 24(6): p. 1627-1636.

- [50] **Mokhtar, A.**, et al., Intercalation of hydrophilic antibiotic into the interlayer space of the layered silicate magadiite. *Journal of Molecular Structure*, 2018. 1171:p.190-195

Chapitre II

Eau et

Environnement



II.1.Introduction :

L'eau est l'élément essentiel à la vie, il représente un pourcentage très important dans la constitution de tous les êtres vivants. Sans cette matière simple et complexe en même temps la vie sur terre n'aurait jamais existé donc c'est un élément noble qu'on doit protéger pour les générations futures, et pour cela la technologie moderne nous a permis la conception des stations de traitement des eaux de surface pour pallier aux problèmes de pollution qui menacent la potabilité de l'eau qui a été préservé pendant des siècle. Il existe différentes méthodes utilisées pour traiter les eaux usées industrielles contenant des molécules organiques et l'une des méthodes les plus efficaces de traitement des eaux usées est l'adsorption, qui se caractérise par la simplicité d'utilisation, peu coûteuse et qui respecte l'environnement.

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux.

II.2.Généralités sur les eaux usées :

II.2.1.Définition d'une eau usée :

Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance. [1]

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimique et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit [2]

II.3.Origines des eaux usées :

II.3.1.Eaux domestiques :

Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux ménagères d'évacuation des cuisines, salles de bains. [3]

II.3.2.Eaux usées industrielles :

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales. Ces eaux ont une grande variété et peuvent être toxiques pour la vie aquatique, ou pour l'homme. [4]

II.3.3.Eaux agricoles :

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes. Le ruissellement conduit à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau et des retenues. [5]

III.3.4.Eaux pluviales :

Les eaux de pluies ruissellent dans les rues où sont accumulés les polluants atmosphériques, poussières, débris, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, mais sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique. [6]

II.4.Traitement des eaux:

L'eau destinée à la distribution publique doit être traitée pour éliminer les pathogènes responsables des maladies, et éliminer ou y diminuer jusqu'à une teneur non dangereuse toutes substances nocives qui pourraient s'y trouver. [7]

II.4.1.Objectif du traitement:

Le traitement doit être ajusté à la composition chimique de l'eau captée. Il varie donc d'un site à l'autre. Si, pour certaines eaux, un traitement partiel ou simple tel que la filtration rapide et la désinfection des eaux suffit, d'autres nécessitent un traitement complet plus ou moins complexe, voire des traitements spécifiques afin d'éliminer les polluants particuliers. Pour définir les objectifs d'un traitement, deux paramètres s'imposent. [8]

II.4.1.1.Connaissance de l'eau à traiter :

- analyses complètes sur échantillons représentatifs ;
- méthodes d'analyses ;
- méthodes de prélèvements ;
- variations annuelles des caractéristiques de l'eau à traiter avec la connaissance de maxima et minima. [8]

II.4.1.2. Définition des objectifs exacts du traitement:

Ceux-ci peuvent être répartis en trois groupes :

1-la santé publique, qui implique que l'eau distribuée ne doit apporter aux consommateurs ni substances toxiques (organiques ou minérales), ni organismes pathogènes. Elle doit donc répondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques. [8]

2-l'agrément du consommateur, qui est différent du premier point car une eau peut être agréable à boire tout en étant dangereuse (source polluée...) il s'agit des qualités organoleptiques.

3-la protection du réseau de distribution, et aussi des installations des usagers (robinetterie, chauffe-eau...) contre l'entartrage et/ou corrosion. Dans tous les pays, ces objectifs se traduisent par une réglementation officielle. Cette dernière est fonction de critères de santé publique, du degré de développement du pays considéré et des progrès de la technologie. Répondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques. [8]

II.5. Types de traitements:

- Traitements physiques.
- Traitements chimique.
- Traitement biologique.

II.5.1. Traitements physiques :

Les traitements physiques sont nombreux par la filtration, la décantation, la coagulation, et la floculation et la Filtration:

➤ **Filtration:** On distingue deux types de filtration:

- **La filtration de surface :** est une filtration dans laquelle la maille du réseau poreux est de taille inférieure à la taille des particules à retenir, il y a donc accumulation de déchets en surface.
- **La filtration en profondeur:** fait appel à des phénomènes physiques plus subtils. Sans ce procédé, la dimension de la maille de la substance poreuse est supérieure à celle des particules qui s'y trouvent retenues. Il y a donc encrassement interne de la substance poreuse. [7]

➤ **La décantation:**

Elle a pour principe d'éliminer les particules en suspension par le phénomène de gravité. La vitesse de décantation est fonction de la vitesse de chute des particules, Elle même dépend de divers paramètres dans la taille et la diversité des particules. Elle peut accélérer par centrifugation. [9]

➤ La coagulation :

Le principe consiste à annuler les charges électriques des particules qui maintenant la suspension à l'état colloïdal par addition de sels minéraux cationiques ou de poly-électriques organiques. Les particules perdent leurs charges électriques. Il en résulte une coagulation des particules qui s'agrègent, c'est la fluctuation suivie de la décantation. [10,11]

II.5.2.Traitements chimique :

Les traitements chimiques ont pour objectifs de transformer certains produits réputés polluants en d'autres produits moins polluants, ou encore en d'autres produits tout aussi polluants mais d'élimination plus facile. [12]

Il existe beaucoup de procédés chimiques, parmi les plus utilisés on distingue:

II.5.2.1.La neutralisation :

C'est l'ajustement du pH à la neutralité. Ceci peut se faire par addition de substances acides ou basiques, ainsi que par un mélange effluent acide-effluent alcalin dans la mesure où ce type de mélange ne provoque pas de réaction secondaire nuisibles. [13]

II.5.2.2.L'oxydoréduction :

Les réactions d'oxydoréduction sont intéressantes dans la mesure où elles permettent la formation de composés non toxiques ou facilement séparables sous forme de gaz de précipitation. Exemple: par oxydation des cyanures en cyanates et même en CO₂. [12]

II.5.3.Traitement biologique :

La lutte biologique est essentiellement utilisée pour le traitement des eaux usées d'origine organique, en particulier le traitement de la pollution urbaine. [14]

Le traitement est basé sur la croissance des microorganismes (notamment les bactéries) qui dépend des matières organiques biodégradables. Les bactéries utilisées exigent un apport permanent d'oxygène. Les eaux à épurer ruissellent sur un matériau poreux qui sert de support aux bactéries, il se forme ainsi un film de bactérie au niveau duquel s'opère l'assimilation des substances indésirables contenues dans l'eau. [12,15]

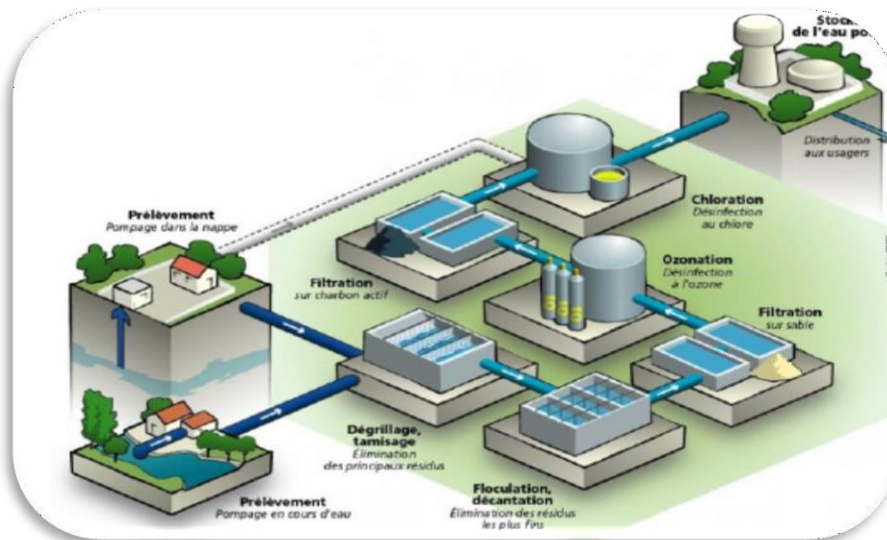


Figure II.1 : schéma de traitement des eaux potables [16].

II.6.Types de pollution :

II.6.1.Pollution physique :

II.6.1.1.Pollution mécanique :

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable. [17]

II.6.1.2.Pollution thermique :

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries, etc.). L'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous, elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. [17]

II.6.1.3.Pollution radioactive :

C'est celle qui est occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs) . [18]

II.6.2.Pollution chimique :

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories.

II.6.2.1.Pollution organique :

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries, etc.), et par les effluents domestique (déjections humaines, graisses, etc.). La première conséquence de cette pollution est la consommation d'oxygène dissous de ces eaux. Les polluants organiques ce sont principalement les détergents, les pesticides et les hydrocarbures. [19]

II.6.2.2.Pollution minérale :

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Les polluants minéraux sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs. [20]

- **Les métaux lourds :** Sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb, l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique. [21]
- **Les éléments minéraux nutritifs :** Les éléments minéraux tels que les nitrates et phosphates provenant essentiellement de l'agriculture et des effluents domestiques. Ils sont à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques. [20]

II.6.3.Pollution microbiologique :

Les eaux usées contiennent tous les micro-organismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes. [19]

II.7.Les produits pharmaceutiques et leurs impacts environnementaux :

Les médicaments sont des substances biologiquement actives qui affectent les mécanismes de contrôle des organismes vivants, par exemple en régulant le métabolisme et en affectant l'équilibre hormonal ou en atténuant la transmission des signaux entre les cellules. Une fois rejetée dans l'environnement, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur les animaux et les plantes (« organismes non ciblés ») et altérer la santé des écosystèmes. Cet effet peut se produire à travers une variété de mécanismes.

Parmi les exemples les plus importants d'effets éco-toxicologiques apparents figurent la quasi-extinction des vautours dans le sous-continent indien causée par l'alimentation des oiseaux avec des carcasses traitées avec l'anti-inflammatoire diclofénac, une expérience en lac qui comprenait l'œstrogène synthétique utilisé dans les pilules contraceptives qui a entraîné la féminisation des poissons mâles.

L'anti-inflammatoire diclofénac fournit un exemple éloquent de ce qui a entraîné des effets écotoxicologiques néfastes sur les organismes dans ces régions.

Les concentrations les plus élevées se trouvent principalement en aval des installations de traitement des eaux usées dans les zones densément peuplées. [22]

II.8.Pollution par les métaux lourds :

II.8.1.Les effets sur l'environnement :

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, la liaison entre la pollution de ces compartiments est donnée dans l'annexe 1.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution :

- La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope. [23]

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco toxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.

Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*Coturnix japonica*, *Colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire. [24]

II.9.Normes et réglementation :

Selon les normes Algériennes de rejets d'effluents, les eaux usées collectées dans les réseaux urbains ou les eaux usées directement émises par les industries, ne doivent pas être rejetées dans un milieu récepteur naturel si elles ne respectent pas les normes fixées par la réglementation. Le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, du journal officiel de la

république Algérienne, réglementant les rejets d'effluents liquides, article 2, définit un rejet d'effluents liquides industriels comme tout déversement, écoulement, jet et dépôt directe ou indirecte qui provient d'une activité industrielle. De plus, le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, section 1, article 3 fixe les valeurs de ces rejets exprimées en termes de concentration des différents paramètres regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur (journal officiel de la république Algérienne, 2006). [25]

Paramètres	Unite	Valeurs limités	Paramètres	Valeurs limités (mg/L)
Température	°C	30	Cuivre total	0,5
PH	-	6,5 à 8,5	Zinc total	3
MES	mg/l	35	Huiles et graisse	20
DBO5	mg/l	35	Hydrocarbures totaux	10
DCO	mg/l	120	Indice de phénols	0,3
Azote Kjeldahl	mg/l	30	Fluor	15
Phosphates	mg/l	2	Etain total	2
Phosphore total	mg/l	10	Composés organiques chlorés	5
Cyanures	mg/l	0,1	Chrome total	0,5
Aluminium	mg/l	3	Chrome (III)	3
Cadmium	mg/l	0,2	Chrome (VI)	0,1
Fer	mg/l	3	Solvant organiques	20
Manganèse	mg/l	1	Chlore actif	1
Mercure total	mg/l	0,01	PCB	0,0 01
Nickel total	mg/l	0,5	Détergents	2
Plomb total	mg/l	0,5	Tensions actifs anioniques	10

II.10. Le phénomène d'adsorption :

II.10.1. définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (les interactions entre le solide et les molécules du phase liquide ou gaz), donc elle est le phénomène de fixation de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbat, quand les molécules se détachent on a la

désorption, l'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes comme les argiles ou les charbons étaient déjà connues. [26]

II.10.2. Type d'adsorption :

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

II.10.2.1. Adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique est un phénomène instantané, même à de très faibles températures, réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals, correspondent à des énergies faibles. [27]

II.10.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. [27]

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption Physisorption et la chimisorptions ont récapitulées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [28]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Liaison Van Der Waals	Liaison chimique.
T° du processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétiques	Rapide indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 K cal/mole

Type de formation	Formation en multicouche en monocouche	formation monocouche
Energie mise en jeu	Faible	Elvée
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.10.3. Description du mécanisme d'adsorption : [29]

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

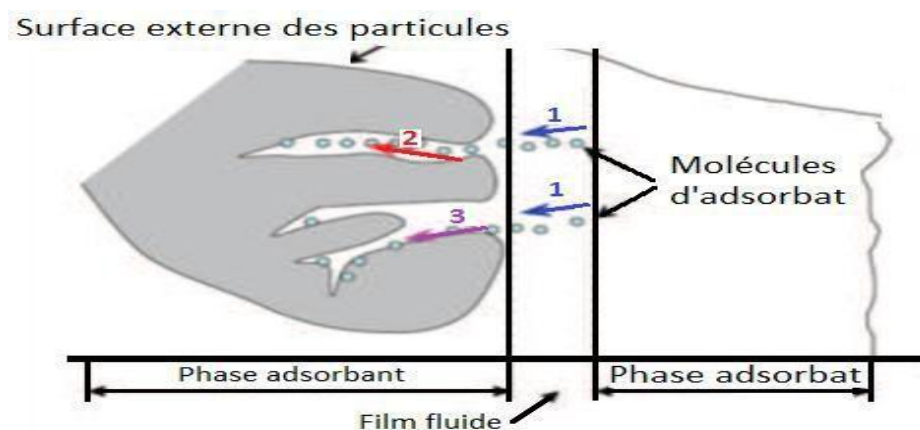


Figure II.2: Description du mécanisme d'adsorption.

➤ Première étape :

- **Diffusion externe** : cette étape correspond au transfert des molécules à travers le film liquide de l'adsorbant vers la surface externe de l'adsorbant.

➤ La deuxième étape :

- **Diffusion interne** : les molécules se propagent de la surface des particules vers les sites actifs en remplissant les pores.

➤ La troisième étape :

- **Adsorption chimique** : Réaction d'adsorption se produit au contact des sites actifs, une fois adsorbées, la molécule est considérée comme immobile.

II.10.4. Isothermes d'adsorption:

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption.

Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. [30]

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées. [31]

II.10.4.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [32] :

- on admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- l'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche. [33]

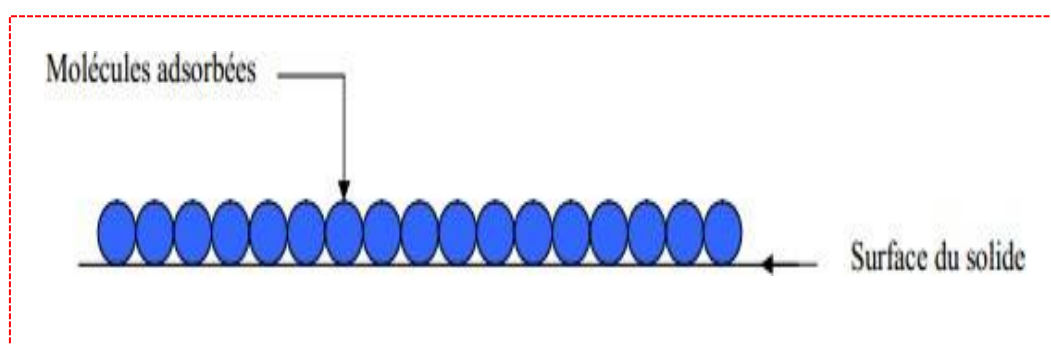


Figure II.3 : Modèle d'une monocouche.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{b\left(\frac{x}{m}\right)0.Ce}{1+bCe} \quad (2.1)$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g) ;

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g) ;

b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \quad (2.2)$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1/(x/m)_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/b(x/m)_0$; C_e qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $(x/m)_0$ et b .

II.10.4.2. Isotherme de Freundlich :

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution.

[34]

Elle repose sur l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Où :

x : nombre de grammes de substances adsorbées ;

m : nombre de grammes de la substance adsorbant ;

(x/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre en mg/l ;

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\ln x/m = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

On obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

II.10.4.3. Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller) :

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant ;
- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant ;
- chaque site est indépendant des sites voisins ;
- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes. [35]

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit:

$$\frac{C}{(C_s - C)(x/m)} = \frac{1}{A(x/m)_0} + \frac{A-1}{A(x/m)_0} \frac{C}{C} \quad (2.5)$$

Où :

C_s : Concentration de saturation en (mg/l).

(x/m) : Quantité adsorbée, en (mg/g).

$(x/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

A : Constante déterminée empiriquement.

II.10.4.4. Isotherme de Temkin :

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. [36]

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (2.6)$$

θ Représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{x/m}{(x/m)_0} \quad (2.7)$$

Où :

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

K_0 : Constante d'équilibre

ΔQ : Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

(x/m) : Quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m}\right] = \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K + \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln C_e \quad (2.8)$$

Si on trace $(x/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

II.10.4.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich :

Les isothermes d'adsorption de type D.R. ont pour équation générale : [37,38]

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2$$

ε (potentiel de Polanyi) : $RT \ln(1 + 1/C_e)$;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ;

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

q_d : Constante de D.R ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T : Température (K).

L'équation $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ est celle d'une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln q_d$.

La constante β est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption : $E = -2\beta^{-0.5}$

II.11. La cinétique d'adsorption :

La cinétique de l'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. [39]

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. [40]

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. [41]

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre. [42]

II.11.1 Étude de la cinétique :

II.11.1.1 Modèles de pseudo-premier-ordre (PPO) :

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (1898). La loi de vitesse s'écrit [39] :

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

Ou :

q_e et q_t : sont respectivement les quantités du molécule organique en (mg/g) adsorbées à l'équilibre et à l'instant t .

K_1 : le constant de vitesse en (min^{-1}).

La forme intégrée de cette équation est comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1/2.303) \times t \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e et k_1 . [43]

(Avec « q_e » et « q_t » sont respectivement les quantités d'adsorbant à l'équilibre et à l'instant « t » (mg/g),

k_1 est la constante de la vitesse d'adsorption pour le premier ordre.

En traçant la droite « $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ », k_1 est la pente de cette droite et « $\ln(q_e)$ » en est l'ordonnée à l'origine).

II.11.1.2. Modèle du pseudo -second –ordre (PSO) :

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [39].

Les hypothèses de ce modèle sont:

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption. [44]

Le modèle de pseudo-second ordre:

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t .

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre.

L'intégration conduit à l'équation suivante : [45, 46]

$$t / q_t = 1 / (k_2 * q_e^2) + (t / q_e) \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

Où :

k_2 représente la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g / (mg.min)).

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation :

$t/q_t = f(t)$, où $(1/q_e)$ est la pente et $(1/k_2 * q_e^2)$ est l'ordonnée à l'origine [47].

II.12. Les grands types d'adsorbants « physiques » :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées. [48]

II.12.1. Les Charbons actifs :

Le charbon actif décrit une famille d'adsorbants carbonés à structure cristalline avec une porosité très développée en interne. Une grande variété de produits de charbons actifs présente des caractéristiques différentes, en fonction de la matière de départ (animale ou végétale) et de la technique d'activation utilisée pour leur fabrication. Il est trouvé sous forme de poudre ou de granules de faible volume, criblé de pores pour augmenter et obtenir une très grande surface disponible pour l'adsorption ou assimilation par réactions chimiques. Et son utilisation permet l'élimination du chlore, des odeurs, des couleurs, des résidus médicamenteux ainsi que l'absorption des substances polluantes provenant de la transformation des matières organiques.

II.12.2 Les zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de $10^{10} \text{ V. m}^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

II.12.3. Les alumines activées :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0.5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

II.12.4. Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et

Séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

II.12.5. Les argiles activées :

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

II.13. Généralité d'acide salicylique:

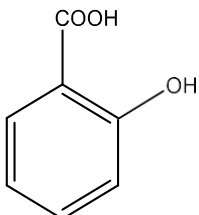
II.13.1. L'acide salicylique :

L'acide salicylique est un composé organique aromatique utilisé comme médicament. Il est naturellement synthétisé par certains végétaux, on le retrouve surtout dans des fruits, sous forme estérifiée de salicylate de méthyle. Il peut agir comme un signal hormonal pouvant déclencher, occasionnellement une thermogenèse végétale [49]; c'est une molécule qui implique dans beaucoup de phénomènes physiologiques des plantes [50], parmi lesquels l'activation des réponses de défense de la plante envers des attaques par les champignons, bactéries ou virus.

II.13.2. Structure et dénomination :

Acide salicylique a un système cyclique central, de nature aromatique ou hétéroaromatique. Il possède un groupement acide et un groupement hydroxyle (en position ortho) directement fixé sur la partie aromatique. [51]

Tableau II.3: Structure d'acide salicylique.

Structure	Formule brute	Nom IUPAC	Synonymes
	$C_7H_6O_3$ $C_6H_4(OH)(COOH)$	Acide 2-hydroxybenzoïque	Acide ortho-hydroxy-benzoïque

II.13.3. Propriétés physiques et chimiques :**II.13.3.1. Propriétés physiques :**

L'acide salicylique est un acide o-hydroxy carboxylique aromatique incolore et cristallin. Contrairement à ses isomères méta et para, il est soumis à une liaison hydrogène intramoléculaire et à la volatilité de la vapeur. Il se sublime également plus facilement que ses isomères et il est sensiblement plus acide. Les constantes de dissociation des isomères « méta » et « para » sont respectivement de 8,7105 et 3,3105. [52]

Il se cristallise sous forme d'aiguilles incolores ou de prismes monocliniques, dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous : [53]

Tableau II.4 : Propriétés physiques d'acide salicylique.

Point de fusion	159 °C
Point de sublimation	76 °C
T° ébullition	211 °C à 20 Torr
Densité	1,443
Masse volumique	1,443 g.cm ⁻³
Point d'éclair	157 °C (coupelle fermée)
Solubilité	1,8 g/L à 20 °C

II.13.3.2. Propriétés chimiques :

La molécule d'acide salicylique combine les propriétés des phénols avec celles des acides carboxyliques aromatiques.

Tableau II.5 : Propriétés chimiques d'acide salicylique.

Masse molaire	138.123 g/mole
PKa	3

Le groupement acide carboxylique (COOH) peut réagir avec un alcool en donnant de nombreux esters. Le groupe hydroxyle peut réagir avec l'acide acétique pour former de l'acide acétylsalicylique, ou aspirine.

II.13.4. Production industrielle :

La première production commerciale de L'acide salicylique synthétique a débuté en 1874 en Allemagne. Son dérivé acétylé (acide acétylsalicylique) est introduit sous le nom commercial d'aspirine par l'entreprise Bayer en 1898 et est rapidement devenu le médicament le plus vendu dans le monde [50]

II.13.5. Toxicologie de l'AS et ces analogues :

L'acide salicylique a une activité kératolytique et est un irritant tissulaire. Dans l'estomac, cette action irritante affecte principalement les cellules productrices de muqueuses

Des doses uniques supérieures à 10 g peuvent s'avérer fatales. La principale cause d'une telle intoxication aiguë est la perturbation de l'équilibre acido-basique.

Les cas graves d'intoxication peuvent provoquer délire, tremblements, insuffisance respiratoire, transpiration, exciccose, hyperthermie ou coma. Les symptômes d'intoxication moins sévère comprennent l'hyperventilation, les acouphènes, les nausées, les vomissements, les troubles de la vision et de l'audition, les vertiges et les troubles nerveux [54]

En cas d'intoxication chronique, les symptômes comprennent des troubles digestifs et des douleurs gastriques et intestinales, parfois accompagnées d'hémorragies graves, qui restent néanmoins souvent cachées. L'anémie induite par le salicylate, qui peut être observée en cas d'administration chronique, est une carence en fer due à des saignements cachés. Chez les personnes âgées, les symptômes d'intoxication chronique sont souvent de nature neuropsychiatrique, y compris la confusion et l'agitation. Malgré les effets très nocifs des Salicylates sur les tissus, aucun problème hépatique ou rénal n'a été signalé à ce jour suite à l'administration de formes pures du composé.

Des expériences avec différentes espèces d'animaux ont montré que l'administration de doses relativement importantes d'acide salicylique et de ses dérivés peut avoir un effet tératogène. L'agent causal est probablement L'acide salicylique. Ces résultats n'ont cependant jamais été confirmés chez l'homme. [52]

II.13.6. Pharmacocinétique :

L'acide salicylique et ses dérivés sont résorbés par la peau et les muqueuses. Les esters d'AS se dissocient hydrolytiquement sous l'influence des estérases. En fonction du pH de l'urine, l'acide salicylique est soit oxydé en acide gentisique (acide 2,5-dihydroxybenzoïque), ou il est éliminé par les reins sous la forme d'acide salicylurétique ou de salicylate de glucuronide. Le taux d'élimination de L'acide salicylique étant plus faible que le taux de

Résorption, dans certains cas il y a un Danger qu'il puisse s'accumuler dans le corps. [54]

II.14. définition de Bétadine :

Le po(Ly) vidons iodée est un complexe chimique soluble dans l'eau, composé d'iode et de polyvinylpyrrolidone (PVP). [55]

Povidone iodinated is a complex of iodine and povidone. It contains not less than 9 % of available iodine. [56]

Il existe de nombreuses préparations pharmaceutiques contenant de la povidone iodée, notamment : Lotions, vaporisateurs, pommades, crèmes, pansements, etc.

C'est un médicament avec AMM qui permet momentanément d'éliminer ou de tuer des micro-organismes et/ou d'inactiver certains virus sur des tissus vivants (peau saine, muqueuses, plaies). [57]

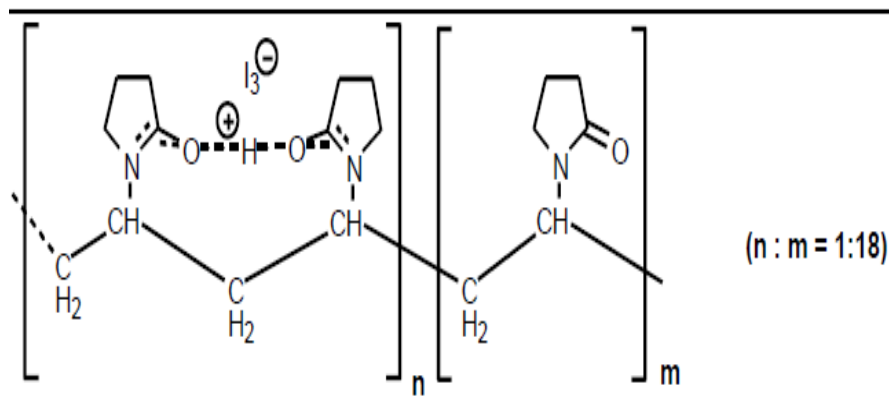


Figure II.4 : Structure proposée de la povidone iodée. [58].

Tableau II.6: propriétés de piovidone iode. [55]

Formule	$(C_6H_9NO)_n \cdot (I_2)_m$
Nom IUPAC	2-Pyrrolidinone, 1-ethenyl-, homopolymer, avec adjonction d'iode et d'acide iodhydrique.
T° fusion	300 °C
Solubilité	dans l'eau : bonne

II.14.1. Les indications:

La povidone iodée convient à la désinfection des mains, à la désinfection chirurgicale des mains, ainsi qu'à la désinfection cutanée préopératoire et préponction. Cependant, par rapport à la chlorohexidine, cette dernière est normalement plus efficace. La povidone iodée est en outre plus utilisée pour le traitement des brûlures et de différentes lésions décubitus et ulcères de jambe etc.). [56]

II.14.2. Toxicologie :

Comparé à d'autres préparations, le PVPiodine présente une toxicité orale nettement plus faible. Par conséquent, l'ingestion accidentelle de solutions de PVP-iode est beaucoup moins dangereuse qu'à partir de quantités égales de solutions d'iode disponibles. Pour cette raison, les solutions PVP-Iode ne pas exiger les étiquettes d'avertissement dangereuses et toxiques sur les bouteilles que les produits à base d'iode doivent avoir. De plus, les tests d'exposition animale et humaine n'ont révélé pratiquement aucune réaction cutanée à la PVP-Iode, et seulement des effets transitoires très légers sur les muqueuses. [56]

II.14.3 Vitesse de l'effet antiseptique de la povidone iodée :

La rapidité de l'effet de la povidone iodée varie selon le type de micro-organismes et leur capacité à résister à son effet. Par exemple, le meilleur temps de contact pour la povidone iodée varie selon un certain nombre de Souches de Staphylococcus et Escherichia coli entre 15 et 80 secondes.

La povidone iodée présente généralement une bonne efficacité létale contre la plupart des bactéries courantes (30 à 60) secondes après l'application. [56]

Tableau II.7 : Le temps de contact nécessaire pour tuer certaines souches de germes [56]

(N°. Strains)	Temps de contact
Staphylococcus36	15-80 (secondes)
Pseudomonas (36)	15-900 (secondes)
Escherichia coli (23)	15-120 (secondes)
klebsiella (4)	60 (secondes)
Shigella (3)	60 (secondes)
Streptococcus (25)	15-30 (secondes)
Spores Bacillus ; Clostridium(6)	2-5 (heures)

II.15. conclusion :

La dépollution des eaux usées par matériau microporeux (magadiite) basée sur un procédé de traitement qui s'appelle adsorption. En cas particulier les molécules organiques sont des sources majeures de contamination environnementale. Ces polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Référence et bibliographie

- [1] **Dugniolle.** (1980)., Dugniolle H, (1980). L'assainissement des eaux résiduaires domestiques. CSTC, revue n°3_septembre, pp.44-52.
- [2] **Grosclaude g.**, 1999. L'eau : usage et polluants. Edition INRA, 210p.
- [3] **Rejsek F.** (2002), Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, bordeaux, France
- [4] **Edline F.** (1979). L'épuration biologique des eaux résiduaires. Ed. CEBEDOC, Paris, 306p.
- [5] **Grosclaude g.**, 1999. L'eau : usage et polluants. Edition INRA, 210p.
- [6] **Desjardins R.** (1997). Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique.
- [7] **C. Diop**, Mémoire de 4ème Etude de la qualité microbiologique des eaux de boisson conditionnées en sachet et vendues sur la voie publique dans la région de Dakar, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal), 2006, p: 43.
- [8] **A.KETTAB** (Docteur d'état en hydraulique, maître de conférence à l'E.N.P), « Traitement des eaux (les eaux potables) », (1992).
- [9] **Manceur Yassmina Djaballah Salwa** ,Analyse microbiologique de l'eau distribuée dans la ville de Tébessa ,MEMOIRE DE MASTER , Filière: Science Biologie, Université Larbi Tébessi - Tébessa ,29/05/2016.
- [10] **J. Rodier** et al, L'Analyse de l'eau, 9ème édition, Dunod, Paris, 2009, p: 20-256-1002.
- [11] **M. Abouzlam**, Thèse de Doctorat, Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique, Université de Sciences et Ingénierie pour information, Mathématiques, 2014, p: 167.
- [12] **F. Mouffok**, Le cours national d'hygiène et de microbiologie des eaux de boisson, Manuel des travaux pratiquent des eaux. Institut Pasteur d'Algérie 2008, p: 53.
- [13] **H. Abdellatif**, Mémoire de Licence, Traitement des eaux traitement de l'eau de source bousfer Oran, Université des Sciences et de la Technologie, Oran, 2006, p: 120.
- [14] **S. Ghizellaoui**, Thèse de magister en chimie analytique et traitement des eaux, Evaluation de la qualité des ressources en eau alimentant la ville de Constantine, prévision de la demande en eau à l'horizon, 2010, p: 13-24.
- [15] **K. Joachim**, Mémoire de Licences, Matrise de la qualité des eaux dans les industries agro-alimentaires- : cas de la Sobebra, Haute Ecole de Commerce et de Management de Cotonon (HECM), 2010, p: 57
- [16] **Hodnia KABOUYA** Responsable Affaires. Formation/Traitement de l'eau.

Référence et bibliographie

- [17]Galaf F .(2003). « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin ». Mémoire d'ingénieur d'état. Institut agronomique et vétérinaire Hassan II. Rabat. P2, .
- [18]Mekhali F., ' Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement ', Mémoire de magister 2009.
- [19]Baumont S., Camard JP., Lefranc A., Franconi A. Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Ile-de-France. Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France, France, 2004. 169p
- [20]Mayet J., La Pratique de l'Eau, seconde édition, Editions Le Moniteur, 1994.
- [21]Keck, P.E., Strakowski S. M., & McElroy, S. L. (2000). The efficacy of atypical antipsychotics in the treatment of depressive symptoms, hostility, and suicidality in patients with schizophrenia. The Journal of Clinical Psychiatry, 61(Suppl 3), 4-9.
- [22] Frank-Andreas Weber, Tim aus der Beek, Axel Bergmann, Les produits pharmaceutiques dans l'environnement – perspective à l'échelle mondiale Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICM , Date Décembre 2014 p.7.
- [23] R. ULBAGO, F. CARRASCO, D. FAIREN Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous and Microporous Materials xxx (2006), p.
- [24] M. BALTI. Incorporation des grignons d'olive dans l'alimentation des ovins et son incidence sur les processus fermentaires au niveau du rumen. Mémoire de 3eme cycle - INAT, Tunisie, juin 1974.
- [25] (journal officiel de la république Algérienne, N° 26) , 23 avril 2006.vol.26.p5
- [26] RUTHVEN, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.
- [27] ARRIS Sihem Epouse CHEBIRA, Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, thèse de doctorat.2008.
- [28] Adamson I.Y.R., Bowden D.H.The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mince after exposure to oxygen . Lad. Invest., (1978),30,35-42.
- [29] MANOLE CREANGA, Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de

Référence et bibliographie

- doctorat. 2007. INPT.
- [30] **J. FRIPIAT, A. JELLI, J. CHAUSSIDON.** Chimie physique des phénomènes desurfaces, application aux oxydes et silicates.
 - [31] **ACARR, A. MALCHARE.** Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, *J. colloid interfaces sci*, p 149- 379, 1992.
 - [32] **C.E. CHITOUR,** Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème Edition, Alger, (1981).
 - [33] **I.ZKINALY, J.DEKANY.** *Chem. Soc, Farady Trans* 1-85, 1989.
 - [34] **C.ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR,** Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int, Sci de l'Eau*, vol 3, p 33-40, 1987.
 - [35] **GHALI. S :** Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Thèse de magister, Université du 20 août 1955 –SKIKDA.
 - [36] **D.LEMARCHAND** et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, *Env. Tech*, 1982.
 - [37] **Dubin M.M., Radushkevich L.V.** (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR.* No.55, pp. 331–333.
 - [38] **Dubin M.M. (1974).** The surface and porosity of adsorbents. *Russ. Chem. Bull.*, Vol. 23 (5), pp. 958–971.
 - [39] **DJEBBAR, M.** argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants.. Thèse de doctorat. Université d'Oran, Algérie. 2014.
 - [40] **KOLLER, Emilian.** Aide-mémoire de génie chimique-4e éd. Dunod, 2013.
 - [41] **GUIGNARD, Danielle.** L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours. 1992.
 - [42] **SAIDOU SOULEYMANE, Maarou, KHENNICHE, Lamia,** et al. Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. Thèse de doctorat. Université abderrahmane mira. 2018.
 - [43] **E.L.Cochrane et al ;** «A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media » ; *Journal of hazardous materials* ,2006 ,Volume 137 , page : 198-206.
 - [44] **BESMA, BERRIMA.** Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macro monomère et/ou précurseur du charbon actif. Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.

Référence et bibliographie

- [45] **INES BOUAZIZ KARIME**, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse de doctorat, université de Toulouse.2014.
- [46] **FRITZ, W. et SCHLUENDER, E.-U.** Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 1974, vol. 29, no 5, p. 1279-1282.
- [47] **Y.S.Ho, G.McKay**, « Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes» , *Process Biochemistry* , 1999, Volume 34 , N°5.
- [48] **J.P. BELLE, C. JERSALE**, Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, *TC. A.S.M*, p 87-93, 1984.
- [49] **Giberneau M, Brabé D.** Des fleurs «à sang chaud». *Pour la Science*. Septembre 2007; p 50-56.
- [50] **Raskin I.** Salicylate, a new plant hormone.*Plant Physiology*. 1992; p 799-803.
- [51] **Nuhrich A.** Antiinflammatoire non stéroïdiens (AINS).In :(UFR des Sciences Pharmaceutiques, Université de Bordeaux). 2015.
- [52] **Boullard O, Leblanch, BessonB.** salicylic acid. In :Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.32nd ed. Wiley-VCH. 2012 ; p 127-132.
- [53] **Glenn D.** Considine:Salicylic Acid and Related Compounds. In: Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. 5th ed. John Wiley& Sons. 1984.
- [54] **Forth W, Henschler D, Rummel W.** *Pharmakologie und Toxikologie*, Bibliographisches Institut, Mannheim. 1975. p 425.
- [55] <https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/1362408>
- [56] **Jayaraja Kumar K.** et al / *Journal of Pharmaceutical Science and Technology* Vol. 1 (2), 2009, 48-58
- [57] **C. Dumartin, P. Feldman, et F. Soumah**, « Antiseptiques et désinfectants ». Centre de coordination de la lutte contre les infections nosocomiales de l'interrégion Paris-Nord, mai-2000.
- [58] **HANSUWE SCHENCK", PETR SIMAK, and ERICH HAEDICKE** *Journal of Pharmaceutical Sciences* / 1508 Vol. 68, No. 12, December 1979

Chapitre III : matériel et méthode



III.1. Introduction:

Le présent travail a été réalisé au niveau de l'université de GHARDAIA : synthèse de notre matériau dite Magadiite au niveau du laboratoire de département de biologie ; Etude adsorption au niveau du laboratoire de Génie Des Procédés.

L'étude expérimentale de l'adsorption en vue de l'élimination des composés organiques (l'acide salicylique et Bétadine) présentes en solution aqueuse, l'adsorption est faite sur un adsorbant microporeux synthétisé. Optimisations des différents paramètres expérimentaux ont été réalisées: masse d'adsorbant, temps d'agitation, concentration initiale. Nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes.

La capacité d'adsorption de Magadiite a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

III.2. synthèse de Magadiite-Na :

III.2.1. Les réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés pour synthèse de Magadiite intercalés par une molécule organique est :

Tableau III.1 : les sources de réactif menant à la synthèse de Magadiite.

Source	Réactif	Pureté (observations)
Silicium	- Ludox	(40% SiO ₂ 60% H ₂ O) ;
Cations alcalins	- Hydroxyde de sodium NaOH	(98%)
	- Hydroxyde de l'ammonium NH ₄ OH	(32%)
Solvant	- Ethanol C ₂ H ₅ OH	(96%)
	- Eau distillée	

III.2.2. Protocole de synthèse de la Magadiite-Na :

Tout d'abord, nous devons préparer la solution alcaline de soude, on ajoutant le sel hydroxyde de sodium dans l'eau distillé et on agitant pendant 15 min, après cela et sous l'agitation continue on ajoute la source de silice (LUDOX) avec l'hydroxyde d'ammonium goutte à goutte. Après 4 heures d'homogénéisation à température ambiante, on transfère le mélange réactionnel qui a formé un hydrogel, dans un réacteur en acier chemisé entéflon et on le place dans une étuve chauffée à 150 C° pendant 3 jours.

Finalement, on a obtiendra une poudre blanche.

- **Mûrissement**

Mûrissement consiste à maintenir l'hydrogel sous vive agitation, à température ambiante et durant une période plus ou moins longue (de quelque dizaine de minutes à plusieurs heures).

Cette opération permet d'homogénéiser le mélange réactionnel.

- **Cristallisation :**

Après la phase de mûrissement, l'hydrogel est transvasé dans un réacteur en acier chemisé de poly tétra fluor éthylène (PTFE). Celui-ci est ensuite porté à une température appelé température de cristallisation, sous pression autogène.

La durée de synthèse pendant 3jours.

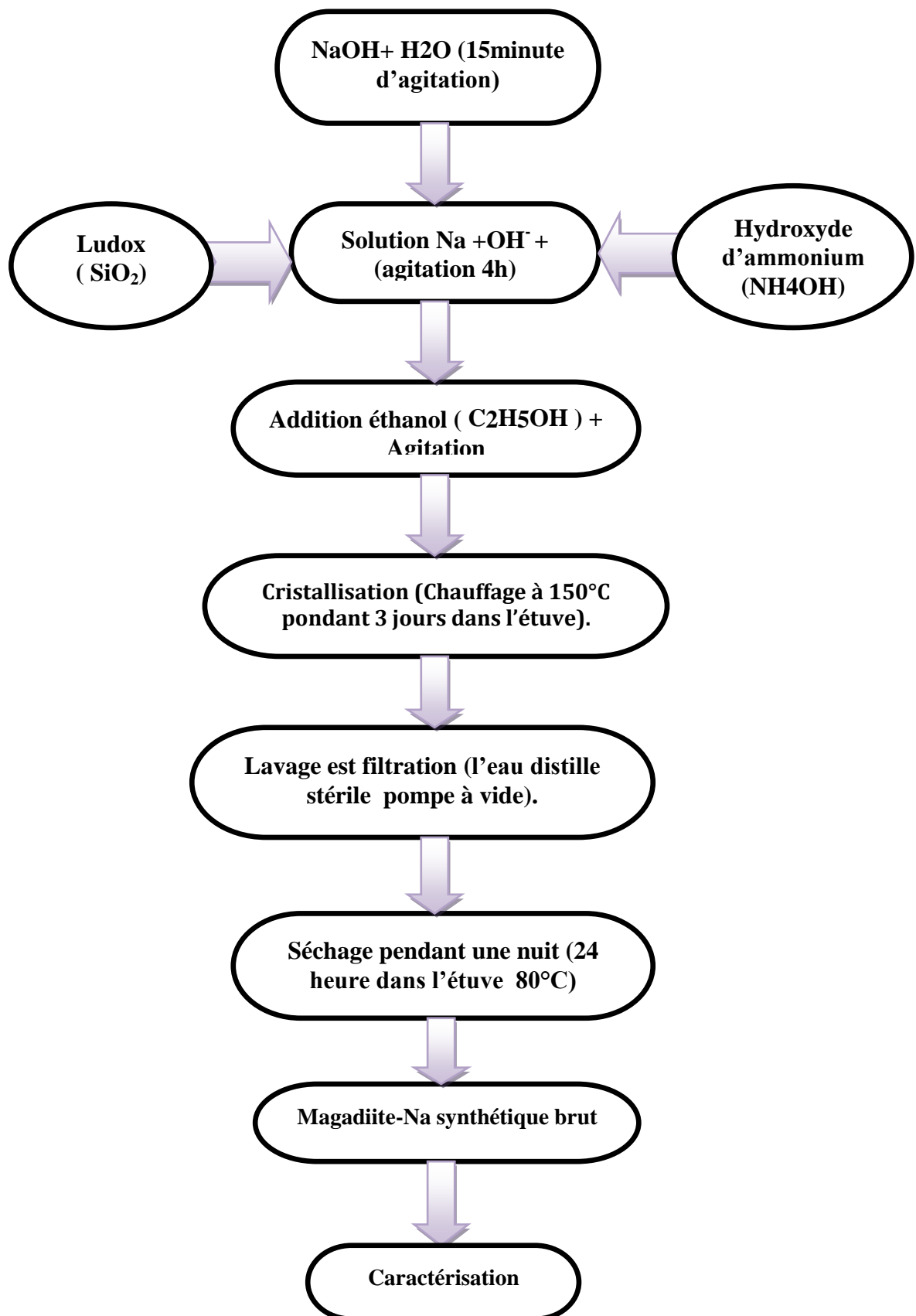
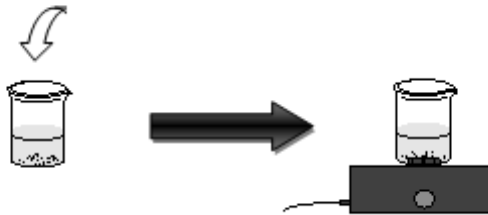


Figure III.1 : Procédure de formation du matériau brut (Magadiite-Na).

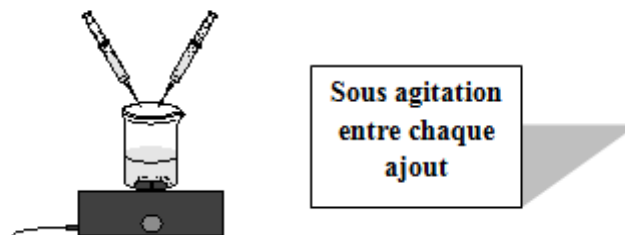
- Etape 1 : Préparation de l'hydrogel

Cas 1 Ajout de réactif

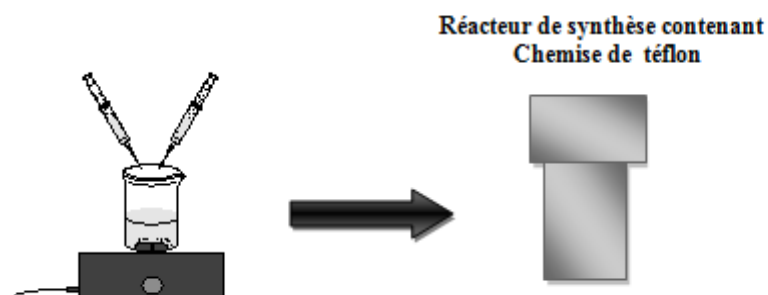


Cas 2 Formation de l'hydrogel

Ajout des réactifs (gouttes à gouttes)

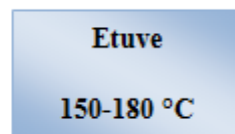


- Etape 2 : Mûrissement



- Etape 3 : Cristallisation

Le réacteur placé dans une étuve T 150 °C (pendant 3 jours)



- Etape 4 : Récupération le solide synthétique

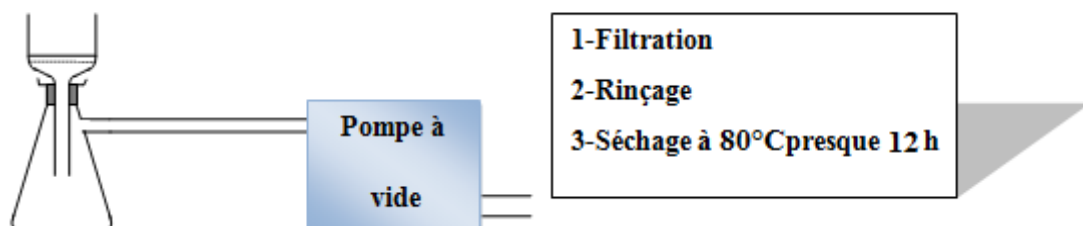


Figure III.2 : Etapes de synthèse Magadiite-Na.

II.3. Préparation de la solution « adsorbat » :

Le choix des molécules organiques (l'acide salicylique et Bétadine) répond aux critères suivants :

- ✓ La disponibilité de la molécule organique dans le magasin,
- ✓ Leurs solubilités élevées dans l'eau,
- ✓ L'analyse simple et rapide par spectrophotométrie.

La solution mère de la molécule organique a été préparée puis les solutions filles. La courbe d'étalonnage a été établie pour déterminer les concentrations à l'équilibre dans les solutions aqueuses après l'adsorption de la molécule organique sur Magadiite-Na.

III.4. La loi de Beer Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible.

Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log I_0 / I = KCL$$

Avec :

A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent(A).

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$).

C : concentration massique du composé dosé (g/l).

L : épaisseur de la cuve (cm).

III.5. Protocole expérimentale d'élimination de Bétadine:

III.5.1. Les expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch de différents paramètres la masse de notre matériau synthétisé, le temps d'agitation et la concentration pour optimiser ces facteurs qui influent sur le rendement.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution du Bétadine. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000rpm pendant 4min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UVILINE 9400C).

La longueur d'onde du maximum d'absorption du Bétadine est de 415nm.

III.5.2. Etablissement la courbe d'étalonnage :

Des solutions étalons de Bétadine des concentrations faibles ont été préparées et analysées par Spectrophotomètre UV-Visible.

La courbe d'étalonnage établie la figure III.3 à partir des solutions diluées de Bétadine Figure III.4 à la longueur d'onde $\lambda=415\text{nm}$, montre une bonne linéarité de la fonction $\text{Abs}=f(C)$ et la possibilité d'analyser cette molécule par cette méthode.

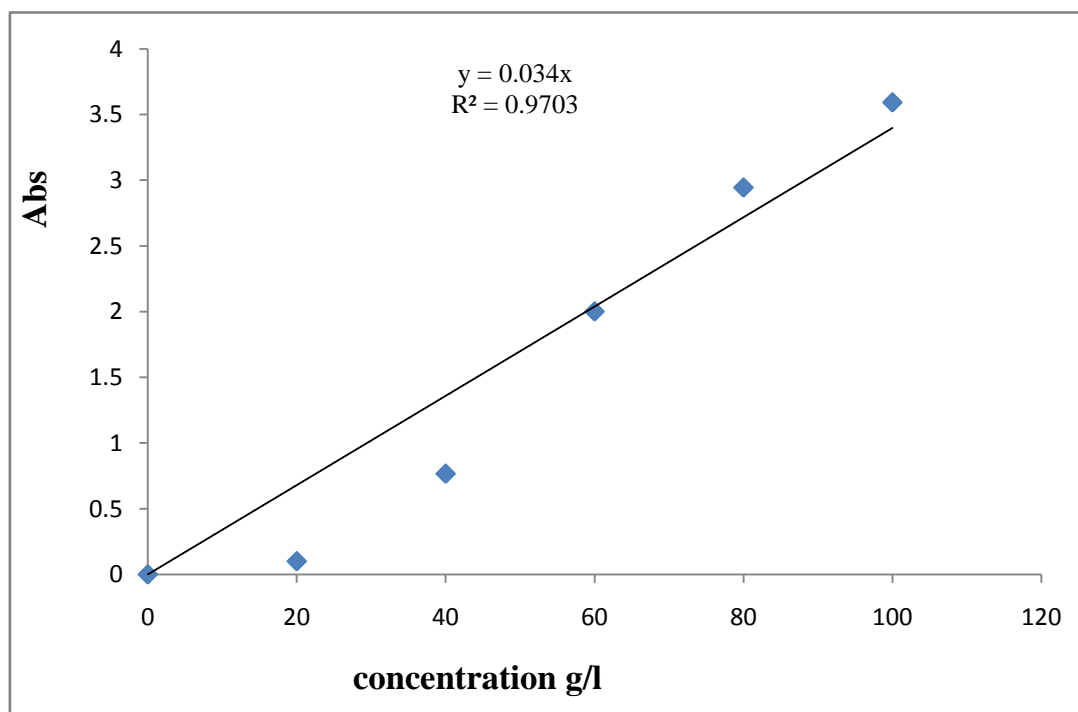


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de Bétadine.

Équation courbe : $Y=0.034x$, avec un coefficient de régression $R^2=0.9703$.



Figure III.4 : les échantillons de Bétadine.

III.5.3. Détermination la masse optimal de matériaux :

Cette étude nous permettra de déterminé la masse optimale nécessaire pour élimination Maximal de Bétadine. Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 10 ml de solution Bétadine concentration $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, on met une masse de matériaux variables (0.04, 0.08, 0.1, 0.12, 0.16, 0.2) g. Les béchers sont placés sous agitation pendant 60 minutes. Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III.5.4. Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de Bétadine :

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation. Dans des béchers de 100 ml nous mettre 10 ml d'une solution de Bétadine de concentration $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ avec la masse optimale d'adsorbant et mélanger pour différentes périodes (15,30, 45, 60, 75, 90,120) min.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III.5.5. L'influence de la concentration initiale Bétadine:

La masse optimale de matériaux microporeux (Magadiite) intercalés par une molécule organique ont été ajoutés à 10 ml des plusieurs solutions du Bétadine dont la concentration initiale est de (280, 350,420, 525, 700, 750,) $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

III.6. Protocole expérimentale d'élimination d'acide salicylique:

III.6.1. Les expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch de différents paramètres la masse de notre matériau synthétisé, le temps d'agitation et la concentration pour optimiser ces facteurs qui influent sur le rendement.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution d'acide salicylique. La solution a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 rpm pendant 4min.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UVILINE 9400C).

La longueur d'onde du maximum d'absorption d'acide salicylique est de 296 nm.

III.6.2. Etablissement la courbe d'étalonnage :

Des solutions étalons d'acide salicylique des concentrations faibles ont été préparées et analysées par Spectrophotomètre UV-Visible.

La courbe d'étalonnage figure III.5 établie à partir des solutions diluées d'acide salicylique Figure III.6 À la longueur d'onde $\lambda=296\text{nm}$, montre une bonne linéarité de la fonction $\text{Abs}=f(C)$ et la possibilité d'analyser cette molécule par cette méthode.

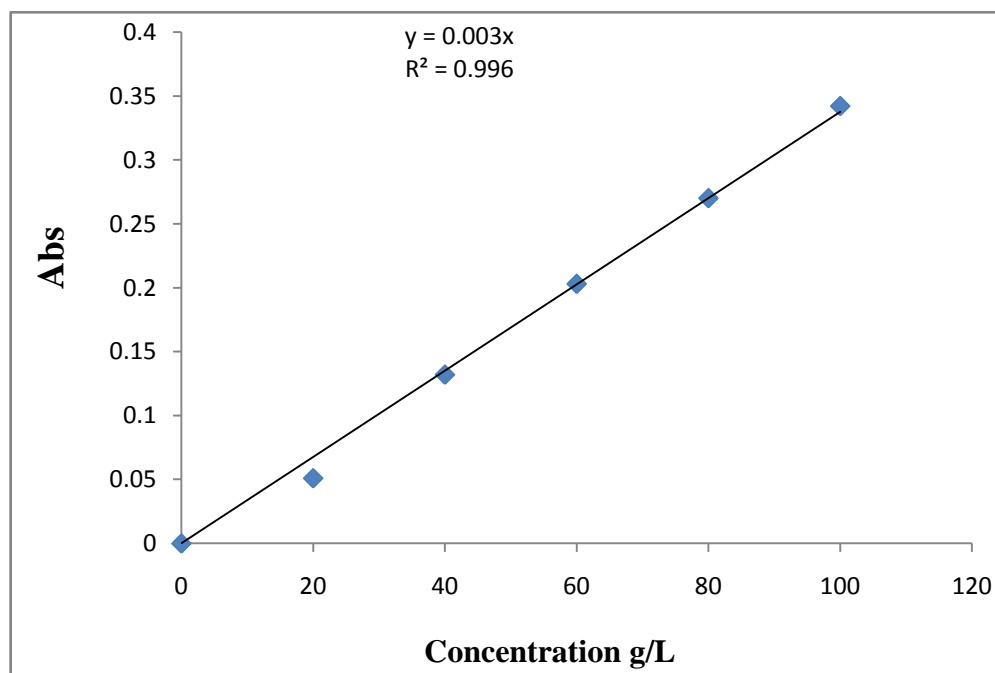


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible d'acide salicylique.

Équation courbe : $Y=0.003x$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0.996$.



Figure III.6 : les échantillons d'acide salicylique.

III.6.3.Détermination la masse optimal de matériaux :

Cette étude nous permettra de déterminé la masse optimale nécessaire pour élimination Maximal d'acide salicylique. Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 10 ml de solution d'acide salicylique concentration $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, on met une masse de matériaux variables (0.04, 0.08, 0.1, 0.12, 0.16, 0.2) g. Les béchers sont placés sous agitation pendant 60 minutes.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible. .

III.6.4.Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination d'acide salicylique :

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation. Dans des béchers de 100 ml nous mettre 10 ml d'une solution d'acide salicylique de concentration $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ avec la masse optimale d'adsorbant et mélanger pour différentes périodes (15, 30, 45, 60, 75, 90, 120) min.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III.6.5.L'influence de la concentration initiale d'acide salicylique:

La masse optimale de matériaux microporeux (Magadiite) intercalés par une molécule organique ont été ajoutés à 10 ml des plusieurs solutions d'acide salicylique dont la concentration initiale est de (200, 400, 600, 800,1000) mg. l⁻¹.

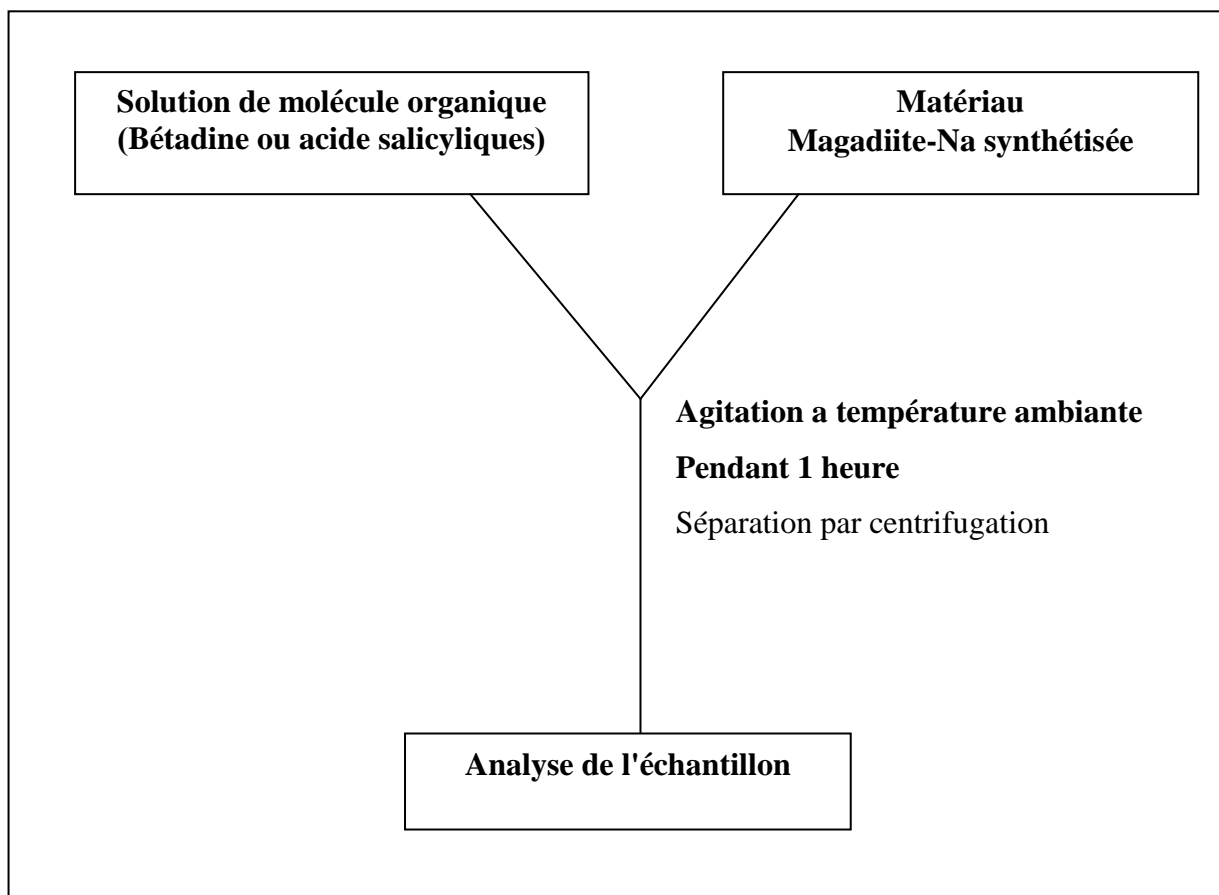


Figure III.7 : Protocole d'extraction.

III.7. conclusion :

Dans ce Chapitre nous avons discuté comment synthétiser le matériau microporeux (Magadiite-Na) dans un laboratoire, Après, nous avons expliqué le Protocole expérimentale d'élimination de Bétadine et acide salicylique, dans lequel nous avons optimisé la masse de matériau et le temps d'agitation et la concentration.

Chapitre IV: Résultats et discussion



IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans l'étude de l'adsorption. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques a permis de déterminer les valeurs optimales de chaque paramètre pouvant influencer sur la capacité d'adsorption pour atteindre un rendement assez élevé tel que: le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat. L'intérêt de l'utilisation de différents modèles d'adsorption est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

IV.2.Résultats d'élimination de Bétadine :

IV.2.1. la masse optimale de matériaux :

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV-1 suivant :

Tableau IV.1 : résultats de détermination la masse optimal de matériaux.

la masse(g)	Abs	Ce	Ci	x/m	%
0.04	0.137	4.02941176	420	415.970588	99.0406162
0.08	0.082	2.41176471	420	417.588235	99.4257703
0.1	0.071	2.08823529	420	417.911765	99.5028011
0.12	0.064	1.88235294	420	418.117647	99.5518207
0.16	0.061	1.79411765	420	418.205882	99.5728291
0.2	0.038	1.11764706	420	418.882353	99.7338936

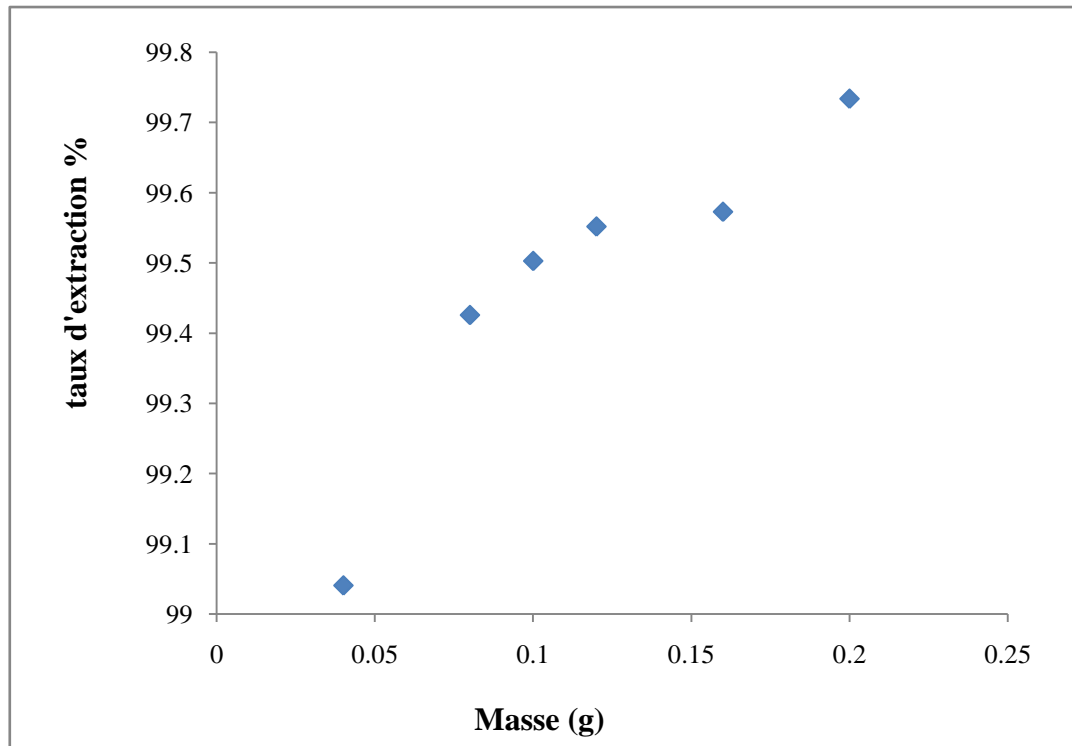


Figure IV.1 : influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de Bétadine.

Dans la figure IV.1 on observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps. Cela explique l'adsorption de la Bétadine par notre matériau.

Les taux d'extractions des différentes masses de Magadiite-Na pour Bétadine sont extrêmement proche varie entre 99.04 et 99.7 % cela peut être explique par la rapidité du phénomène d'adsorption.

On constate que dans une heure notre matériau arrive a 99.50% d'élimination nous pouvons dire que la masse optimale est 0.1g dans le but de minimisé la quantité. Cette masse pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

IV.2.2. le temps d'agitation optimale:

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps Optimal d'agitation.

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV.2 suivant :

Tableau IV.2 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de Bétadine.

Temps (min)	Abs	Ce	Ci	x/m	%
15	1.789	52.62	420	367.38	87.471
30	1.273	37.47	420	382.53	91.078
45	0.866	25.49	420	394.51	93.930
60	0.071	2.088	420	417.912	99.502
75	0.064	1.888	420	418.112	99.550
90	0.043	1.264	420	418.735	99.698
105	0.033	0.999	420	419.001	99.762
120	0.028	0.852	420	419.147	99.796

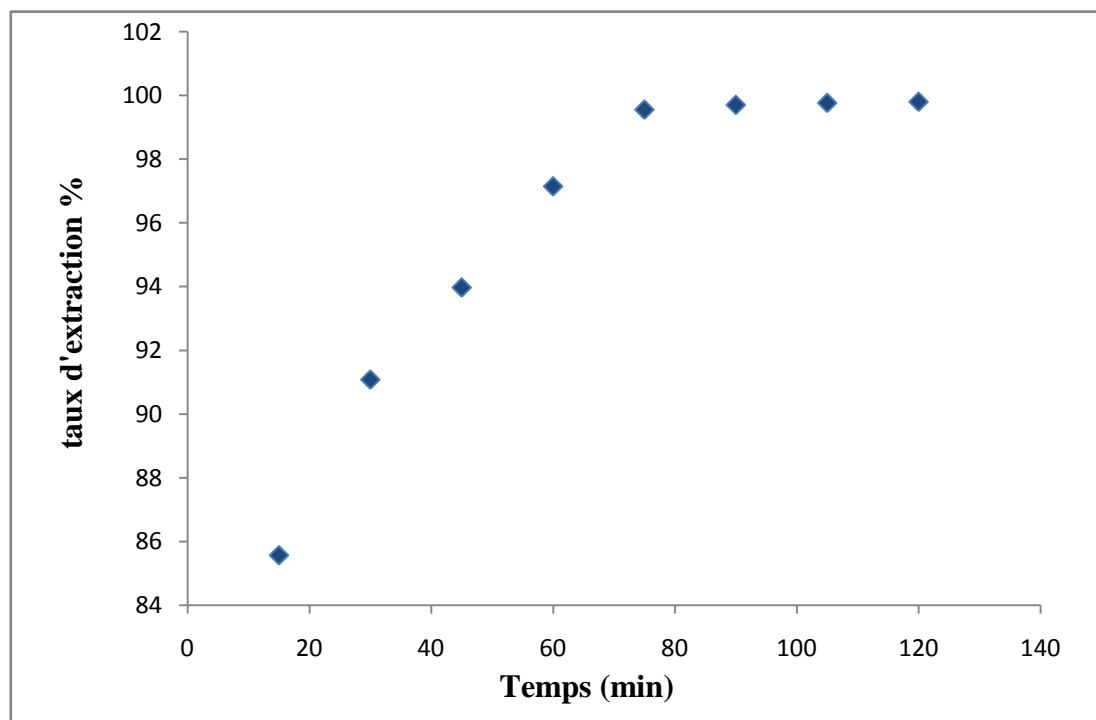


Figure IV.2: influence de Temps d'agitation sur l'élimination de Bétadine.

Cette Figure IV.2 montre que le taux d'extraction en Bétadine augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 80 minutes de réaction environ. nous pouvons dire que le temps optimale est une heure dans le but de minimisé le temps d'une part et d'autre part avoir un taux d'élimination élevé. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

IV.2.3. la concentration initiale:

Les résultats de l'influence de la concentration initiale de Bétadine présenté dans Le tableau IV. 3:

Tableau IV.3 : Représenté les Résultats de l'influence de la concentration initiale de Bétadine.

Ci	Abs	Ce	x/m
280	0.019	0.558	279.441
350	0.051	1.5	348.5
420	0.071	2.088	417.911
525	0.319	9.382	515.617
700	2.13	62.647	637.352
750	3.965	116.617	633.382

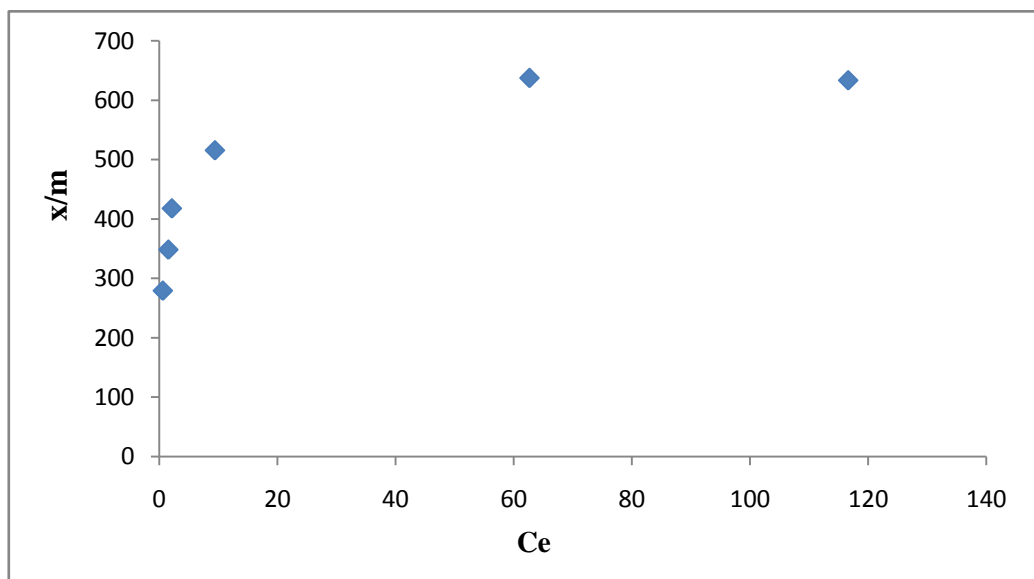


Figure IV.3 : influence de la concentration sur l'élimination de Bétadine.

A partir de la figure IV.3 on remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. Pour apprécier l'efficacité d'élimination du Bétadine de notre matériaux, nous avons déterminé les constantes des trois modèles tracés (Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich).

IV.3. Étude cinétique :

IV.3.1. modèle de pseudo –première- ordre (ppo) :

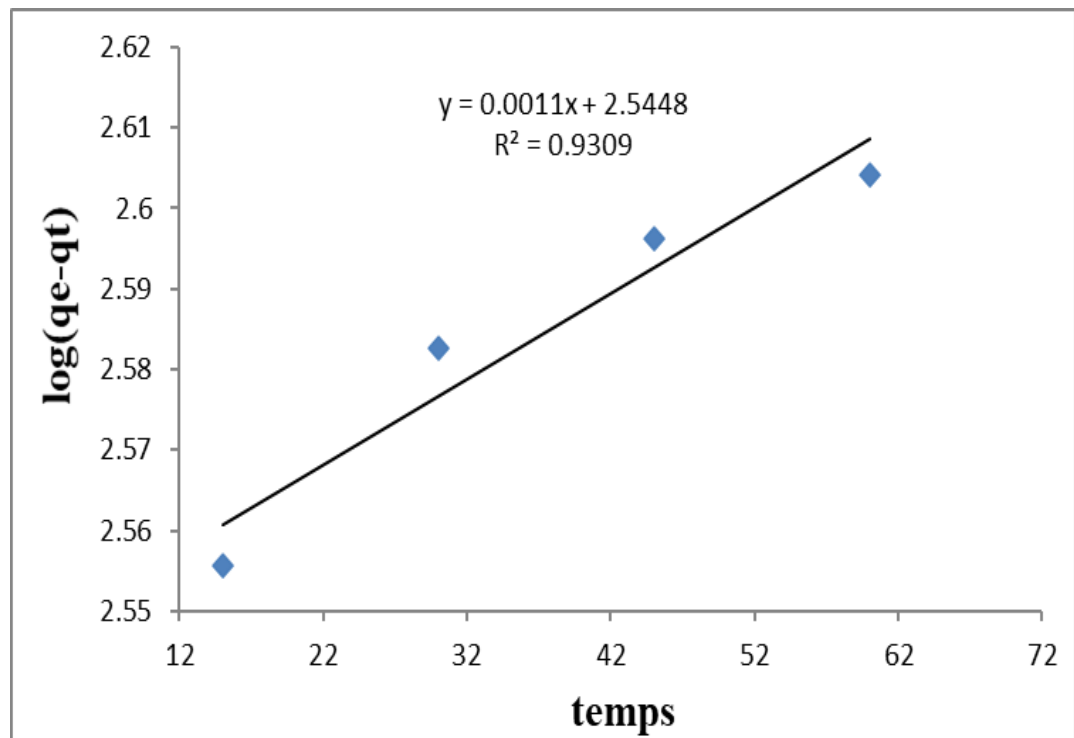


Figure IV.4 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption du Bétadine.

La figure IV.4 montre que $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps est linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption du Bétadine sur Magadiite-Na peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre.

En effet, on remarque que les coefficients de corrélation $R^2 = 0.9309$.

IV.3.2. Modèle du pseudo –second- ordre (PSO) :

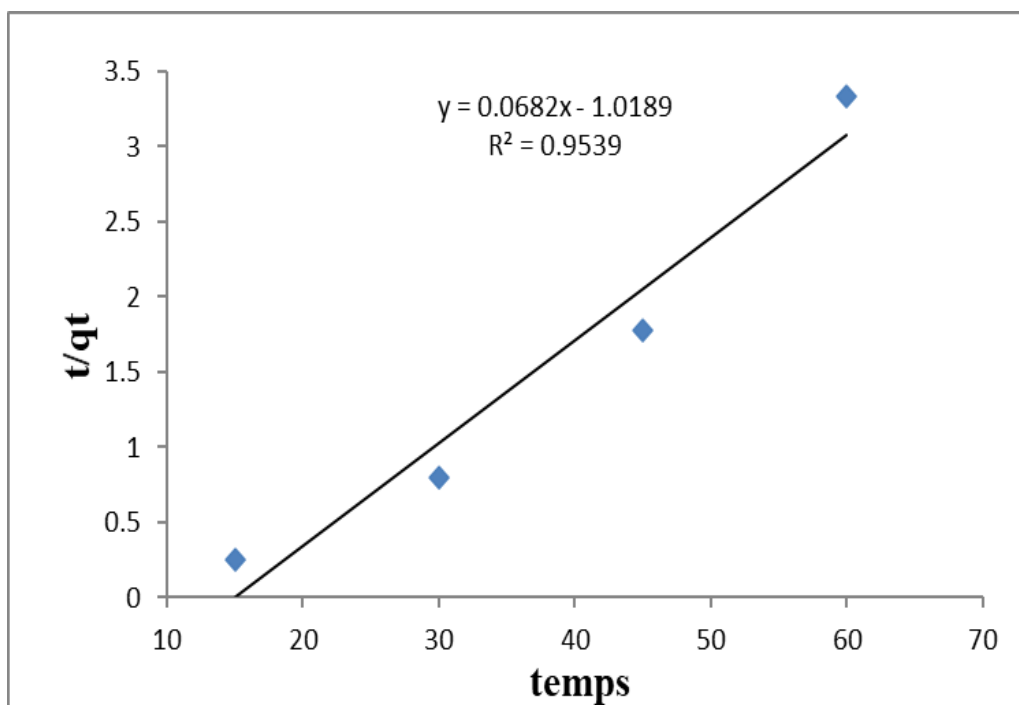


Figure IV.5 : modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du Bétadine.

La représentation linéaire Figure IV.5 de t/qt en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du Bétadine sur Magadiite-Na. On remarque que les coefficients de corrélation $R^2 = 0.9539$.

Tableau IV.4 : résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre.

Magadiite-Na	Equation 1 ^{er} ordre	R^2	K (mn^{-1})
	$\text{Log}(q_e - q_t) = 0.001t + 2.544$	0.93	0.0023
Magadiite-Na	Equation 2 nd ordre	R^2	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot mn^{-1}$)
	$t/qt = 0.068t - 1.018$	0.953	0.0045

Suivant le coefficient de régression de la droite obtenue ($R^2 = 0,93$), ce modèle de 1er ordre reflète nos résultats expérimentaux. D'après la pente de droite, on peut dire que la cinétique est rapide.

La pente de droite, nous permet de déterminer les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption.

Les valeurs obtenues selon ce modèle permettent la détermination de la constante de vitesse apparente ($k_1=0.0023 \text{ K (mn}^{-1}\text{)}$)

L'application de nos résultats au modèle cinétique pseudo-second-ordre, a révélé une meilleure adéquation de ces derniers par rapport au modèle cinétique du premier ordre. Cela est apparent dans les valeurs du coefficient de détermination ($R^2=0.953$) et ($K_2=0.0045 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}\text{)}$).

La modélisation des données expérimentales relatives aux cinétiques a montré que le modèle de pseudo second ordre décrit d'une façon satisfaisante l'adsorption.

IV.4. Etude de l'isotherme d'adsorption :

Tableau IV.5 : résultats d'étude des isothermes d'adsorption.

Ci	Abs	Ce	x/m	1/Ce	1/(x/m)	Log Ce	ξ^2	Log(x/m)
280	0.019	0.558	279.441	1.7894	0.0033	-0.2527	0.392	2.446
350	0.051	1.5	348.5	0.6666	0.00286	0.1760	0.190	2.542
420	0.071	2.088	417.911	0.4788	0.00239	0.3197	0.627	2.621
525	0.319	9.382	515.617	0.1065	0.00193	0.9723	5.803	2.712
700	2.13	62.647	637.352	0.0159	0.00156	1.7969	19.819	2.804
750	3.965	116.617	633.382	0.0085	0.00157	2.0667	26.220	2.801

Après c'est résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que le plus la concentration est élevée, plus l'absorption est grande.

IV.4.1. Isotherme Langmuir :

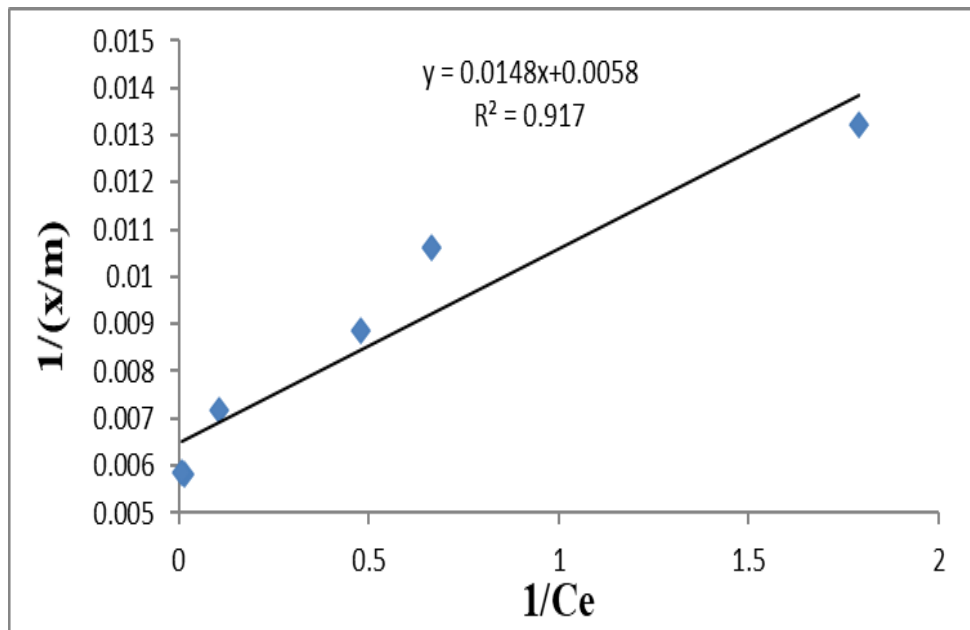


Figure IV.6 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Bétadine.

- Le tracé et une droite le système correspond bien à un isotherme de Langmuir.

Tableau IV.6 : résultats isothermes Langmuir.

	$q_{\max}(\text{mg/g})$	K_L	R^2
Magadiite-Na	169.77	0.3957	0.917

On constate d'après tableau IV.6 que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,917$ du modèle de Langmuir. Suivant ce coefficient de corrélation R^2 le modèle de Langmuir reflète mieux nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de q_{\max} et K_L obtenues, respectivement 169.77 (mg/g) ; 0.3957 indiquant une adsorption favorable.

IV4.2.Isotherme Freundlich :

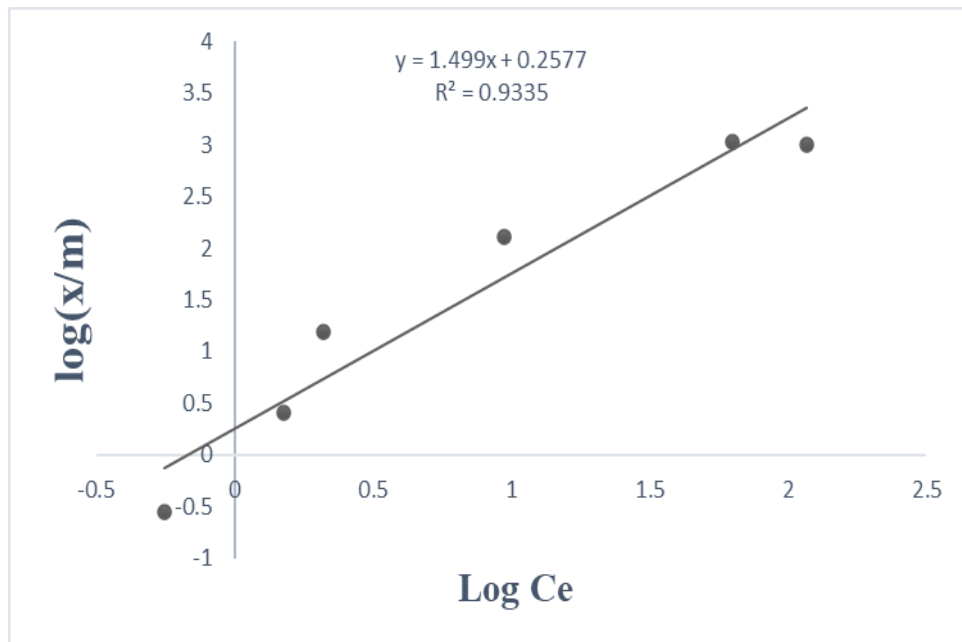


Figure IV.7 : l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Bétadine.

La relation $\log x/m = f(\log C_e)$ est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de Freundlich.

Tableau IV.7 : résultats d'isothermes Freundlich.

	n_F	$1/n_F$	K_F	R^2
Magadiite-Na	0.67	1.49	1.79	0.933

On constate d'après tableau IV.7 que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,933$ du modèle de Freundlich reflète mieux nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de K_f et $1/n_F$ obtenues, respectivement 1.79 ; 1.49 indiquant une capacité d'adsorption maximale et un coefficient de variation des énergies d'interaction important. L'adsorption est favorable puisque $0 < n_F < 1$

IV4.3. Isotherme Dubinin-Radushkevich :

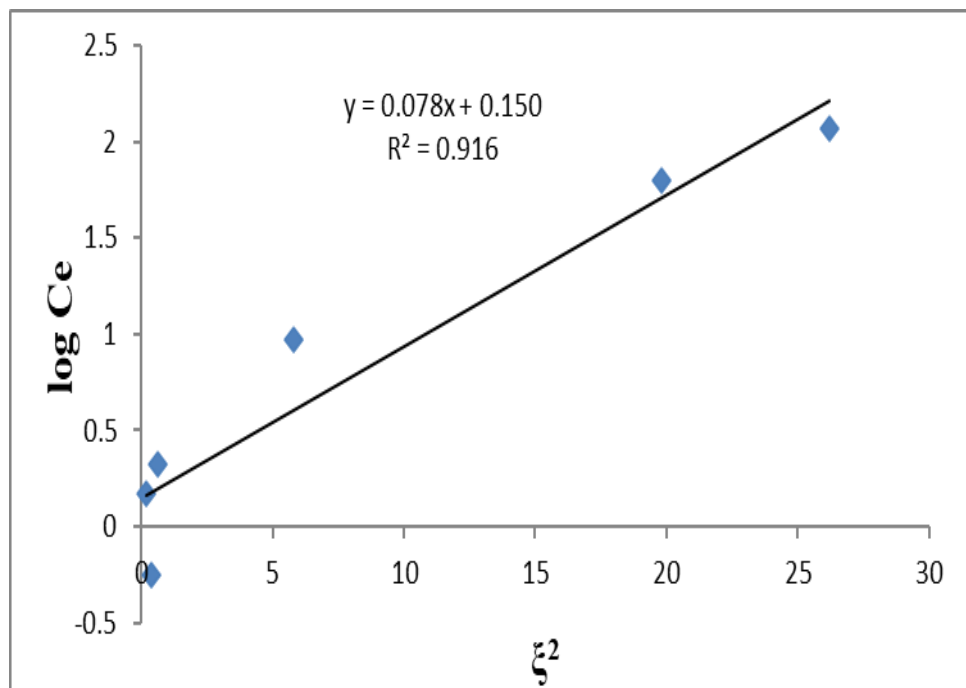


Figure IV.8: l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de Bétadine.

Le modèle de Dubinin-Radushkevich son tracé et une droite donc peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux.

Tableau IV.8: résultats d'isothermes dubinin-Radushkevich.

	β	$q_d(\text{mg/g})$	R^2
Magadiite-Na	0.078	1.17	0.916

On constate d'après tableau IV.8 que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,916$ du modèle de Dubinin-Radushkevich reflète mieux nos résultats expérimentaux.. Les valeurs de β et q_d obtenues, respectivement 0.078 ; 1.17 (mg/g) indiquant une adsorption favorable.

IV.5. Résultats d'élimination d'acide salicylique :

IV.5.1. La masse optimale de matériaux :

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV.9 suivant :

Tableau IV.9 : résultats de détermination la masse optimal de matériaux.

la masse(g)	Abs	Ce	Ci	x/m	%
0.04	1.58	520	1000	480	48
0.08	0.477	159	1000	841	84.1
0.1	0.252	84	1000	916	91.6
0.12	0.22	73.333	1000	926.667	92.667
0.16	0.21	70	1000	930	93
0.2	0.2	66.667	1000	933.333	93.333

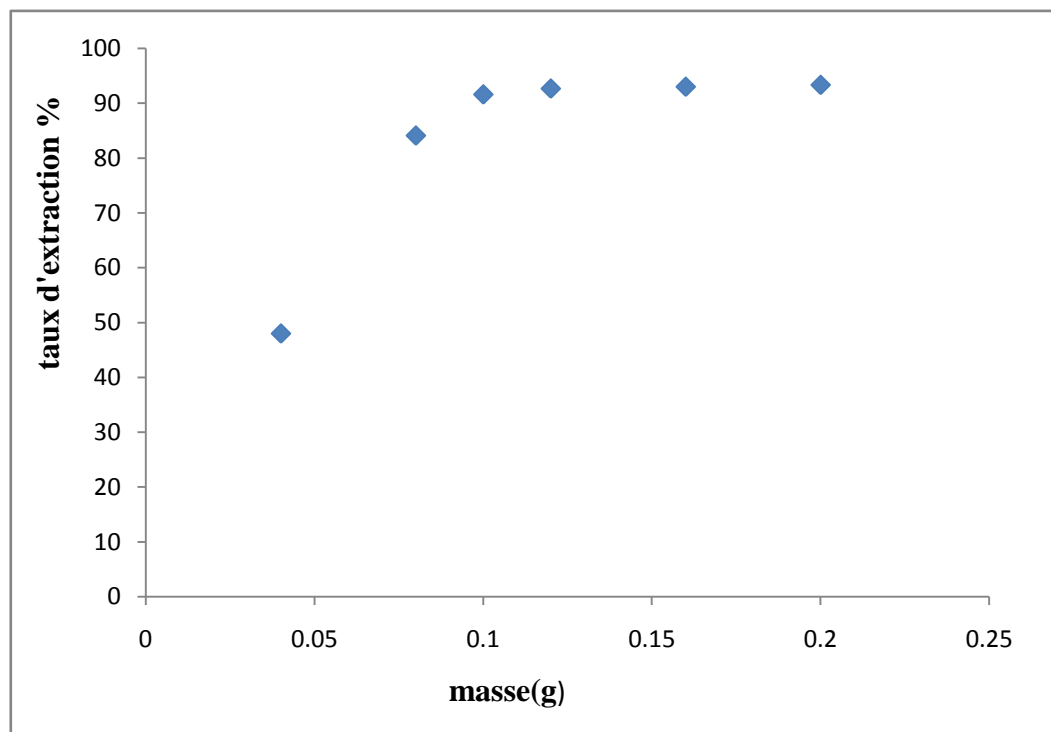


Figure IV.9 : influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination d'acide salicylique.

Dans la figure IV.9 on observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps. Cela explique l'adsorption de l'acide salicylique par le matériau.

Les taux d'extractions des différentes masses de Magadiite-Na pour l'acide salicylique sont extrêmement proche et varie entre 48 et 93.33 % par la rapidité du phénomène d'adsorption.

On constate que dans une heure notre matériau arrive a 91.6 % d'élimination nous pouvons dire que la masse optimale est 0.1g dans le but de minimisé la quantité. Cette masse optimale pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

IV.5.2.Le temps d'agitation optimale:

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps Optimal d'agitation.

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV.10 suivant :

Tableau IV.10 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination d'acide salicylique.

Temps (min)	Abs	Ce	Ci	x/m	%
15	2.9	966.667	1000	33.333	3.333
30	2.5	833.333	1000	166.667	16.666
45	0.98	326.667	1000	673.333	67.333
60	0.252	84	1000	916	91.6
75	0.24	80	1000	920	92
90	0.239	79.933	1000	920.066	92.006
105	0.22	73.333	1000	926.667	92.667
120	0.2	66.667	1000	933.333	93.333

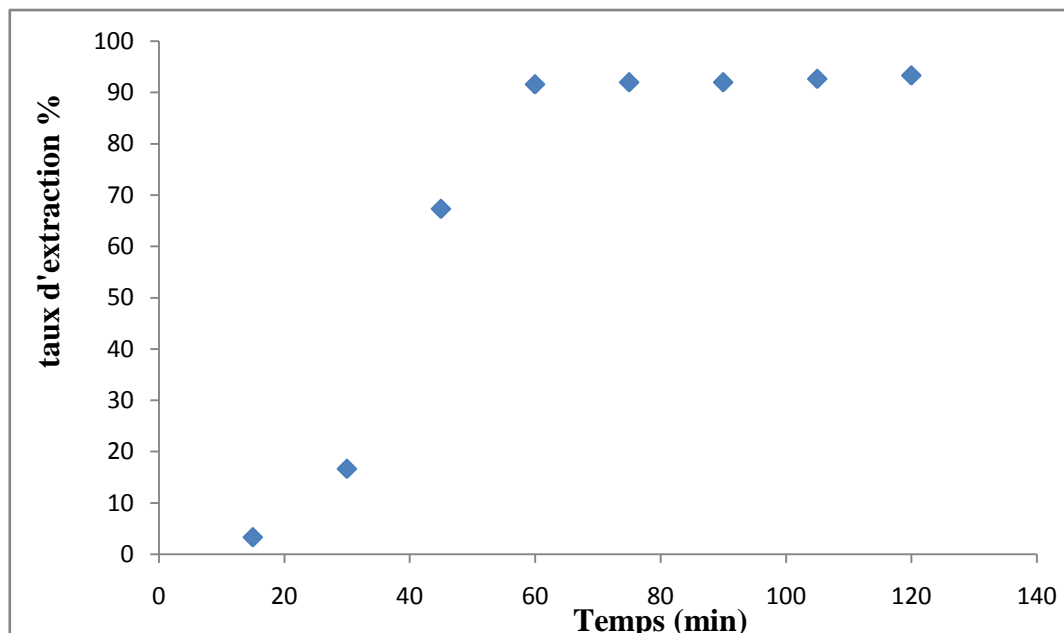


Figure IV.10 : influence de Temps d'agitation sur l'élimination d'acide salicylique.

Cette Figure IV.10 montre que le taux d'extraction en d'acide salicylique augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 120 minutes de réaction environ. Nous pouvons dire que le temps optimale est une heure dans le but de minimisé le temps d'une part et d'autre part avoir un taux d'élimination élevé. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

IV.5.3. la concentration initiale:

Les résultats de l'influence de la concentration initiale d'acide salicylique est présenté dans le tableau IV.11 :

Tableau IV.11 : les Résultats de l'influence de la concentration initiale de d'acide salicylique.

Ci	Abs	Ce	x/m
200	0.27	90	110
400	0.6	200	200
600	0.74	246.66	353.33
800	1.14	380	420
1000	1.5	500	500

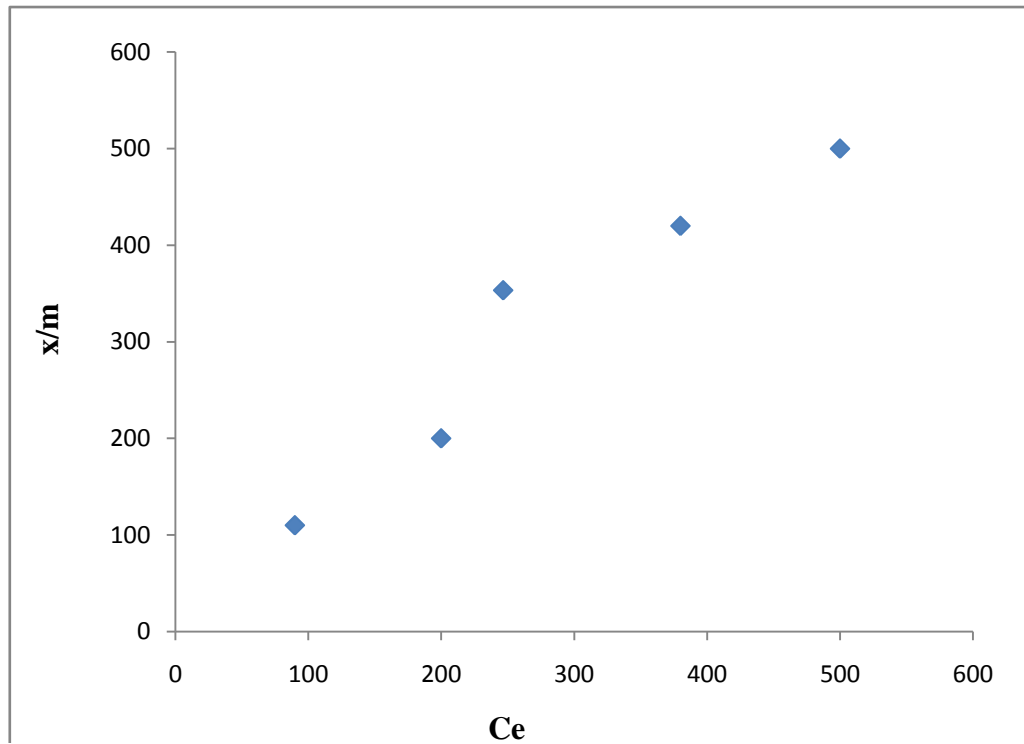


Figure IV.11 : influence de la concentration sur l'élimination d'acide salicylique.

A partir de la figure IV.11 on remarque que la quantité absorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. Pour apprécier l'efficacité d'élimination d'acide salicylique de matériaux, nous avons déterminé les constantes des trois modèles tracés (Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich).

IV.6.Étude cinétique :

IV.6.1.modèle de pseudo –premier- ordre (ppo) :

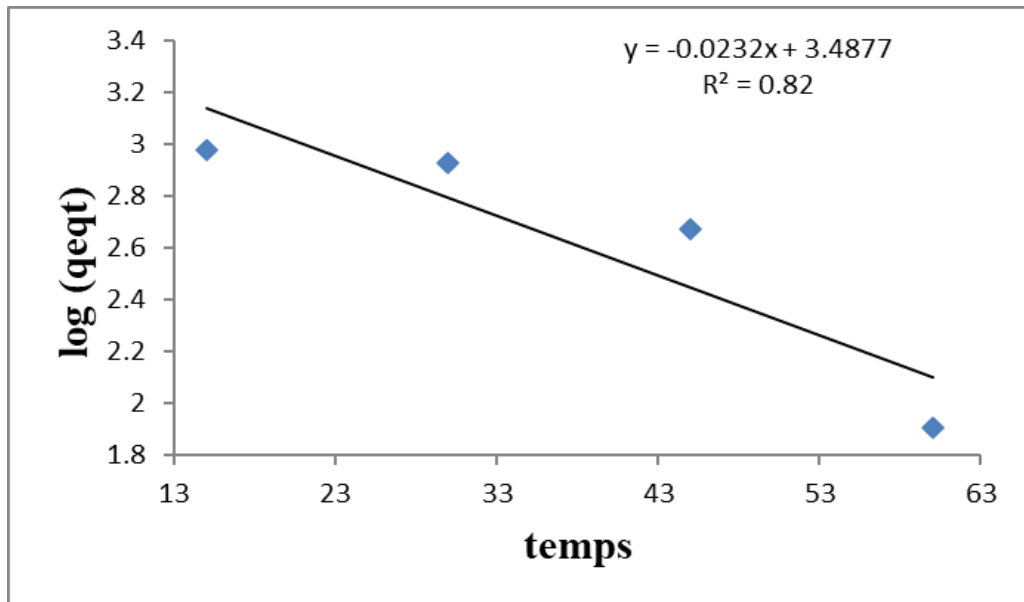


Figure IV.12 : modèle cinétique pseudo première ordre pour l'adsorption d'acide salicylique

La figure IV.12 montre que $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps est linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption d'acide salicylique sur Magadiite-Na peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation $R^2 = 0.82$

IV.6.2.Modèle du pseudo –second- ordre (PSO) :

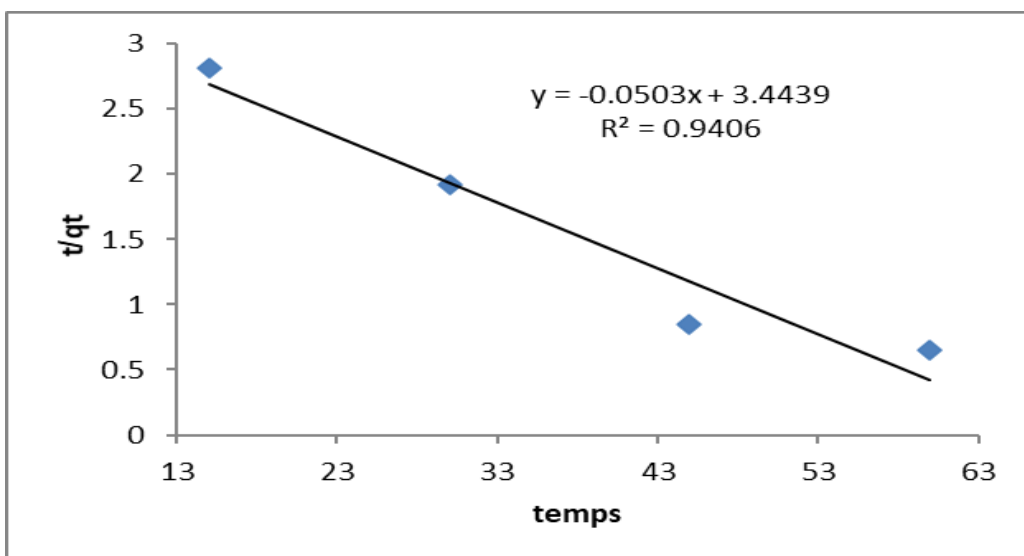


Figure IV.13 : modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption d'acide salicylique.

La représentation linéaire Figure IV.13 de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption d'acide salicylique sur Magadiite-Na. On remarque que les coefficients de corrélation $R^2 = 0.9406$.

Tableau IV.12 : résultats modèle cinétique pseudo première ordre et second ordre.

Magadiite-Na	Equation 1 ^{er} ordre	R^2	K_1 (mn ⁻¹)
	$\text{Log}(q_e - q_t) = -0.232t + 3.4877$	0.82	0.5342
Magadiite-Na	Equation 2 nd ordre	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .mn ⁻¹)
	$t/q_t = -0.0503t + 3.4439$	0.9406	73.46×10^{-5}

Suivant le coefficient de régression de la droite obtenue ($R^2 = 0,82$), ce modèle de 1^{er} ordre reflète nos résultats expérimentaux. D'après la pente de droite, on peut dire que la cinétique est rapide. La pente de droite, nous permet de déterminer les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption. Les valeurs obtenues selon ce modèle permettent la détermination de la constante de vitesse apparente ($k_1 = 0.534$ (mn⁻¹)).

L'application de nos résultats au modèle cinétique pseudo-second-ordre, a révélé une meilleure adéquation de ces derniers par rapport au modèle cinétique du premier ordre. Cela est apparent dans les valeurs du coefficient de détermination ($R^2 = 0.9406$) et ($K_2 = 73.46 \times 10^{-5}$ (g.mg⁻¹.mn⁻¹)). La modélisation des données expérimentales relatives aux cinétiques a montré que le modèle de pseudo second ordre décrit d'une façon satisfaisante l'adsorption.

IV.7. Etude de l'isotherme d'adsorption :

Tableau IV.13: résultats d'étude des isothermes d'adsorption.

Ci	Abs	Ce	x/m	1/Ce	1/(x/m)	Log Ce	ξ^2	Log(x/m)
200	0.27	90	110	0.0111	0.0090	1.954	23.442	2.041
400	0.6	200	200	0.005	0.005	2.301	32.501	2.301
600	0.74	246.667	353.333	0.0040	0.0028	2.392	35.124	2.548
800	1.14	380	420	0.0026	0.0023	2.579	40.852	2.623
1000	1.13	500	500	0.002	0.002	2.698	44.714	2.698

Après ces résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que plus la concentration est élevée, plus l'absorption est grande.

IV.7.1. Isotherme Langmuir :

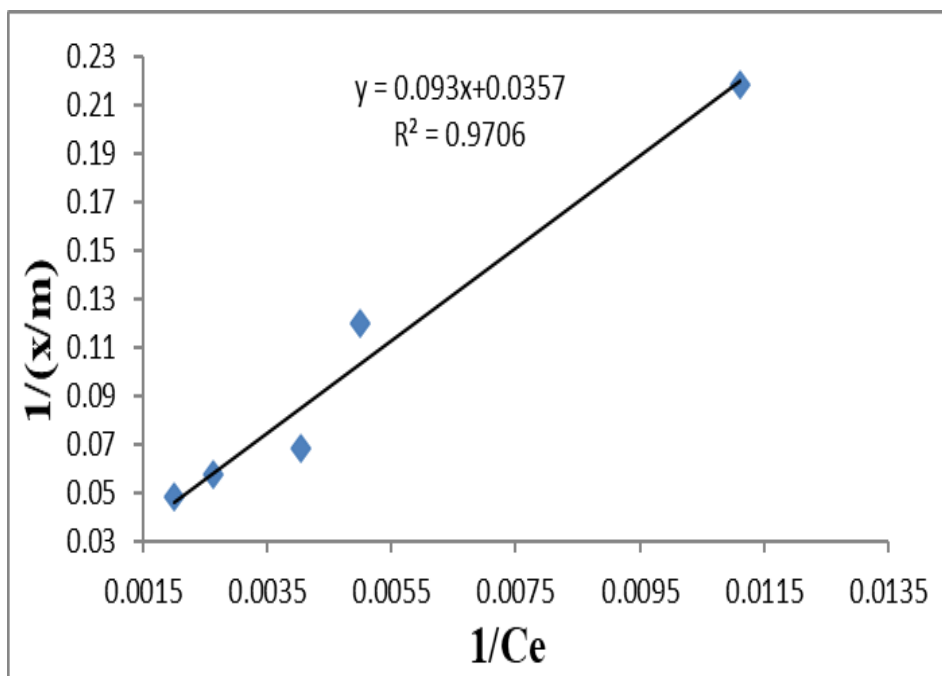


Figure IV.14: l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'acide salicylique.

Le tracé et une droite le système correspond bien à un isotherme de Langmuir.

Tableau IV.14 : résultats isothermes Langmuir.

	$q_{\max}(\text{mg/g})$	K_L	R^2
Magadiite-Na	28	0.384	0.970

On constate d'après tableau IV.14 que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,970$ du modèle de Langmuir. Suivant ce coefficient de corrélation R^2 le modèle de Langmuir reflète mieux nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de q_{\max} et K_L obtenues, respectivement $28(\text{mg/g})$; 0.384 indiquant une adsorption favorable.

IV.7.2. Isotherme Freundlich :

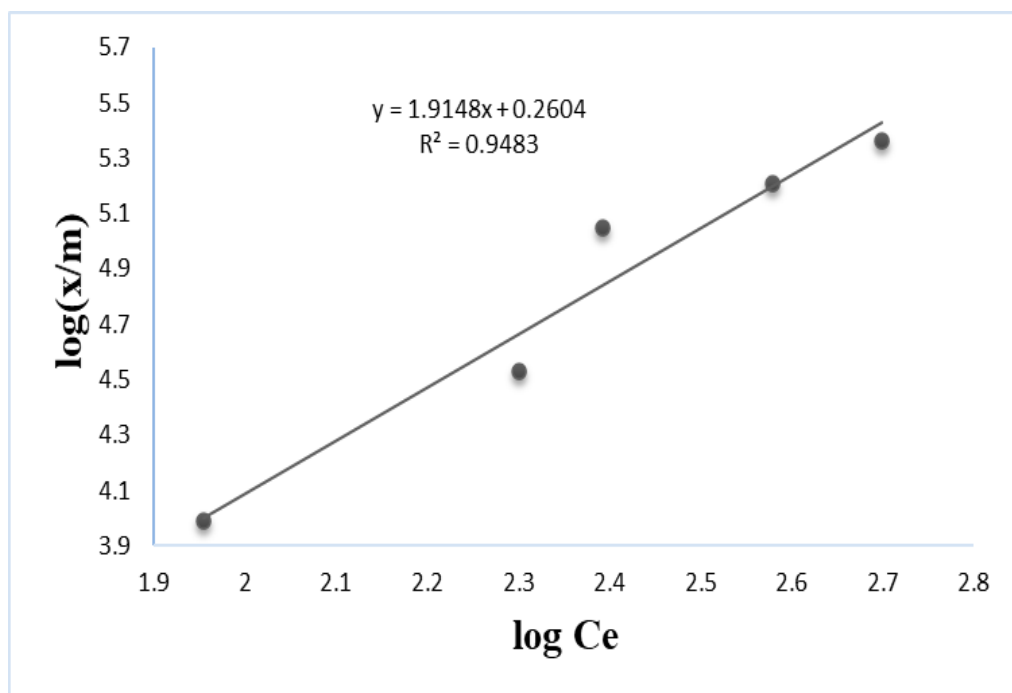


Figure IV.15 : l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption d'acide salicylique.

La relation $\log x/m = f(\log C_e)$ est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de Freundlich.

Tableau IV.15: résultats isothermes Freundlich.

	n_F	$1/n_F$	K_F	R^2
Magadiite-Na	0.52	1.9148	1.82	0.948

On constate d'après tableau IV.15 que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,948$ du modèle de Freundlich reflète mieux nos résultats expérimentaux.

Les valeurs de K_f et $1/n_f$ obtenues, respectivement 1.82 ; 1.9148 indiquant une capacité d'adsorption maximale et un coefficient de variation des énergies d'interaction important avec. L'adsorption est favorable puisque $0 < n_f < 1$

IV.7.3. Isotherme dubinin-Radushkevich :

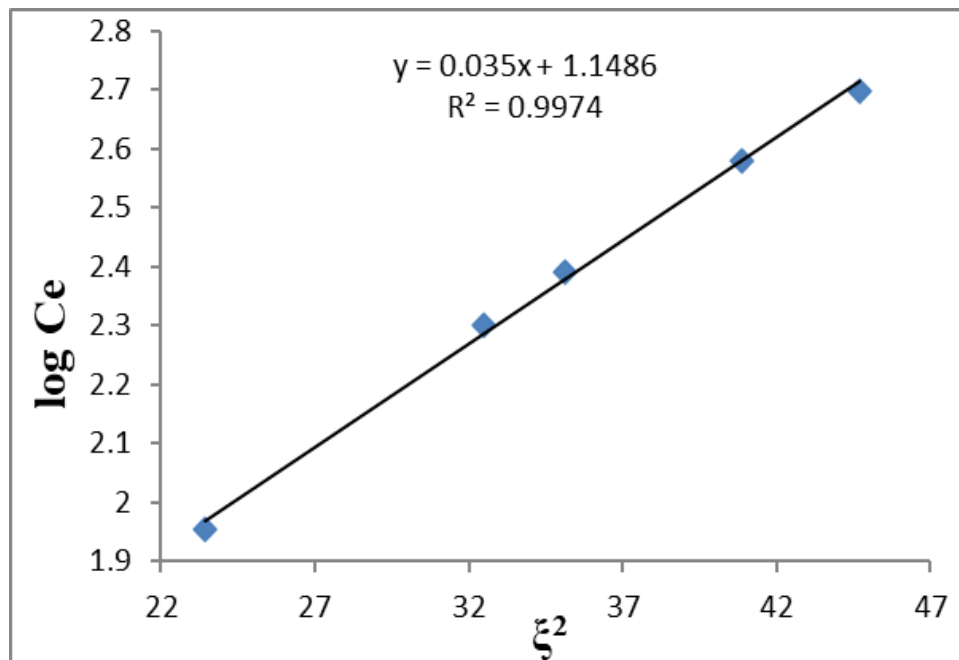


Figure IV.16 : l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption d'acide salicylique.

Le modèle de Dubinin-Radushkevich son tracé et une droite donc peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux.

Tableau IV.16 : résultats isothermes dubinin-Radushkevich.

	β	$q_d(\text{mg/g})$	R^2
Magadiite-Na	0.035	3.14	0.997

On constate d'après tableau IV.16 que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,997$ du modèle de Dubinin-Radushkevich reflète mieux nos résultats expérimentaux. Les valeurs de β et q_d obtenues, respectivement 0.035 ; (3.14 mg/g) indiquant une adsorption favorable.

IV.8.Étude comparative :

Tableau IV.17: Résultat récapitulatif des constantes de Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich des isothermes d'élimination des molécules organiques par Magadiite-Na.

Molécule organique/ions	Freundlich constants			Langmuir constants			Dubinin constants		
	K_F	n_F	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2	β	q_d (mg/g)	R^2
Acide salicylique	1.82	0.52	0.948	28	0.384	0.97	0.035	3.14	0.997
Bétadine	1.79	0.67	0.933	169.77	0.395	0.918	0.078	1.17	0.916

D'après les résultats récapitulatif présentés sur le Tableau IV.17, concernant les coefficients de corrélation, il est constaté que :

- L'isotherme d'adsorption du Acide salicylique sur la Magadiite-Na est bien représenté par les trois modèles choisis (Freundlich, Langmuir, et de Dubinin Radushkevich).
- Pour la molécule Acide salicylique, c'est les modèles de Dubinin- Radushkevich et Langmuir qui reflètent mieux nos résultats expérimentaux puisque $R^2=0,9974$ et $R^2=0,9706$ respectueusement.
- Pour la molécule Acide salicylique, le modèle de Freundlich peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux puisque $R^2=0,9483$.
- la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Dubinin- Radushkevich est supérieure pour Magadiite-Na/ Acide salicylique (3.14mg/g) qu'avec le Magadiite-Na/ Bétadine (1.17 mg/g)
- En revanche, la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Langmuir est supérieure pour Magadiite-Na/ Bétadine (169.77 mg/g) qu'avec le Magadiite-

Na/Acide salicylique (28 mg/g)

- La valeur de RL étant comprise dans l'intervalle de la validité pour les deux molécules. Cela indique que l'adsorption est favorable.

Tableau IV.18: Résultats récapitulatif des modèles cinétiques 1^{er} ordre, pseudo 2nd

	K_1 (mn^{-1})	$K_2(g.mg^{-1}.mn^{-1})$	Equation 1 ^{er} ordre	R^2	Equation 2 nd ordre	R^2
Bétadine	0.0023	0.0045	$\text{Log}(q_e - q_t) = 0.001t + 2.544$	0.93	$t/q_t = 0.068t - 1.018$	0.95
Acide salicylique	0.534	73.46×10^{-5}	$\text{Log}(q_e - q_t) = 0.232t + 3.4877$	0.82	$t/q_t = -0.0503t + 3.4439$	0.94

D'après les résultats récapitulatifs présentés sur le Tableau IV.18., On constate que la bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que l'adsorption des molécules organiques par Magadiite-Na est de type chimique.

IV.9. Conclusion :

D'après Les résultats obtenus dans ce chapitre par l'effet de concentration initiale on constate que la concentration influence sur la quantité d'adsorption. Et on conclure d'après l'étude d'adsorption des isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich et la cinétique d'adsorption, que nôtres résultats expérimentaux est décrit par le modèle de Langmuir pour Bétadine, le modèle de Dubinin- Radushkevich pour l'Acide salicylique et l'ordre d'adsorption pour les deux derniers est le deuxième ordre.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le but de ce travail consiste à préparer un adsorbant pour l'élimination de certains polluants qui existent dans les eaux usées.

La Magadiite-Na est préparé par une synthèse hydrothermale dans un réacteur en présence d'eau distillée, source de sodium (NaOH), source de l'ammonium (NH₄OH), source de silicium (LUDOX), et enfin l'éthanol (C₂H₅OH).

Cette étude porte sur l'adsorption d'acide salicylique et Bétadine sur Magadiite-Na synthétique. Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend de quantité de matériau, temps d'agitation, la concentration initiale : la quantité adsorbée par gramme de matériau change avec ses derniers paramètres, et nous avons déterminé la valeur optimale de ces paramètres : quantité de matériau 0.1g, temps d'agitation 60 min.

On constate que la bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que l'adsorption des molécules organiques par Magadiite-Na est de type chimique. Les isothermes d'adsorption d'acide salicylique et Bétadine sur Magadiite sont décrites de manière satisfaisante par les deux modèles de Langmuir et Freundlich et dubinin-Radushkevich.

Pour la molécule Acide salicylique, c'est les modèles de Dubinin- Radushkevich et Langmuir qui reflètent mieux nos résultats expérimentaux puisque $R^2=0,997$ et $R^2=0,97$.

La capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Dubinin- Radushkevich est supérieure pour Magadiite-Na/ Acide salicylique (3.14mg/g) qu'avec le Magadiite-Na/ Bétadine (1.17mg/g). Par contre la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Langmuir est supérieure pour Magadiite-Na/ Bétadine (169.77 mg/g) qu'avec le Magadiite-Na/Acide salicylique (28 mg/g).

Le modèle de Freundlich peut aussi bien représenter nos résultats expérimentaux. La valeur de RL étant comprise dans l'intervalle de la validité pour les deux molécules. Cela indique que l'adsorption est favorable.

Perspectives :

A la fin de ce travail nous pouvons ouvrir les perspectives suivantes :

- Appliquer le matériau à l'élimination d'autre molécule organique toxique telle que phénol.
- Elargir le domaine d'application à d'autres types de pollution.
- Proposer une substance d'intercalation afin d'améliorer la capacité d'adsorption du matériau de départ.

Annexes

Annexes



Photo 1 : étuve.



Photo 2 : pompe à vide.



Photo 3 : balance électrique

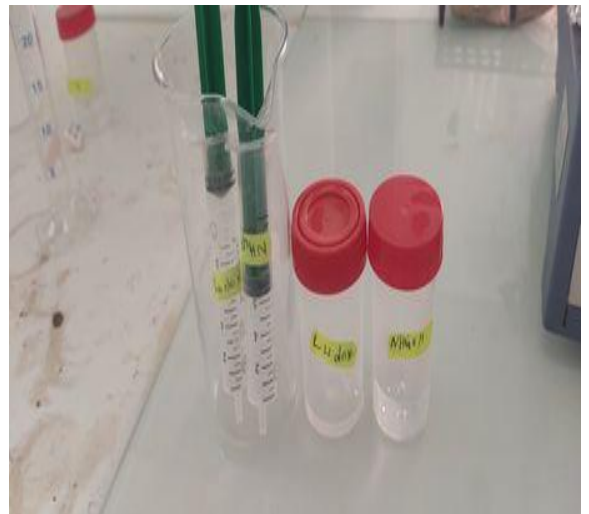


photo 4 : préparation d'hydrogel.



**Photo 5 : UV/visible type
(UVILIN E 9400C).**



**Photo 6 : centrifugeuse. ROTOFIX
32A REF (1206).**



Photo 7 : Réacteur de synthèse.



Photo 5 : Magadiite-Na brut.