

THESE

En vue de l'obtention du **DOCTORAT**

Centre de Recherche : **Centre Science des Matériaux**

Structure de Recherche : **Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement,
Laboratoire des Matériaux Composites, Polymères et Environnement**

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Physico-chimie des Matériaux et Environnement**

Présentée et soutenue le **13 / 02 / 2020**

par:

Yassine EL MAATAOUI

***Valorisation des matériaux naturels Marocains (argiles et phosphate)
et fibre polymère synthétique dans l'adsorption
des micropolluants émergents antibiotique et pesticides***

JURY

Mohammed HALIM	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Président/Rapporteur
Ahmed EL YAHYAOUFI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur/Examinateur
Khadija HABOUBI	PH, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Al Hoceima, Université Abdelmalek Essaâdi	Rapporteuse/Examinatrice
Mohamed CHIKHAOUI	PH, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat	Examinateur
Hassan OUDDA	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kenitra	Examinateur
Abdelkrim MAAROUFI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse
Mohamadine EL M'RABET	PES, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat	Co - Directeur de thèse
Abdelmalek DAHCHOUR	PES, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat	Invité

Année Universitaire : 2019-2020

Dédicaces

À Mes parents

À Mon frère et Ma sœur

Et à toute la famille...

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Composites, Polymères et Environnement (LMCPE) sous la direction du professeur Abdelkrim MAAROUFI et l'institut agronomique et vétérinaire (IAV) Hassan II Rabat sous la co-direction des professeurs Mohamadine EL M'RABET et Abdelmalek DAHCHOUR.

Je tiens tout d'abord à remercier profondément Monsieur **Abdelkrim MAAROUFI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience. Merci pour ses conseils et son soutien tout au long des travaux et plus particulièrement durant les moments difficiles.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Mohamadine EL M'RABET**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'institut agronomique et vétérinaire Hassan II Rabat, d'avoir accepté la co-direction de cette thèse. Tout au long de laquelle ses conseils pertinents et ses encouragements m'ont guidé.

Je remercie vivement Monsieur **Abdelmalek DAHCHOUR**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'institut agronomique et vétérinaire Hassan II Rabat, pour ses conseils et ses encouragements au cours de la préparation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Mohammed HALIM**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Rabat et vice président à l'Université Mohammed V Rabat, pour avoir accepté de présider et d'être rapporteur du jury de cette Thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur **Ahmed EL YAHYAOU**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat, d'être rapporteur et en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame **Khadija HABOUBI**, Professeur Habilité à l' Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Al Hoceima, Université Abdelmalek Essaâdi, autant que rapportrice de ce travail et d'avoir accepté de faire le déplacement à Rabat pour siéger parmi les membres du jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Mohamed CHIKHAOU**, Professeur Habilité à l'institut agronomique et vétérinaire Hassan II Rabat, d'avoir accepté de se joindre aux membres de jury et d'examiner le contenu de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Hassan OUDDA**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail Kenitra, d'avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer au membre de jury de cette thèse.

Enfin, je remercie tous les thésards du laboratoire LMCPE et tous ceux qui m'ont soutenu et ont contribué, de près ou de loin, à ce travail.

Résumé

L'objectif de ce projet de thèse est la valorisation des matériaux naturels marocains par leur exploitation efficace dans l'adsorption d'un micropolluant antibiotique, la spiramycine et l'optimisation d'une méthode d'extraction d'un autre type de micropolluants, les pesticides de type triazines à l'aide de la microextraction sur phase solide. L'efficacité d'adsorption de la spiramycine sur la bentonite, la kaolinite, le ghassoul activés, le composite bentonite-chitosane, le charbon actif et le phosphate naturel sous l'effet des paramètres expérimentaux a été étudiée. La cinétique et l'isotherme de l'adsorption de la spiramycine par ces adsorbants sont bien décrites respectivement par le modèle de pseudo-deuxième ordre et de Langmuir. Il a été montré que la capacité d'adsorption est plus élevée quand le pH de la solution est proche de la constante de point isoélectrique de la spiramycine, sauf pour le phosphate naturel, elle diminue avec l'augmentation de la basicité de la solution. De plus, il a été noté qu'en présence de NaCl, la capacité d'adsorption de tous les adsorbants diminue largement. En outre, la capacité de réutilisation de la bentonite activée est plus efficace en désorption en deux étapes avec les éluants NaOH et de HCl par rapport au charbon actif. Ces résultats montrent que la bentonite activée est le meilleur adsorbant que tous les autres. Cela a été confirmé par les calculs thermodynamiques. Par ailleurs, les processus d'adsorption observés impliquent des mécanismes d'échange ionique, des interactions de liaison hydrogène et des forces de Van der Waals ainsi que des interactions π dans le cas du charbon actif. Concernant les triazines, les conditions optimales de la microextraction sur la fibre PDMS/DVB ont été investiguées en détail et déterminées.

Mots-clés : Antibiotique, Pesticide, Argile, Phosphate, SPME, Adsorption

Abstract

The aim of this thesis project is to valorize natural Moroccan materials by their efficient use in the adsorption of a micropollutant antibiotic, spiramycin and the optimization of extraction method of another kind of micropollutant, the triazine pesticides, using solid phase microextraction. Spiramycin adsorption capacity on activated clays (bentonite, kaolinite, ghassoul), bentonite-chitosane composite, activated carbon and natural phosphate was studied under the effect of experimental conditions. Equilibrium kinetic and isotherm adsorption processes are well described by pseudo-second order and Langmuir models, respectively. Moreover, the adsorption capacity is higher as the solution pH is close to the spiramycin isoelectric point. For natural phosphate, it decreases in alkaline pH range. In addition, the adsorption capacity decreases in the presence of NaCl for all adsorbents. Moreover, it has been shown that, the activated bentonite reusability is more efficient in two-step desorption using NaOH and HCl eluents compared to the activated carbon. Thus, the obtained results revealed that the activated bentonite has the highest adsorption capacity as compared to other adsorbents. This effect was also confirmed by the thermodynamic calculations. Elsewhere, the adsorption processes are involving ion exchange and hydrogen bond mechanisms as well as Van der Waals forces and also π interactions for activated carbon. Concerning the triazines, the microextraction optimal conditions on PDMS/DVB fiber have been deeply investigated and determined.

Key words : Antibiotic, Pesticide, Clay, Phosphate, SPME, Adsorption

Liste des publications et communications

Publications :

- **Yassine El Maataoui**, Mohamadine El M'rabet, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, *Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution*. Environmental Science and Pollution Research (2019) 26:15953–15972.
- **Yassine El Maataoui**, Mohamadine El M'rabet, Abdelkrim Maaroufi, Hassan Oudda, Abdelmalek Dahchour, *Adsorption isotherm modelling of carbendazim and flumetsulam onto homoionic-montmorillonite clays: comparison of linear and nonlinear models*. Turkish Journal of Chemistry (2017) 41:514-524.
- **Yassine EL Maataoui**, Abdelaziz Zouhir, Laila Laraki, Mohamadine EL M'Rabet, Abdelmalek Dahchour, Abdellah Zrineh, Souad EL Hajjaji, Abdelkrim Maaroufi, *Long-term assessment of surface and groundwater quality in Tensift region, Morocco*. Journal of Materials and Environmental Science (2016) 7: 2170-2177.

Communications orales :

- **Yassine El Maataoui**, Mohamadine El M'rabet, Abdelmalek Dahchour, Abdelkrim Maaroufi, *Adsorption de certains polluants émergents par les matériaux ligneux et à base d'argiles*. Faculté des sciences et techniques Errachidia. Le 08 à 10 octobre 2015.
- **Yassine El Maataoui**, Mohamadine El M'rabet, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, *Adsorption of Spiramycin with activated clay, activated carbon and natural phosphate*. Faculté des sciences de Tétouan. Le 04 juin 2015.
- **Yassine El Maataoui**, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, Mohamadine El M'rabet, *Groundwater hydrochemical quality and multivariate statistical analysis in the region of Tensift - Morocco*. Faculté des sciences Rabat. Le 19 à 21 février 2015.
- **Yassine El Maataoui**, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, Mohamadine El M'rabet, *Qualité des eaux superficielles et souterraines dans la région Tensift – Marrakech - Maroc*. Faculté des sciences Rabat. Le 26 juin 2014.

- **Yassine EL Maataoui**, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, Mohamadine El M'rabet, *Étude de la typologie des eaux superficielles et souterraines dans la région Tensift*. Maison de culture, Benslimane. Le 08 juin **2014**.
- **Yassine EL Maataoui**, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, Mohamadine El M'rabet, *La qualité des eaux produites et distribuées dans la région Tensift*. Maison de culture, Benslimane. Le 08 Juin **2014**.
- **Yassine EL Maataoui**, Abdellah Zrineh, Abdelaziz Zouhir, Souad EL Hajjaji, Abdelkrim Maaroufi, Abdelmalek Dahchour, Mohamadine El M'rabet, *La typologie des eaux produites et distribuées par l'ONEE dans la région de Tensift*. Faculté des sciences et techniques, Beni Mellal. Le 26 à 28 mai **2014**.

Sommaire

Sommaire	1
Liste des figures	4
Liste des tableaux	7
Liste des abréviations	9
Liste des symboles	11
Introduction générale.....	13

Chapitre 1: Micropolluants organiques et leur comportement dans l'environnement

Introduction	18
1.1. Polluants émergents: Définition et problématique.....	18
1.1.1. Approche réglementaire	22
1.2. Médicaments et pesticides: Classification et caractéristiques physico-chimiques	23
1.2.1. Médicaments	23
1.2.1.1. Antibiotiques	24
1.2.1.2. Macrolides	25
1.2.2. Pesticides	27
1.2.2.1. Herbicides	27
Conclusion.....	33

Chapitre 2: Techniques d'analyse et procédés de traitement

Introduction	35
2.1. Méthodes d'analyse et de détection.....	35
2.1.1. Extraction des micropolluants organiques	35
2.1.1.1. Extraction liquide-liquide	35
2.1.1.2. Extraction en phase solide	36
2.1.1.3. Microextraction sur phase solide.....	37
2.1.1.4. Extraction par sorption sur barreau magnétique.....	41
2.1.1.5. Microextraction en phase solide	42
2.1.2. Techniques d'analyse	43
2.1.2.1. Analyse élémentaire CHNOS	45
2.1.2.2. Spectrométrie ultraviolet – visible.....	47
2.1.2.3. Spectrométrie de fluorescence.....	48
2.1.2.4. Spectrométrie de masse	49
2.1.2.5. Fluorescence des rayons X	50

2.1.2.6. Diffraction des rayons X.....	51
2.1.2.7. Infrarouge à transformée de Fourier	51
2.1.2.8. Microscope électronique à balayage.....	52
2.1.3. Méthodes de caractérisation des adsorbants.....	53
2.1.3.1. Surface spécifique.....	53
2.1.3.2. Capacité d'échange cationique.....	54
2.2. Procédés de traitement des micropolluants organiques dans l'eau	55
2.2.1. Dégradation biologique	55
2.2.2. Oxydation avancée	56
2.2.3. Séparation membranaire.....	56
2.2.4. Adsorption	57
2.2.4.1. Adsorbants naturels	57
2.2.4.2. Adsorbants artificiels.....	58
2.2.4.3. Fonctionnalisation des adsorbants.....	59
Conclusion.....	61

Chapitre 3: Adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés: Méthodologie

Introduction	63
3.1. Réactifs et solutions	63
3.2. Distribution de charge et point isoélectrique de la spiramycine.....	64
3.3. Préparation des adsorbants.....	67
3.4. Point de charge nulle des adsorbants	67
3.5. Paramètres des méthodes d'analyse.....	69
3.6. Protocole expérimental d'optimisation des paramètres d'adsorption	72
3.7. Modélisation d'adsorption.....	75
3.7.1. Cinétiques d'adsorption.....	75
3.7.2. Isothermes d'adsorption.....	77
3.7.2.1. Types d'isothermes	77
3.7.2.2. Modèles d'isothermes	78
3.7.3. Fonctions d'erreurs	81
3.7.4. Thermodynamique d'adsorption	81
Conclusion.....	82

Chapitre 4: Adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés: Expérimentation

Introduction	84
4.1. Optimisation des paramètres d'adsorption de la spiramycine.....	84

4.1.1. Effet de la masse d'adsorbant	84
4.1.2. Cinétique d'adsorption et modélisation	87
4.1.3. Isothermes d'adsorption et modélisation	96
4.1.4. Effet du pH	108
4.1.5. Effet de la force ionique	110
4.1.6. Étude thermodynamique.....	111
4.1.7. Étude de la désorption et de la régénération.....	113
Conclusion.....	115

Chapitre 5: Adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés: Caractérisation

Introduction	118
5.1. Caractérisation des adsorbants.....	118
5.1.1. Analyse élémentaire par fluorescence X	118
5.1.2. Analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène	119
5.1.3. Analyse par la diffraction des rayons X	121
5.1.4. Analyse par le microscope électronique à balayage.....	126
5.1.5. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier.....	133
Conclusion.....	144

Chapitre 6: Adsorption des substances triazines sur une fibre polymère

Introduction	147
6.1. Réactifs et solutions	147
6.2. Matériels et conditions expérimentales.....	147
6.3. Procédure de la microextraction sur phase solide.....	149
6.4. Protocole d'optimisation des paramètres.....	149
6.5. Optimisation des paramètres d'extraction	149
6.5.1. Effet du temps de contact	149
6.5.2. Effet de la force ionique	152
6.5.3. Effet de la température	154
6.5.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	156
6.5.5. Effet du volume d'extraction	156
6.5.6. Effet de la teneur en solvant organique	159
6.5.7. Effet de la matrice	159
Conclusion.....	161
Conclusion générale	164
Références	167
Annexes.....	179

Liste des figures

Figure 1	: Structure moléculaire des spiramycines.....	26
Figure 2	: Isomères de triazine.	28
Figure 3	: Type de cartouche utilisée dans l'extraction en phase solide (SPE).	37
Figure 4	: Extraction par immersion et dans l'espace de tête pour la microextraction sur phase solide (SPME).....	38
Figure 5	: Support d'échantillonnage manuel et les fibres pour la microextraction sur phase solide (SPME).	39
Figure 6	: Support pour l'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE).....	42
Figure 7	: Support pour la microextraction en phase solide (MEPS).....	43
Figure 8	: Schéma des principaux composants de l'appareil de la chromatographie en phase liquide à haute performance.	44
Figure 9	: Schéma des principaux composants de l'appareil de la chromatographie en phase liquide à haute performance.	45
Figure 10	: Techniques spectroscopiques pour chaque rayonnement électromagnétique.	46
Figure 11	: Éléments constituant un spectrophotomètre.	48
Figure 12	: Principe de la fluorescence X, cas d'atome d'aluminium.....	50
Figure 13	: Principe de la diffraction des rayons X, la loi de Bragg.	51
Figure 14	: Types d'interaction électron-matière pour le microscope électronique à balayage.	53
Figure 15	: Distribution de charge, le point isoélectrique et les espèces majoritaires de la molécule de la spiramycine en fonction du pH.	65
Figure 16	: Structures des formes de la molécule de la spiramycine.	66
Figure 17a	: Point de charge nulle pour la bentonite activée et le composite bentonite-chitosane.	68
Figure 17b	: Point de charge nulle pour le charbon actif et le phosphate naturel.	69
Figure 17c	: Point de charge nulle pour la kaolinite activée et le ghassoul activé.....	69
Figure 18	: Spectre d'absorption UV-Visible du bleu méthylène.....	70
Figure 19	: Courbe d'étalonnage du bleu méthylène par UV-Visible.	71
Figure 20	: Spectre d'absorption UV-Visible de la spiramycine.	74
Figure 21	: Courbe d'étalonnage de la spiramycine par UV-Visible.....	75
Figure 22	: Types d'isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.....	78
Figure 23	: Effet de la masse d'adsorbants.	85

Figure 24	: Cinétique d'adsorption de la spiramycine.	87
Figure 25a	: Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur bentonite activée, bentonite-chitosane et charbon actif.	89
Figure 25b	: Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur ghassoul activé, kaolinite activée et phosphate naturel.	90
Figure 26a	: Modélisation non-linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur bentonite activée, bentonite-chitosane et charbon actif.	92
Figure 26b	: Modélisation non-linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur ghassoul activé, kaolinite activée et phosphate naturel.	93
Figure 27	: Diffusion intraparticulaire de la spiramycine.	95
Figure 28	: Isotherme d'adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés.	97
Figure 29a	: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme linéaire pour bentonite activée et bentonite-chitosane.	99
Figure 29b	: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme linéaire pour charbon actif et phosphate naturel.	100
Figure 29c	: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiée sous la forme linéaire pour kaolinite activée et ghassoul activé.	101
Figure 30a	: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme non-linéaire pour bentonite activée et bentonite-chitosane.	103
Figure 30b	: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme non-linéaire pour charbon actif et phosphate naturel.	104
Figure 30c	: Tracés des isothermes d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme non-linéaire pour kaolinite activée et ghassoul activé.	105
Figure 31	: Effet de pH de solution sur l'adsorption de la spiramycine pour chaque adsorbant.	108
Figure 32	: Effet de la force ionique du milieu sur l'adsorption de la spiramycine pour chaque adsorbant.	111
Figure 33	: Efficacité de la désorption et de la régénération de la bentonite activée et du charbon actif en désorption en une étape (a, b) et désorption en deux étapes (c, d) en utilisant 0,1 M NaOH et HCl.	113
Figure 34	: Analyse par la diffraction des rayons X avant et après l'activation des argiles naturelles.	122
Figure 35	: Analyse par la diffraction des rayons X avant et après adsorption de la spiramycine pour les argiles activées.	124
Figure 36	: Analyse par la diffraction des rayons X avant et après adsorption de la spiramycine sur le charbon actif et le phosphate naturel.	125
Figure 37	: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur la bentonite activée.	126

Figure 38	: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le composite bentonite-chitosane.	127
Figure 39	: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le charbon actif.	129
Figure 40	: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur la kaolinite activée.	130
Figure 41	: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le ghassoul activé.	131
Figure 42	: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le phosphate naturel.	132
Figure 43	: Spectres infrarouge de l'activation des argiles.	134
Figure 44	: Spectres infrarouge de chaque adsorbant avant et après adsorption de la spiramycine.	139
Figure 45	: Effet du temps de contact sur l'extraction des triazines.	151
Figure 46	: Effet de la force ionique sur l'extraction des triazines.	153
Figure 47	: Effet de la température sur l'extraction des triazines.	155
Figure 48	: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction des triazines.	157
Figure 49	: Effet du volume d'extraction sur l'extraction des triazines.	158
Figure 50	: Effet de la teneur en solvant organique sur l'extraction des triazines.	160
Figure 51	: Effet de la matrice sur l'extraction des triazines.	161

Liste des tableaux

Tableau 1	: Classification des polluants émergents.	19
Tableau 2	: Textes réglementaires concernant la pollution et la protection de l'environnement.	22
Tableau 3	: Structure et propriétés physico-chimiques de la spiramycine.	26
Tableau 4a	: Structure et propriétés physico-chimiques de la simazine.	29
Tableau 4b	: Structure et propriétés physico-chimiques de l'atrazine.	30
Tableau 4c	: Structure et propriétés physico-chimiques de la terbuthylazine.	31
Tableau 4d	: Structure et propriétés physico-chimiques de l'amétryne.	32
Tableau 4e	: Structure et propriétés physico-chimiques de la prométryne.	33
Tableau 5	: Types des matériaux d'enrobage des fibres de la microextraction sur phase solide.	40
Tableau 6	: Comparaison entre la méthode BET et la méthode de bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique.	54
Tableau 7	: Surface spécifique et la capacité d'échange cationique des adsorbants.	86
Tableau 8	: Paramètres de la cinétique d'adsorption de chaque adsorbant selon la forme linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.	91
Tableau 9	: Paramètres de la cinétique d'adsorption de chaque adsorbant selon la forme non-linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.	94
Tableau 10	: Paramètres de la cinétique d'adsorption de chaque adsorbant selon le modèle de la diffusion intraparticulaire.	96
Tableau 11	: Coefficient de distribution pour chaque adsorbant.	97
Tableau 12	: Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption linéaire pour chaque adsorbant.	102
Tableau 13	: Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption non-linéaire pour chaque adsorbant.	106
Tableau 14	: Comparaison de la capacité d'adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés avec les valeurs de la littérature.	107
Tableau 15	: Valeurs de capacité d'adsorption des adsorbants (sauf le phosphate naturel) en fonction du pH.	109
Tableau 16	: Paramètres thermodynamiques pour chaque adsorbant.	112
Tableau 17	: Composition élémentaire obtenue par la fluorescence des rayons X.	118
Tableau 18	: Analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène.	120

Tableau 19	: Attribution des bandes des spectres infrarouge de l'activation des argiles.	135
Tableau 20	: Attribution des bandes de chaque adsorbant avant et après adsorption de la spiramycine.	140
Tableau 21	: Ions caractéristiques correspondent aux fragments de chaque substance triazine.	148
Tableau 22	: Valeurs de $\text{Log}(K_{ow})$ de chaque substance triazine.	151

Liste des abréviations

APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique "Atmospheric pressure chemical ionization"
BET	Isotherme d'adsorption selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller
BIN	Ensemble aiguille et insert du barillet "Barrel Insert and Needle assembly"
CEC	Capacité d'échange cationique
CI	Ionisation chimique "Chemical ionization"
CNEDD	Charte nationale de l'environnement et du développement durable
DCI	Dénomination commune internationale
DRX	Diffraction des rayons X
DVB	Divinylbenzene
EDX	Spectrométrie à dispersion d'énergie
EI	Ionisation électronique "Electron ionization"
ESI	Ionisation par électro-nébulisation "Electrospray ionization"
FAO	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture "Food and agriculture organization of the united nations"
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FX	Fluorescence des rayons X
GC	Chromatographie en phase gazeuse "Gas chromatography"
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance "High pressure liquid chromatography"
IEP	Point isoélectrique "Isoelectric point"
LLE	Extraction liquide-liquide "liquid-liquid extraction"
MEB	Microscope électronique à balayage
MEPS	Microextraction en phase solide "Microextraction by Packed Sorbent"
MIP _{AM}	Particule de coquille de noyau polymère à empreinte moléculaire - acrylamide "Core-shell molecularly imprinted polymer - acrylamide"
NIP _{AM}	Particule de coquille de noyau polymère sans empreinte moléculaire - acrylamide "Core-shell non-imprinted polymer - acrylamide"
NORMAN	Réseau de laboratoires de référence pour le monitoring des polluants émergents dans l'environnement
OMS	Organisation mondiale de la santé "World health organization"
PA	Polyacrylate
PBB	Polybromobiphényles
PBDE	Polybromodiphényles éthers
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychlorodibenzo-p-dioxines
PCDF	Polychlorodibenzo-furanes

Liste des abréviations

PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEG	Polyéthylène glycol
PFTBA	Perfluorobutylamine
pH _{PZC}	Point de charge nulle
PMT	Titrage potentiométrique massique
PNUE	Programme des nations unies pour l'environnement "United nations environment program"
POPs	Polluants organiques persistants
PP-MIPs	Surface de pollen de pin polymère à empreinte moléculaire de la spiramycine "Pine pollen surface spiramycin molecularly imprinted polymer"
PP-NIPs	Polymère sans empreinte moléculaire la surface du pollen de pin "Pine pollen surface non-imprinted polymer"
SAX	Strong anion exchanger
SBSE	Extraction par sorption sur barreau magnétique "Stir bar sorptive extraction"
SCAN	Mode d'acquisition par balayage complet "Full scan mode"
SCX	Strong cation exchanger
SIM	Mode d'acquisition de surveillance d'ions sélectionnés "Selected Ion Monitoring mode"
SMN	Spiramycine
SNEau	Stratégie nationale de l'eau
SPE	Extraction en phase solide "Solid phase extraction"
SPME	Microextraction sur phase solide "Solid phase microextraction"
TOF	Temps de vol "Time of flight"
UHPLC	Chromatographie en phase liquide à ultra-haute performance "Ultra-high performance liquid chromatography"
UV-Vis	Spectrométrie ultraviolet - visible

Liste des symboles

1/n	Constante d'intensité d'adsorption de Freundlich
A	Absorbance
a_{aq}	Activité du soluté dans la phase aqueuse
a_{BM}	Plus grande zone perpendiculaire pour chaque BM^+ supposé être à plat sur la surface, égale à 130 \AA^2 ($1,3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$)
a_{org}	Activité du soluté dans la phase organique
A_T	Constante de liaison à l'équilibre d'isotherme de Temkin (L/g)
BM	Bleu de méthylène
b_T	Constante d'isotherme de Temkin en (J/mol)
c	Ordonnée à l'origine en (mg/g)
C	Concentration de soluté dans la solution en (mol/L)
C_0	Concentration initiale d'un soluté dans solution en (mg/L)
C_e	Concentration d'une substance à l'équilibre dans la phase liquide
$C_{e(ads)}$	Concentration à l'équilibre de la spiramycine adsorbée au début de l'expérience de désorption en (mg/L)
$C_{e(dés)}$	Concentration de la spiramycine désorbée à l'équilibre en (mg/L)
C_S	Concentration d'une substance dans la phase solide
d	Distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques)
d_f	Épaisseur d'enrobage
h	Taux d'adsorption initial en (mg/g.min)
I	Intensité lumineuse transmise
I_0	Intensité lumineuse incidente
I_f	Intensité de fluorescence
k	Constante
K	Coefficient de distribution
K°	Constante d'équilibre standard (sans dimension)
k_1	Constante de pseudo-premier ordre en (min^{-1})
k_2	Constante de pseudo-second ordre (g/mg.min)
k_{ad}	Constante d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (mol^2/J^2)
K_D	Coefficient de distribution
k_F	Constante de capacité d'adsorption de Freundlich en (mg/g)
k_i	Constante de diffusion intraparticulaire en ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)
k_L	Constante de Langmuir en (L/mg)
l	Largeur de cuve en (cm)
$\text{Log}(K_{ow})$	Coefficient de partage octanol/eau
m	Masse d'adsorbant en (g)

Liste des symboles

M^+	Masse molaire de bleu de méthylène en (g/mol)
m_{ad}	Capacité d'adsorption physique de bleu de méthylène en (mg/g)
$M_{adsorbat}$	Masse molaire de d'adsorbat en (g/mol)
m_{ex}	Capacité d'adsorption de bleu de méthylène par échange cationique en (mg/g)
n (Chi-deux)	Nombre des points expérimentales du modèle Chi-deux réduite
n	Ordre de réflexion (nombre entier)
N	Constante d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p	Nombre de paramètres du modèle Chi-deux réduite
q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g)
$q_{e,cal}$	Capacité d'adsorption calculée par le modèle à l'équilibre en (mg/g)
$q_{e,exp}$	Capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre en (mg/g)
q_m	Capacité d'adsorption maximale d'isotherme de Langmuir en (mg/g)
q_s	Capacité de saturation théorique d'isotherme en (mg/g)
q_t	Capacité d'adsorption à un instant t en (mg/g)
R	Constante de gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
R^2	Coefficient de détermination
S_{BM}	Surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène
SSE	Somme de la racine carrée des erreurs "Sum of squared errors"
t	Temps d'agitation en (min)
T	Température en ($^{\circ}\text{C}$), (K)
T (%)	Transmittance en (%)
t_{max}	temps maximal d'absorption d'une substance active
V	Volume de la solution en (L)
ΔG°	Enthalpie libre standard de Gibbs
ΔH°	Enthalpie standard
ΔS°	Entropie standard
ε	Potentiel de Polanyi
ε_M	Coefficient d'extinction molaire en (L/mol.cm)
θ	Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)
λ	Longueur d'onde des rayons X
λ_{max}	Longueur d'onde maximale en (nm)
ρ_{eau}	Densité de l'eau en (mol/L)
Φ_f	Rendement quantique de fluorescence
$\chi^2_{réduite}$	Chi-deux réduite

Introduction générale

La pollution de l'environnement par des micropolluants organiques est un problème mondial qui ne cesse d'augmenter rapidement au cours de ces dernières années. Ce problème a un impact accru sur la santé humaine et sur l'environnement d'une manière générale. Un nombre important de polluants ont été détectés dans l'environnement à des concentrations de traces, parmi ces substances les médicaments et les pesticides sont les plus rencontrés. Différentes sources d'émission de ces polluants sont identifiées. Les médicaments à usage humain sont excrétés avec leurs métabolites dans les réseaux des eaux usées domestiques. Ils sont traités dans les stations d'épuration avec une efficacité variable selon les caractéristiques de traitement et les propriétés physico-chimiques moléculaires de ces micropolluants médicamenteux. Les rejets des médicaments vétérinaires utilisés dans l'élevage industriel d'animaux peuvent aussi contaminer les sols à travers les déjections traitées par ces produits dans les prairies et par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers et purins produits dans les étables. Ces produits et leurs métabolites se retrouvent dans les eaux de surface par ruissellement et dans les eaux souterraines par lixiviation. En outre, les flux provenant des établissements de soins et de l'industrie pharmaceutique ainsi que les médicaments non utilisés jetés avec les déchets ménagers peuvent aussi polluer les sols et les eaux souterraines. On peut citer aussi la dispersion des pesticides dans l'atmosphère lors de leur épandage sur les champs agricoles ou par évaporation à partir des plantes et des sols sur lesquels ils ont été appliqués. En effet, les pesticides répandus ou transportés par le vent à courte ou longue distance de leurs lieux d'épandage retombent avec les pluies sur les sols et les plans d'eau. Sous l'action des processus de ruissellement et d'infiltration, les pesticides peuvent à leur tour contaminer les eaux superficielles et souterraines. Il a été démontré que malgré les faibles concentrations de ces micropolluants détectés dans l'environnement, elles sont suffisamment élevées pour causer une toxicité comme la bioaccumulation, la persistance et la perturbation endocrinienne chez les organismes exposés. Différents procédés de traitement ont été développés et largement utilisés avec une bonne efficacité pour éliminer les médicaments et les pesticides des eaux, tels que la coagulation-floculation, la filtration sur membrane, les processus biologiques, l'ozonation, la photodégradation et l'adsorption [1]. Le processus d'adsorption est une technique efficace pour le traitement des médicaments, pesticides et autres micropolluants organiques, en raison de son efficacité et de sa simplicité. Son efficacité dépend de la structure du composé, des caractéristiques de la surface de l'adsorbant et des paramètres du milieu d'adsorption. Parmi les adsorbants disponibles, le charbon actif est l'un des meilleurs adsorbants commerciaux utilisés pour éliminer les micropolluants organiques des eaux. Bien que le coût élevé du charbon actif limite son utilisation. Par conséquent, le besoin d'un nouvel adsorbant à

faible coût, hautement efficace et respectueux de l'environnement ne cesse de croître. Les matériaux naturels comme les argiles, la biomasse provenant de l'agriculture et les déchets de l'industrie restent la principale alternative aux adsorbants commerciaux. D'autre part, l'adsorption est largement utilisée dans des méthodes d'extraction des micropolluants organiques. Le but recherché est d'améliorer la sensibilité de l'analyse par l'élimination de l'effet de matrice et augmenter la sélectivité par rapport aux substances à analyser. En outre, l'utilisation de l'adsorption comme méthode d'extraction diminue significativement le recours aux solvants organiques très toxiques et chers. En revanche, l'optimisation de l'interaction entre l'adsorbant utilisé et ces substances dans différentes conditions du milieu est une étape cruciale pour l'adoption de ces méthodes.

L'objectif du projet de cette thèse est la valorisation des matériaux naturels marocains (argiles: bentonite, ghassoul et phosphate naturels) par leur exploitation efficace dans l'adsorption d'un médicament antibiotique, la spiramycine. Ces matériaux ont été choisis pour leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, en particulier leur grande surface spécifique et leur stabilité structurale, et également pour leur coût économique très bas. Ces matériaux seront comparés à l'adsorbant de référence, le charbon actif. Au cours de cette étude, nous avons aussi pu optimiser une méthode d'extraction des pesticides (triazines) à l'aide de la microextraction sur phase solide et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire des matériaux composites, polymères et environnement (LMCPE) de la faculté des sciences, université Mohammed V Rabat et l'institut agronomique et vétérinaire (IAV) Hassan II Rabat. Il faut signaler que nous nous sommes concentrés dans ce projet sur un seul antibiotique et les pesticides triazines pour des raisons de moyens et d'efficacité.

Ainsi, le manuscrit de cette thèse est subdivisé comme suit:

Dans le chapitre 1, nous présentons une revue bibliographique sur la pollution et l'impact des micropolluants organiques sur l'environnement, notre attention a été portée particulièrement sur les rejets des médicaments (la spiramycine) et les pesticides (triazines), afin de faciliter la lecture de ce manuscrit et de comprendre les concepts théoriques et d'analyse abordés par la suite.

Le deuxième chapitre, est réservé à la description des méthodes d'extraction et les techniques d'analyse les plus utilisées pour la séparation et la détection des micropolluants organiques ainsi que les procédés qui sont largement utilisés pour leur traitement.

Puis, nous présentons dans le chapitre 3 une méthodologie de l'étude des mécanismes de l'interaction d'un antibiotique très consommé, la spiramycine avec les adsorbants judicieusement sélectionnés et étudiés.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'effet des paramètres du milieu, tels que l'effet de la masse de l'adsorbant, la cinétique et l'isotherme d'adsorption, le rôle du pH, l'effet de la force ionique et la stabilité thermodynamique sur l'adsorption de la spiramycine par ces adsorbants. Les conditions de la désorption et de la régénération ont été aussi abordées.

Dans le chapitre 5 nous avons présenté les résultats obtenus sur la caractérisation des adsorbants étudiés (charbon actif, argiles naturelles et activées (bentonite, ghassoul, kaolinite), composite bentonite-chitosane, et phosphate naturel) par différentes techniques (fluorescence X, analyse élémentaire CHNOS, DRX, MEB-EDX, FTIR) avant et après adsorption de la spiramycine.

Enfin, dans le chapitre 6, nous avons présenté et discuté les résultats que nous avons obtenus de l'optimisation des paramètres du milieu, qui sont les effets du temps de contact, de la force ionique, de la température, de la vitesse d'agitation, du volume d'extraction, de la teneur en solvant organique et de la nature de la matrice, sur l'extraction des substances triazines à l'aide d'une fibre polymère de la microextraction sur phase solide. Ainsi que nous avons abouti à la détermination des conditions optimales et finales de l'extraction des pesticides étudiés.

Chapitre 1

Micropolluants organiques et leur comportement dans l'environnement

Introduction

L'introduction des polluants émergents de différentes natures, particulièrement les micropolluants organiques, dans l'environnement représente un danger majeur sur la qualité des ressources naturelles ainsi que la santé humaine. Dans ce chapitre, nous discutons la problématique liée aux micropolluants organiques, essentiellement des médicaments (spiramycine) et pesticides (triazines) ainsi que l'approche réglementaire concernant la pollution et la protection de l'environnement.

1.1. Polluants émergents: Définition et problématique

Les polluants émergents ou micropolluants peuvent être définis selon le réseau européen NORMAN [2] comme tout produit chimique synthétique ou naturel qui n'est pas couramment surveillé dans l'environnement, mais qui risque de pénétrer dans l'environnement et de provoquer des effets écologiques et/ou sur la santé humaine connus ou suspects. Les substances émergentes ne sont pas nécessairement des produits chimiques nouveaux. Ce sont des substances qui ont souvent été présentes dans l'environnement, mais dont la présence et l'importance n'ont pas été reconnues jusqu'à ce que de nouvelles méthodes de détection aient été mises au point. La synthèse de nouveaux produits chimiques ou les changements d'utilisation et d'élimination des produits chimiques existants peuvent créer de nouvelles sources de contaminants émergents [3, 4]. Selon la nature de ces polluants, on distingue généralement trois grands groupes de micropolluants (organiques, inorganiques (minéraux) et organométalliques) présentés dans le tableau suivant:

Tableau 1: Classification des polluants émergents.

Micropolluants	
organiques	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Détergents (Tensioactifs)
Polychlorobiphényles (PCB)	Plastifiants (phtalates et bisphénol A)
Polybromodiphényles éthers (PBDE)	Pesticides (insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitocides)
Polybromobiphényles (PBB)	Produits cosmétiques (parabens)
Polychloro-alcanes (PCA)	Substances médicamenteuses (antibiotiques, hormones)
Paraffines chlorées	
Polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD)	
Polychlorodibenzo-furanes (PCDF)	
inorganiques (minéraux)	
Éléments de traces métalliques (Hg, Pb, As, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn ...)	
organométalliques	
Molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (méthyle de mercure, organoétain)	

En effet, certains micropolluants organiques peuvent perturber le fonctionnement du système endocrinien dans l'organisme. Outre que ce système joue le rôle de régulation du métabolisme, de la croissance, du sommeil, de l'humeur et de la fonction de reproduction, le système est autorégulateur. Partant de ce fait, ces substances, appelées des perturbateurs endocriniens, peuvent donc accroître le risque de survenue de problèmes de santé. À ce propos, un perturbateur endocrinien selon la définition donnée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est une substance ou un mélange de substances, qui altère les fonctions du système endocrinien et de ce fait induit des effets néfastes dans un organisme intact, chez sa progéniture ou au sein de (sous)-populations [5]. Le rapport établi par l'OMS et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) [6] considère 11 catégories différentes réparties dans quatre groupes avec au total environ 800 substances chimiques ont des propriétés perturbatrices endocriniennes avérées ou suspectées. Parmi ces substances, il y a les pesticides (insecticides, fongicides, herbicides), les produits pharmaceutiques à usage humain ou vétérinaire (antibiotiques, antiparasitaires), les plastifiants (phtalates, bisphénol A), les incinérateurs et transformateurs (dioxines, furanes, PCB), les retardateurs de flamme (PBDE), les hormones stéroïdiennes (œstrogènes, androgènes) et les phytoestrogènes (isoflavonoïdes, mycotoxines).

D'autre part, certains micropolluants organiques, appelés polluants organiques persistants (POPs), sont des substances chimiques organiques complexes qui possèdent une combinaison particulière de propriétés physiques et chimiques telles que la toxicité, la persistance dans l'environnement, la bioaccumulation et le transport à longue distance selon la définition adoptée par les deux textes internationaux, la convention de Stockholm en 2001 [7] et le protocole d'Aarhus en 1998 [8]. Ces polluants se dégradent lentement dans l'environnement, ils résistent aux dégradations biologiques naturelles. Les substances peuvent s'accumuler dans les tissus adipeux d'organismes vivants (bioaccumulation), y compris l'homme, et se trouvent à des concentrations plus élevées au long de la chaîne alimentaire (bioamplification). Une fois émis dans l'environnement, ces substances ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission à la suite de processus naturels impliquant le sol, l'eau et l'air. De plus, ces polluants présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement. Ils sont notamment susceptibles de provoquer des cancers et des perturbations endocriniennes. La majorité des polluants organiques persistants sont des pesticides (DDT, endosulfane), des produits chimiques industriels (PCB) et des substances chimiques produites de manière non intentionnelle (les dioxines (PCDD) et furannes (PCDF)).

Par ailleurs, ces dernières années, la détection des micropolluants organiques et/ou leurs métabolites dans l'environnement a connu une amélioration importante grâce au progrès de l'analyse physico-chimique. Ce progrès est manifesté par le développement des techniques de séparation avancées (chromatographie) multirésidus et performantes ainsi que des méthodes d'extraction, de purification et de concentration de l'échantillon en réduisant l'effet de la matrice. En conséquence, différents types de polluants ont été identifiés et quantifiés à des concentrations de l'ordre de ng/L [9]. Parmi ces composés, on trouve des pesticides et des médicaments dont les herbicides et les antibiotiques représentent respectivement les classes les plus retrouvées dans l'environnement. Pourtant, différentes sources d'émission de ces substances dans l'environnement sont identifiées. D'une part, on trouve principalement que les médicaments ingérés par la population humaine sont excrétés avec leurs métabolites dans les réseaux des eaux usées et sont traités dans les stations d'épuration avec une efficacité variable, et d'autre part on trouve aussi que la dispersion des pesticides dans l'atmosphère lors de leur épandage sur les champs agricoles ou par évaporation à partir des plantes peut contaminer les eaux superficielles et souterraines sous l'action des processus de ruissellement et d'infiltration. Outre, les caractéristiques physico-chimiques de ces contaminants et du système naturel jouent des rôles déterminants dans ces processus.

Sous ce rapport, une étude faite par Zuccato et son équipe [10] montre la présence des macrolides, en particulier la spiramycine en abondance dans les eaux usées non traitées dans les influents et les effluents de quatre stations d'épurations dans l'Italie. Dans la même étude les auteurs ont trouvé que la concentration de la spiramycine dans les influents de la station d'épuration de Varese a atteint 603 ng/L. Par contre dans les effluents précédés et suivis respectivement par un traitement UV, elle a atteint 454 ng/L avec un taux de traitement de 25% et 375 ng/L avec un taux de 17%. Une concentration élevée de 658 ng/Kg ainsi détectée dans les boues de cette station. Des résultats comparables ont été obtenus dans la station d'épuration de Sfax en Tunisie [11]. Cette station est située dans une zone industrialisée et reçoit des eaux usées domestiques et industrielles traitées. Les eaux usées domestiques représentent environ 75% de l'influent et 25% pour les sources industrielles. Les eaux usées passent par un prétraitement, un traitement primaire et un traitement secondaire. Les auteurs ont trouvé que la spiramycine est le composé le plus abondant avec une concentration de 650 ng/L dans les influents et 370 ng/L dans les effluents. De plus, la spiramycine a montré un taux d'élimination moyen de 38%. Une autre étude [12] a révélé que la spiramycine est stable et ne présente aucune hydrolyse observable dans les conditions ambiantes. En outre, une étude [13] a montré que l'exposition directe de la spiramycine aux rayonnements solaires accélère sa décomposition en produits toxiques et persistants dans l'environnement.

Ainsi donc, la présence des médicaments et pesticides dans l'environnement peut affecter la santé et la diversité des organismes vivants. La forte utilisation de ces substances favorise leur introduction de façon continue aux compartiments d'environnement ce qui les rend bioaccumulables et persistants [14]. Par conséquent, ces polluants se concentrent progressivement tout au long du réseau trophique [15, 16]. La faible concentration de ces substances, détectées dans l'environnement, est suffisamment élevée pour causer une toxicité chez les organismes exposés. La résistance aux antibiotiques est un exemple de la toxicité chez les micro-organismes. Une partie des micro-organismes plus sensible à ces doses d'antibiotiques va être éliminée favorisant la reproduction des micro-organismes les plus résistants en dominant la population microbienne de ce milieu [17, 18]. De plus, des études [19 – 22] sur des vertébrés (poissons, grenouilles) et des invertébrés exposés aux perturbateurs endocriniens ont montré que ces substances sont responsables de la féminisation, la masculinisation, perturbation hormonale, malformation génitale, baisse de la fertilité masculine et un trouble de développement.

1.1.1. Approche réglementaire

À cet égard, le Maroc a adopté une législation très riche et plus diversifiée concernant la pollution et la protection de l'environnement en prenant en compte les principes de développement durable dans l'ensemble des secteurs. Pourtant, ces législations se concentraient essentiellement sur le secteur de l'eau. Le tableau suivant résume les principaux textes réglementaires nationaux et internationaux dans ce domaine.

Tableau 2: Textes réglementaires concernant la pollution et la protection de l'environnement.

Réglementation	Année	Objectifs et principes
Loi n° 10-95 (abrogée par la loi n° 36-15)	1995	- Mise en place d'une politique nationale de l'eau
Loi-cadre n° 11-03	2003	- Protection et la mise en valeur de l'environnement - Mise en valeur et la protection des ressources naturelles telles que l'eau - Lutte contre les pollutions et nuisances, comme les déchets, rejets, substances nocives et dangereuses
Loi n° 28-00	2006	- Gestion des déchets et à leur élimination
Stratégie nationale de l'eau (SNEau)	2009	- Opérationnaliser la loi 10-95 - Gestion de la demande et la protection de la ressource en eau - Valorisation des ressources - Réduction de la vulnérabilité aux risques liés à l'eau - Renforcement des compétences dans le domaine de l'eau
Loi n° 23-12	2012	- Prévenir et protéger la santé de l'environnement contre les effets nocifs des déchets incluant les déchets agricoles et pharmaceutiques
Loi-cadre n° 99-12	2014	- Charte nationale de l'environnement et du développement durable (CNEDD) - Uniformisation du droit, préservation et protection de l'environnement - Luttés contre la pollution, les nuisances et la désertification
Loi n° 36-15	2016	- Gestion intégrée et décentralisée des ressources en eau - Protection du milieu naturel et le développement de la gestion durable - Valorisation de l'eau de pluie et des eaux usées

International		
Conventions de Bâle	1995	- Sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination
Convention de Stockholm	2004	- Sur les polluants organiques persistants
Convention de Rotterdam	2011	- Sur la procédure de consentements préalable en connaissance de cause applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux qui font l'objet d'un commerce international

Pour ces raisons nous avons étudié le rôle des propriétés physico-chimiques dans l'interaction d'un médicament et des pesticides avec différents adsorbants.

1.2. Médicaments et pesticides:

Classification et caractéristiques physico-chimiques

1.2.1. Médicaments

Un médicament, selon la définition du dictionnaire pharmaceutique de l'OMS et celle du code du médicament et de la pharmacie est toute substance, composition, préparation ou spécialité, présentées comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques. Un médicament est constitué d'un ou plusieurs principes actifs associés à des substances non actives appelées des excipients qui permettent la préparation et l'administration du médicament. Les médicaments peuvent être classés selon divers critères, les deux importantes classifications sont les classifications par la dénomination commune internationale (DCI) et par leurs actions thérapeutiques. Dans la classification par DCI, un médicament est désigné selon le nom chimique du principe actif qu'il contient. Par ailleurs, la classification thérapeutique ou pharmacothérapeutique, c'est un système de classification par action thérapeutique des médicaments.

En revanche, les médicaments peuvent être absorbés par plusieurs voies d'administration à savoir par voie orale, parentérale, ophtalmique, respiratoire ou cutanée. L'absorption de la substance active par l'organisme est soit directe quand le médicament pénètre directement dans

l'organisme dans un milieu qui l'accepte passivement ou indirecte quand le médicament doit traverser une barrière sélective avant de passer dans la circulation systémique [23, 24].

En ce qui a trait à la biodisponibilité, c'est une fraction d'une substance active absorbée et utilisée par le métabolisme d'un organisme. De plus, la biodisponibilité de la substance active d'un médicament est de 100%, lorsque ce médicament est administré par voie intraveineuse. Cependant, elle diminue lorsque l'administration du médicament est par d'autres voies comme la voie orale. En effet, une partie de la substance active est éliminée sans être absorbée complètement ou métabolisée [24].

Sous ce rapport, le processus d'élimination d'un médicament et ses métabolites par l'organisme est réalisé selon des voies variées. Parmi ces voies, l'élimination rénale et biliaire sont les principales voies. Conséquemment, la plupart des molécules sont éliminées dans les urines dans le cas de l'élimination rénale. Tandis que dans l'élimination biliaire, les médicaments sont éliminés par le foie dans la bile sous forme intacte ou après avoir été métabolisée. Pourtant, parmi les médicaments éliminés par cette voie on trouve les antibiotiques [25, 26].

1.2.1.1. Antibiotiques

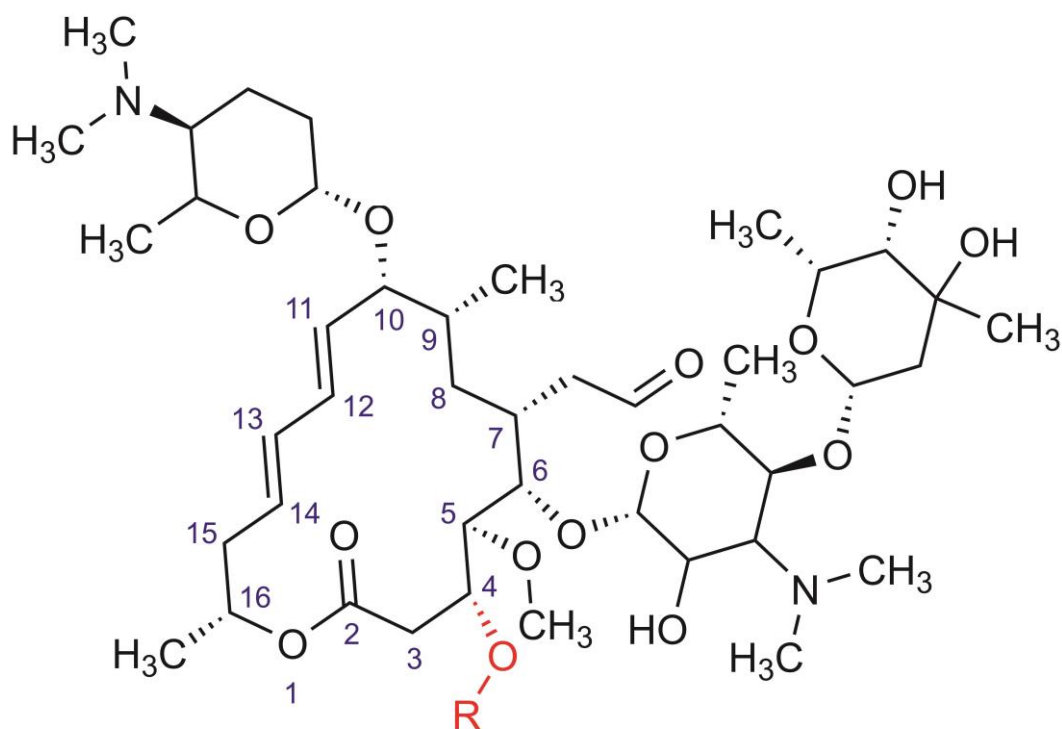
Un antibiotique est une substance d'origine naturelle, semi-synthétique ou synthétique capable de détruire les bactéries dans le cas des antibiotiques bactéricides ou de bloquer leur multiplication pour les antibiotiques bactériostatiques [27]. Les antibiotiques sont largement utilisés comme principal moyen de lutte contre les infections bactériennes en médecine humaine et également en médecine vétérinaire, plus particulièrement dans l'élevage d'animaux de production. L'introduction de ces substances dans les compartiments d'environnement favorise de plus en plus l'apparition des bactéries résistantes. Par conséquent, un nombre croissant d'infections deviennent plus difficiles à soigner par ces antibiotiques en raison de la perte de leur efficacité, ce qui constitue un risque majeur sur la santé humaine et l'environnement. Il existe plusieurs familles d'antibiotiques, selon leur nature chimique, les principales sont les bêta-lactamines (pénicillines et céphalosporines), les macrolides, les aminosides, les cyclines et les quinolones [28 – 30].

1.2.1.2. Macrolides

Les macrolides sont des molécules antibiotiques à caractère bactériostatiques composées par un macrocycle lactonique associé à trois sucres aminés au maximum. La présence des amines les rendre basiques. Ces molécules sont hydrophobes capables de diffuser dans les tissus de l'organisme et à l'intérieur des cellules. Elles sont classées en fonction de la taille de leur macrocycle, cycle à 14, à 15 ou à 16 atomes. Par exemple, l'érythromycine et clarithromycine sont des macrolides de cycle à 14. L'azithromycine est un macrolide de cycle à 15. En revanche, la spiramycine et la josamycine sont des macrolides de cycle à 16. Le mécanisme d'action des macrolides repose sur l'inhibition de la transpeptidation et la translocation en se fixant sur la sous-unité 50S du ribosome en arrêtant la synthèse des protéines bactériennes [31, 32].

– Cas de la spiramycine

La spiramycine est un antibiotique de la famille des macrolides composée d'un macrocycle lactonique de 16 atomes. C'est un complexe de trois dérivés, la spiramycine I (C-OH), la spiramycine II (C-OCH₃) et la spiramycine III (C-OCH₂CH₃) [33] (Figure 1). La spiramycine I est le principal dérivé de la spiramycine avec un pourcentage supérieur à 85%, tandis que les spiramycine II et III sont des dérivées mineures avec des pourcentages inférieurs respectivement à 5% et 10% [13, 34, 35]. En milieu acide, la spiramycine est fortement ionisée (Tableau 3) [36, 37]. Par conséquent, l'absorption de la spiramycine dans l'organisme est incomplète, avec une biodisponibilité par voie orale de 35% [38]. Un temps maximal t_{\max} de 3 à 4 h est nécessaire pour atteindre une concentration maximale C_{\max} de 0,4 à 1,4 mg/L dans le sang après une dose orale de 1 g [37, 39]. Un faible taux de métabolisme de la spiramycine dans le foie a été observé [40]. La demi-vie d'élimination terminale de la spiramycine est entre 5 et 8 h par voie orale [41]. Des concentrations élevées de la spiramycine sont atteintes dans la bile, plus de 80% d'une dose administrée est excrétée dans la bile. L'excrétion se fait principalement par la voie fécale (élimination biliaire) [42]. L'excrétion par voie urinaire (élimination rénale) est faible, elle ne représente que 4 à 20% de la dose administrée. De plus, la spiramycine traverse le placenta et est distribuée dans le lait maternel, mais l'élimination par cette voie reste faible [38].



Spiramycine I : R = H
 Spiramycine II : R = COCH₃
 Spiramycine III : R = COCH₂CH₃

Figure 1: Structure moléculaire des spiramycines.

Tableau 3: Structure et propriétés physico-chimiques de la spiramycine.

N° CAS	8025-81-8 (complexe Spiramycine) ^[43]
Nom	Spiramycine I (composé majoritaire du complexe Spiramycine) ^[43]
Nom UICPA	9-O-[5-(diméthylamino)-tétrahydro-6-méthyl-2H-pyran-2-yl]-leucomycin V ^[43]
Formule chimique	C ₄₃ H ₇₄ N ₂ O ₁₄
Masse molaire (g/mol)	843,063 ^[43]
Point de fusion (°C)	134 – 137 ^[44]
Solubilité	Peu soluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques (méthanol, chloroforme, éthanol)
pKa	8,0 ^[45, 46]
Log(K _{ow})	2,89 ^[45]

1.2.2. Pesticides

Un pesticide, selon le code de conduite international sur la gestion des pesticides [47] et du manuel sur l'élaboration et l'utilisation des spécifications pour les pesticides [48] publiés par l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et l'OMS ainsi que la définition de la loi marocaine n°42-95 en 1997 [49] qui a été modifiée et complétée par la loi n°32-00 en 2002 [50], signifie toute substance ou mélange de substances chimiques (substance active) ou biologiques (tel qu'une bactérie ou un virus) servant à repousser, détruire ou combattre les organismes nuisibles pour l'agriculture ou l'hygiène publique, ou pour réguler la croissance des plantes. L'autorisation de l'utilisation des pesticides à usage agricole est effectuée selon une procédure d'homologation pour but de vérifier leur efficacité et leur innocuité à l'égard de l'homme, les animaux et de leur environnement. Les pesticides peuvent être classés en fonction de leur cible. Les grandes catégories sont: les insecticides (destinés à lutter contre les insectes, leurs larves et/ou leurs œufs), les fongicides (destinés à éliminer les moisissures et les champignons des plantes) et les herbicides (destinés à lutter contre les mauvaises herbes). Par ailleurs, les pesticides peuvent être classés aussi en fonction de leurs familles chimiques. Les principales familles sont les organochlorés (contiennent du chlore, comme le DDT et le lindane), les organophosphorés (contiennent du phosphore, comme le malathion et le diméthoate), les carbamates (contiennent une fonction R-NH-COO-R, comme le carbofuran et l'aldicarbe) et les triazines (composée d'un hétérocycle aromatique de six atomes, trois atomes de carbone et trois atomes d'azote, comme la terbuthylazine et la simazine) [51, 52]. En outre, parmi les substances herbicides, les triazines restent les substances actives les plus préoccupantes concernant la pollution des eaux.

1.2.2.1. Herbicides

Un herbicide également appelé un désherbant, désigne une substance ou un mélange de substances actives possédant la propriété de tuer les végétaux. L'action des herbicides sur les végétaux est faite par la pénétration plus ou moins et indistinctement de la substance dans les mauvaises herbes et les plantes cultivées. En effet, l'application des désherbants à des cultures est conditionnée par leur sélectivité. Ces substances peuvent être classées selon leur sélectivité et leur voie de pénétration et de déplacement dans la plante. Selon la sélectivité, les herbicides sont soit sélectifs ou totaux. Ils sont sélectifs quand ils respectent certaines cultures et permettent de lutter contre certaines mauvaises herbes de ces cultures dans des conditions

définies, et totaux lorsqu'ils sont efficaces sur toute la végétation (mauvaises herbes et espèces cultivées) dans des conditions conseillées pour cet usage. Par voie de pénétration, on distingue des herbicides racinaires et foliaires. Les herbicides à pénétration racinaires sont des traitements appliqués sur le sol et effectués avant la levée de la plante considérée (pré-levée). Les substances pénètrent par les organes souterrains des végétaux. En revanche, les herbicides à pénétration foliaire sont pulvérisés sur les feuilles après la levée de la plante considérée (post-levée) et ils pénètrent par les organes aériens de ces plantes. D'autre part, selon la voie de déplacement, les herbicides sont dits de contact ou systémique. Les herbicides de contact agissent et détruisent les surfaces de la plante traitée, sans migration d'un organe à un autre par la sève. Par ailleurs, les herbicides systémiques migrent par la sève d'un organe à un autre dans la plante traitée [53].

– Cas des Triazines

Les triazines sont des substances organiques actives appartiennent aux herbicides systématiques à pénétration racinaire utilisés essentiellement comme herbicides sélectifs. Ils sont constitués d'un hétérocycle aromatique de six atomes, dont trois de carbone et trois d'azote. En fonction de leurs emplacements respectifs sur le cycle, on compte trois isomères de position de triazine, la 1,2,3-triazine, la 1,2,4-triazine et la 1,3,5-triazine (Figure 2). La forme 1,3,5-triazine ou s-triazine est la plus commune. Les triazines agissent par inhibition compétitive au niveau de la seconde phase de la photosynthèse. La simazine, l'atrazine, la terbuthylazine, l'amétryne et la prométryne sont des exemples de triazines.

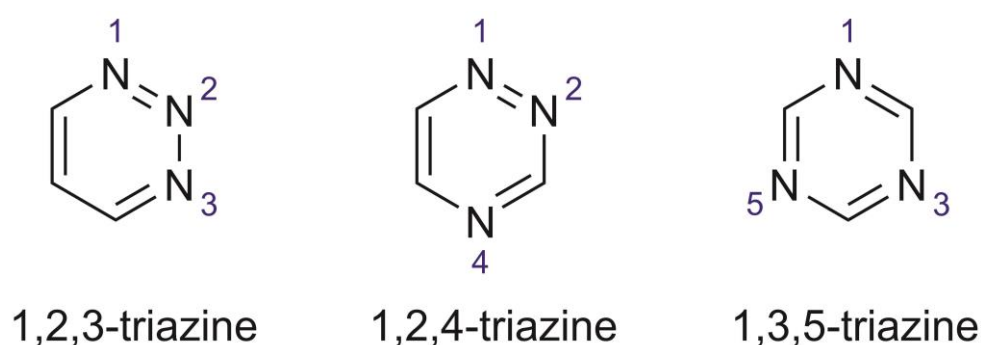
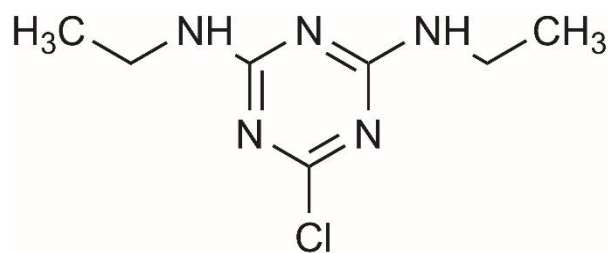


Figure 2: Isomères de triazine.

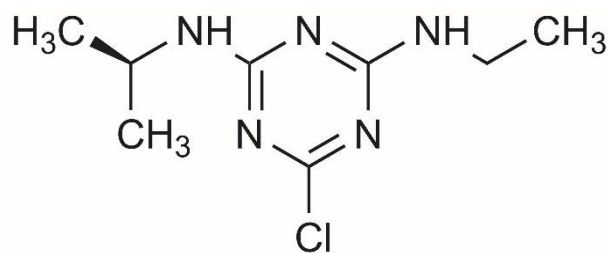
La structure et les propriétés physico-chimiques de la simazine, l'atrazine, la terbuthylazine, l'amétryne et la prométryne sont données dans les tableaux 4a, 4b, 4c, 4d et 4e.

Tableau 4a: Structure et propriétés physico-chimiques de la simazine.



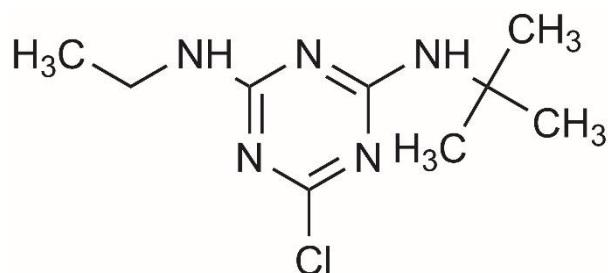
N° CAS	122-34-9 ^[54]
Nom	Simazine
Nom UICPA	2-chloro-4,6-diéthylamine-1,3,5-triazine ^[54]
Formule chimique	C ₇ H ₁₂ ClN ₅
Masse molaire (g/mol)	201,66 ^[54]
Masse volumique (g/cm ³)	1,33 (22 °C) ^[55]
Point de fusion (°C)	225 – 227 ^[54]
Tension de vapeur (Pa)	8,13 × 10 ⁻⁷ (20 °C) ^[56]
Solubilité (mg/L)	5,0 (eau, 20 °C) ^[54] 1470 (acétone, 20 °C) ^[57]
pKa	1,70 ^[56]
Log(K _{ow})	2,18 ^[55]

Tableau 4b: Structure et propriétés physico-chimiques de l'atrazine.



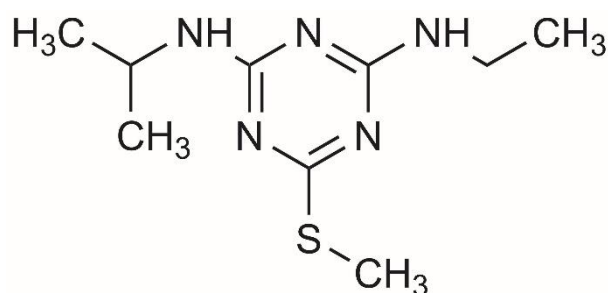
N° CAS	1912-24-9 ^[58]
Nom	Atrazine
Nom UICPA	1-chloro-3-éthylamino-5-isopropylamino-2,4,6-triazine ^[58]
Formule chimique	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Masse molaire (g/mol)	215,69 ^[55]
Masse volumique (g/cm ³)	1,23 (22 °C) ^[55]
Point de fusion (°C)	177 – 178 ^[55]
Tension de vapeur (Pa)	44,0 × 10 ⁻⁵ (20 °C) ^[56]
Solubilité (mg/L)	34,7 (eau, 26 °C) ^[55] 31000 (acétone, 25 °C) ^[59]
pKa	1,70 ^[56]
Log(K _{ow})	2,68 ^[56]

Tableau 4c: Structure et propriétés physico-chimiques de la terbuthylazine.



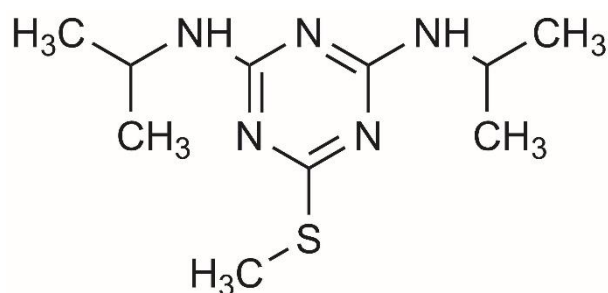
N° CAS	5915-41-3 ^[60]
Nom	Terbuthylazine
Nom UICPA	2-terbutylamine-4-chloro-6-éthylamine-1,3,5-triazine ^[61]
Formule chimique	C ₉ H ₁₆ ClN ₅
Masse molaire (g/mol)	229,71 ^[55]
Masse volumique (g/cm ³)	1,19 (20 °C) ^[55]
Point de fusion (°C)	177 – 179 ^[55]
Tension de vapeur (mPa)	0,15 (20 °C) ^[62]
Solubilité (mg/L)	8,5 (eau, 20 °C) ^[55] 41000 (acétone, 20 °C) ^[63]
pKa	2,00 ^[64]
Log(K _{ow})	3,21 ^[55]

Tableau 4d: Structure et propriétés physico-chimiques de l'amétryne.



N° CAS	834-12-8 ^[58]
Nom	Amétryne
Nom UICPA	2-éthylamino-4-isopropylamino-6-méthylthio-1,3,5-triazine ^[58]
Formule chimique	C ₉ H ₁₇ N ₅ S
Masse molaire (g/mol)	227,35 ^[56]
Masse volumique (g/cm ³)	1,19 (20 °C) ^[56]
Point de fusion (°C)	88 ^[56]
Tension de vapeur (Pa)	1,12 × 10 ⁻⁴ (20 °C) ^[56]
Solubilité (mg/L)	185 (eau, 20 °C) ^[56] 500000 (acétone, 20 °C) ^[65]
pKa	4,10 ^[56]
Log(K _{ow})	2,98 ^[56]

Tableau 4e: Structure et propriétés physico-chimiques de la prométryne.



N° CAS	7287-19-6 ^[60]
	Prométryne
Nom UICPA	2,4-diisopropylamino-6-méthylthio-1,3,5-triazine ^[61]
Formule chimique	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S
Masse molaire (g/mol)	241,36 ^[56]
Masse volumique (g/cm ³)	1,16 (20 °C) ^[56]
Point de fusion (°C)	119 ^[56]
Tension de vapeur (Pa)	1,33 × 10 ⁻⁴ (20 °C) ^[56]
Solubilité (mg/L)	33 (eau, 20 °C) ^[56] 300000 (acétone, 25 °C) ^[66]
pKa	4,10 ^[56]
Log(K _{ow})	3,51 ^[56]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté la diversité, les sources d'émission des micropolluants organiques ainsi que leur effet néfaste sur l'environnement. Puis, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques des médicaments (spiramycine) et des pesticides (triazines). Ces propriétés jouent un rôle important dans la mobilité de ces substances dans l'environnement ainsi que pour leur identification, séparation et quantification par des techniques d'analyse.

Chapitre 2

Techniques d'analyse et procédés de traitement

Introduction

La détection, l'identification, la séparation et la quantification des micropolluants organiques sont des étapes principales pour leur surveillance dans l'environnement. En revanche, ces étapes restent encore difficiles à cause de la grande diversité physico-chimique de ces polluants. Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes d'extraction et les techniques d'analyse et de caractérisation les plus utilisées pour la séparation et la détection des micropolluants organiques ainsi que les procédés largement utilisés pour leur traitement.

2.1. Méthodes d'analyse et de détection

2.1.1. Extraction des micropolluants organiques

L'analyse des micropolluants organiques dans un échantillon est souvent précédée par une étape de prétraitement dont l'objectif est de préconcentrer des polluants ou de purifier l'échantillon lorsque la matrice est complexe ou présente des interférents. Pour l'extraction d'une substance dissoute dans un solvant, les techniques d'extraction par un liquide comme l'extraction liquide-liquide ou par un solide comme l'extraction en phase solide, la microextraction sur phase solide ainsi que l'extraction par sorption sur barreau magnétique sont les plus utilisées. Ces méthodes mettent en jeu des principes différents selon les propriétés physico-chimiques des composés à extraire et la matrice de l'échantillon.

2.1.1.1. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (LLE), est une technique de prétraitement basée sur la différence de solubilité d'un soluté dans deux phases liquides non miscibles, généralement de l'eau (polaire) et un solvant organique (non polaire). Le coefficient de partage décrit à l'équilibre la distribution du soluté selon la réaction et l'équation suivantes:



$$K_D = \frac{a_{org}}{a_{aq}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Avec a_{aq} et a_{org} représente respectivement l'activité chimique du soluté dans la phase aqueuse et organique et K_D le coefficient de partage (de distribution).

Cette technique est encore largement utilisée malgré les inconvénients qu'elle présente comme l'utilisation d'importants volumes des solvants organiques qui sont parfois toxiques et la multiplication des étapes d'extraction qui peuvent conduire à des pertes ou d'une contamination [67].

2.1.1.2. Extraction en phase solide

L'extraction en phase solide (SPE) est une technique de préparation d'échantillon largement utilisée pour la concentration des substances à l'état de traces et la purification des échantillons aqueux. La technique repose sur l'affinité des substances à séparer contenues dans un échantillon aqueux (une phase mobile) vis-à-vis un adsorbant sélectif (phase stationnaire) selon leurs propriétés physico-chimiques. Il existe deux manières de séparation, la première repose sur l'adsorption et la désorption des substances d'intérêts de la surface d'adsorbant puis les impuretés sont éliminées avec la phase mobile, tandis que la deuxième consiste à l'adsorption des impuretés par l'adsorbant ce qui purifie les substances d'intérêts dans la phase mobile. Les adsorbants utilisés pour la SPE sont divisés en trois classes selon leurs groupes fonctionnels: phase normale (polaire) comme cyanopropyl (CN), aminopropyl (NH₂) et silice (Si), utilisées pour fixer les substances polaires, phase renversée (apolaire) comme octadecyl (C18), éthyl (C2) et cyclohexyl (CH), utilisées pour fixer les substances apolaires puis les échangeurs d'ions qui portent des groupes fonctionnels cationiques ou anioniques capables d'interagir avec les formes ionisées de charge opposée des substances [68]. L'adsorbant est généralement emballé entre deux frittés au sein d'une cartouche, comme le montre la figure 3 suivante:

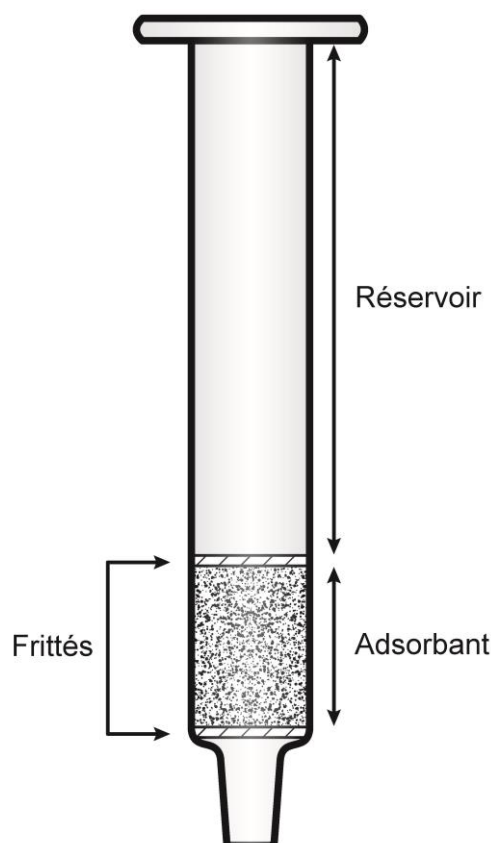


Figure 3: Type de cartouche utilisée dans l'extraction en phase solide (SPE).

2.1.1.3. Microextraction sur phase solide

La microextraction sur phase solide (SPME), a été développée au début de l'année 1990 par Pawliszyn et son équipe [69] pour but d'améliorer les techniques d'extraction généralement utilisées comme l'extraction liquide-liquide et l'extraction sur phase solide. Cette technique est utilisée pour l'extraction et la concentration des substances à l'état de traces dans des phases liquides ou gazeuses. Elle présente de nombreux avantages notamment l'automatisation de l'analyse ce qui réduit les risques d'erreurs, la rapidité de préparation et d'analyse, l'absence d'utilisation de solvant, augmentation de la sensibilité et la sélectivité de la méthode d'analyse, utilisation des volumes faibles et un coût d'utilisation réduit car les fibres peuvent être réutilisées plusieurs fois. Les substances à extraire sont adsorbées ou absorbées par une fibre enrobée d'un matériau polymère à partir d'une solution, on parle d'extraction par immersion, ou dans l'espace au-dessus de la solution, on parle d'extraction dans l'espace de tête (Figure 4). Ces substances établissent un équilibre entre la quantité retenue par la fibre et celle présente dans l'échantillon.

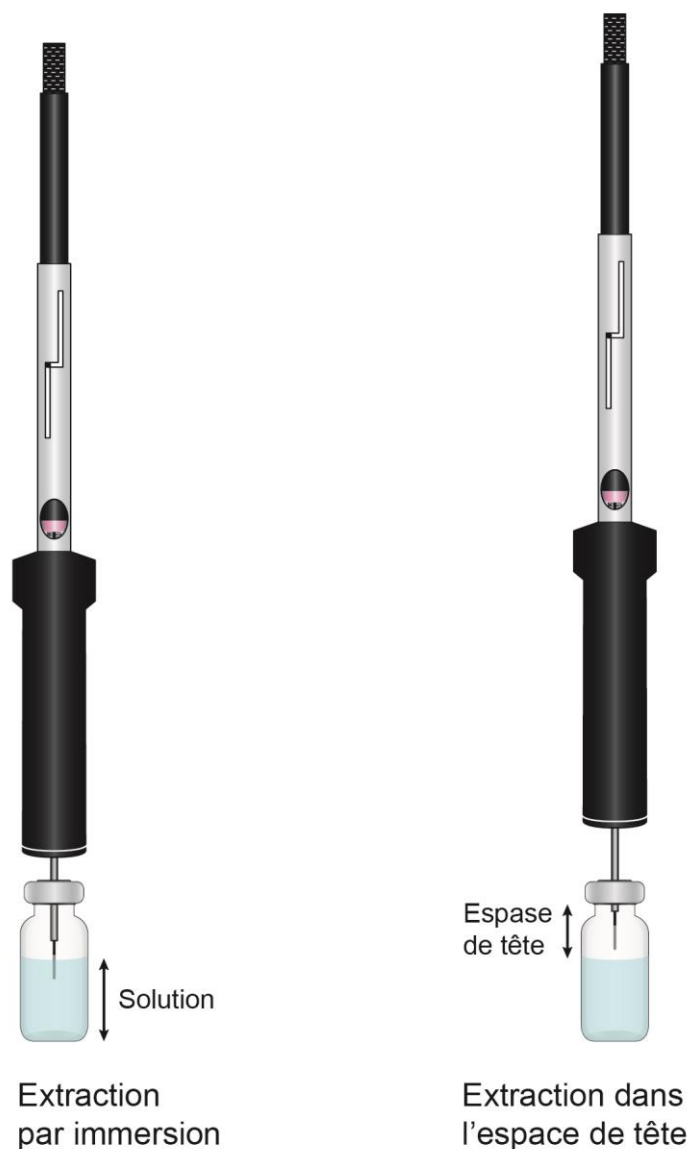


Figure 4: Extraction par immersion et dans l'espace de tête pour la microextraction sur phase solide (SPME).

Après l'extraction, la fibre est retirée de l'échantillon et soit placée dans l'injecteur de la chromatographie en phase gazeuse pour la désorption des substances semi-volatils ou volatils, soit dans une phase mobile qui va désorber chimiquement les substances retenues par la fibre lorsque la SPME est couplée à la chromatographie en phase liquide pour la séparation des substances non volatils et/ou thermiquement instables. Selon l'utilisation prévue, les supports de la SPME sont soit destinés pour échantillonnage manuel, pour échantillonnage automatique ou un échantillonneur portable pour des analyses sur le terrain. Le support pour échantillonnage manuel prend la forme d'une seringue constituée d'un piston en acier inoxydable attaché à une fibre de 10 mm de longueur à l'intérieur d'une porte-fibre. La fibre, à la position de sortie, est

poussée par le piston et glissée à travers une aiguille protectrice (Figure 5). La distance entre l'extrémité de la porte-fibre et celle de l'aiguille est ajustable en fonction de l'extraction à envisager (immersion ou espace de tête) et les caractéristiques de flacon utilisé (volume, dimension) pour but d'éviter la casse de la fibre en touchant le fond du flacon [70].



Figure 5: Support d'échantillonnage manuel et les fibres pour la microextraction sur phase solide (SPME).

Les fibres peuvent être classées en trois groupes, les fibres à base de la silice fondue, les fibres StableFlex (constituées d'une silice fondue protégées par une couche thermiquement stable de 20 µm) et les fibres à base d'alliage métallique non ferreux. Ces fibres sont codifiées

par des couleurs pour faciliter la différenciation entre elles. Pourtant, il existe deux types de matériaux d'enrobage des fibres, des polymères homogènes pour extraction par absorption et des polymères mélangés avec des particules poreuses (comme le DVB et le Carboxen) pour extraction par adsorption. L'extraction par des fibres d'adsorption est généralement plus performante par rapport aux fibres d'absorption. Le tableau 5 montre les fibres les plus utilisées [71].

Tableau 5: Types des matériaux d'enrobage des fibres de la microextraction sur phase solide.

Matériau d'enrobage	Matériau de la fibre	État de phase	d_f (μm)	Polarité	Couleur du moyeu
Absorption					
	Silice fondue	L	7	Apolaire	Vert
Polydiméthylsiloxane (PDMS)	Silice fondue	NL	30	Apolaire	Jaune
	Silice fondue	NL	100	Apolaire	Rouge
Polyacrylate (PA)	Silice fondue	PR	85	Polaire	Blanc
Polyéthylène glycol (PEG) (Carbowax)	Alliage métallique	-	60	Polaire	Violet
Adsorption					
Carboxen - PDMS	StableFlex	FR	85	Bipolaire	Bleu clair
	Silice fondue	PR	75	Bipolaire	Noir
Divinylbenzene (DVB) - PDMS	StableFlex	FR	65	Bipolaire	Rose
	Silice fondue	PR	65	Bipolaire	Bleu
DVB/Carboxen - PDMS	StableFlex	FR	50/30	Bipolaire	Gris
DVB - Carbowax	Silice fondue	PR	65	Polaire	Orange

d_f : Épaisseur d'enrobage

L: Lié ; NL: Non Lié ; PR: Partiellement Réticulé ; FR: Fortement Réticulé

Carboxen: un tamis moléculaire carbonné

Structure de PDMS, PA, PEG et DVB dans Annexe 1

Par ailleurs, ces fibres sont actuellement fabriquées par deux méthodes de production. Les fibres homogènes (comme PDMS et PA) sont tirées à l'aide d'une tour à fibres optiques, dans laquelle, une tige de silice est fondue et étirée en une tige mince de $110 \pm 5 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La fibre étirée refroidit à la température atmosphérique et passe à travers un applicateur à orifice connu contenant la solution d'enrobage. La phase polymère est appliquée sur la fibre lorsque

celle-ci est tirée à travers la solution. Le polymère est ensuite durci thermiquement ou par exposition à la lumière ultraviolette et est enroulé dans une bobine. En revanche, les fibres hétérogènes (comme le PDMS/DVB ou Carboxen/PDMS) sont produites à la main. La fibre de silice fondue est fabriquée dans la tour jusqu'à un diamètre de 110 μm . Les fibres sont conditionnées à des températures spécifiques dans une atmosphère inerte. Puis, les fibres individuelles sont coupées en longueurs de 2 cm, la phase est appliquée sur une longueur de 1 cm tandis que la partie dénudée de la fibre est fixée à l'assemblage de fibres avec de la colle d'époxy ou par sertissage. Ainsi, la fibre exposée pour l'analyse a une longueur de 1 cm [71].

2.1.1.4. Extraction par sorption sur barreau magnétique

L'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE), est une technique de préconcentration d'échantillons comparables à la microextraction sur phase solide (SPME). Elle a été proposée par Pat Sandra et son équipe en 1999 [72] pour objectif d'améliorer la sensibilité de la SPME. La SBSE est basée sur la sorption et la désorption des substances présentes généralement dans un échantillon aqueux. L'extraction s'effectue à l'aide d'un polymère, principalement le polydiméthylsiloxane (PDMS), recouvrant un barreau magnétique (Figure 6). La distribution d'une substance entre la phase stationnaire, le polymère PDMS, et la phase mobile, l'échantillon aqueux, est bien décrite par le coefficient de partage à l'équilibre. Après l'extraction, les substances peuvent être analysées au moyen de la chromatographie liquide ou gazeuse selon leur volatilité et stabilité thermique. La SBSE présente aussi des avantages et des Inconvénients. Parmi les avantages, on trouve que la technique permet l'extraction de plus de substances dans un volume de sorbants plus élevé par rapport à la SPME. Par contre, pour les inconvénients on trouve que la technique est très limitée à un certain type de substances, puisque le PDMS est un matériau apolaire ce qui favorise l'absorption des substances apolaire que de substances polaires. Autres inconvénients comme la manipulation fréquente lorsque le barreau est retiré de l'échantillon, rincé, puis séché ainsi que le temps nécessaire pour l'effectuer peuvent conduire à l'apparition d'un nombre d'erreurs et donc influencer les résultats des analyses d'échantillons [73].

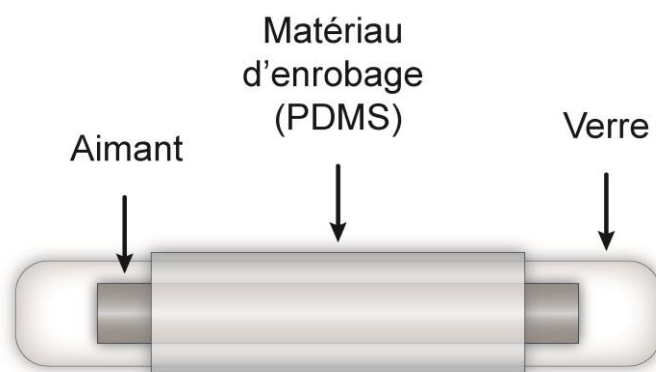


Figure 6: Support pour l'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE).

2.1.1.5. Microextraction en phase solide

La microextraction en phase solide (MEPS), est une technique de préparation d'échantillon semblable à la SPE, développée en 2004 par Mohamed Abdel-Rehim [74]. La technique a pour usage automatisé ou manuel avec les techniques chromatographiques liquides et gazeuses. Elle est simple, peu coûteuse et rapide. Elle permet la réduction du temps de traitement et le volume d'échantillon ainsi que du solvant utilisé. Le support de la MEPS est composé du barillet de la seringue et l'ensemble aiguille et insert du barillet (BIN). Une masse de 1 à 2 mg du sorbant solide est emballée dans l'insert du barillet (la cartouche) (Figure 7). Les sorbants de la MEPS permettent une utilisation en phase normale (C18, C8, C2), une phase inverse (Silice), en phase d'échange d'ions (SCX (cations) et SAX (anions)) et en phase mixte (C8+SCX) selon la technique de chromatographie utilisée [75].

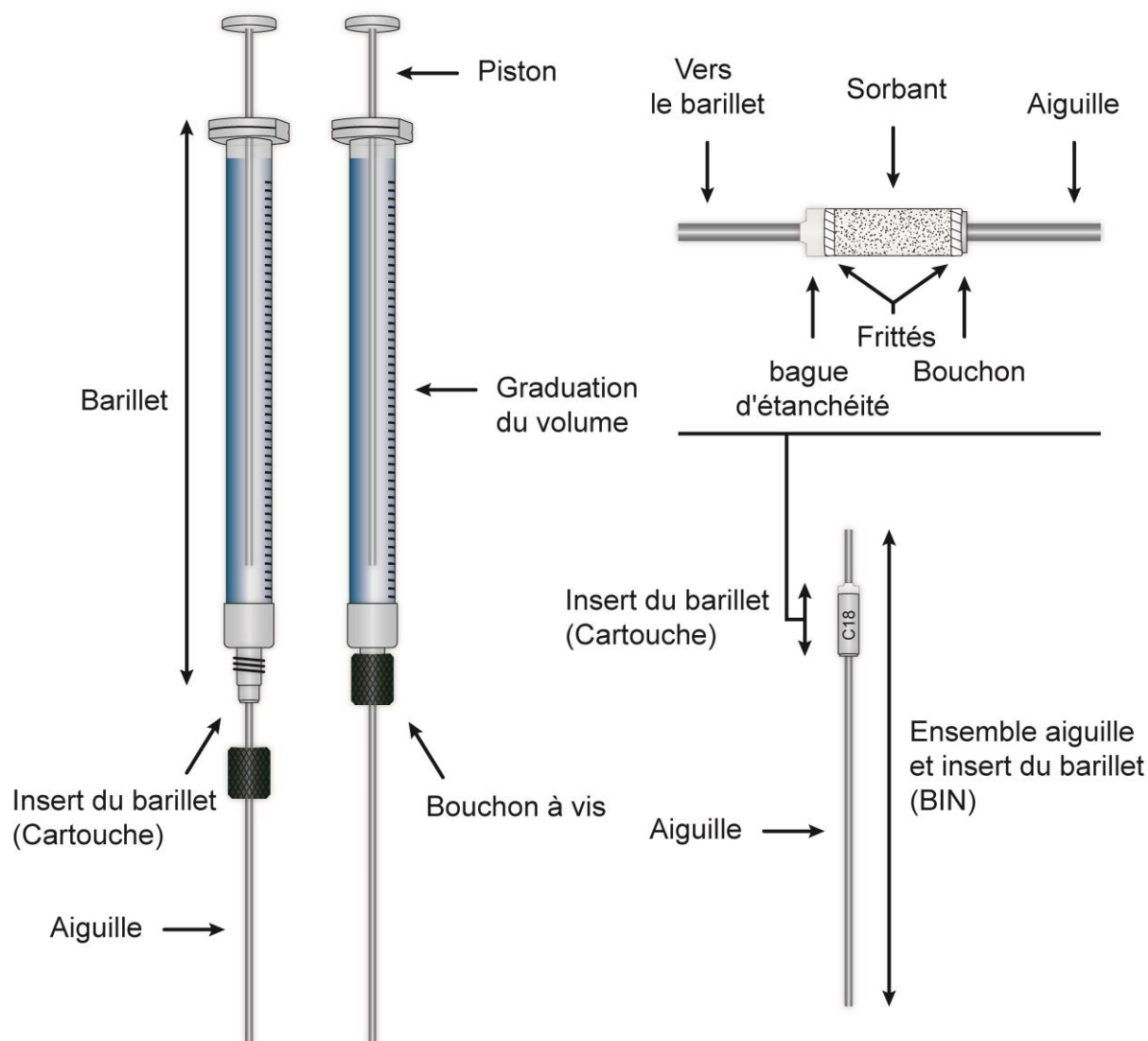


Figure 7: Support pour la microextraction en phase solide (MEPS).

2.1.2. Techniques d'analyse

Après une étape de prétraitement, les substances contenues dans l'échantillon doivent être séparées et détectées pour qu'on puisse les identifier et mesurer leurs concentrations. La chromatographie et la spectroscopie sont des méthodes analytiques utilisées respectivement pour la séparation et la détection des substances dans différents types d'échantillons.

La chromatographie repose sur l'entraînement d'un ou plusieurs solutés par une phase mobile (liquide ou gaz) à travers une phase stationnaire emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support. En effet, la répartition des molécules entre les deux phases se fait progressivement et à des vitesses de déplacement différentes selon leurs propriétés physico-chimiques. Par conséquent, les molécules ayant une affinité élevée avec la phase stationnaire

sont les plus retenues par rapport aux autres molécules, et donc sortent les derniers de la colonne à des temps de rétention supérieurs. Il existe différentes techniques chromatographiques choisies selon l'objectif prévu. Parmi ces techniques, la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), la chromatographie en phase liquide à ultra haute performance (UHPLC) et la chromatographie en phase gazeuse (GC) sont les plus largement utilisées.

En outre, la chromatographie en phase liquide à haute performance est une technique largement utilisée en mode analytique pour la séparation des substances contenues dans un échantillon, les substances sont entraînées dans la phase stationnaire à l'aide d'une phase mobile liquide. L'appareil est composé de différents éléments à savoir:

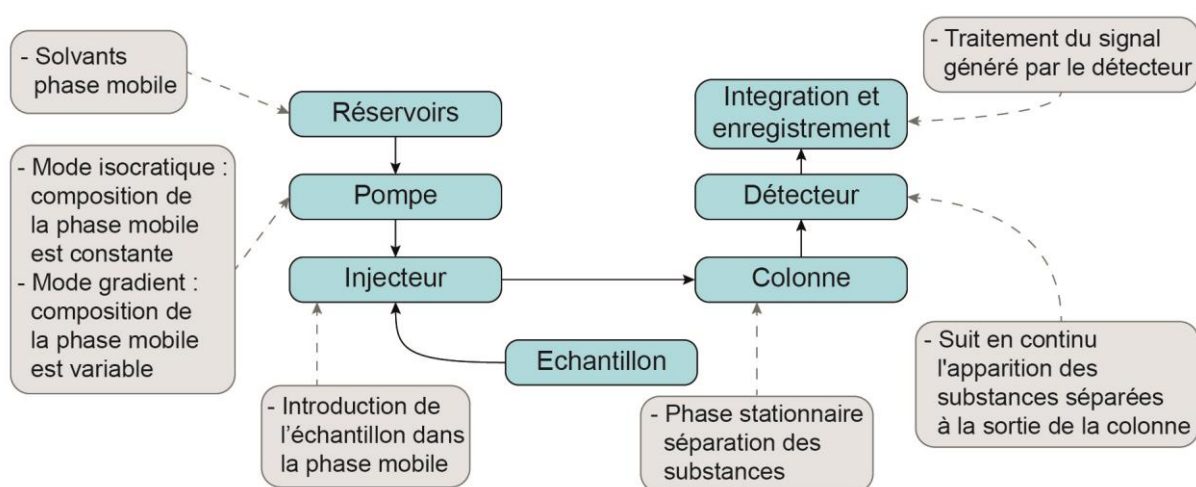


Figure 8: Schéma des principaux composants de l'appareil de la chromatographie en phase liquide à haute performance.

Selon le type de la phase stationnaire, on peut distinguer deux modes d'utilisation de la technique, un mode normal et un mode inverse. Dans le mode normal, la phase stationnaire est polaire et la phase mobile est apolaire. La phase stationnaire est constituée des groupements polaires (-CN, -NH₂, -diol) ou peu polaires (-phényles) greffés sur des groupements silanols du gel de silice. En revanche, en mode inverse, la phase stationnaire est apolaire majoritairement composée de silice greffée par une chaîne linéaire de 8 à 18 carbones (C8 et C18) et la phase mobile est polaire. Ce mode est le plus utilisé à cause de la stabilité de la phase stationnaire au cours du temps ce qui maintient la qualité de séparation constante [76].

Par contre, la chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique qui permet la séparation d'un mélange de substances volatiles par l'effet de leur interaction et déplacement à travers une phase stationnaire au moyen d'une phase mobile gazeuse. Pour réaliser une analyse par GC, un appareil comporte un ensemble d'éléments est utilisé. Les différents éléments sont présentés dans la figure suivante [77]:

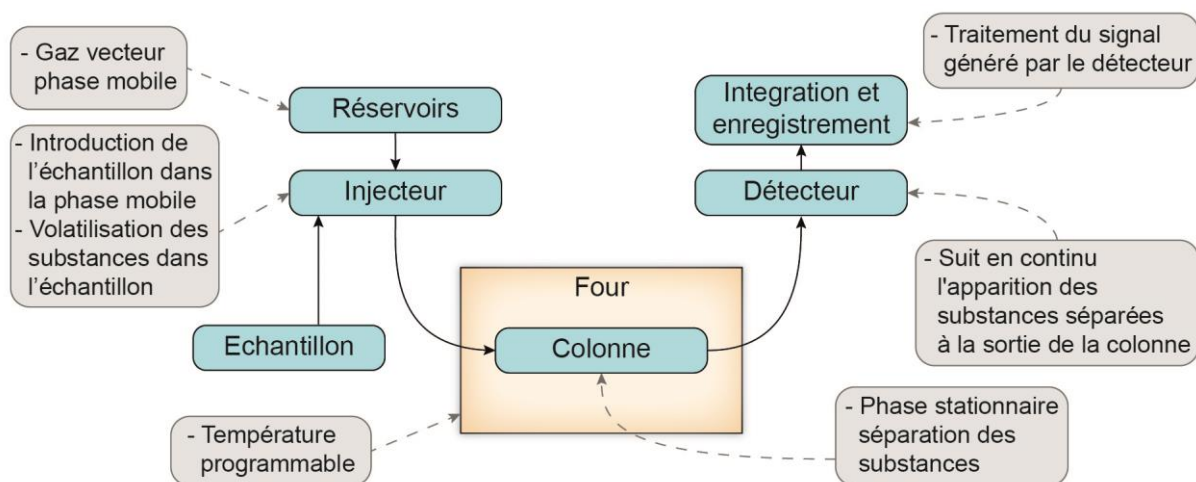


Figure 9: Schéma des principaux composants de l'appareil de la chromatographie en phase liquide à haute performance.

La chromatographie en phase gazeuse peut être employée pour effectuer une analyse élémentaire des éléments CHNOS.

2.1.2.1. Analyse élémentaire CHNOS

L'analyse élémentaire CHNOS est une technique d'analyse utilisée pour la détermination des éléments de carbone (C), hydrogène (H), azote (N), oxygène (O) et le soufre (S) qualitativement ou quantitativement. Son principe repose sur la pyrolyse d'un échantillon de masse d'environ de 2 à 3 mg sous excès d'oxygène et à température de 1000 °C. Les éléments, carbone, azote, hydrogène et soufre sont recombinaés suite à des réactions d'oxydation et de réduction pour donner du dioxyde de carbone (CO₂), du diazote (N₂), de l'eau (H₂O) et du dioxyde de soufre (SO₂). Pour l'analyse de l'oxygène, la combustion est réalisée à l'hélium sur du carbone platine. Le monoxyde de carbone (CO) formé est converti en CO₂ par passage sur CuO. Ces gaz sont ensuite transportés à l'aide d'un gaz vecteur (hélium) et analysés par un système chromatographique équipé d'un détecteur de conductivité thermique [78].

D'autre part, la spectroscopie est basée sur l'interaction des substances avec des rayonnements de types électromagnétiques ou corpusculaires. En effet, les substances absorbent ou émettent des radiations du spectre électromagnétique lorsqu'il y a lieu un changement énergétique par des électrons. Par conséquent, l'absorption d'une radiation (des photons) est une transition des électrons d'un état fondamental à un état excité plus énergétique. Ces électrons peuvent revenir à son état d'équilibre par émission ou par fluorescence. Plusieurs techniques analytiques utilisant un rayonnement électromagnétique sont utilisées dans différents domaines, comme la spectrométrie ultraviolet - visible, la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ou la spectrométrie de fluorescence (Figure 10).

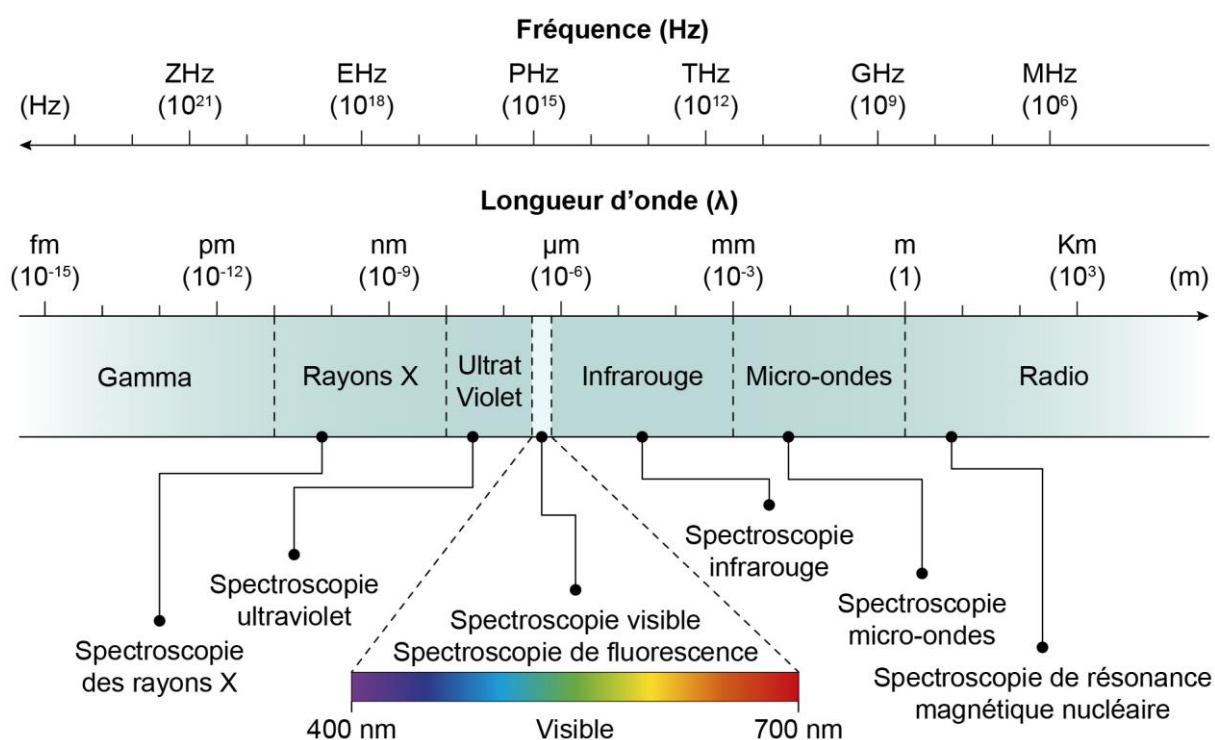


Figure 10: Techniques spectroscopiques pour chaque rayonnement électromagnétique.

En revanche, les rayonnements corpusculaires sont capables de produire directement des ions de charge électrique positive ou négative lors de son interaction avec la matière (comme les électrons ou des ions réactants). Ces rayonnements sont couramment utilisés en spectrométrie de masse.

Par ailleurs, certaines techniques comme la spectrométrie ultraviolet - visible, la spectrométrie de fluorescence ou la spectrométrie de masse peuvent être utilisées séparément ou en couplage avec des techniques chromatographiques.

2.1.2.2. Spectrométrie ultraviolet – visible

La spectrométrie ultraviolet - visible (UV-Vis) est une technique analytique de spectroscopie utilisant des domaines du spectre électromagnétique dont l'intervalle de longueur d'onde est compris entre 190 à 400 nm pour l'ultraviolet, de 400 à 800 nm pour le visible et de 800 à 1100 nm pour le proche infrarouge. Dans une solution et sous l'effet de ces radiations, les substances peuvent avoir des transitions électroniques illustrées dans un spectre d'absorption qui relie l'intensité lumineuse absorbée (absorbance) par ces substances en fonction de la longueur d'onde correspondante. En effet, cette relation permet la détermination de la longueur d'onde maximale dont l'absorption du faisceau lumineux par la substance à atteindre une intensité maximale (absorbance maximale). La détermination de l'absorbance par un spectrophotomètre c'est la mesure de l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon après avoir reçu un flux de lumière monochromatique, une intensité lumineuse incidente, l'absorbance est donc l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon que l'on peut la calculée par l'équation suivante [79]:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = -\log_{10} T$$
$$T = \frac{I}{I_0}$$

Eq. (3)

Avec A est l'absorbance, I_0 et I sont respectivement l'intensité lumineuse incidente et l'intensité lumineuse transmise. T est la transmittance (%).

En outre, l'absorbance d'une substance pour chaque longueur d'onde est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert. Cette loi présente une relation entre l'absorbance et l'épaisseur de la cuve, le coefficient d'extinction molaire et la concentration de la substance. Or, l'épaisseur de la cuve et le coefficient d'extinction molaire sont constants pour une épaisseur, une longueur d'onde et une substance donnée. L'expression mathématique de loi de Beer-Lambert est:

$$A = \varepsilon_M l C$$
$$A = k C$$

Eq. (4)

Avec A , ϵ_M , l , C sont respectivement l'absorbance, le coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm), la largeur de cuve (cm), la concentration de soluté dans la solution (mol/L) et k une constante (pour une épaisseur, une longueur d'onde et une substance donnée).

La loi de Beer Lambert est valable lorsque la lumière utilisée est monochromatique, la solution est diluée, n'est pas trouble et ne contient pas de précipité. Un spectrophotomètre est constitué de différents éléments à savoir [80]:

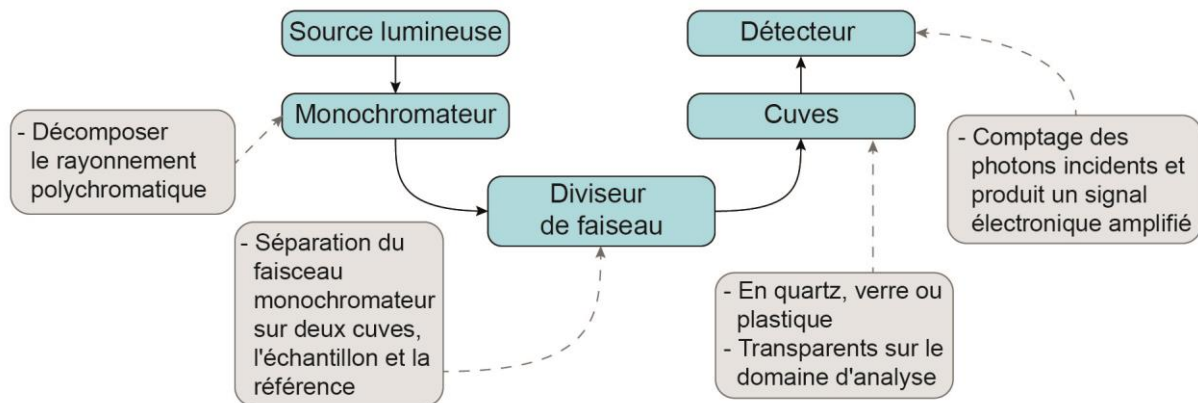


Figure 11: Éléments constituant un spectrophotomètre.

2.1.2.3. Spectrométrie de fluorescence

La spectrométrie de fluorescence ou spectrofluorométrie est une technique spectroscopique qui analyse la fluorescence d'une substance. Cette substance peut absorber des photons d'un faisceau lumineux appartenant généralement au domaine de l'ultraviolet - visible (lumière d'excitation) puis elle se relaxe en restituant cette énergie sous forme de lumière fluorescente moins énergétique (lumière d'émission). En effet, le spectre de fluorescence est composé d'un spectre d'excitation et d'un spectre d'émission qui est décalé vers les grandes longueurs d'onde. À partir du spectre de fluorescence, les longueurs d'onde d'excitation et d'émission maximales correspondantes à l'intensité maximale des spectres d'excitation et d'émission sont déterminées. De plus, l'intensité de fluorescence d'une substance est proportionnelle à la concentration selon l'équation dérivée de la loi de Beer-Lambert. Pourtant, la relation de la proportionnalité entre la fluorescence et la concentration est uniquement valable pour une solution diluée. Cette équation s'écrit généralement sous la forme suivante [81]:

$$I_f = k\Phi_f I_0 \epsilon_M l C \quad \text{Eq. (5)}$$

Avec I_f , I_0 , ϵ_M , l , C et Φ_f sont respectivement l'intensité de fluorescence, l'intensité lumineuse incidente, le coefficient d'extinction molaire, la largeur de cuve, la concentration de la solution et le rendement quantique de fluorescence qui est le rapport de l'intensité de fluorescence émise sur l'intensité absorbée. k une constante.

Un fluoromètre est composé d'une source lumineuse d'excitation, un filtre d'excitation (monochromateur d'excitation), compartiment d'échantillon (cuve), un filtre d'émission (monochromateur d'émission) et un détecteur.

2.1.2.4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet une détection et identification des substances organiques par la mesure de leur masse. Cette technique repose sur une ionisation en phase gazeuse des substances qui provoque la fragmentation des ions formés, ces ions chargés sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Un spectromètre de masse est constitué d'un ensemble d'éléments à savoir [82]:

- une source d'ionisation qui permet la formation des ions fragments des substances à analyser. Il existe des modes d'ionisation variés en fonction des applications. Parmi ces modes, on trouve l'ionisation électronique (EI) et chimique (CI) qui sont utilisées en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse, ainsi que l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et l'ionisation par électro-nébulisation (ESI) qui sont utilisées en couplage avec la chromatographie en phase liquide,
- un système dispersif qui sépare les ions suivant leur rapport masse/charge. Il présente un ou plusieurs analyseurs. L'analyseur est un seul quadripôle (comme dans un spectromètre de masse conventionnel) ou un triple quadripôle (comme dans un spectromètre Tandem (MS-MS)). Il existe d'autres types d'analyseurs comme l'analyseur de temps de vol (TOF), un piège à ions ou un Orbitrap,
- un détecteur qui compte les ions en amplifiant le signal en un signal électronique qui est traité informatiquement par un enregistreur.

2.1.2.5. Fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique d'analyse non destructive permet l'identification et la quantification des éléments chimiques qui constituent un échantillon solide ou liquide. Différents types de matériaux peuvent être analysés par cette technique, à savoir des minéraux, des métaux, du verre ou des huiles. Son principe est basé sur l'utilisation des rayons X pour ioniser les atomes composant l'échantillon ce qui engendre leur passage d'un état fondamental stable à un état excité instable. Les atomes en leur retour à l'état fondamental vont émettre une énergie sous forme de photons X de longueur d'onde propre à chaque atome. Cette transition électronique est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X (Figure 12).

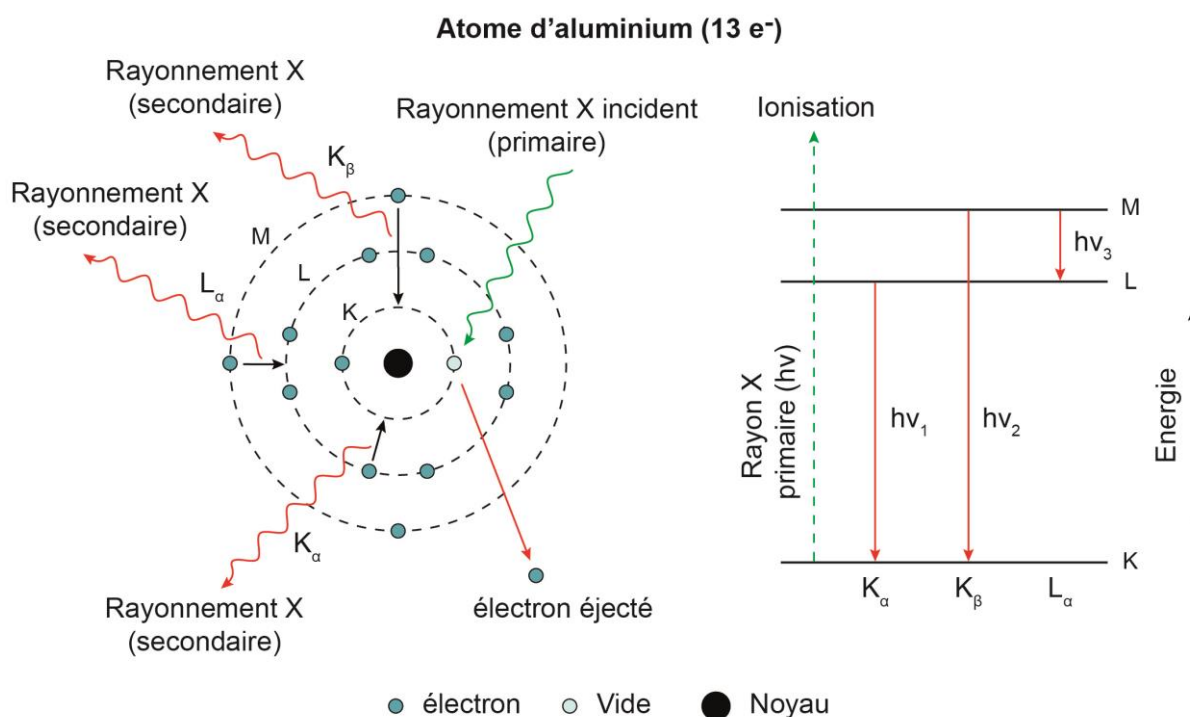


Figure 12: Principe de la fluorescence X, cas d'atome d'aluminium.

L'appareillage de la technique de fluorescence des rayons X se compose d'une source de rayonnement, un spectromètre pour la séparation des longueurs d'onde provenant des atomes d'échantillon et un détecteur pour la mesure des intensités des raies [83].

2.1.2.6. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique analytique non destructive permettant l'analyse qualitative et quantitative des matériaux comme des métaux, des minéraux ou des céramiques. Après l'irradiation d'un matériau cristallin avec les rayons X, les atomes constituant ce matériau vont réfléchir des ondes dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Cette interaction donne lieu à des interférences constructives correspondant au maximum des ondes en phase et des interférences destructives provenant des ondes en opposition de phase (Figure 13).

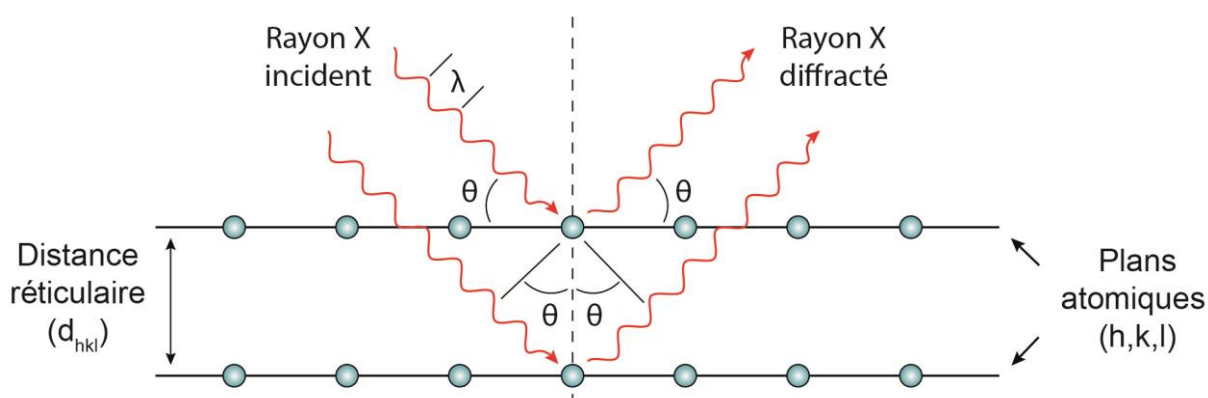


Figure 13: Principe de la diffraction des rayons X, la loi de Bragg.

Les pics de diffraction correspondent donc aux directions dans lesquelles les interférences sont constructives, qui peuvent être calculées par la loi de Bragg selon l'équation suivante:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. (6)}$$

Avec d est la distance interréticulaire, θ est le demi-angle de déviation, n c'est l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X permet l'identification des phases du matériau pour un système cristallin et la détermination de la distance interfoliaire [84].

2.1.2.7. Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique analytique non destructive et rapide capable d'identifier des groupes fonctionnels des molécules organiques contenues dans des échantillons solides, liquides ou gazeux à travers la détection de vibrations caractéristiques. Son principe repose sur l'absorption ou la réflexion des radiations de la région

infrarouge (moyen infrarouge $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) du spectre électromagnétique par l'échantillon. L'interférogramme est le signal qui correspond à la quantité d'énergie absorbée après que la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre et traverse l'échantillon. Le spectre infrarouge est obtenu après que le signal (interférogramme) a subi une transformée de Fourier. Le passage du rayonnement infrarouge à travers l'échantillon provoque, par l'effet de l'énergie de photons infrarouges, des vibrations et des rotations (élongation ou déformation) des groupements fonctionnels de la molécule à analyser. Selon la longueur d'onde de la radiation incidente, la molécule va absorber certains photons infrarouges provoquant la vibration de certains groupes caractéristiques pendant que les autres photons seront transmis. Ceci permet de garder une sorte d'empreinte digitale de la molécule [85].

2.1.2.8. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique qui permet l'obtention des images et la détermination de la composition chimique à la surface d'un échantillon. La technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène chauffé par un courant électrique est accéléré grâce à une haute tension, puis focalisé sur l'échantillon par une série de trois lentilles électromagnétiques. À l'aide d'un système de bobines de déflexions, le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, le contact de faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon produit des interactions de type des électrons secondaires (topographie de la surface d'échantillon), des électrons rétrodiffusés (information sur le contraste de phase qui distingue les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé (plus blanches) que celles ayant un numéro atomique faible) et des rayons X (analyse de la composition chimique d'échantillon) (Figure 14). Chaque type d'interaction peut être collecté par un détecteur adéquat pour être ensuite converti en un signal électrique. L'équipement de la microscopie électronique à balayage est souvent couplé à une spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) qui consiste à analyser les rayons X générés suite à l'interaction du faisceau d'électrons avec la surface d'échantillon. Un spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable qui représentent la composition chimique de l'échantillon, est par la suite généré [86].

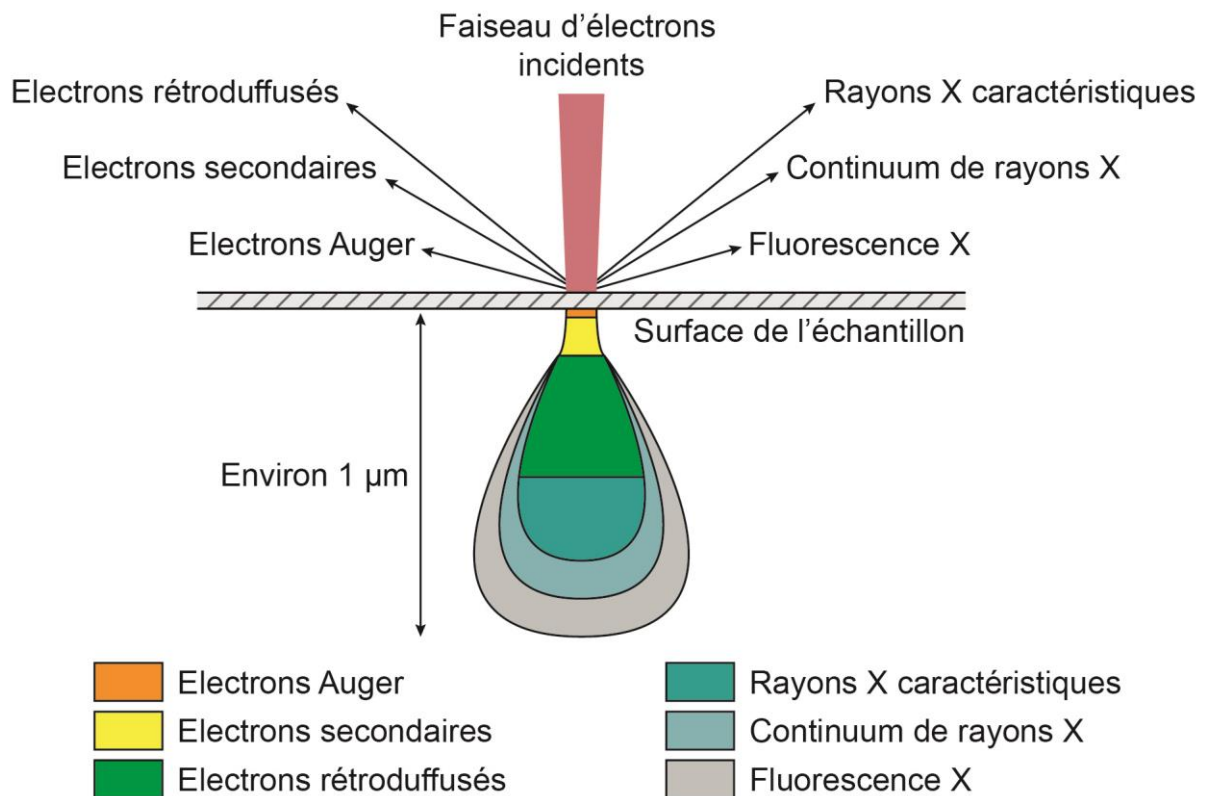


Figure 14: Types d'interaction électron-matière pour le microscope électronique à balayage.

2.1.3. Méthodes de caractérisation des adsorbants

2.1.3.1. Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale couvrant la surface interne et externe d'un matériau solide par unité de masse. Sa mesure implique l'adsorption d'une substance dans un système gazeux ou liquide. La surface spécifique peut être estimée par l'adsorption d'un gaz, généralement l'azote selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), sur la surface des particules sèches, ou la détermination de l'isotherme d'adsorption d'une substance organique principalement le bleu de méthylène dans une solution aqueuse [87]. Le principe de la méthode BET repose sur la mesure de la quantité d'azote adsorbée sur la surface des particules à température constante de 77 K (basse température) et pression d'azote variable (pression atmosphérique). Le calcul de la surface spécifique se base sur l'interprétation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle BET [88]. D'autre part, la mesure de la surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène consiste à la détermination de l'isotherme d'adsorption de la molécule de bleu de méthylène sur la surface des particules dans une solution aqueuse en mesurant l'absorbance par un spectrophotomètre UV-Vis ce qui permet le calcul de la

concentration restante dans la solution et donc la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur les particules. La comparaison entre les deux méthodes est donnée dans le tableau 6.

La méthode d'adsorption de bleu de méthylène donne des valeurs plus élevées de surface spécifique dans le cas des argiles gonflantes car la surface de l'espace interfoliaire peut être atteinte par les ions échangeables de bleu de méthylène dans un système humide. Autrement, il n'y a pas de différence significative de surface spécifique déterminée avec des procédures de mesure à sec (méthode BET) ou humide (méthode du bleu de méthylène) [87, 89].

Tableau 6: Comparaison entre la méthode BET et la méthode de bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique.

Technique de mesure	Adsorbat	Surface d'adsorbat	Caractéristiques d'adsorption
Méthode BET (Système sec)	Azote (N ₂)	16,2 Å ²	<ul style="list-style-type: none"> – Charge neutre de l'azote – Interaction par des forces de Van der Waals – Adsorption en monocouche et multicouche – Adsorption sur la surface externe et sur un nombre limité de sites libres sur la surface interne des particules
Méthode de bleu de méthylène (Système humide)	Bleu de méthylène	130 Å ²	<ul style="list-style-type: none"> – Charge positive de bleu de méthylène – Les ions de bleu de méthylène sont échangés avec les contre-ions de l'espace interfoliaire – Interaction ionique avec la surface des particules – Adsorption en monocouche

2.1.3.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'un matériau adsorbant à retenir et échanger une quantité de cations à un pH donné. L'estimation de sa valeur est généralement effectuée par le déplacement des ions cationiques échangeables (sodium (Na⁺), calcium (Ca²⁺), magnésium (Mg²⁺) et potassium (K⁺)) avec des cations plus fortement adsorbés en déterminant sa quantité adsorbée sur le matériau. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la CEC, les plus utilisées emploient principalement l'acétate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le chlorure de baryum, le chlorure de potassium ou récemment le bleu de méthylène comme adsorbat [90]. L'utilisation de bleu de méthylène pour la détermination de CEC présente des avantages comme la facilité de préparation des

échantillons et la rapidité d'analyse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, ce qui favorise l'obtention des résultats plus précis [91]. Cette méthode permet aussi la détermination simultanée de la CEC et la surface spécifique d'un matériau [89].

2.2. Procédés de traitement des micropolluants organiques dans l'eau

La présence des micropolluants organiques à des concentrations de l'ordre de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux, nécessite des procédés de traitement compatibles avec ces polluants. De plus, les procédés de traitement conventionnel sont principalement conçus pour traiter les substances en vrac arrivant régulièrement et en grande quantité. Par ailleurs, les procédés mis en œuvre pour le traitement des micropolluants organiques dans l'eau sont basés sur la dégradation biologique, la séparation membranaire, l'oxydation avancée et le phénomène d'adsorption. Ces procédés dépendent des caractéristiques physico-chimiques de chaque substance présente dans l'eau ainsi que les conditions de traitements.

2.2.1. Dégradation biologique

Le traitement biologique, appelé aussi traitement secondaire, est un procédé qui repose sur la transformation des polluants par l'intervention des micro-organismes, principalement des bactéries, qui les dégradent en produits simples comme le dioxyde de carbone, l'ammoniaque et le méthane ainsi qu'en biomasse sous forme de boues. Ce procédé est classé en traitement biologique aérobie et anaérobie. Le traitement aérobie est un processus biologique qui se déroule en présence d'oxygène afin de favoriser la dégradation des polluants biodégradables par les bactéries. Ce procédé est le plus rapide et le plus efficace pour l'élimination de certains polluants organiques. Il rassemble de nombreux procédés comme le traitement par les filtres à ruissellement, les boues activées et les lagunes aérées. Parmi ces procédés, le traitement aux boues activées est le plus largement utilisé au cours de la phase secondaire du traitement des eaux usées. Le procédé à boue activée est constitué d'un bassin d'aération, dans lequel se réalise le brassage d'eau usée de manière à obtenir une teneur en oxygène dissous suffisante pour l'activité biologique, et d'un bassin de décantation secondaire appelé aussi clarificateur qui sépare la boue de l'eau épurée et stocker temporairement ces boues. Les gaz produits au cours de ce procédé sont essentiellement le dioxyde de carbone et l'ammoniaque. Par ailleurs, le

traitement anaérobie utilise des bactéries fonctionnant en l'absence d'oxygène pour traiter généralement des eaux fortement chargées ou des boues produites par les procédés aérobies. Ce procédé se caractérise par une vitesse de digestion lente et une faible production de boue par rapport au traitement aérobie [92].

2.2.2. Oxydation avancée

L'oxydation avancée est un traitement des eaux qui regroupe un ensemble de procédés qui impliquent le phénomène d'oxydation pour éliminer les polluants à température et pression proches des conditions ambiantes. Ces procédés reposent sur la production des radicaux oxydants puissants (radicaux hydroxyles) à partir des réactifs oxydants primaires. Ces radicaux libres sont hautement réactifs envers une large gamme de micropolluants organiques de manière sélective et rapide permettant la minéralisation partielle ou en totalité de ces polluants. Les sous-produits de la minéralisation partielle des micropolluants organiques peuvent être plus toxiques ou moins toxiques que le produit d'origine. Par contre, dans la minéralisation totale, les micropolluants se transforment totalement en dioxyde de carbone, eau et un acide minéral lorsque le micropolluant contient un hétéroatome. Les radicaux hydroxyles peuvent être produits par différents procédés d'oxydation avancée à savoir les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (comme le système fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés photochimiques en phase homogène et/ou hétérogène (comme les systèmes $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , UV/TiO_2 et le système photo-fenton $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), les procédés d'oxydation sonochimique, électrochimique et à irradiation sous vide [93, 94].

2.2.3. Séparation membranaire

La séparation membranaire est un ensemble de procédés utilisant une membrane synthétique pour séparer des substances dissoutes ou en suspension dans les eaux. La membrane est une couche mince d'une épaisseur variable qui permet la rétention ou le passage sélectif de certaines substances sous l'effet d'une force motrices qui peuvent être une différence de pression, de température, de tension électrique ou de concentration ainsi qu'une force gravitationnelle ou de centrifuge. Les procédés utilisant des membranes dépendant de la pression (membranes de filtration) sont les plus largement utilisés pour le traitement des micropolluants dans les eaux. Ces procédés sont classifiés selon la taille des substances à séparer, à savoir la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [95].

2.2.4. Adsorption

Le traitement par adsorption est un procédé largement utilisé pour le traitement des micropolluants dans les eaux usées, eaux de surface et souterraines. Le phénomène d'adsorption repose sur l'interaction d'une substance, un adsorbat, avec la surface d'un solide adsorbant. Cette interaction est plus ou moins forte selon les propriétés physico-chimiques de la substance et du solide. La fixation des micropolluants sur la surface des adsorbants est influencée aussi par des facteurs expérimentaux comme la présence de plusieurs substances susceptibles d'être adsorbées, la température et le pH du milieu ainsi que la concentration des substances. Différents types d'adsorbants d'origine naturelle ou artificielle (issues des processus de production et d'activation industrielles) sont utilisés dans le traitement des eaux. Les adsorbants naturels sont les minéraux argileux, les zéolithes naturelles, les oxydes ou les biopolymères. En revanche, les adsorbants artificiels sont classés en adsorbants carbonés, adsorbants oxydiques, adsorbants polymères et en tamis moléculaire à base de zéolithe. Parmi ces adsorbants, les charbons actifs produits à partir de matières carbonées par activation chimique ou par activation gazeuse sont les plus largement utilisés dans le traitement des eaux [96]. Par ailleurs, la modification des propriétés de ces adsorbants par les méthodes de fonctionnalisation peut améliorer leur efficacité d'adsorption.

2.2.4.1. Adsorbants naturels

– Kaolinite

La kaolinite est un minéral argileux de type 1:1 appartient du groupe minéral de la kaolinite-serpentine. Le feuillet de cette argile est constitué d'une couche tétraédrique constituée d'atomes de silices et une couche octaédrique constituée d'atomes d'aluminium dans les sites cationiques. La structure de la kaolinite est dioctaédrique présentant une charge inerte et un espace interfoliaire de l'ordre de 7 Å. La kaolinite se trouve dans les roches argileuses, comme le kaolin. Elle est utilisée pour la fabrication de porcelaines et comme charge dans la masse du papier.

– Bentonite

La bentonite est une roche argileuse principalement constituée par la montmorillonite. Elle appartient au groupe minéral du smectite de type 2:1. Un feuillet de cette argile est composé de deux couches tétraédriques renfermant des cations de silices, et une couche

octaédrique constituée des cations d'aluminium avec des substitutions par des atomes de magnésium dans certains sites cationiques. La bentonite est alors de structure dioctaédrique chargée négativement. Au Maroc, la bentonite se trouve dans la région de Nador, au nord du pays. La bentonite est utilisée dans plusieurs domaines à savoir dans le génie civil comme un produit d'étanchéité ou dans l'alimentation comme déshydratant et comme additif alimentaire (E558).

– **Ghassoul**

Le ghassoul est une roche argileuse essentiellement composée de la stévensite, un minéral argileux riche en magnésium. Cette argile appartient au groupe de smectite de type 2:1. Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques composées de cations de silices et une couche octaédrique composée d'atomes de magnésium dans les sites cationiques. La structure du ghassoul est alors trioctaédrique chargée négativement. Le ghassoul se trouve seulement au Maroc, plus précisément à «Jbel Ghassoul», à Missouri, dans les environs du village de Ksabi, relevant de la province de Boulemane [97]. Son nom vient du verbe arabe "rassala غَسَّلَ" ou se laver car il a été utilisé comme savon de nettoyage.

– **Phosphate naturel**

Le phosphate naturel est une roche constituée d'une concentration élevée en minéraux phosphatés, le plus souvent du groupe des apatites. Le groupe d'apatite est composé de différentes espèces minérales qui se cristallisent dans le système hexagonal, principalement le fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), le fluorapatite carbonaté (Francolite) ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$), la chloroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et l'hydroxyapatite carbonatée ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{OH}$). Le fluorapatite carbonaté est le minéral phosphaté le plus commun, c'est un élément essentiel des gisements de phosphorite sédimentaire. Au Maroc, la mine de phosphates située dans la région de Khouribga abrite la réserve de phosphates la plus grande dans le monde [98 – 100]. Dans cette étude nous avons travaillé sur l'espèce du fluorapatite carbonaté (Francolite) ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$).

2.2.4.2. Adsorbants artificiels

– **Charbon actif**

Le charbon actif est un matériau composé principalement d'atomes de carbone à structure amorphe et poreuse. Il est formé de couches désordonnées d'atomes de carbones. Le charbon

actif est obtenu après une activation physique en deux étapes, une étape de carbonisation à haute température, appelée aussi pyrolyse, d'une matière première contenant un pourcentage élevé de carbone, suivi d'une étape d'activation par un courant d'air (CO₂) et de vapeur d'eau dans un environnement contrôlé, dont l'objectif est d'augmenter la porosité, ce qui améliore le pouvoir adsorbant du matériau [101]. L'activation peut être obtenue par voie chimique, la matière brute est mise en contact avec un acide comme l'acide phosphorique ou une base forte comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium puis le matériau est carbonisé à des températures modérées (entre 400 et 900 °C). La structure chimique du charbon actif dépend principalement des matières premières et du processus de production [102].

2.2.4.3. Fonctionnalisation des adsorbants

La capacité des adsorbants naturels à adsorber des polluants est liée à leurs propriétés physico-chimiques comme la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, l'acidité et la porosité de surface, qui sont aussi liées à leur composition chimique, texture, et structure atomique. L'efficacité de ces adsorbants peut être améliorée par la modification de leur propriété. La fonctionnalisation des adsorbants est réalisée par différentes méthodes à savoir par pontage, un traitement thermique ou chimique (acide, alcalin ou organique).

– **Traitement thermique**

Le traitement thermique d'un matériau adsorbant est une technique qui permet la modification de ses propriétés physiques et chimiques sous l'effet de la température. Le processus de traitement peut se réaliser en plusieurs étapes qui impliquent l'élimination des éléments volatils, à savoir l'eau libre par la déshydratation, de l'eau structurale pour la déshydroxylation et le dioxyde de carbone dans le cas de la décarbonisation. À chaque étape, le matériau subit des modifications chimiques et structurales qui changent ses propriétés physico-chimiques. Ce traitement est une étape importante dans la préparation et l'activation du charbon. Le procédé permet l'augmentation de sa surface et son pouvoir d'adsorption [103, 104]. Par ailleurs, on trouve aussi dans le cas du phosphate naturel que la calcination permet l'obtention de meilleure concentration en phosphate par la diminution du taux de matière organique et des carbonates [105, 106]. Pour les argiles, l'effet de traitement thermique est aussi important, plus particulièrement sur les sites réactifs et la distribution des espèces hydratées sur leur surface. La surface spécifique augmente après des réactions de déshydratation. Par contre, des réactions de déshydroxylation provoquent une diminution significative de la surface

spécifique, de la porosité, de la charge et le nombre de sites acides de la surface des argiles [107].

– **Traitement acide**

Le traitement par acide, ou activation acide, est une méthode de modification chimique dans laquelle le matériau adsorbant est mis en contact avec une solution chaude d'un acide minérale, généralement de l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) [107]. Le procédé a une influence plus ou moins élevée sur la composition chimique et la structure atomique du matériau adsorbant selon sa nature et les conditions de traitement. La modification donne des matériaux partiellement dissous avec une diminution de la capacité d'échange cationique et une augmentation de la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface [108, 109]. Le traitement acide est utilisé pour activer des matériaux tels que le charbon ou les argiles, renforçant ainsi leurs propriétés adsorbantes et catalytiques très demandées dans différentes applications industrielles, telles que l'élimination des substances colorantes dans les liquides comme l'eau ou les huiles [110, 111], le traitement des micropolluants dans l'air ou dans l'eau [112, 113] et la catalyse des réactions organiques pour la production de substances synthétiques ou la formation de biodiesel [114, 115].

– **Traitement alcalin et par sels**

Le traitement alcalin, ou activation alcaline, est comme l'activation acide, c'est une méthode de modification chimique qui emploie différents composés à savoir les hydroxydes de sodium (NaOH), de potassium (KOH), de calcium ($Ca(OH)_2$), d'ammonium (NH_4OH) ou d'aluminium ($Al(OH)_3$) ainsi que des sels comme le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du chlorure de sodium (NaCl) [116, 117]. Selon le composé utilisé dans l'activation, et donc le cation échangé, les matériaux comme le charbon et les argiles présentent des propriétés physico-chimiques variables qui influencent sur leurs propriétés d'adsorption [118 – 120]. La modification alcaline peut augmenter le nombre de sites basiques sur la surface de matériaux par rapport aux sites acides [121]. De plus, le traitement par échange cationique améliore parfois la capacité d'adsorption des polluants de charges cationiques ou anioniques sur certains matériaux, par comparaison au traitement acide [122].

– **Pontage**

Le procédé de pontage est une méthode de modification des matériaux adsorbants comme les argiles qui consiste à une intercalation par échange ionique avec des polycations métalliques entre les feuillets du matériau suivi par une calcination à température élevée de l'ordre de 300 à 500 °C, pour éliminer l'eau et transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques. Ce traitement engendre un accroissement de l'espace interfoliaire en augmentant la surface spécifique et la porosité du matériau [123]. Les matériaux pontés sont largement utilisés pour l'adsorption des micropolluants organiques et inorganiques ainsi que dans le domaine de la catalyse [124]. L'utilisation de différents types de polycations métalliques offre la perspective du développement d'un large spectre de différents matériaux pontés avec des tailles de pores variables [125].

– **Traitement organique**

Autre type de modification est le traitement des matériaux adsorbants par des substances organiques, comme des surfactants cationiques (par exemple des phosphoniums, sulfoniums ou ammoniums) ou des polymères (par exemple le chitosane). Le procédé consiste à l'intercalation de ces substances dans l'espace interfoliaire des feuillets de matériau, ce qui provoque son augmentation en donnant un matériau composite de grande surface spécifique avec des chaînes hydrophobes fonctionnelles. Ces matériaux trouvent diverses applications à savoir dans l'adsorption des micropolluants organiques de charges anioniques ou l'élimination des huiles de l'eau. Leurs propriétés sont liées au type, structure et à la longueur de la chaîne carbonée de surfactant ou de polymères, du taux d'intercalation de ces derniers dans l'espace interfoliaire du matériau ainsi que de la capacité d'échange cationique du matériau [126, 127].

Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre nous a permis de bien connaître les difficultés liées à la surveillance des micropolluants organiques dans l'environnement ainsi que celles rencontrées au niveau de la séparation, la détection et le traitement de ces polluants. La grande diversité physico-chimique et le nombre important des polluants en interaction dans l'environnement influencent le rendement des procédés de traitement de ces polluants dans les eaux usées, d'où la nécessité de trouver des solutions nouvelles pour l'identification et le traitement de ces polluants.

Chapitre 3

Adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés: Méthodologie

Introduction

L'interaction des polluants avec des matériaux adsorbants est un phénomène fondamental dans leur mobilité dans l'environnement. L'étude de cette interaction permet de savoir les mécanismes d'adsorption et en effet de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement des micropolluants organiques. La spiramycine est un antibiotique très utilisé. On peut s'attendre à un éclat important de ce médicament dans les eaux usées. C'est pour cela que nous l'avons étudiée d'une manière approfondie. À cet égard, nous avons choisi trois types d'adsorbants à savoir des argiles, du charbon actif et du phosphate naturel pour but de comparer leur efficacité d'adsorption de la molécule spiramycine dans l'eau. En outre, nous avons choisi le phosphate naturel et des argiles de type bentonite, kaolinite et ghassoul à cause de leur abondance au Maroc ainsi que pour les valoriser dans le domaine de traitement des eaux. Pourtant, nous avons utilisé le charbon actif comme adsorbant de référence vu que c'est l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie de traitement des eaux pour l'adsorption des polluants organiques. Nous présentons dans ce chapitre la distribution de charge et le point isoélectrique de la spiramycine en fonction de pH. Puis, on donne les paramètres des méthodes d'analyse, la préparation des adsorbants, le protocole expérimental suivi pour l'optimisation des paramètres d'adsorption ainsi que les modèles permettant l'étude de l'adsorption.

3.1. Réactifs et solutions

La méthode suivie pour la préparation des solutions de la spiramycine consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration de 1000 mg/L par la solubilisation de 100 mg de la spiramycine dans une fiole de 100 mL de méthanol. À partir de laquelle, nous préparons la solution de travail par dilution avec de l'eau distillée. Le standard de la spiramycine utilisé est une poudre d'une pureté $\geq 90\%$. Le méthanol, chlorure de sodium, hydroxyde de sodium, l'acide acétique et l'acide sulfurique ainsi que le chitosane (poudre ayant une densité de 0,15-0,3 g/cm³ et un degré de déacétylation $\geq 75\%$) ont été achetés de Sigma-Aldrich. Tous les réactifs utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique.

3.2. Distribution de charge et point isoélectrique de la spiramycine

Le point isoélectrique (IEP) ou potentiel d'hydrogène isoélectrique est un paramètre très important pour l'étude de l'interaction adsorbant-adsorbat. Il permet la connaissance de l'état d'ionisation de la molécule. Le point isoélectrique représente le pH auquel la charge globale d'une molécule dans une solution aqueuse est nulle. À ce point, la molécule est sous forme neutre ou d'ions mixtes de charges opposées à des fractions égales. À des valeurs de pH inférieures à la constante IEP, la molécule a une charge positive nette, elle est sous la forme cationique. Cependant, elle a une charge négative nette lorsque le pH est supérieur à la constante IEP, la molécule est donc sous forme anionique. La figure 15 représente la distribution de charge, le point isoélectrique et les espèces majoritaires de la molécule de la spiramycine en fonction du pH calculé à l'aide du logiciel MarvinSketch (Version 16.1.4, ChemAxon, <http://www.chemaxon.com>). Lorsque le pH de la solution est inférieur au point isoélectrique (IEP = 10,8), la spiramycine (SMN) existe principalement sous forme cationique (espèces protonées H_2SMN et H_1SMN). Graduellement, lorsque le pH de la solution est augmenté pour atteindre la constante IEP, les molécules de la spiramycine existent principalement sous forme neutre (espèces SMN). De plus, lorsque le pH de la solution est augmenté et devient supérieur à la constante IEP, la forme neutre diminue et la forme anionique devient prédominante (espèces déprotonées H_1SMN , H_2SMN et H_3SMN).

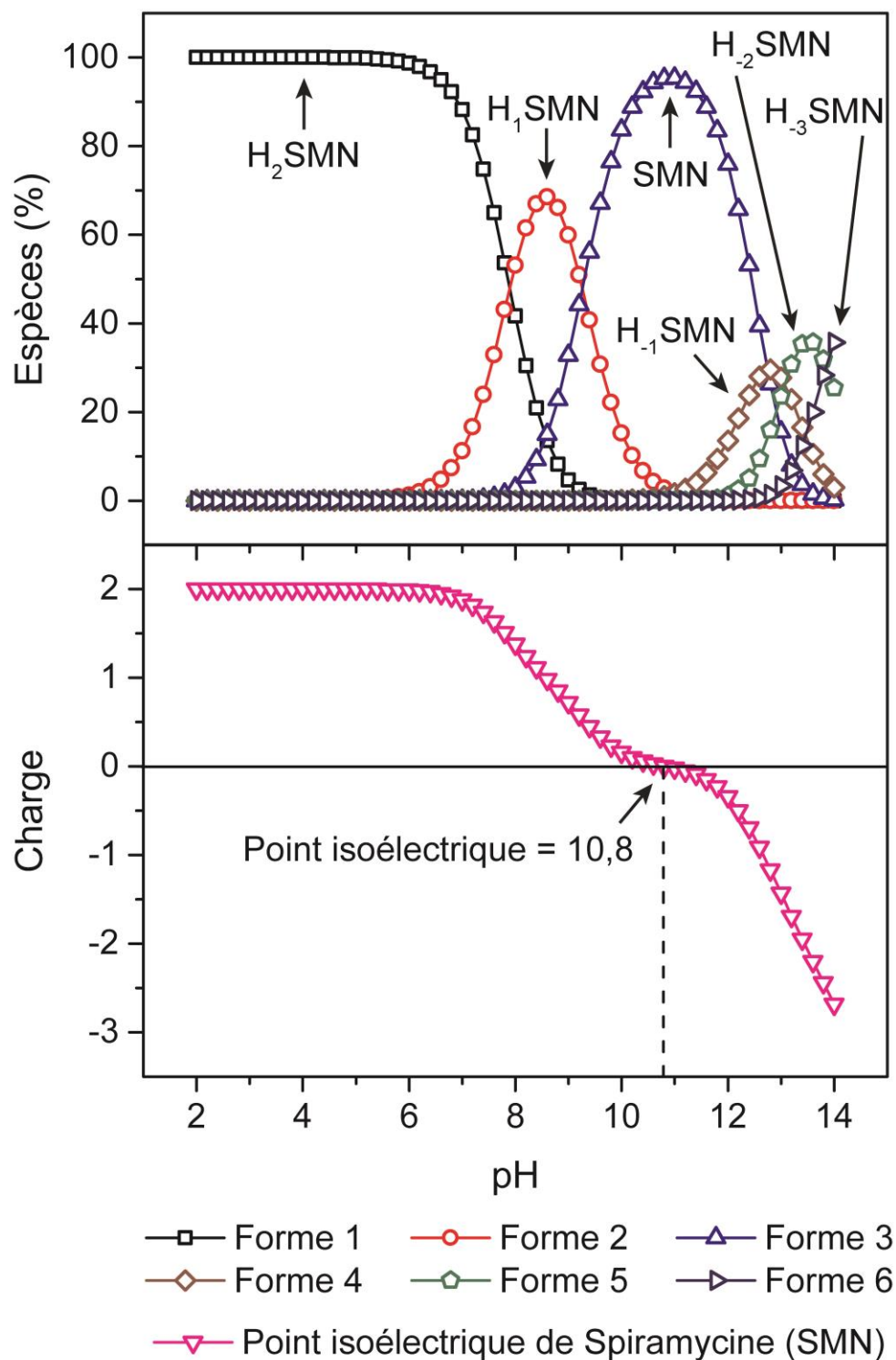


Figure 15: Distribution de charge, le point isoélectrique et les espèces majoritaires de la molécule de la spiramycine en fonction du pH.

La figure 16 représente les structures des différentes formes de la molécule de la spiramycine.

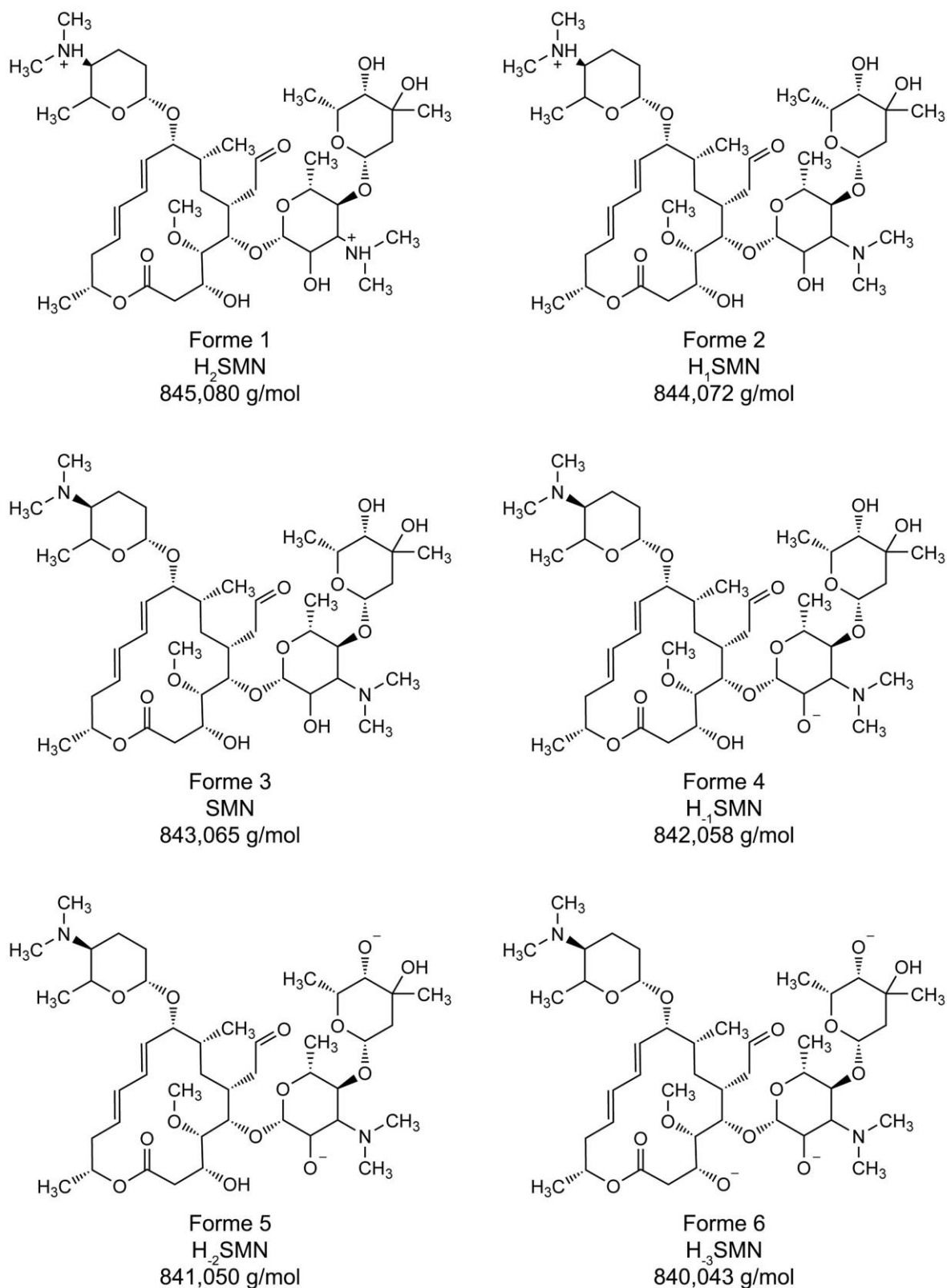


Figure 16: Structures des formes de la molécule de la spiramycine.

3.3. Préparation des adsorbants

L'adsorption de la spiramycine en solution aqueuse a été réalisée sur différents matériaux poreux à savoir les argiles naturelles (bentonite, ghassoul, kaolinite) préparées par activation acide, le charbon actif, le phosphate naturel et le composite bentonite-chitosane. La bentonite, le ghassoul et le phosphate ont été obtenus respectivement à partir des régions de Nador, Fès et Khouribga. Le charbon actif a été fourni par Labosi tandis que la kaolinite naturelle et le chitosane (Annexe 2) ont été fournis respectivement par Sigma-Aldrich. Le phosphate naturel a été broyé et tamisé à travers un tamis de 2 mm. Cependant, le charbon actif a été utilisé tel que fourni. Les argiles naturelles ont été séchées dans l'étuve à température de 70 °C pendant 24 h, puis la bentonite et le ghassoul ont été broyés et tamisés à travers un tamis de 2 mm. La méthode d'activation acide des trois argiles naturelles a été adoptée en utilisant une procédure publiée par Kumar et al. [128] avec quelques ajustements. Chaque type d'argile d'une masse de 10 g a été chauffé au reflux sous agitation mécanique avec 200 mL d'une solution d'acide sulfurique de normalité égale à 3,0 N et une température de 80 ± 3 °C pendant 2 h dans un ballon à fond rond. Les solides obtenus ont été lavés avec de l'eau chaude à $\text{pH } 4 \pm 0,2$, puis séchés à 60 °C et réduits en poudre dans un mortier pour obtenir des grains plus fins avant les expériences. Pour le composite bentonite-chitosane, un mélange de 4 g de la bentonite activée et 2 g de chitosane poudre, soit un rapport pondéral de 2:1 de la bentonite au chitosane, est solubilisé dans une solution de 5,7% (v/v) d'acide acétique pendant 4 h à température de 55 ± 3 °C. La précipitation du produit obtenu sous forme de billes est faite sous agitation moyenne et continue dans 500 mL d'une solution de 1 mol/L de NaOH. Les billes obtenues sont filtrées sous vide et lavées à l'eau distillée jusqu'à la neutralisation de l'eau de lavage. Le composite ainsi formé est séché dans l'étuve à 60 °C et broyé dans un mortier. Tous les adsorbants sont conservés dans un dessiccateur.

3.4. Point de charge nulle des adsorbants

La détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}) indique l'état de charge de la surface des adsorbants dans le milieu aqueux. En fonction de pH du milieu, la surface d'adsorbant est positivement chargée ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) ou négativement chargée ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$). Les figures 17a, 17b et 17c présentent les courbes de titrage potentiométrique des argiles activées par acide (bentonite, kaolinite, ghassoul), le composite bentonite-chitosane, charbon actif et le phosphate naturel. Les valeurs de pH_{PZC} obtenues pour ces adsorbants sont respectivement de 4,1 , 4,1 ,

3,8 , 4,5 , 5,3 et 3,8. Par conséquent, les adsorbants sont chargés négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à leurs valeurs de pH_{PZC} et chargés positivement lorsque le pH est inférieur à la valeur de pH_{PZC} .

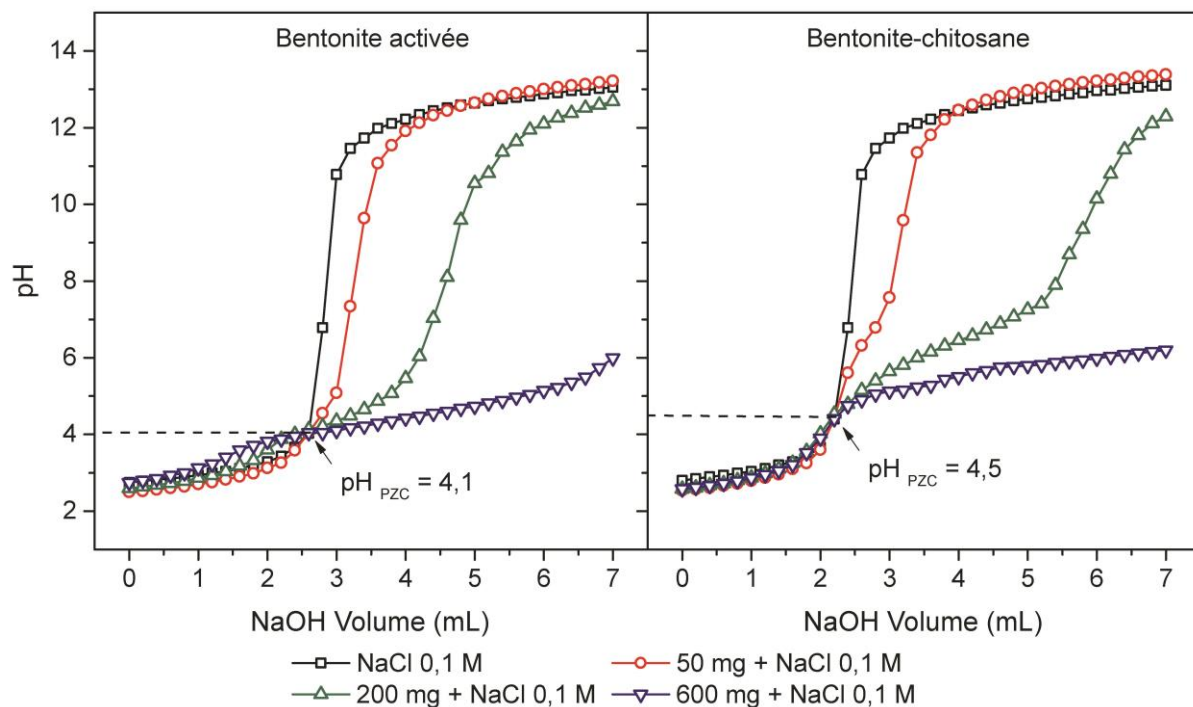


Figure 17a: Point de charge nulle pour la bentonite activée et le composite bentonite-chitosane.

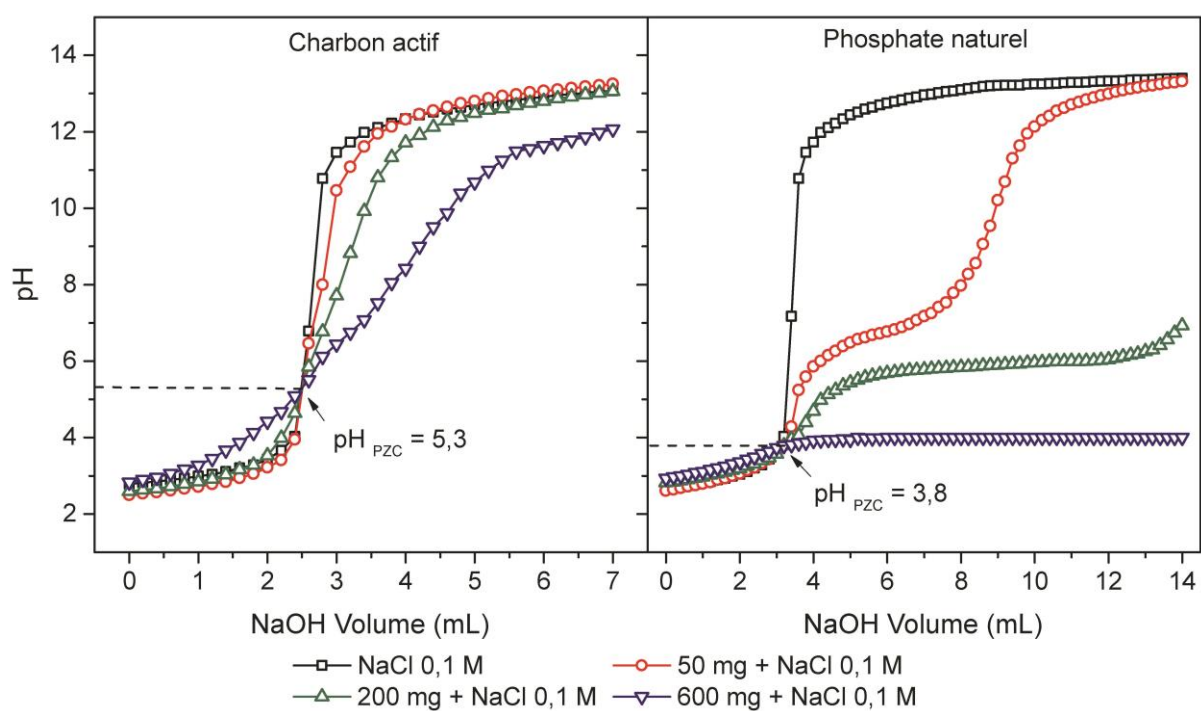


Figure 17b: Point de charge nulle pour le charbon actif et le phosphate naturel.

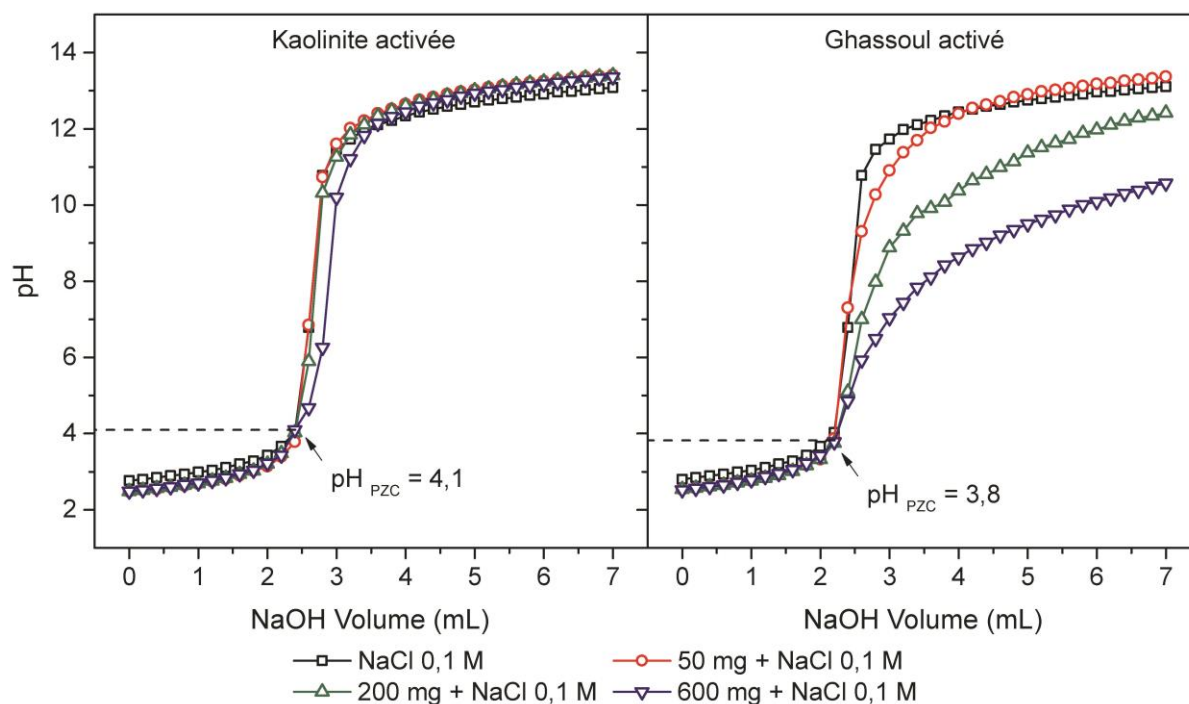


Figure 17c: Point de charge nulle pour la kaolinite activée et le ghassoul activé.

3.5. Paramètres des méthodes d'analyse

Les adsorbants ont été caractérisés par différents techniques, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la fluorescence des rayons X (FX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le point de charge nulle (pH_{PZC}) ainsi que la capacité d'échange cationique (CEC) et surface spécifique.

Les diffractogrammes et les spectres de transmission de FTIR des échantillons d'activation des argiles et aussi avant et après adsorption de la spiramycine pour chaque adsorbant ont été respectivement enregistrés à l'aide de la technique de DRX en poudre avec un diffractomètre multifonctionnel θ/θ PANalytical X'Pert PRO en utilisant du Cu-Ka généré à 45 kV - 40 mA et un spectromètre Bruker Vertex 70 entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en utilisant des pastilles de 1 mg d'échantillon dans 100 mg de KBr. Les mesures de DRX ont été effectuées en utilisant un masque de 10 mm et une fente de divergence fixe de $1/2^\circ$. Les données ont été recueillies sur une gamme de 3 - 70° 2 θ avec une taille de pas de 0,0670° 2 θ . La composition chimique des argiles naturelles et activées (bentonite, ghassoul, kaolinite) et du phosphate naturel, avant adsorption, a été déterminée à l'aide de la fluorescence

X PANalytical AXIOS PW 4400/24. L'observation au microscope électronique à balayage des matériaux étudiés a été réalisée avec JEOL JSM-IT100 fonctionnant à 20 KV et associée à la microanalyse par EDX pour l'analyse chimique.

La CEC et la surface spécifique (S_{BM}) des adsorbants avant l'adsorption de la spiramycine ont été déterminées par la méthode d'adsorption de bleu de méthylène (BM) [89]. La détermination des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène pour chaque adsorbant a été effectuée dans une gamme de concentrations allant de 100 à 600 mg/L à 23 °C pendant 2 h. 20 mg des argiles activées par acide (bentonite, ghassoul, kaolinite), du charbon actif, du composite bentonite-chitosane et 200 mg de phosphate naturel ont été dispersés avec 10 mL dans une solution de bleu de méthylène fraîchement préparée. La concentration de bleu de méthylène restant en solution a été analysée avec un spectrophotomètre UV-Vis (Mapada UV1600) à la longueur d'onde λ_{max} de 664 nm, déterminée à partir du spectre d'absorption UV-Visible du bleu méthylène présenté dans la figure 18, en utilisant des cellules de quartz de 1,0 cm après centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min. La concentration à l'équilibre pour chaque échantillon a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage, affichée dans la figure 19.

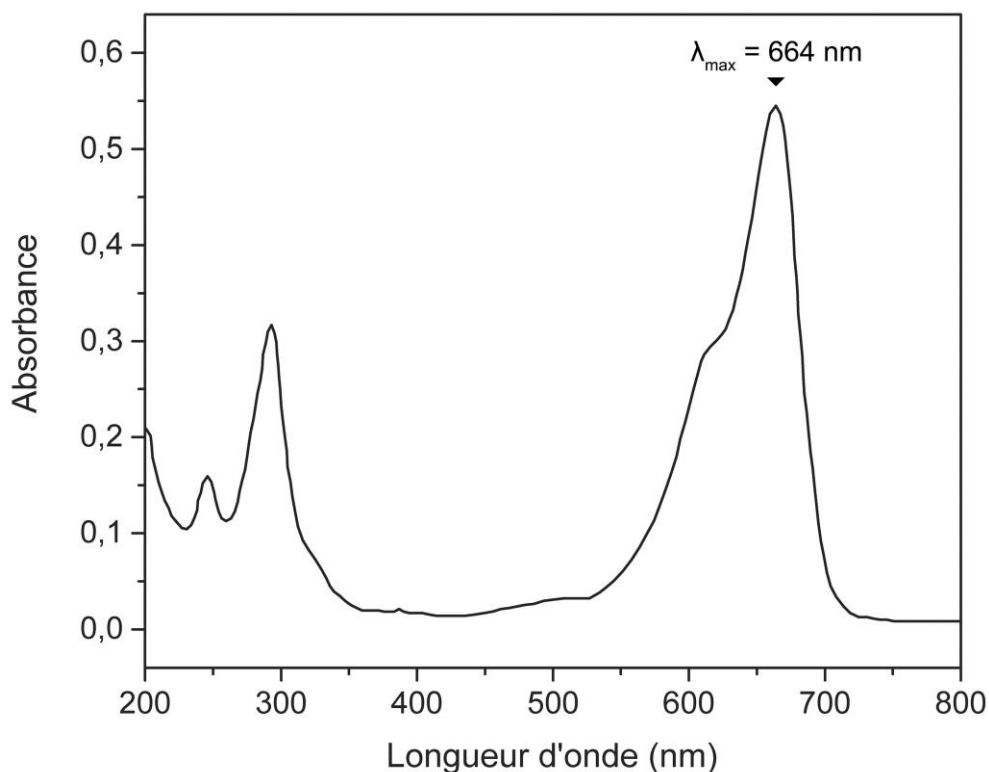


Figure 18: Spectre d'absorption UV-Visible du bleu méthylène.

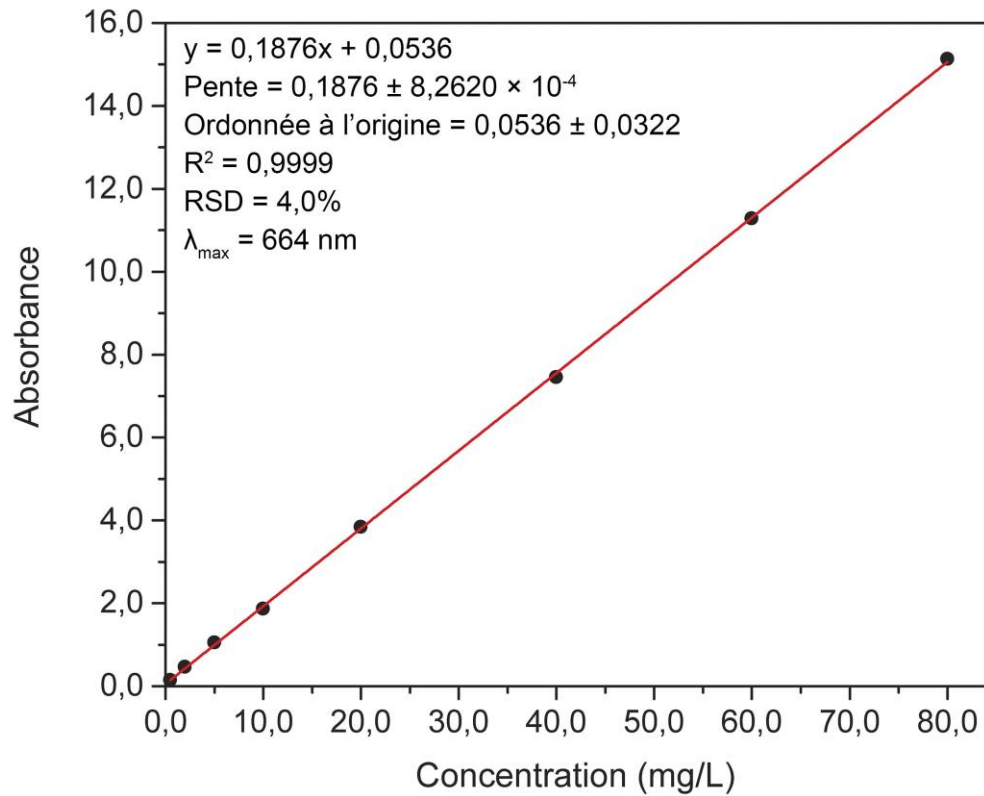


Figure 19: Courbe d'étalonnage du bleu méthylène par UV-Visible.

Les valeurs de CEC et S_{BM} ont été calculées par les équations suivantes:

$$CEC = 1000 \left(\frac{m_{ex}}{M^+} \right) \quad \text{Eq. (7)}$$

$$S_{BM} = \left(\frac{m_{ad}}{M^+} \right) N a_{BM} \quad \text{Eq. (8)}$$

Avec M^+ est la masse molaire de bleu de méthylène (319,86 g/mol), m_{ex} est la capacité d'adsorption de bleu de méthylène par échange cationique (mg/g), m_{ad} est la capacité d'adsorption physique de bleu de méthylène (mg/g). N est la constante d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et a_{BM} est la plus grande zone perpendiculaire pour chaque BM^+ supposé être à plat sur la surface, égale à 130 \AA^2 ($1,3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$) [89].

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) a été déterminé avec la méthode de titrage potentiométrique massique (PMT). Des suspensions de 50, 200 et 600 mg de chaque adsorbant ont été mises en contact avec 50 mL de solution de NaCl 0,1 M pré-neutralisée puis le pH a été ajusté à 2,5. Ces échantillons ont été agités pendant 24 h pour atteindre un pH d'équilibre. Après

l'étape d'équilibre, les suspensions ont été titrées en ajoutant 0,2 mL de NaOH 0,1 M sous agitation continue. La valeur du pH a été enregistrée après chaque addition de NaOH en fonction de son volume. La même procédure de titrage a été utilisée pour la solution témoin (NaCl 0,1 M). Le pH_{PZC} a été identifié comme l'intersection entre les courbes des suspensions et celle du témoin.

3.6. Protocole expérimental d'optimisation des paramètres d'adsorption

L'adsorption de la spiramycine a été réalisée dans des erlenmeyers fermés avec 100 mL de solution de la spiramycine à une température autour de 23 °C et un pH initial de 8,4. Le temps d'équilibre de 90 min obtenu à partir de l'étude de la cinétique d'adsorption pour chaque adsorbant ainsi que la concentration de la spiramycine entre 10 et 50 mg/L selon la capacité d'adsorption des adsorbants ont été utilisés dans l'étude de l'effet de la masse de chaque adsorbant. Les masses de 700 mg pour le phosphate naturel, 15 mg pour les argiles activées (bentonite, ghassoul, kaolinite) et le composite bentonite-chitosane et 20 mg pour le charbon actif ont été utilisées dans toutes les expériences.

Pour obtenir le temps minimum d'adsorption d'équilibre, des études de cinétique d'adsorption ont été réalisées avec une concentration initiale de la spiramycine de 20 mg/L pour le phosphate naturel et de 50 mg/L pour le charbon actif, les argiles activées (bentonite, ghassoul, kaolinite) et le composite bentonite-chitosane. Les concentrations à l'équilibre ont été déterminées à des intervalles de temps réguliers pendant 3 h. Les capacités maximales d'adsorption ont été déterminées par des isothermes d'adsorption avec des concentrations initiales de la spiramycine comprises entre 10 et 60 mg/L. L'effet du pH et de la force ionique sur l'adsorption de la spiramycine a été étudié respectivement dans une gamme de pH de 2 à 12 et des concentrations de NaCl allant de 0,1 à 0,5 mol/L avec une concentration initiale de la spiramycine de 40 mg/L. Le pH des solutions a été ajusté en utilisant 0,1 M de solutions de HCl ou de NaOH.

Des expériences de désorption ont été réalisées pour la bentonite activée et le charbon actif en raison de leur forte capacité d'adsorption pour la spiramycine par rapport aux autres adsorbants. Le charbon actif est choisi comme référence. Les expériences ont été menées dans des tubes bouchés à une température de 23 °C. Une solution de la spiramycine de 10 mL et une

concentration de 40 mg/L ont été utilisées dans des expériences d'adsorption avec 40 mg de la bentonite activée et du charbon actif à un temps d'équilibre de 90 min. Lors de la désorption en une étape, les solutions d'une concentration de 0,1 M de HCl et de NaOH ont été utilisées séparément avec de la bentonite activée ainsi que du charbon actif, après des expériences d'adsorption. Cependant, lors de la désorption en deux étapes, la spiramycine préalablement adsorbée sur de la bentonite activée et du charbon actif a été désorbée tout d'abord par une solution de NaOH 0,1 M (première étape), puis par une solution de HCl 0,1 M (deuxième étape). Des expériences de désorption ont été réalisées dans le même temps d'équilibre que le temps d'adsorption (90 min) à chaque étape. La régénération de l'adsorbant a été étudiée pendant trois cycles dans le cas d'une désorption en une étape et pendant cinq cycles pour la désorption en deux étapes.

Les concentrations de la spiramycine dans les solutions ont été analysées en utilisant un spectrophotomètre UV (Mapada UV1600) à la longueur d'onde λ_{\max} de 232 nm en utilisant des cellules de quartz de 1,0 cm après centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min et filtration en utilisant des filtres seringues d'une porosité de 0,45 μm . La longueur d'onde de la spiramycine a été obtenue à partir du spectre d'absorption UV-Visible du spiramycine affiché dans la figure 20. Les concentrations de la spiramycine restant dans les solutions ont été déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage présentée dans la figure 21.

La capacité d'adsorption à l'équilibre de la spiramycine par les adsorbants a été calculée en utilisant l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. (9)}$$

Avec q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), C_0 et C_e les concentrations initiales et à l'équilibre de la spiramycine en solution (mg/L), respectivement. V (L) le volume de la solution et m (g) est la masse des adsorbants.

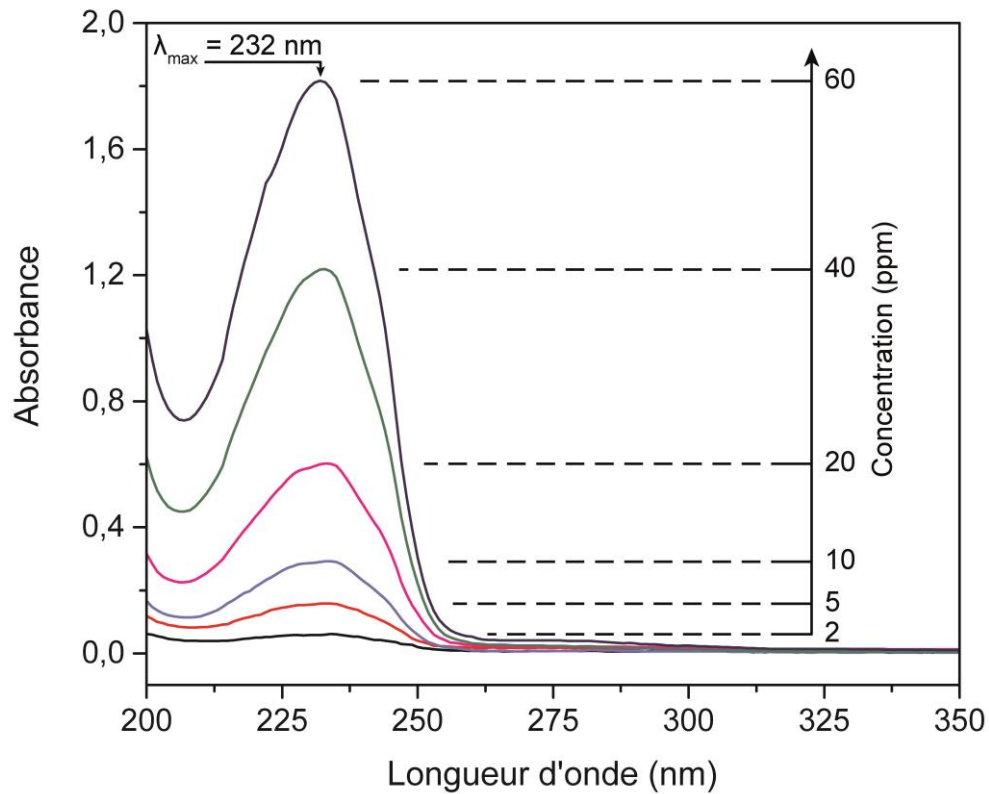


Figure 20: Spectre d'absorption UV-Visible de la spiramycine.

Les rendements d'adsorption et de désorption sont calculés respectivement par les équations suivantes [129]:

$$Adsorption \% = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (10)}$$

$$Désorption \% = \left(\frac{C_{e(dés)}}{C_{e(ads)}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (11)}$$

Avec $C_{e(dés)}$ est la concentration de la spiramycine désorbée à l'équilibre (mg/L) et $C_{e(ads)}$ la concentration à l'équilibre de la spiramycine adsorbée au début de l'expérience de désorption (mg/L).

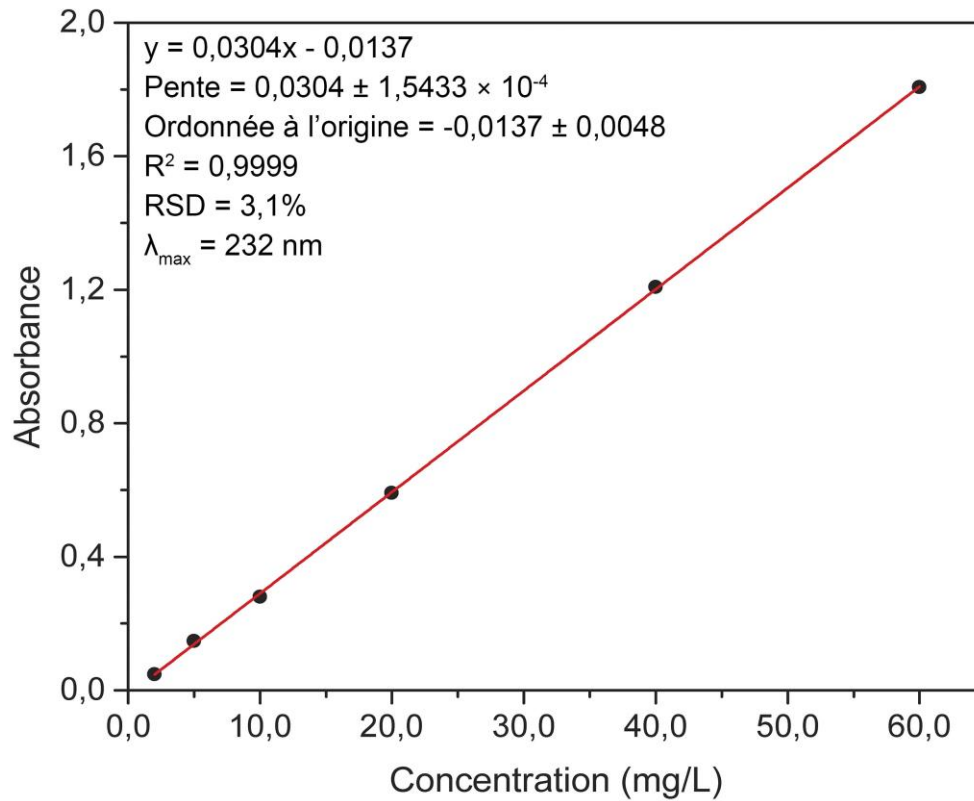


Figure 21: Courbe d'étalonnage de la spiramycine par UV-Visible.

3.7. Modélisation d'adsorption

3.7.1. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de comprendre le mécanisme d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés, parmi ces modèles, le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire sont les plus utilisés pour décrire les données expérimentales.

L'équation non-linéaire du modèle de pseudo-premier ordre est exprimée comme suit [130, 131]:

$$q_t = q_e \left(1 - \exp^{-k_1 t} \right) \quad \text{Eq. (12)}$$

La forme linéaire de cette équation est exprimée par [132, 133]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq. (13)}$$

Avec q_t et q_e sont les capacités d'adsorption (mg/g) à l'instant t (min) et à l'équilibre, respectivement. k_1 est la constante de pseudo-premier ordre (min^{-1}). Les paramètres du modèle sont obtenus à partir de la courbe linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ par rapport à t .

Concernant le modèle de pseudo-deuxième ordre, l'équation non-linéaire s'écrit par l'équation suivante [131, 134]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t q_e} \quad \text{Eq. (14)}$$

La forme linéaire du modèle de pseudo-deuxième ordre est présentée comme suit [135, 136]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. (15)}$$

Avec k_2 est la constante de pseudo-second ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$). Le $k_2 q_e^2$ est le taux d'adsorption initial décrit par l'équation $h = k_2 q_e^2$ ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}$). Les valeurs de q_e et k_2 peuvent être déterminées à partir de la courbe linéaire de t/q_t par rapport à t .

L'équation du modèle de la diffusion intraparticulaire, selon la théorie de Weber et Morris [137 – 139]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad \text{Eq. (16)}$$

Avec k_i est la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$) et c est l'ordonnée à l'origine (mg/g). La courbe de q_t par rapport à $t^{1/2}$ doit être linéaire avec k_i est la pente et c l'ordonnée à l'origine, lorsque le mécanisme d'adsorption suit le modèle de diffusion intraparticulaire. La diffusion devient l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption si la ligne passe par l'origine. Autrement, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape contrôlant la cinétique [140].

Les tracés peuvent présenter une multilinéarité, indiquant que le processus de sorption est contrôlé par plus d'un mécanisme [141, 142]. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine indiquent l'étendue de l'épaisseur de la couche limite de diffusion, plus l'ordonnée à l'origine est grande, plus l'effet de la couche limite est grand [141, 143]. Le modèle de diffusion intraparticulaire suppose que trois étapes consécutives ont lieu au cours du processus d'adsorption [138]. La première étape est la diffusion externe rapide ou la diffusion de film de l'adsorbat à partir de la

solution vers la surface externe du l'adsorbant. La seconde étape est la diffusion interne où l'adsorbat s'adsorbe progressivement sur les sites intérieurs de l'adsorbant. Ainsi, la diffusion intraparticulaire est limitante. Enfin, la troisième étape est l'adsorption de l'adsorbat à la surface intérieure du l'adsorbant. À ce stade, la diffusion intraparticulaire est diminuée en raison de la diminution des sites disponibles de l'adsorbant ainsi que la faible concentration de l'adsorbat dans la solution.

3.7.2. Isothermes d'adsorption

3.7.2.1. Types d'isothermes

L'équilibre d'adsorption ou la distribution de la concentration des polluants entre une phase liquide et solide est un concept important pour comprendre l'interaction de ces polluants avec les différents adsorbants ainsi que leur mobilité dans l'environnement. Cette distribution est représentée par le coefficient de distribution K_D , qui est défini par l'équation suivante:

$$K_D = \frac{C_s}{C_e} = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq. (17)}$$

Avec K_D est le coefficient de distribution, C_s (ou q_e) est la concentration du polluant dans la phase solide et C_e est la concentration du polluant à l'équilibre dans la phase liquide.

La valeur du rapport des concentrations indique l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant. Elle a été déterminée sur une gamme de concentrations. Le tracé résultant est appelé isotherme d'adsorption. La relation entre la forme d'isotherme d'adsorption et le mécanisme d'adsorption de l'adsorbat par l'adsorbant est proposée par Giles et al. [144]. Quatre types d'isothermes d'adsorption sont largement observés (Figure 22):

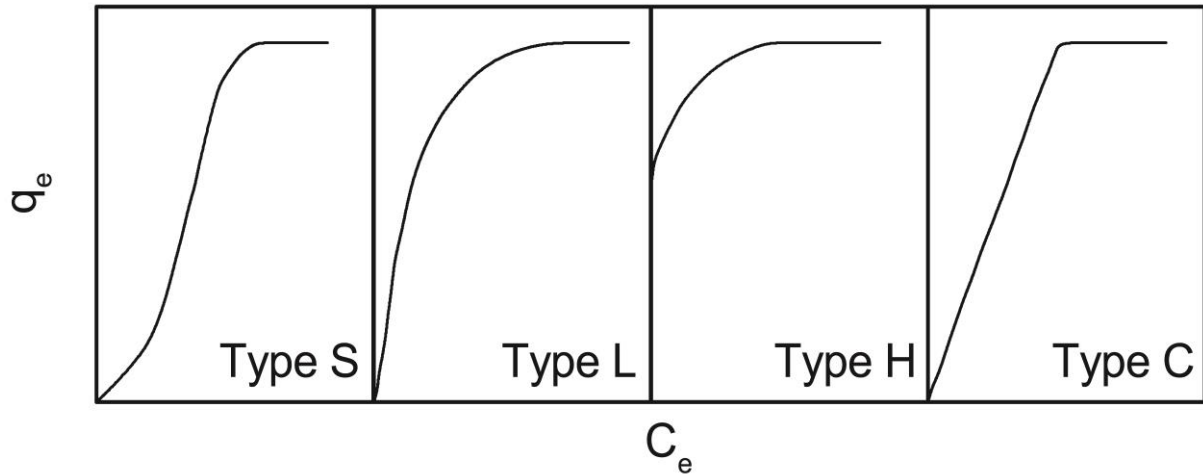


Figure 22: Types d'isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.

- L'isotherme de type C présente une pente initiale qui reste indépendante de la concentration de l'adsorbant dans la solution. Le rapport entre la concentration de l'adsorbant restant en solution et adsorbé sur le solide est le même à n'importe quelle concentration. La courbe est une ligne d'origine zéro.
- L'isotherme de type S est caractérisé par une pente initiale qui augmente avec la concentration de l'adsorbant dans la solution. Ceci suggère que l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant est faible à faible concentration. L'adsorption devient plus facile lorsque la concentration augmente.
- L'isotherme de type L est caractérisée par une pente initiale qui n'augmente pas avec la concentration de l'adsorbant dans la solution. Le rapport entre la concentration de l'adsorbant restant en solution et adsorbé sur le solide diminue lorsque la concentration en soluté augmente. Plus les sites de la surface de l'adsorbant sont remplis, il devient de plus en plus difficile pour l'adsorbant de trouver un site vacant disponible.
- L'isotherme de type H est caractérisée par une pente initiale qui indique la forte affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant. Ce type est un cas particulier de l'isotherme de type L.

3.7.2.2. Modèles d'isothermes

La modélisation des données expérimentales par des modèles d'isotherme d'adsorption permet la compréhension et la prédiction des mécanismes d'adsorption, propriétés de surface et affinités de l'adsorbant [122]. Ces modèles sont classés selon leur nombre de paramètres, en

modèles à deux paramètres (comme Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich), modèles à trois paramètres (comme Sips, Redlich-Peterson et Toth) et modèles à quatre paramètres ou plus (comme Weber-van Vliet et Fritz-Schluender). Parmi ces modèles les isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich et Temkin sont les plus connues et utilisées pour décrire les données expérimentales.

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène et que l'adsorption se produit par une couverture monocouche sans interaction entre les molécules d'adsorbat et les sites adjacents [131]. Les équations non-linéaires et linéaires de ce modèle sont exprimées respectivement par Eq. 18 et Eq. 19 [145 – 148]:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq. (18)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq. (19)}$$

Avec q_m est la capacité d'adsorption maximale (mg/g) et k_L est la constante de Langmuir (L/mg). Le modèle décrit bien les données expérimentales lorsque le tracé de C_e/q_e par rapport à C_e est une ligne droite (linéaire).

Le modèle de Freundlich est une équation empirique décrivant la relation entre la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant et dans la phase liquide. Il peut être appliqué à l'adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes [149].

Les formes non-linéaires et linéaires de l'équation du modèle de Freundlich sont présentées respectivement par Eq. 20 et Eq. 21 [150 – 153]:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (20)}$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \text{Eq. (21)}$$

Avec k_F est la constante de capacité d'adsorption de Freundlich (mg/g) et $1/n$ est la constante d'intensité d'adsorption de Freundlich. Les paramètres de Freundlich peuvent être déterminés en traçant $\ln q_e$ par rapport à $\ln C_e$.

Le modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich est un modèle d'adsorption empirique généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec la distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces hétérogènes. Les équations non-linéaires et linéaires de ce modèle sont exprimées respectivement par Eq. 22 et Eq. 23 [154 – 157]:

$$q_e = q_s \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad \text{Eq. (22)}$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2 \quad \text{Eq. (23)}$$

Avec q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_s est la capacité de saturation théorique d'isotherme (mg/g), et k_{ad} est la constante d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (mol^2/J^2). Les valeurs de q_s et k_{ad} sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln q_e$ par rapport à ε^2 , ε le potentiel de Polanyi, est calculé par Eq. 24 [158]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq. (24)}$$

Avec R, T et C_e représentent respectivement la constante de gaz parfaits (8,314 J/mol.K), la température absolue (K) et la concentration d'équilibre d'adsorbat (mg/L).

L'isotherme d'adsorption de Temkin est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec la couverture due à l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les formes non-linéaires et linéaires du modèle s'écrivent respectivement comme [159, 160]:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad \text{Eq. (25)}$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad \text{Eq. (26)}$$

Avec R, T et b_T représentent respectivement la constante de gaz parfaits (8,314 J/mol.K), la température absolue (K) et la constante d'isotherme de Temkin (J/mol). A_T est la constante de liaison à l'équilibre d'isotherme de Temkin (L/g) et C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L). Le rapport RT/b_T est égal à B_T selon l'équation $B_T=RT/b_T$.

3.7.3. Fonctions d'erreurs

L'utilisation des formes linéaires et non linéaires des modèles détermine la nature du modèle qui décrit bien les données expérimentales ainsi que les paramètres calculés, en raison des différences dans la fonction d'erreur qui variaient lors de la linéarisation de l'équation non-linéaire et la méthode de linéarisation des modèles. Parmi les fonctions d'erreurs les plus utilisées, on trouve le coefficient de détermination (R^2), la somme de la racine carrée des erreurs (SSE) et Chi-deux réduite ($\chi^2_{réduite}$). Une petite valeur de $\chi^2_{réduite}$ et SSE indique une bonne similitude des données expérimentales. Ces fonctions sont exprimées par les équations suivantes [134, 147, 161 – 166]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - \bar{q}_{e,exp})_i^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - \bar{q}_{e,exp})_i^2 + \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})_i^2} \quad \text{Eq. (27)}$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})_i^2 \quad \text{Eq. (28)}$$

$$\chi^2_{réduite} = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})_i^2}{q_{e,cal}} \quad \text{Eq. (29)}$$

Avec $q_{e,exp}$ est la capacité d'adsorption (mg/g) expérimentale et $q_{e,cal}$ la capacité d'adsorption (mg/g) calculée par le modèle, à l'équilibre. $\bar{q}_{e,exp}$ est la moyenne de $q_{e,exp}$. n est le nombre des points expérimentaux et p le nombre de paramètres du modèle.

3.7.4. Thermodynamique d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement un phénomène exothermique, mais parfois peut être endothermique selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat. Cette caractéristique indique les effets thermiques sur le processus d'adsorption. En effet, les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard de Gibbs ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminées. L'enthalpie libre standard peut être calculée à partir de l'équation suivante [152]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad \text{Eq. (30)}$$

Avec R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K), T est la température en (K) et K° est la constante d'équilibre standard (sans dimension).

Le coefficient de distribution (K_D) est déterminé à l'aide de l'équation suivante [167]:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq. (31)}$$

Avec q_e est la concentration d'adsorbat à l'équilibre sur l'adsorbant (mg/L) et C_e est la concentration d'adsorbat à l'équilibre en solution (mg/L). L'unité de K_D est en L/g [168].

La constante d'équilibre standard (K°) est ensuite calculée à l'aide de l'équation suivante [169]:

$$K^\circ = K_D \times M_{\text{adsorbat}} \times C_{\text{eau}}^\circ \quad \text{Eq. (32)}$$

Avec M_{adsorbat} est la masse molaire de l'adsorbat, pour spiramycine est égale à 843,06 g/mol et C_{eau}° est la concentration molaire de l'eau, égale à 55,5 mol/L.

L'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° sont obtenus en utilisant l'équation de Van't-Hoff [130, 167]:

$$\ln K^\circ = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Eq. (33)}$$

Avec la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe de $\ln K^\circ$ par rapport à $1/T$ sont respectivement $-\Delta H^\circ/R$ et $\Delta S^\circ/R$.

Conclusion

Dans ce chapitre, les espèces de la spiramycine présentes dans une solution aqueuse en fonction de la valeur de pH ainsi que la méthodologie de préparation des adsorbants étudiés ont été présentées. Selon le protocole d'optimisation des paramètres expérimentaux d'adsorption présenté dans ce chapitre, nous avons caractérisé les différents adsorbants et étudié leur interaction avec la spiramycine dans le milieu aqueux.

Chapitre 4

Adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés: Expérimentation

Introduction

L'affinité d'adsorbant au micropolluant est un facteur primordial dans les procédés de traitement par adsorption. En outre, l'efficacité d'adsorption du micropolluant est significativement influencée par les paramètres expérimentaux. En effet, pour trouver l'adsorbant le plus performant pour l'élimination d'un micropolluant dans le milieu aqueux, l'étude de la surface d'adsorbant et l'effet des paramètres expérimentaux sur son interaction avec le micropolluant est nécessaire. Le chapitre présent est consacré à l'étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur l'adsorption de la spiramycine par ces adsorbants. La possibilité de régénération d'adsorbants performants est étudiée.

4.1. Optimisation des paramètres d'adsorption de la spiramycine

4.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbants sur l'adsorption de la spiramycine par les différents adsorbants a été étudié et présenté dans la figure 23. Comme on peut le voir, le pourcentage d'adsorption des molécules de la spiramycine par les adsorbants augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbants. Pour la bentonite naturelle et activée, on voit que ces adsorbants ont une affinité élevée pour la spiramycine, 95% des molécules de la spiramycine sont adsorbées à l'équilibre avec la masse 60 mg et pour une concentration de 50 ppm de la spiramycine. Cette affinité est due à la présence de plusieurs sites vacants sur la surface de la bentonite naturelle et activée. Par contre, avant la valeur d'équilibre (95%), on voit que le pourcentage d'adsorption de la spiramycine est supérieur en présence de la bentonite activée que pour la bentonite naturelle. Ceci indique que les molécules de la spiramycine sont facilement accessibles aux sites vacants de la bentonite activée. Ces résultats montrent que l'activation acide de la bentonite naturelle améliore son affinité et donc sa capacité d'adsorption des molécules de la spiramycine même en solution concentrée. Pour la kaolinite naturelle et activée, l'affinité vers la spiramycine est faible même avec l'activation acide de la kaolinite naturelle et l'adsorption de la spiramycine à des concentrations moins élevées. Ce qui montre que les surfaces de la kaolinite naturelle et activée ont un nombre limité des sites capables d'interagir avec la molécule de la spiramycine. En revanche, pour le ghassoul naturel et activé, on constate qu'il y a une large différence du pourcentage d'adsorption après l'activation acide du ghassoul naturel.

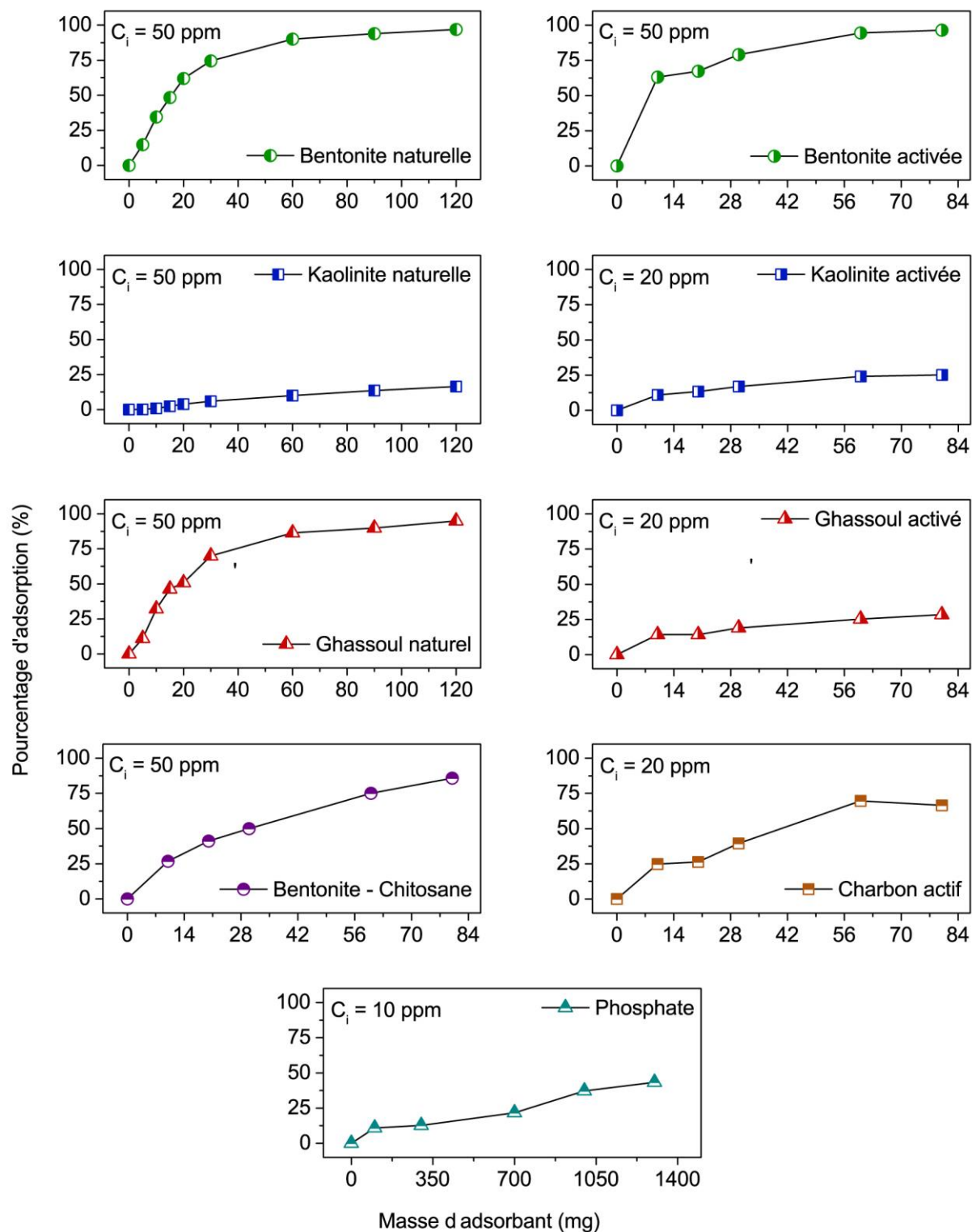


Figure 23: Effet de la masse d'adsorbants.

Le pourcentage de l'adsorption de la spiramycine a diminué de 86 à 25% respectivement pour le ghassoul naturel (50 ppm de la spiramycine) et ghassoul activé (20 ppm de la spiramycine) à la masse 60 mg. Cette différence révèle que la surface du ghassoul naturel a

changé après l'activation acide (ghassoul activé). En effet, les sites vacants ne sont plus disponibles ce qui explique la diminution du pourcentage des molécules de la spiramycine adsorbées par le ghassoul activé. D'autre part, le pourcentage d'adsorption du charbon actif (à 20 ppm de la spiramycine) et du composite bentonite-chitosane (à 50 ppm de la spiramycine) augmente lentement pour atteindre l'équilibre à 70% avec la masse 60 mg. Ceci indique que les molécules de la spiramycine sont difficilement accessibles aux sites vacants disponibles sur les surfaces du charbon actif et de la bentonite-chitosane. Étant donné que le pourcentage d'adsorption du composite bentonite-chitosane est obtenu dans une solution plus concentrée par les molécules de la spiramycine (50 ppm) que celle du charbon actif (20 ppm), alors, l'affinité du composite bentonite-chitosane vers la spiramycine est meilleure par rapport à celle du charbon actif. Concernant, le pourcentage d'adsorption en présence du phosphate naturel dans une solution à faible concentration de la spiramycine (10 ppm) augmente très lentement avec l'augmentation de la masse ajoutée. Ce résultat montre que la surface du phosphate naturel a un nombre très limité de sites vacants favorables à l'adsorption de la spiramycine. La comparaison des pourcentages d'adsorption en présence des argiles activées (bentonite activée, bentonite-chitosane, kaolinite activée et ghassoul activée) ainsi que le charbon actif et le phosphate naturel révèle le classement suivant selon l'affinité de ces adsorbants vers la molécule de la spiramycine:

Bentonite activée > bentonite-chitosane > charbon actif > ghassoul activé > kaolinite activée > phosphate naturel.

D'après ce classement, on remarque que l'affinité du charbon actif vers la spiramycine est inférieure à celle de la bentonite activée et du composite bentonite-chitosane. Le tableau 7 représente les valeurs de la surface spécifique et la capacité d'échange cationique pour chaque adsorbant.

Tableau 7: Surface spécifique et la capacité d'échange cationique des adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange cationique (éq/kg)
Bentonite activée	67	0,31
Bentonite-chitosane	109	0,31
Charbon actif	42	0,19
Ghassoul activé	12	0,01
Kaolinite activée	6	0,03
Phosphate naturel	21	0,22

Évidemment, avec une surface spécifique (S_{BM}) et une capacité d'échange cationique (CEC) élevées, la bentonite activée et la bentonite-chitosane ont plus de sites vacants interagissant avec les molécules de la spiramycine que du charbon actif. De plus, la valeur supérieure de la surface spécifique du composite bentonite-chitosane par rapport à la valeur de la bentonite activée prouve que les sites vacants de la surface du composite ne sont pas accessibles facilement par les molécules de la spiramycine. Cela peut être dû à la présence du chitosane qui recouvre les feuillets de la bentonite et donc il ralentit l'interaction entre les sites de la bentonite avec la spiramycine. Par contre, pour le ghassoul activé, la kaolinite activée et le phosphate naturel, la surface spécifique et la capacité d'échange cationique restent très faibles par rapport aux autres adsorbants. Ce qui explique le faible pourcentage d'adsorption de ces adsorbants.

4.1.2. Cinétique d'adsorption et modélisation

Le transfert des molécules polluantes (Adsorbats) de la phase liquide à la phase solide (Adsorbants) est régi par plusieurs facteurs physico-chimiques. La cinétique d'adsorption est l'un des facteurs limitants. Elle repose sur la détermination du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre entre les deux phases liquide/solide.

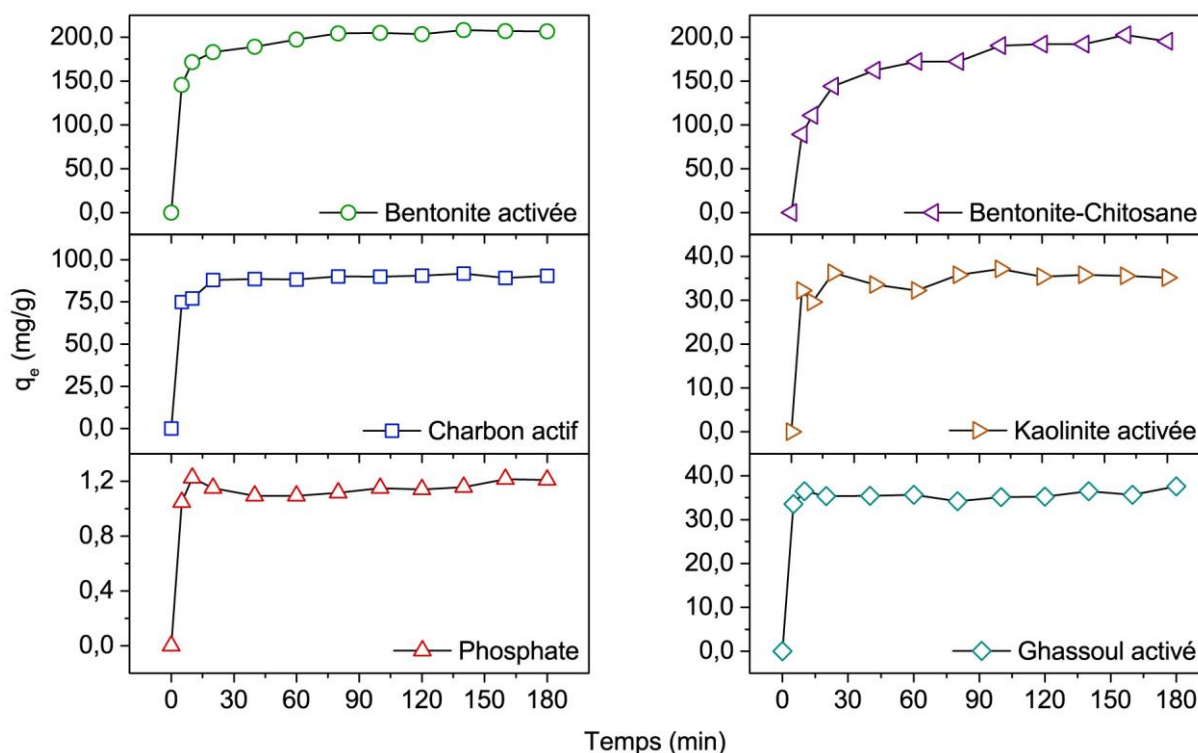


Figure 24: Cinétique d'adsorption de la spiramycine.

La figure 24 présente la relation entre le temps d'agitation et la capacité d'adsorption de la bentonite activée, bentonite-chitosane, charbon actif, ghassoul activé, kaolinite activée et le phosphate naturel. Cette figure montre que la capacité d'adsorption de ces adsorbants augmente rapidement dans les 30 premières minutes puis augmente lentement jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption en 90 min. Par conséquent, le temps de contact de 90 min est utilisé pour des études ultérieures. La comparaison entre les capacités expérimentales des adsorbants montre clairement que la capacité d'adsorption de la bentonite activée (202,5 mg/g) et du composite bentonite-chitosane (181,6 mg/g) est presque deux fois supérieure à la capacité d'adsorption du charbon actif (89,7 mg/g) et cinq fois supérieure à celle du ghassoul activé (35,1 mg/g) et de la kaolinite activée (35,1 mg/g) à l'équilibre. Cependant, pour le phosphate naturel, la capacité d'adsorption (1,1 mg/g) est très faible par rapport aux autres adsorbants. Ces résultats révèlent que l'adsorption de la spiramycine est plus favorable par la bentonite activée et la bentonite-chitosane que par le charbon actif, ghassoul activé, kaolinite activée et le phosphate naturel. Le classement de ces adsorbants selon leur capacité d'adsorption de la spiramycine est:

Bentonite activée > bentonite-chitosane > charbon actif > ghassoul activé > kaolinite activée > phosphate naturel.

Afin d'étudier les mécanismes d'adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire (voir chapitre 2) ont été appliqués aux données expérimentales. Les tracés de la modélisation linéaire de chaque adsorbant sont représentés dans les figures 25a et 25b.

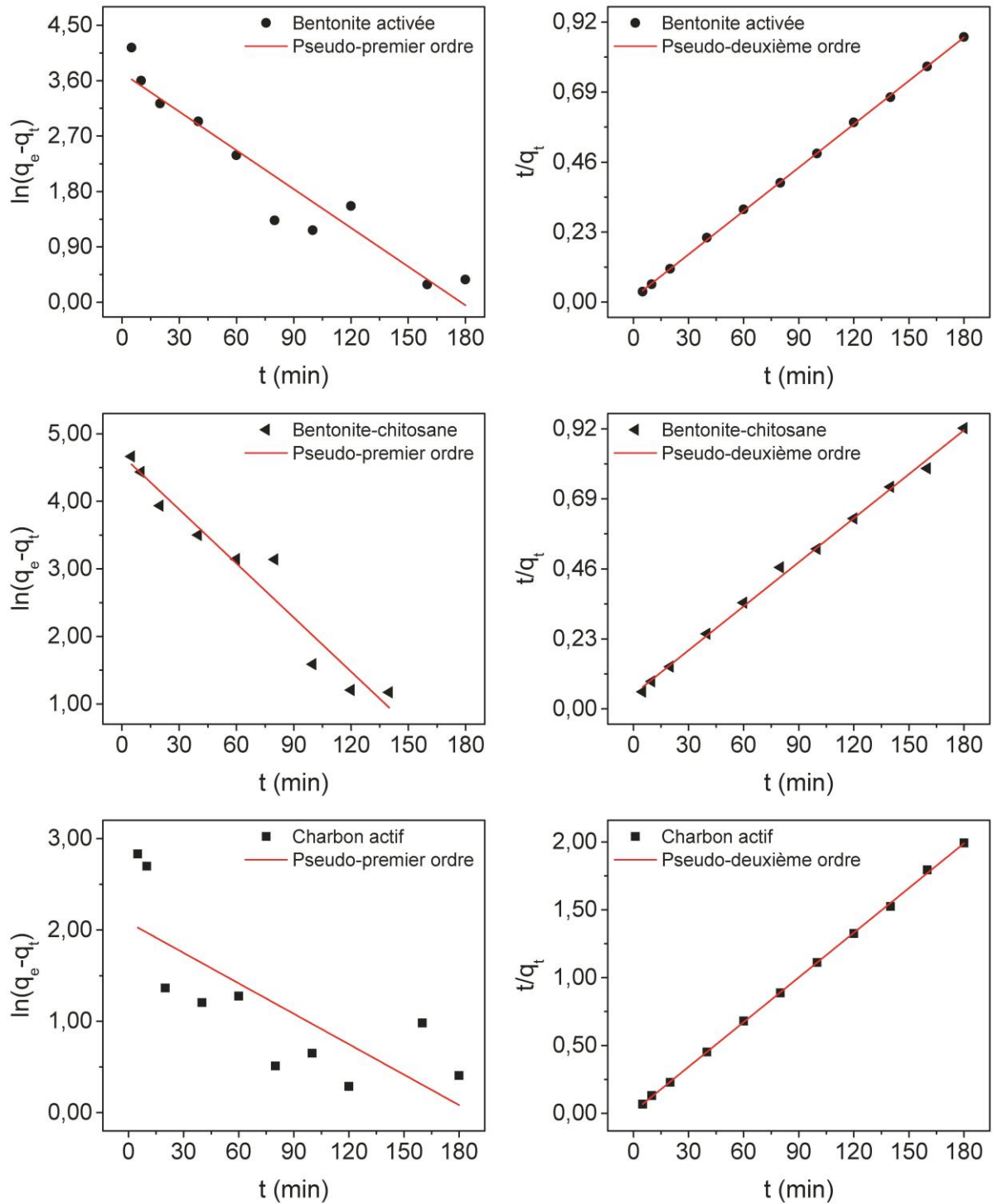


Figure 25a: Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur bentonite activée, bentonite-chitosane et charbon actif.

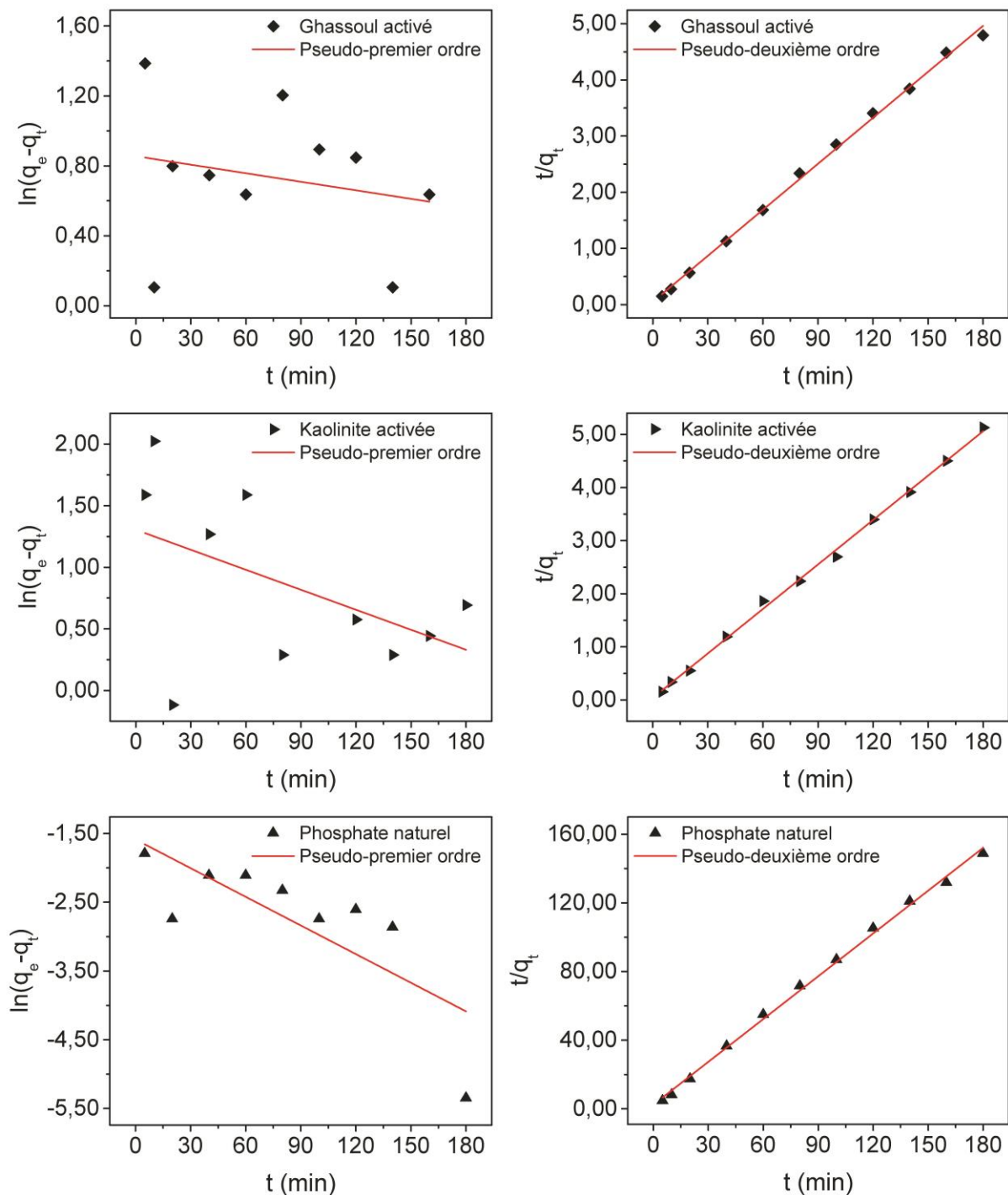


Figure 25b: Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur ghassoul activé, kaolinite activée et phosphate naturel.

Le tableau 8 présente les paramètres cinétiques et les fonctions d'erreurs R^2 , SSE et χ^2 réduite de chaque adsorbant selon la forme linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

Tableau 8: Paramètres de la cinétique d'adsorption de chaque adsorbant selon la forme linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

		Bentonite activée	Bentonite chitosane	Charbon actif	Ghassoul activé	Kaolinite activée	Phosphate naturel
Pseudo-premier ordre	$q_{e,exp}$ (mg/g)	202,44	181,58	89,71	35,06	35,11	1,13
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	41,52	88,01	8,02	2,35	3,68	0,20
	k_1 (min ⁻¹)	$2,10 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,63 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-2}$
	R^2	0,9199	0,8881	0,5885	0,0489	0,2470	0,5933
	SSE	1,32	$7,36 \times 10^{-1}$	2,97	1,43	3,37	3,54
	$\chi^2_{réduite}$	$1,65 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-1}$	$3,72 \times 10^{-1}$	$1,78 \times 10^{-1}$	$4,21 \times 10^{-1}$	$5,05 \times 10^{-1}$
Pseudo-deuxième ordre	$q_{e,cal}$ (mg/g)	210,44	207,44	91,01	36,64	35,82	1,20
	k_2 (g/mg.min)	$1,58 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-4}$	$9,58 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-1}$
	h (mg/g.min)	70,15	20,89	79,35	20,44	25,99	0,41
	R^2	0,9998	0,9973	0,9997	0,9978	0,9983	0,9974
	SSE	$1,90 \times 10^{-4}$	$2,43 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$6,16 \times 10^{-2}$	$5,13 \times 10^{-2}$	67,48
	$\chi^2_{réduite}$	$2,11 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-4}$	$6,85 \times 10^{-3}$	$5,69 \times 10^{-3}$	7,50

Comme on peut le voir, les coefficients R^2 pour le modèle de pseudo-deuxième ordre sont plus élevés que ceux du modèle de pseudo-premier ordre (supérieur à 0,995). En outre, les valeurs de SSE et $\chi^2_{réduite}$ pour le modèle de pseudo-deuxième ordre sont généralement faibles par rapport aux valeurs obtenues par le modèle de pseudo-premier ordre. De plus, il existe une bonne concordance entre les capacités d'adsorption expérimentales ($q_{e,exp}$) et les capacités d'adsorption calculées ($q_{e,cal}$) obtenues à partir du modèle de pseudo-deuxième ordre. Cependant, les valeurs de la capacité d'adsorption calculée ($q_{e,cal}$) s'écartent significativement des valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{e,exp}$) pour le modèle de pseudo-premier ordre.

Ces résultats indiquent que le modèle de pseudo-deuxième ordre a mieux décrit les données expérimentales que le modèle de pseudo-premier ordre. Par conséquent, l'adsorption de la spiramycine sur ces adsorbants suit le modèle de pseudo-deuxième ordre.

D'autre part, les tracés de la modélisation non-linéaire de chaque adsorbant sont représentés dans les figures 26a et 26b.

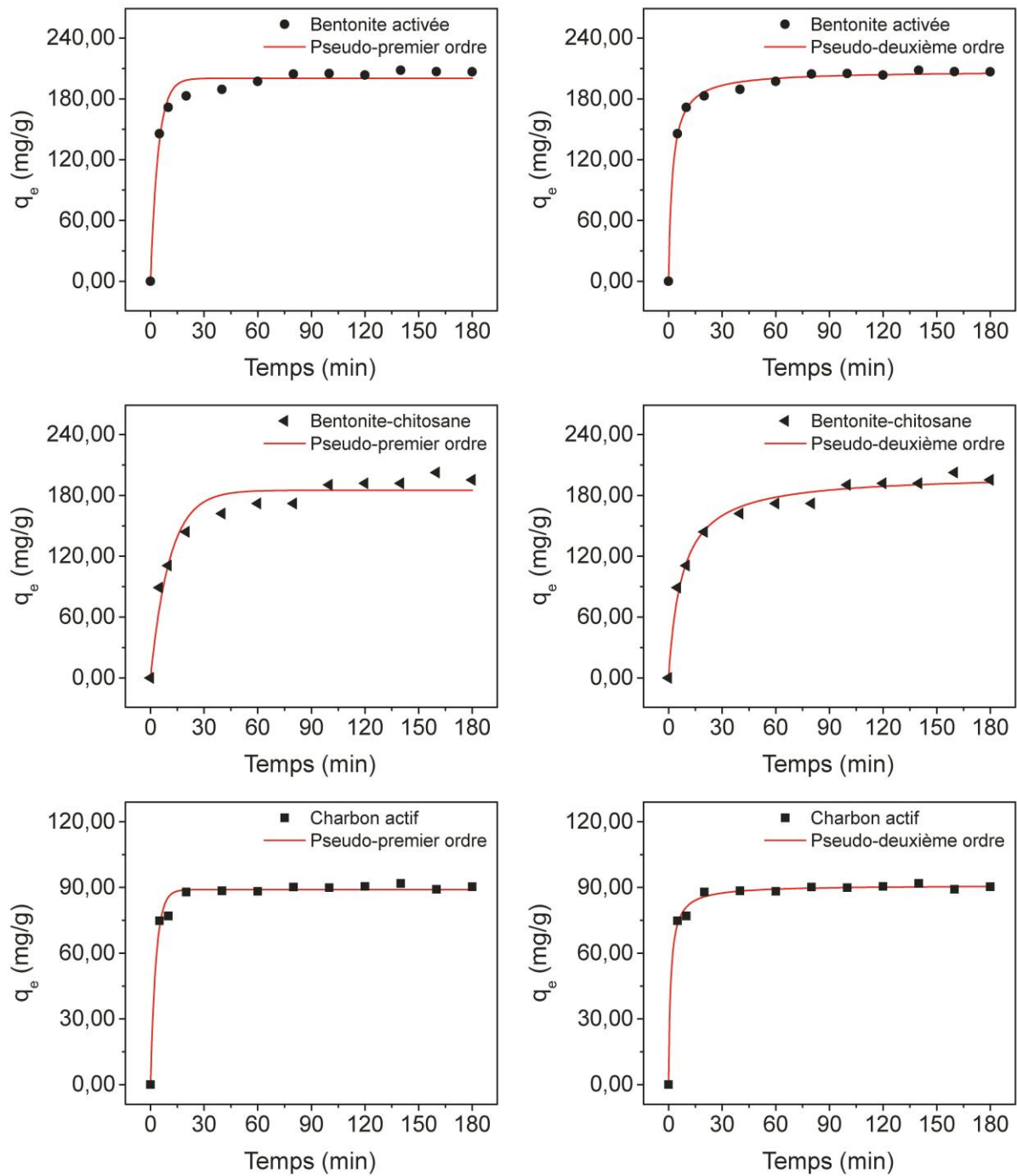


Figure 26a: Modélisation non-linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur bentonite activée, bentonite-chitosane et charbon actif.

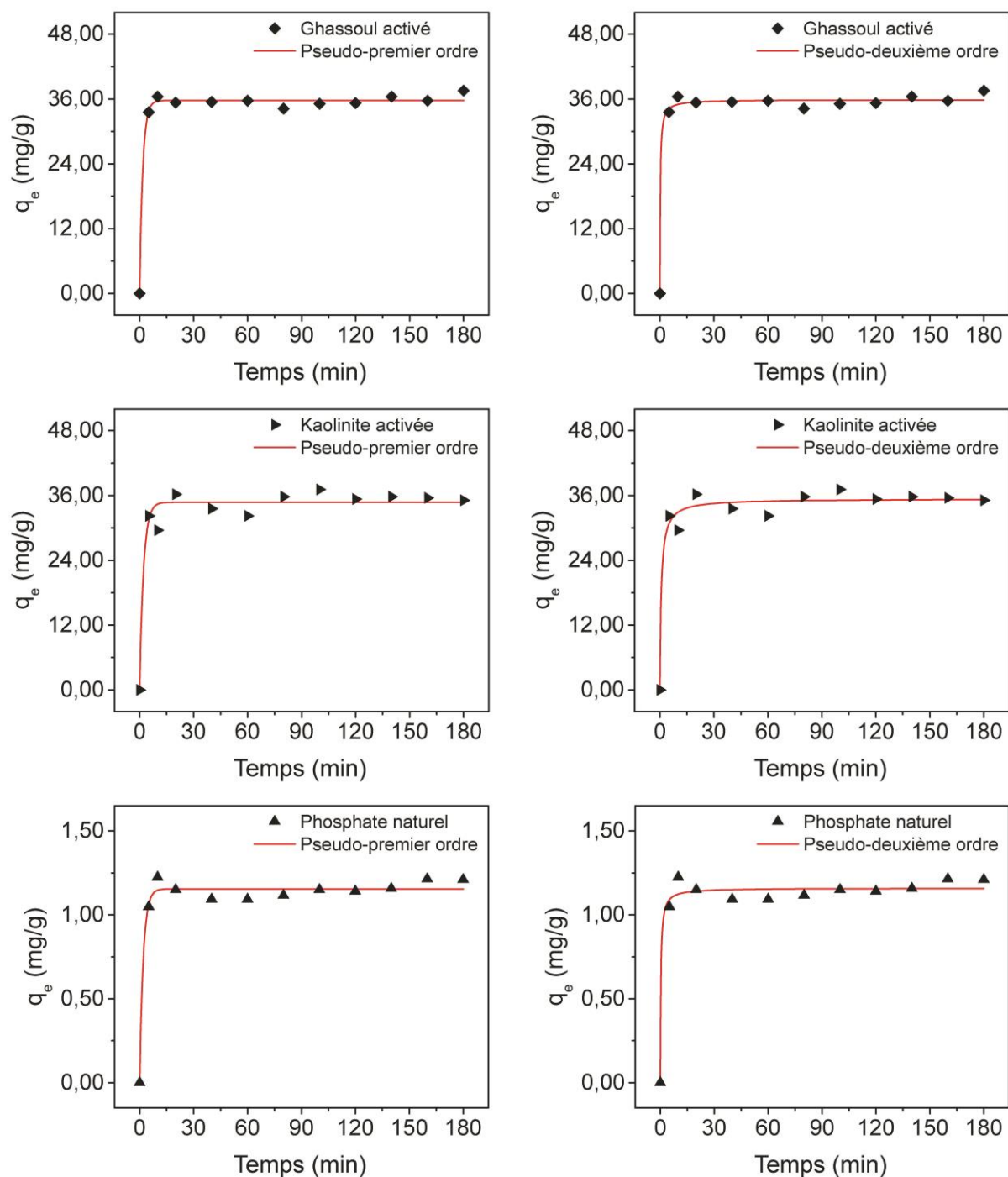


Figure 26b: Modélisation non-linéaire de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur ghassoul activé, kaolinite activée et phosphate naturel.

Les paramètres cinétiques et les fonctions d'erreurs de la forme non-linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9: Paramètres de la cinétique d'adsorption de chaque adsorbant selon la forme non-linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

		Bentonite activée	Bentonite chitosane	Charbon actif	Ghassoul activé	Kaolinite activée	Phosphate naturel
Pseudo-premier ordre	$q_{e,exp}$ (mg/g)	202,44	181,58	89,71	35,06	35,11	1,13
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	200,26	185,08	89,03	35,71	34,75	1,15
	k_1 (min ⁻¹)	$2,33 \times 10^{-1}$	$9,29 \times 10^{-2}$	$3,24 \times 10^{-1}$	$5,70 \times 10^{-1}$	$4,59 \times 10^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$
	R^2	0,9813	0,9548	0,9862	0,9934	0,9620	0,9822
	SSE	708,02	1754,32	100,36	7,71	43,19	$2,20 \times 10^{-2}$
	$\chi^2_{réduite}$	70,80	175,43	10,04	$7,71 \times 10^{-1}$	4,32	$2,20 \times 10^{-3}$
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	207,59	201,03	91,07	35,86	35,40	1,16
Pseudo-deuxième ordre	k_2 (g/mg.min)	$2,17 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-4}$	$8,90 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-1}$	$3,71 \times 10^{-2}$	2,70
	h (mg/g.min)	94,81	26,15	73,81	144,67	46,49	3,63
	R^2	0,9969	0,9881	0,9959	0,9922	0,9721	0,9784
	SSE	115,89	461,36	29,57	9,10	31,67	$2,66 \times 10^{-2}$
	$\chi^2_{réduite}$	11,59	46,14	2,96	$9,10 \times 10^{-1}$	3,17	$2,66 \times 10^{-3}$

On peut constater d'après les données de la bentonite activée, bentonite-chitosane et le charbon actif que les valeurs de R^2 sont élevées tandis que les valeurs de SSE et $\chi^2_{réduite}$ sont faibles pour le modèle de pseudo-deuxième ordre par rapport au modèle de pseudo-premier ordre. Par ailleurs, pour le ghassoul activé, kaolinite activée et phosphate naturel on trouve que les valeurs calculées pour les deux modèles sont généralement semblables. La comparaison entre les deux formes de modélisation révèle que la cinétique d'adsorption de la spiramycine par les six adsorbants est décrite bien par le modèle de pseudo-deuxième ordre.

– Diffusion intraparticulaire

Concernant le modèle de la diffusion intraparticulaire, la figure 27 montre que les tracés présentent une multilinéarité suggérant que le processus d'adsorption de la spiramycine est contrôlé par plus d'un mécanisme. Trois étapes sont observées dans tous les tracés. L'étape initiale est l'adsorption rapide des molécules de la spiramycine sur la surface externe des adsorbants (diffusion de la couche limite). Ensuite, à la deuxième étape, les molécules de la

spiramycine sont progressivement diffusées et adsorbées sur les sites internes des adsorbants (diffusion intraparticulaire). Puis, à l'étape finale, c'est l'équilibre d'adsorption entre les molécules de la spiramycine et les adsorbants.

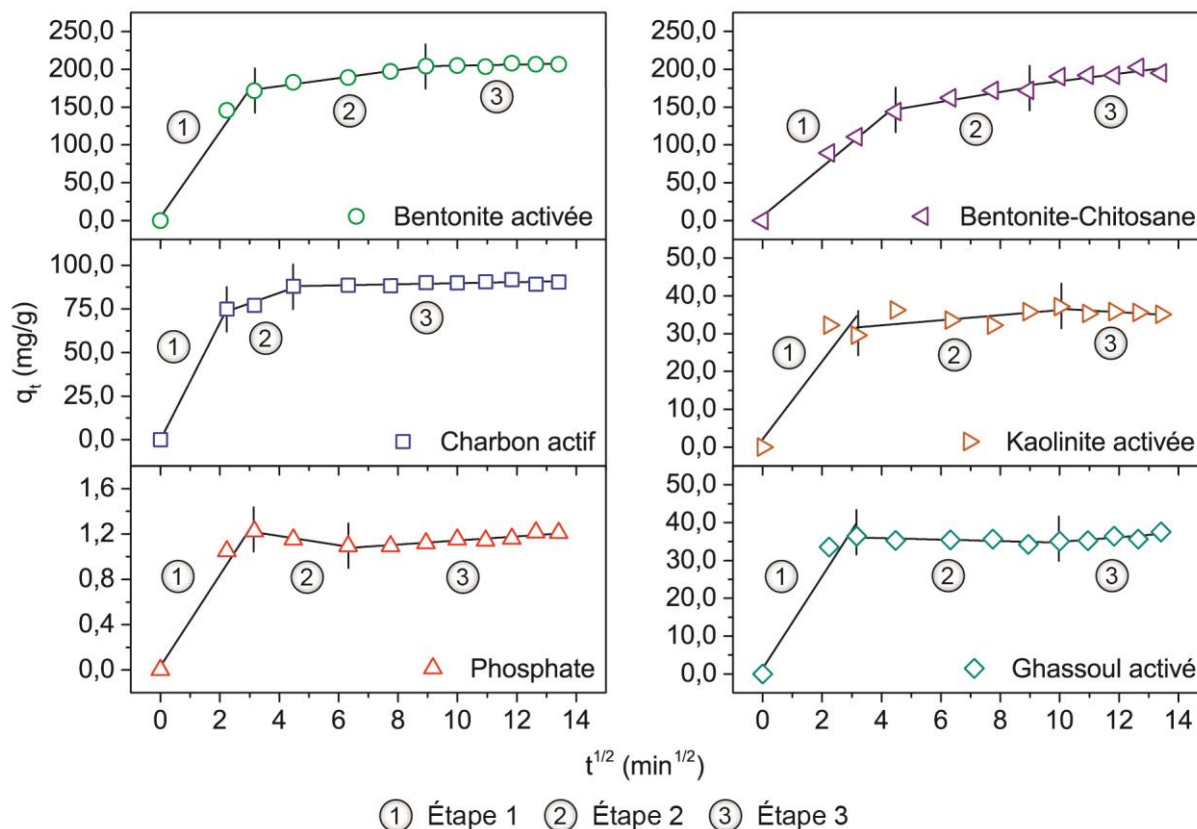


Figure 27: Diffusion intraparticulaire de la spiramycine.

Les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire sont donnés dans le tableau 10. On peut voir que le modèle de diffusion intraparticulaire décrit bien la première et la deuxième étape pour la bentonite activée, le composite bentonite-chitosane, le charbon actif et le phosphate naturel. Par contre, pour le ghassoul activé et la kaolinite activée, le modèle décrit la première étape seulement. Pour les adsorbants à deux étapes, la comparaison des paramètres révèle que la vitesse de diffusion et les constantes d'ordonnée à l'origine diminuent à l'étape 1, tandis qu'elles augmentent à l'étape 2. De plus, les valeurs de ces paramètres sont élevées pour la bentonite activée suivie du composite bentonite-chitosane, puis le charbon actif et le phosphate naturel. Par conséquent, l'épaisseur de la couche limite est augmentée lors du passage de l'étape 1 à l'étape 2, ce qui suggère que la diffusion de surface joue un rôle important en tant qu'une étape limitante de la vitesse d'adsorption de la spiramycine. L'ordre des adsorbants en fonction de l'importance de la diffusion de surface est bentonite activée > bentonite-chitosane

> charbon actif > phosphate naturel. En conséquence, l'adsorption de la spiramycine sur ces adsorbants est contrôlée par trois mécanismes concurrents, le mécanisme du pseudo-deuxième ordre, la diffusion du film et la diffusion intraparticulaire. En revanche, pour le ghassoul activé et la kaolinite activée, l'adsorption est contrôlée par la diffusion du film et le mécanisme du pseudo-deuxième ordre.

Tableau 10: Paramètres de la cinétique d'adsorption de chaque adsorbant selon le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Étape		Bentonite activée	Bentonite chitosane	Charbon actif	Ghassoul activé	Kaolinite activée	Phosphate naturel
1	k_{i1} (mg/g.min ^{1/2})	56,25	32,41	33,47	12,17	10,28	$4,02 \times 10^{-1}$
	c_1 (mg/g)	4,48	5,99	0,00	1,44	2,09	$3,37 \times 10^{-2}$
	R_1^2	0,9783	0,9822	1,0000	0,9534	0,8736	0,9761
2	k_{i2} (mg/g.min ^{1/2})	5,35	6,55	6,02	$-1,98 \times 10^{-1}$	$6,73 \times 10^{-1}$	$-4,07 \times 10^{-2}$
	c_2 (mg/g)	156,25	117,54	60,12	36,71	29,51	1,34
	R_2^2	0,9830	0,9088	0,9290	0,5174	0,3841	0,9707
3	k_{i3} (mg/g.min ^{1/2})	$7,08 \times 10^{-1}$	$1,38 \times 10^{-1}$	$3,09 \times 10^{-1}$	1,09	-1,33	$1,79 \times 10^{-2}$
	c_3 (mg/g)	197,68	-14,93	86,65	-27,55	59,45	$9,63 \times 10^{-1}$
	R_3^2	0,4362	0,6917	0,5353	0,6751	0,6019	0,8846

4.1.3. Isothermes d'adsorption et modélisation

La capacité d'adsorption des molécules polluantes par les adsorbants est déterminée par l'isotherme d'adsorption de chaque adsorbant à l'équilibre. La capacité d'adsorption est la capacité d'un adsorbant de fixer le maximum des molécules polluantes à l'équilibre. Par conséquent, à l'équilibre entre les deux phases liquide/solide, les polluants sont soit adsorbés sur la surface d'adsorbant ou restés en solution. La distribution de ces polluants entre les phases liquides et solides est obtenue par le coefficient de distribution K_D (voir chapitre 2).

Les isothermes d'adsorption et les valeurs de K_D des adsorbants étudiés sont respectivement présentées dans la figure 28 et le tableau 11.

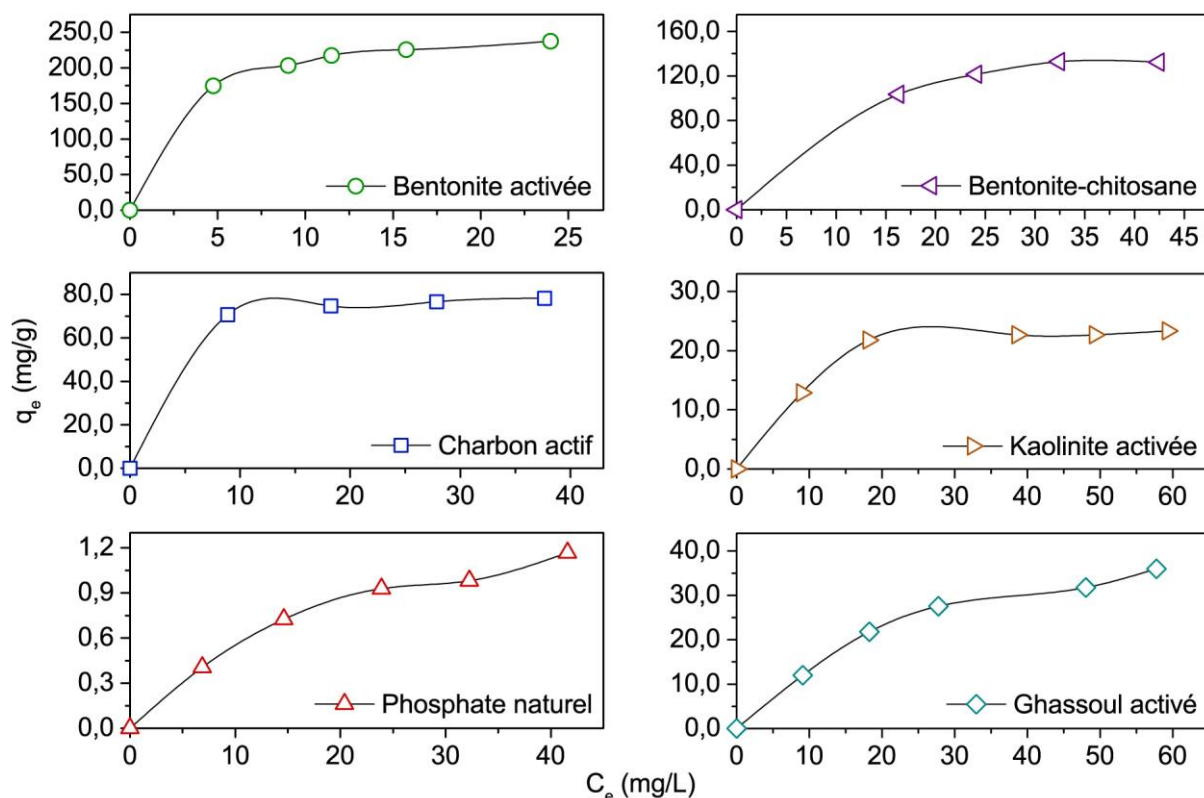


Figure 28: Isotherme d'adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés.

Tableau 11: Coefficient de distribution pour chaque adsorbant.

Bentonite activée		Ghassoul activé		Kaolinite activée		Phosphate naturel	
C_i	K_D	C_i	K_D	C_i	K_D	C_i	K_D
30	36,67	10	1,32	10	1,44	10	$5,90 \times 10^{-2}$
40	22,54	20	1,19	20	1,20	20	$4,95 \times 10^{-2}$
45	18,90	30	0,99	40	0,59	30	$3,89 \times 10^{-2}$
50	14,31	50	0,66	50	0,46	40	$3,04 \times 10^{-2}$
60	9,90	60	0,62	60	0,39	50	$2,80 \times 10^{-2}$

Bentonite chitosane		Charbon actif	
C_i	K_D	C_i	K_D
30	6,34	20	7,97
40	5,04	30	4,10
50	4,09	40	2,75
60	3,12	50	2,08

On peut voir que les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants augmentent avec l'augmentation de la concentration d'équilibre de la spiramycine et atteignent progressivement la saturation. De plus, les valeurs de K_D de ces adsorbants diminuent lorsque la concentration de la spiramycine augmente. Ce qui correspond au comportement des isothermes d'adsorption de type L selon la classification de Giles (voir chapitre 3). Par conséquent, à l'équilibre, les sites vacants à la surface des adsorbants ont diminué avec l'augmentation de la concentration indiquant que l'accessibilité des molécules de la spiramycine aux sites vacants disponible devient difficile. Ces résultats montrent que les isothermes d'adsorption de ces adsorbants sont toutes de type L.

La modélisation des données expérimentales d'isotherme d'adsorption a été étudiée selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich et Temkin sous forme linéaire et non-linéaire. Les figures 29a, 29b, 29c et le tableau 12 présentent respectivement les tracés des modèles d'isotherme d'adsorption et leurs paramètres sous la forme linéaire. D'après ces données, la comparaison des valeurs des quatre modèles et pour chaque adsorbant montre généralement que les valeurs des coefficients R^2 correspondant au modèle de Langmuir sont élevées par rapport aux autres modèles. Ainsi que les valeurs de SSE et $\chi^2_{réduite}$ pour ce modèle sont globalement faibles en comparaison aux autres modèles.

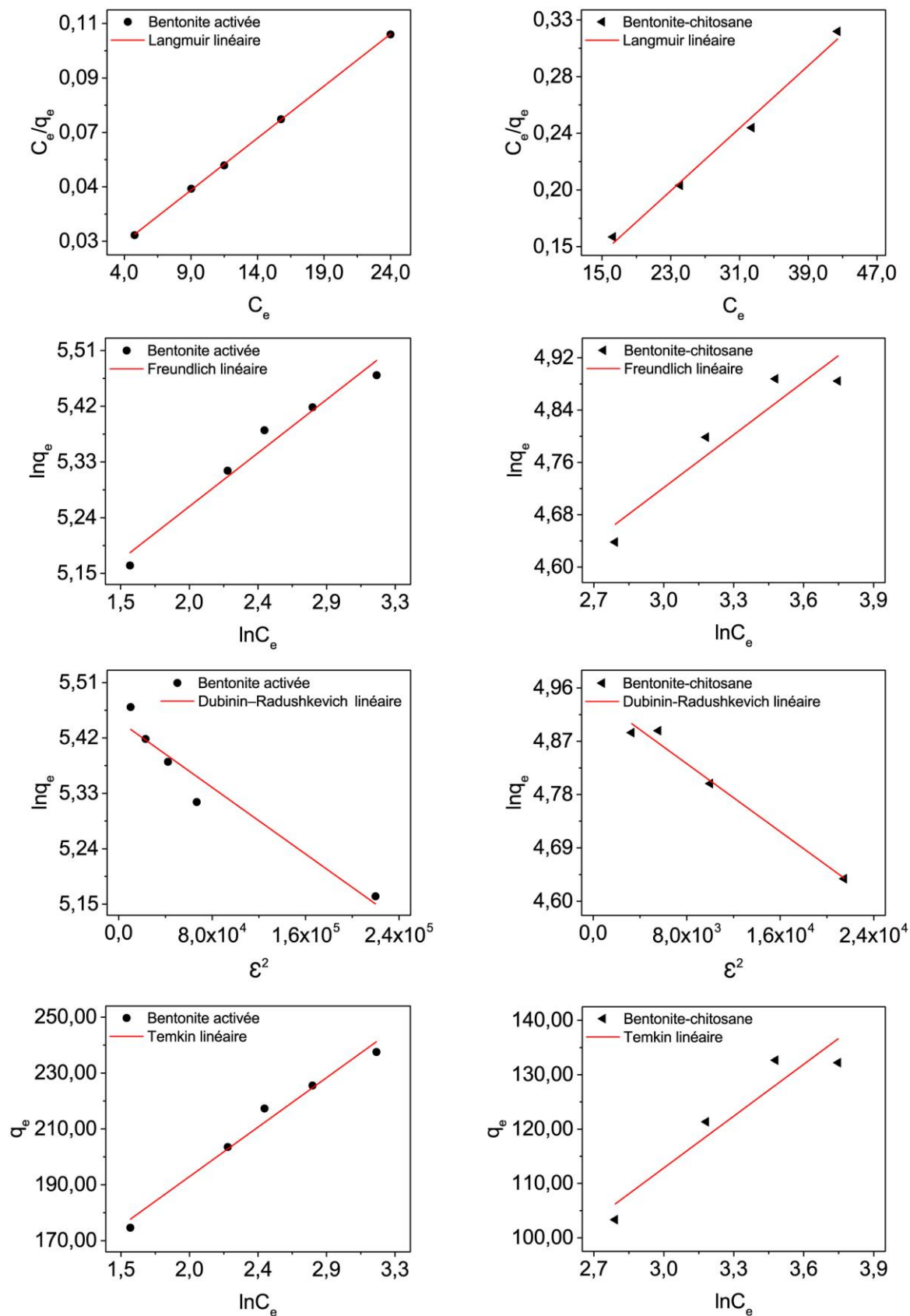


Figure 29a: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme linéaire pour bentonite activée et bentonite-chitosane.

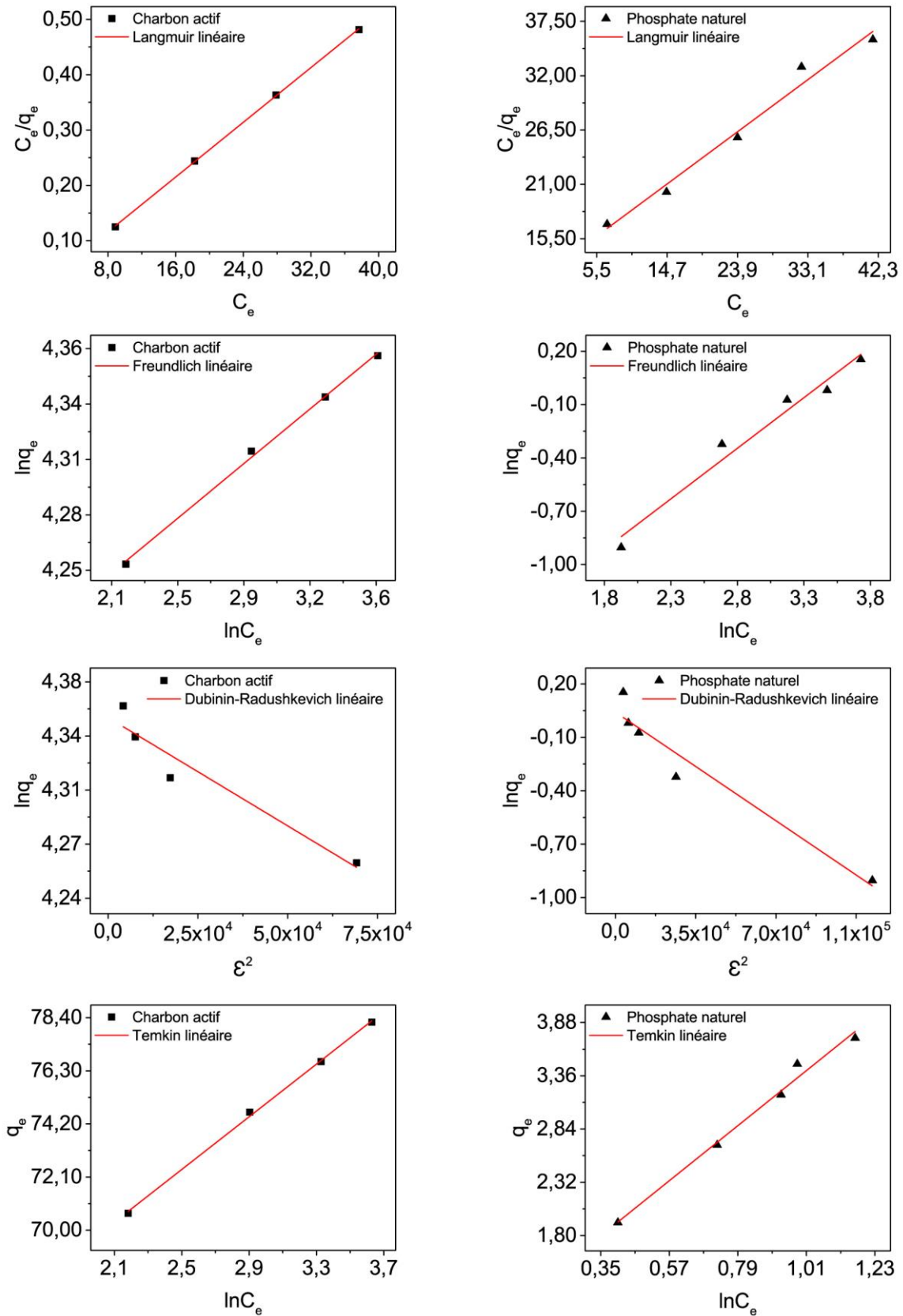


Figure 29b: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme linéaire pour charbon actif et phosphate naturel.

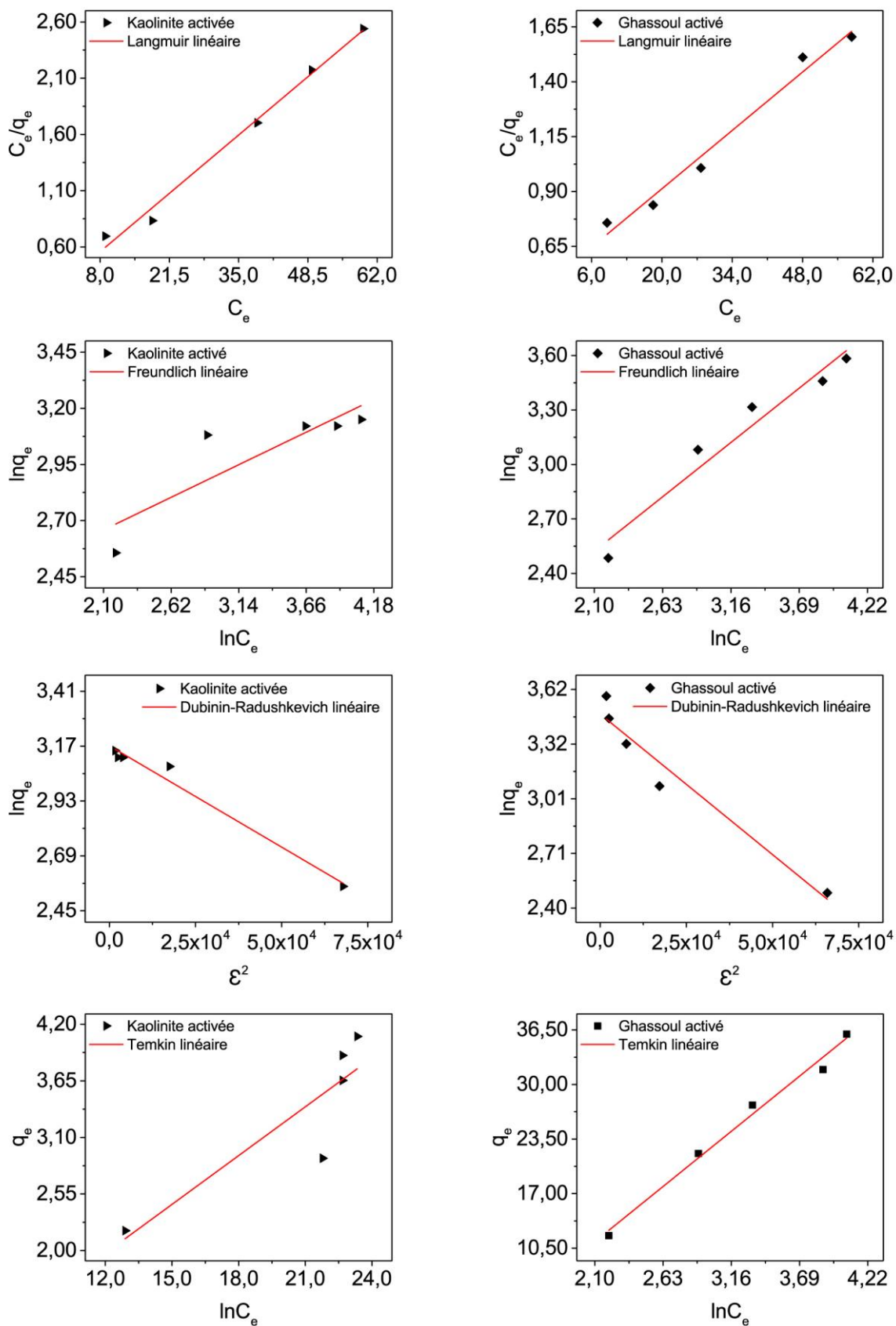


Figure 29c: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme linéaire pour kaolinite activée et ghassoul activé.

Tableau 12: Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption linéaire pour chaque adsorbant.

		Bentonite activée	Bentonite chitosane	Charbon actif	Ghassoul activé	Kaolinite activée	Phosphate naturel
Langmuir	q_m (mg/g)	261,26	161,08	80,88	52,66	26,05	1,74
	k_L (L/mg)	$4,12 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$7,13 \times 10^{-1}$	$3,56 \times 10^{-2}$	$1,53 \times 10^{-1}$	$4,57 \times 10^{-2}$
	R^2	0,9998	0,9906	0,9999	0,9798	0,9904	0,9807
	SSE	$5,62 \times 10^{-7}$	$1,38 \times 10^{-4}$	$9,10 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$2,52 \times 10^{-2}$	4,94
	$\chi^2_{réduite}$	$1,87 \times 10^{-7}$	$6,89 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-6}$	$4,09 \times 10^{-3}$	$8,41 \times 10^{-3}$	1,65
Freundlich	n	5,21	3,71	14,27	1,77	3,58	1,76
	$1/n$	$1,92 \times 10^{-1}$	$2,69 \times 10^{-1}$	$7,01 \times 10^{-2}$	$5,64 \times 10^{-1}$	$2,79 \times 10^{-1}$	$5,69 \times 10^{-1}$
	k_F (mg/g)	132,08	50,06	60,73	3,81	7,94	$1,44 \times 10^{-1}$
	R^2	0,9658	0,8930	0,9977	0,9507	0,7548	0,9717
	SSE	$1,93 \times 10^{-3}$	$4,40 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-2}$	$6,25 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-2}$
Dubinin Radushkevich	$\chi^2_{réduite}$	$6,43 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$6,59 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{-2}$	$6,41 \times 10^{-3}$
	q_s (mg/g)	232,22	140,75	77,63	32,57	23,83	1,04
	k_{ad} (mol ² /J ²)	$1,35 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-5}$	$8,86 \times 10^{-6}$	$8,71 \times 10^{-6}$
	R^2	0,9417	0,9830	0,9295	0,9498	0,9786	0,9411
	SSE	$3,29 \times 10^{-3}$	$7,00 \times 10^{-4}$	$4,10 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-2}$	$5,44 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-2}$
Temkin	$\chi^2_{réduite}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-2}$
	B_T	39,33	31,78	5,21	12,40	4,92	$4,04 \times 10^{-1}$
	A_T (L/g)	19,22	1,74	89919,73	$3,04 \times 10^{-1}$	2,36	$4,00 \times 10^{-1}$
	b_T (J/mol)	62,58	77,44	472,71	198,44	500,29	6085,90
	R^2	0,9789	0,9013	0,9988	0,9879	0,7776	0,9879
	SSE	49,07	55,92	$3,88 \times 10^{-2}$	4,25	$5,49 \times 10^{-1}$	$2,46 \times 10^{-2}$
$\chi^2_{réduite}$	16,36	27,96	$1,94 \times 10^{-2}$	1,42	$1,83 \times 10^{-1}$	$8,19 \times 10^{-3}$	

D'autre part, les tracés et les paramètres de la forme non-linéaire des modèles d'isotherme d'adsorption sont présentés respectivement dans les figures 30a, 30b, 30c et le tableau 13.

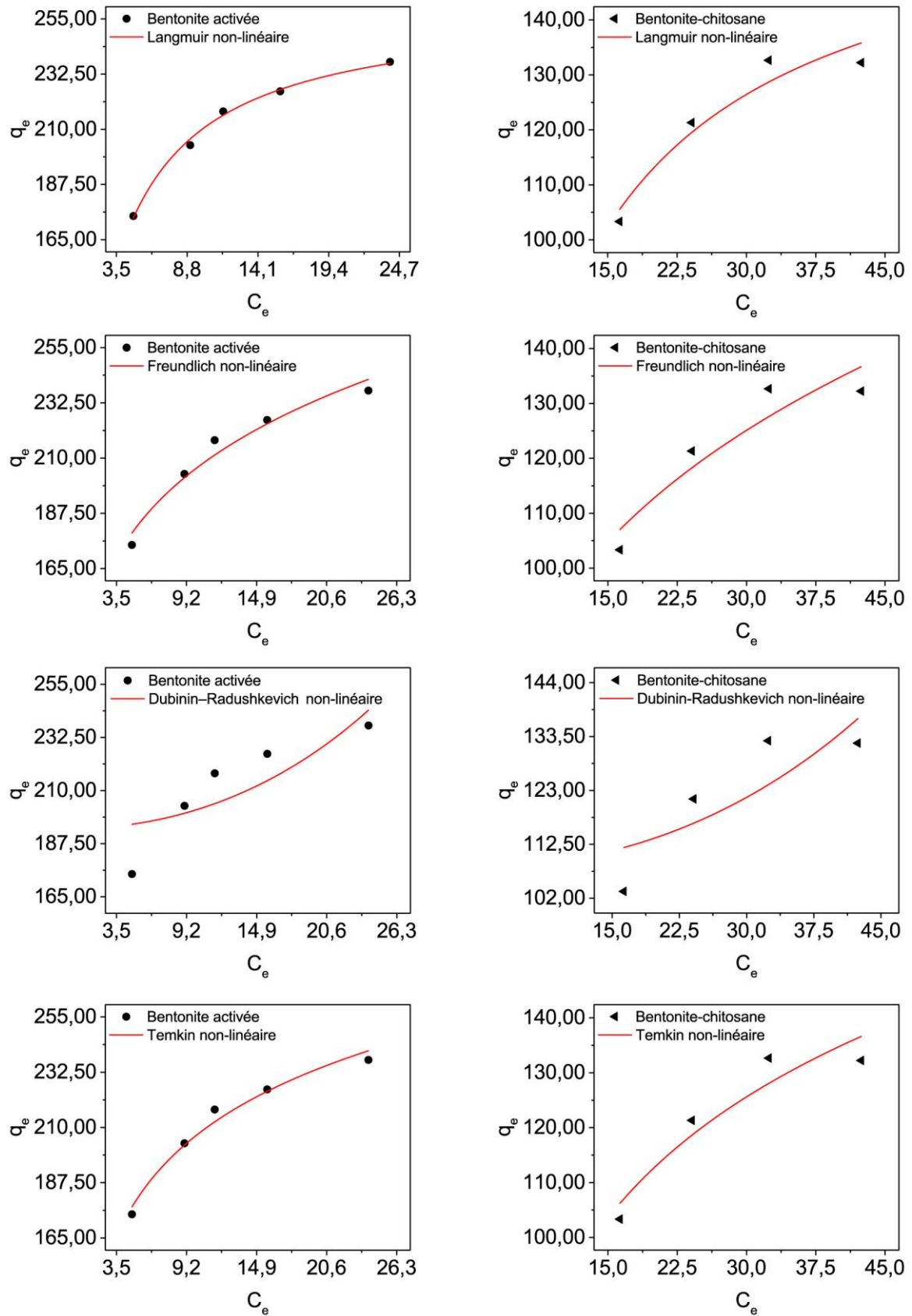


Figure 30a: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme non-linéaire pour bentonite activée et bentonite-chitosane.

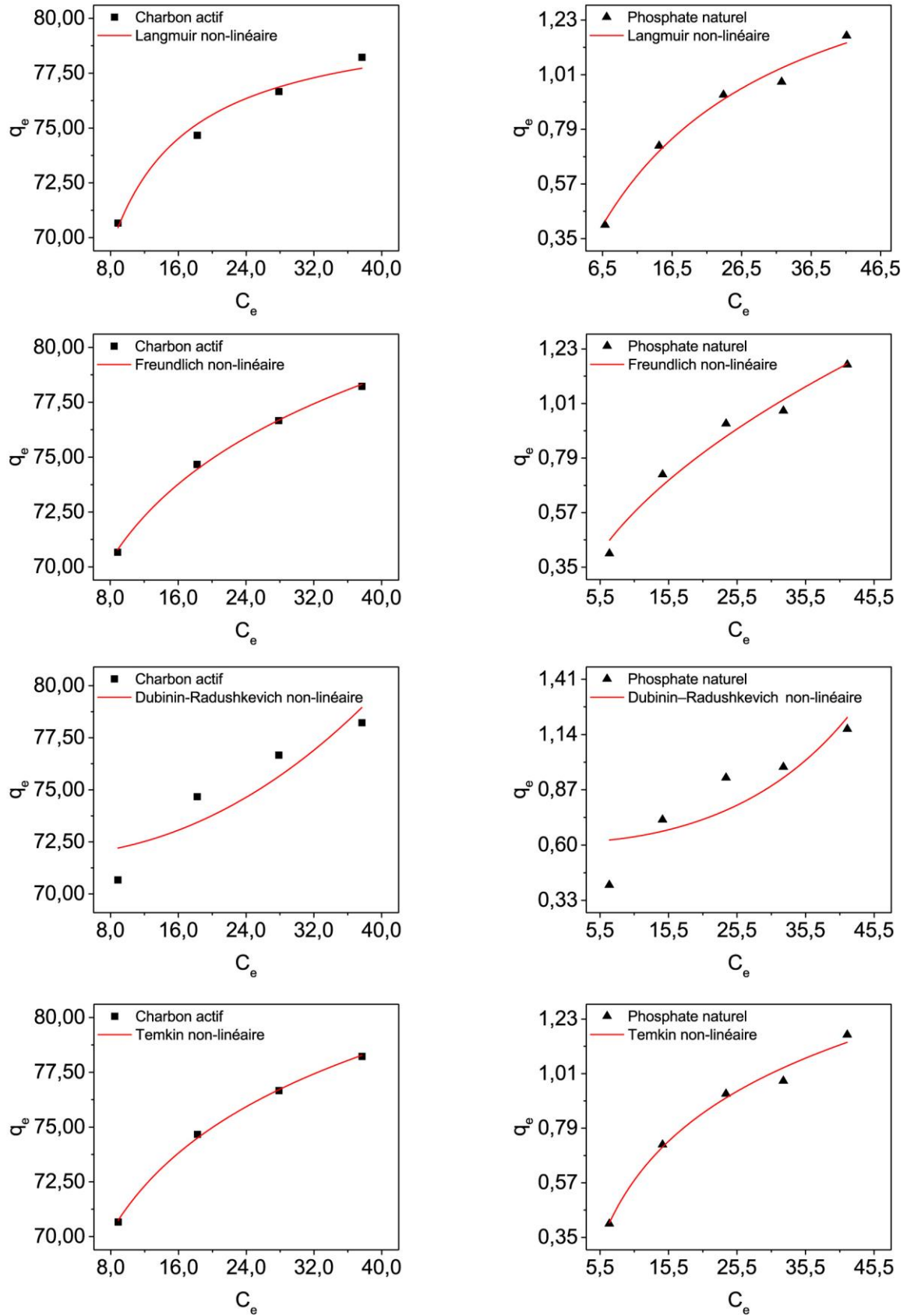


Figure 30b: Tracés d'isotherme d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme non-linéaire pour charbon actif et phosphate naturel.

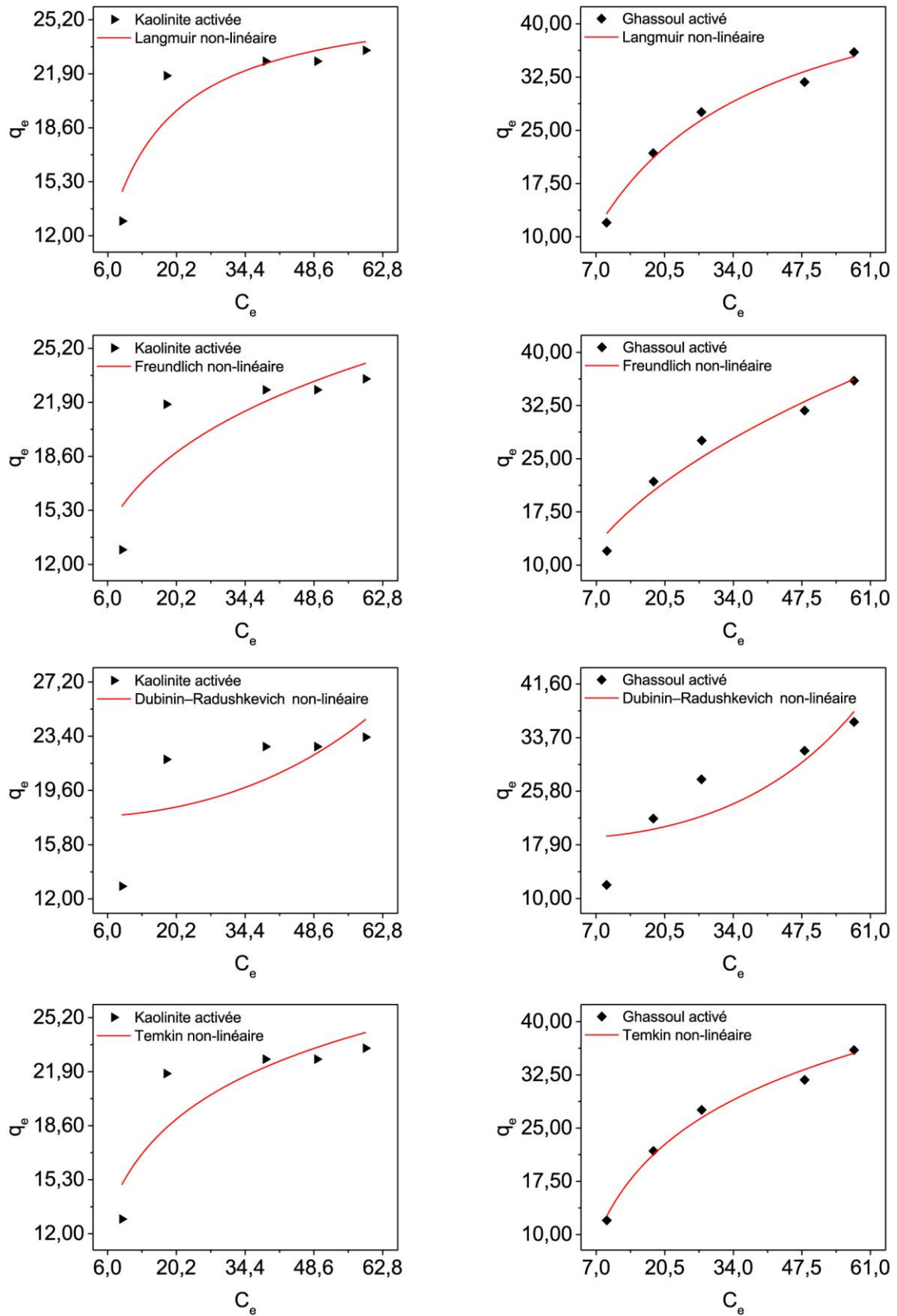


Figure 30c: Tracés des isothermes d'adsorption selon les modèles étudiés sous la forme non-linéaire pour kaolinite activée et ghassoul activé.

Tableau 13: Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption non-linéaire pour chaque adsorbant.

		Bentonite activée	Bentonite chitosane	Charbon actif	Ghassoul activé	Kaolinite activée	Phosphate naturel
Langmuir	q_m (mg/g)	260,29	165,39	80,28	51,47	26,84	1,72
	k_L (L/mg)	$4,21 \times 10^{-1}$	$1,08 \times 10^{-1}$	$8,09 \times 10^{-1}$	$3,81 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-1}$	$4,72 \times 10^{-2}$
	R^2	0,9953	0,9354	0,9814	0,9833	0,8514	0,9852
	SSE	10,87	36,59	$5,95 \times 10^{-1}$	5,83	11,42	$5,00 \times 10^{-3}$
	$\chi^2_{réduite}$	3,63	18,30	$2,98 \times 10^{-1}$	1,94	3,81	$1,67 \times 10^{-3}$
Freundlich	n	5,41	3,91	14,30	2,02	4,24	1,92
	$1/n$	$1,92 \times 10^{-1}$	$2,69 \times 10^{-1}$	$7,01 \times 10^{-2}$	$5,64 \times 10^{-1}$	$2,79 \times 10^{-1}$	$5,69 \times 10^{-1}$
	k_F (mg/g)	134,48	52,42	60,77	4,85	9,27	$1,68 \times 10^{-1}$
	R^2	0,9634	0,8792	0,9977	0,9566	0,7332	0,9719
	SSE	85,33	68,45	$7,28 \times 10^{-2}$	15,18	20,50	$9,47 \times 10^{-3}$
	$\chi^2_{réduite}$	28,44	34,23	$3,64 \times 10^{-2}$	5,06	6,83	$3,16 \times 10^{-3}$
Dubinin Radushkevich	q_s (mg/g)	193,96	108,01	71,82	18,86	17,76	$6,13 \times 10^{-1}$
	k_{ad} (mol ² /J ²)	$-3,99 \times 10^{-4}$	$-1,32 \times 10^{-4}$	$-6,67 \times 10^{-5}$	$-2,06 \times 10^{-4}$	$-9,25 \times 10^{-5}$	$-4,00 \times 10^{-4}$
	R^2	0,6605	0,6626	0,8296	0,7478	0,4270	0,7553
	SSE	790,97	191,18	5,46	88,14	44,03	$8,26 \times 10^{-2}$
	$\chi^2_{réduite}$	263,66	95,59	2,73	29,38	14,68	$2,75 \times 10^{-2}$
Temkin	B_T	39,33	31,78	5,21	12,40	4,92	$4,04 \times 10^{-1}$
	A_T (L/g)	19,22	1,74	89919,73	$3,04 \times 10^{-1}$	2,36	$4,00 \times 10^{-1}$
	b_T (J/mol)	62,58	77,44	472,71	198,44	500,29	6085,87
	R^2	0,9789	0,9013	0,9988	0,9879	0,7776	0,9879
	SSE	49,07	55,92	$3,88 \times 10^{-2}$	4,25	17,09	$4,07 \times 10^{-3}$
	$\chi^2_{réduite}$	16,36	27,96	$1,94 \times 10^{-2}$	1,42	5,70	$1,36 \times 10^{-3}$

Ces données révèlent que les valeurs de R^2 pour le modèle de Langmuir sont généralement élevées par rapport aux autres modèles étudiés. Pendant que, les valeurs de SSE et $\chi^2_{réduite}$ sont faibles. La comparaison des résultats obtenus par la forme linéaire et non-linéaire de la modélisation d'isothermes d'adsorption des adsorbants étudiés indique aussi que l'adsorption de la spiramycine est bien décrite par le modèle de Langmuir. En effet, la capacité d'adsorption maximale de chaque adsorbant est comparable pour les deux formes. Par conséquent, le classement des adsorbants selon leur capacité d'adsorption obtenue par la forme non-linéaire du modèle de Langmuir est: bentonite activée (260,29 mg/g) > bentonite-chitosane (165,39 mg/g) > charbon actif (80,28 mg/g) > ghassoul activé (51,47 mg/g) > kaolinite activée (26,84 mg/g) > phosphate naturel (1,72 mg/g). En outre, la capacité d'adsorption de la bentonite activée est plus élevée par rapport aux valeurs obtenues dans la littérature, selon la comparaison des capacités d'adsorption de différents adsorbants affichée dans le tableau 14.

Tableau 14: Comparaison de la capacité d'adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés avec les valeurs de la littérature.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg/g)		Références
	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$ (Langmuir)	
Bentonite activée	202,4	260,3	Cette étude
Bentonite chitosane	181,6	165,4	Cette étude
Charbon actif	89,7	80,3	Cette étude
Ghassoul activé	35,1	51,5	Cette étude
Kaolinite activée	35,1	26,8	Cette étude
Phosphate naturel	1,1	1,7	Cette étude
MIPAM	87,2	149,3	[170]
NIPAM	63,8	77,0	[170]
PP-MIPs	21,6	34,4	[171]
PP-NIPS	9,8	49,8	[171]
Palygorskite purifiée	1,4	10,2	[172]
Palygorskite naturel	1,8	5,1	[172]

PP-MIPs : Surface de pollen de pin polymère à empreinte moléculaire de la spiramycine

PP-NIPs: Polymère sans empreinte moléculaire la surface du pollen de pin

MIP_{AM} : Particule de coquille de noyau polymère à empreinte moléculaire - acrylamide

NIP_{AM} : Particule de coquille de noyau polymère sans empreinte moléculaire - acrylamide

4.1.4. Effet du pH

Le pH d'une solution est un paramètre déterminant dans l'interaction entre solutés. La mobilité des polluants dans l'eau est influencée par l'interaction de ces polluants avec le milieu. Ils sont protonés ou déprotonés en fonction du pH. En effet, il change la charge nette de l'adsorbat (point isoélectrique) et de l'adsorbant (point de charge zéro). Par conséquent, le processus d'adsorption est directement dépendant de ce paramètre. La figure 31 présente l'effet du pH de solution sur l'adsorption de la spiramycine par les six adsorbants étudiés.

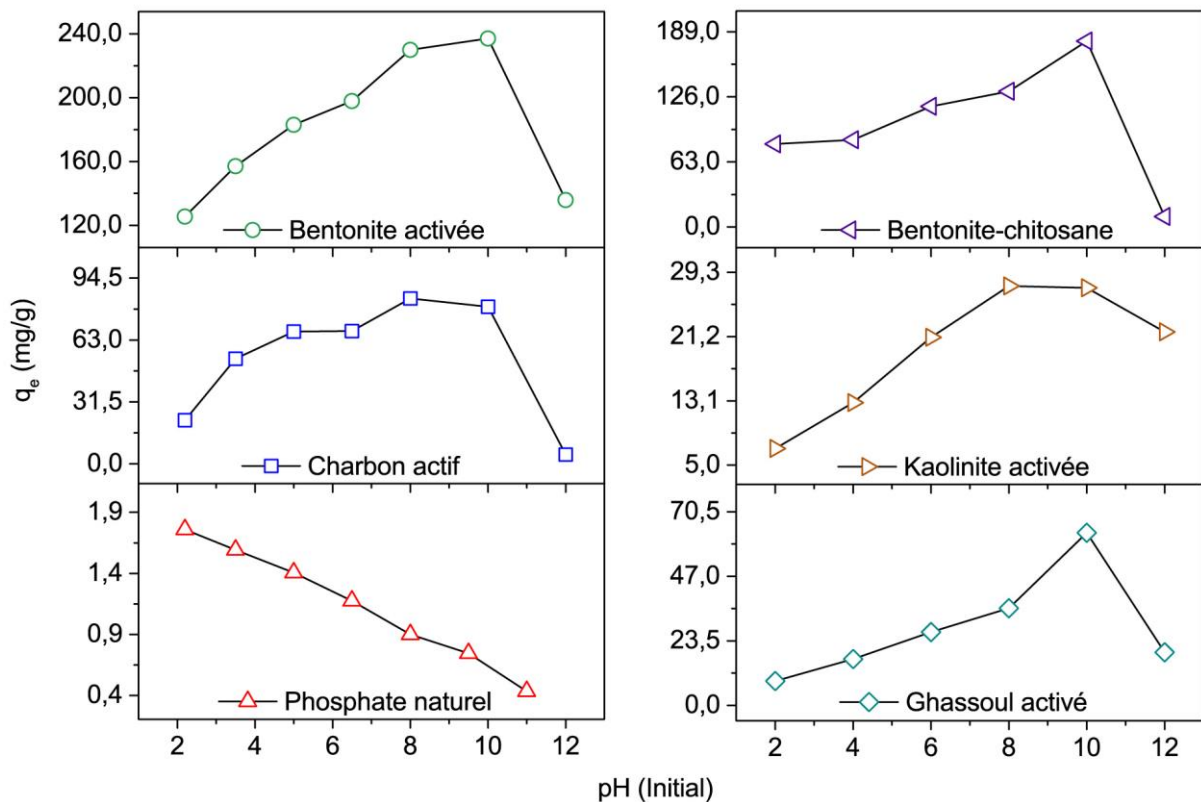


Figure 31: Effet de pH de solution sur l'adsorption de la spiramycine pour chaque adsorbant.

Tableau 15: Valeurs de capacité d'adsorption des adsorbants (sauf le phosphate naturel) en fonction du pH.

Adsorbant	q_e (mg/g)		
	pH 2	pH 10	pH 12
Bentonite activée	125,4	237,2	135,9
Bentonite-chitosane	80,4	180,0	10,0
Charbon actif	22,2	79,9	4,7
Ghassoul activé	8,9	62,9	19,3
Kaolinite activée	7,1	27,3	21,8

Comme on peut le voir dans le tableau 15, de la valeur de pH 2 au pH 10, la capacité d'adsorption augmente pour ces adsorbants. Toutefois, la capacité d'adsorption au pH 12 est diminuée. Par ailleurs, le IEP de la spiramycine est de 10,8 et les valeurs de pH_{PZC} de ces adsorbants sont respectivement de 4,1 , 4,5 , 5,3 , 3,8 et 4,1. Par conséquent, la surface de ces adsorbants devient plus chargée négativement lorsque le pH de la solution est augmenté alors que les espèces de la spiramycine sont chargées positivement quand le $pH < IEP$ et chargées négativement quand le $pH > IEP$. En conséquence, la réduction de la capacité d'adsorption à pH 2 et 12 pourrait être due respectivement au nombre de sites vacants disponibles pour les espèces de la spiramycine sur la surface des adsorbants et aux interactions électrostatiques de répulsion entre les espèces de la spiramycine et la surface des adsorbants. Autrement, la capacité d'adsorption est plus élevée lorsque le pH de la solution augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale autour de la constante IEP. Ainsi, à un pH proche de la constante IEP, les adsorbants ont plus de sites vacants en interaction avec les espèces de la spiramycine. Les interactions répulsives à pH 2 indiquent que la spiramycine est principalement adsorbée par les mécanismes d'échange ioniques. Cependant, à pH 12, les groupes hydroxyle de la spiramycine sont déprotonés, ce qui indique qu'ils contribuent de manière significative au mécanisme d'adsorption de la spiramycine à la constante IEP par des liaisons hydrogène.

D'autre part, la capacité d'adsorption du phosphate diminue avec l'augmentation du pH de la solution de 2 à 11. La surface du phosphate est constituée de deux sites réactifs, $\equiv CaOH_2^+$ et $\equiv OPO_3H^-$. Ces deux sites peuvent subir un certain nombre d'étapes de protonation et de déprotonation [173, 174]. La surface du phosphate est plus protonée à des valeurs de pH plus basses et déprotonée pour les valeurs de pH plus élevées. La valeur pH_{PZC} du phosphate obtenu dans cette étude est de 3,8. Par conséquent, la surface du phosphate est chargée positivement en dessous du point de pH_{PZC} et plus chargée négativement au-dessus du point de pH_{PZC} . En

conséquence, les molécules de la spiramycine sont plus adsorbées par le phosphate lorsque les sites protonés sur la surface sont prédominants, indiquant que le mécanisme d'interaction est probablement fait par des liaisons hydrogène entre les molécules de la spiramycine et la surface du phosphate.

4.1.5. Effet de la force ionique

La présence de sels à forte concentration dans les eaux usées peut affecter de manière significative l'élimination des polluants. L'effet de la force ionique de la solution sur l'adsorption de la spiramycine par la bentonite activée, bentonite-chitosane, le charbon actif, ghassoul activé, kaolinite activée et le phosphate naturel a été étudié. Comme le montre la figure 32, la capacité d'adsorption des six adsorbants est fortement diminuée en présence de NaCl. Pour la bentonite activée, le composite bentonite-chitosane et le phosphate naturel, la capacité d'adsorption diminue lorsque la concentration de NaCl augmente de 0,1 à 0,5 M. Cependant, la capacité d'adsorption du charbon actif, kaolinite activée et le ghassoul activé est légèrement augmentée lorsque la concentration de NaCl varie de 0,1 à 0,5 M. Ces résultats ont indiqué que les ions Na^+ était en compétition avec les molécules de la spiramycine pour les sites d'adsorption sur les six adsorbants. En effet, l'adsorption de la spiramycine sur ces adsorbants en présence de NaCl est évidemment régie par un mécanisme d'échange ionique.

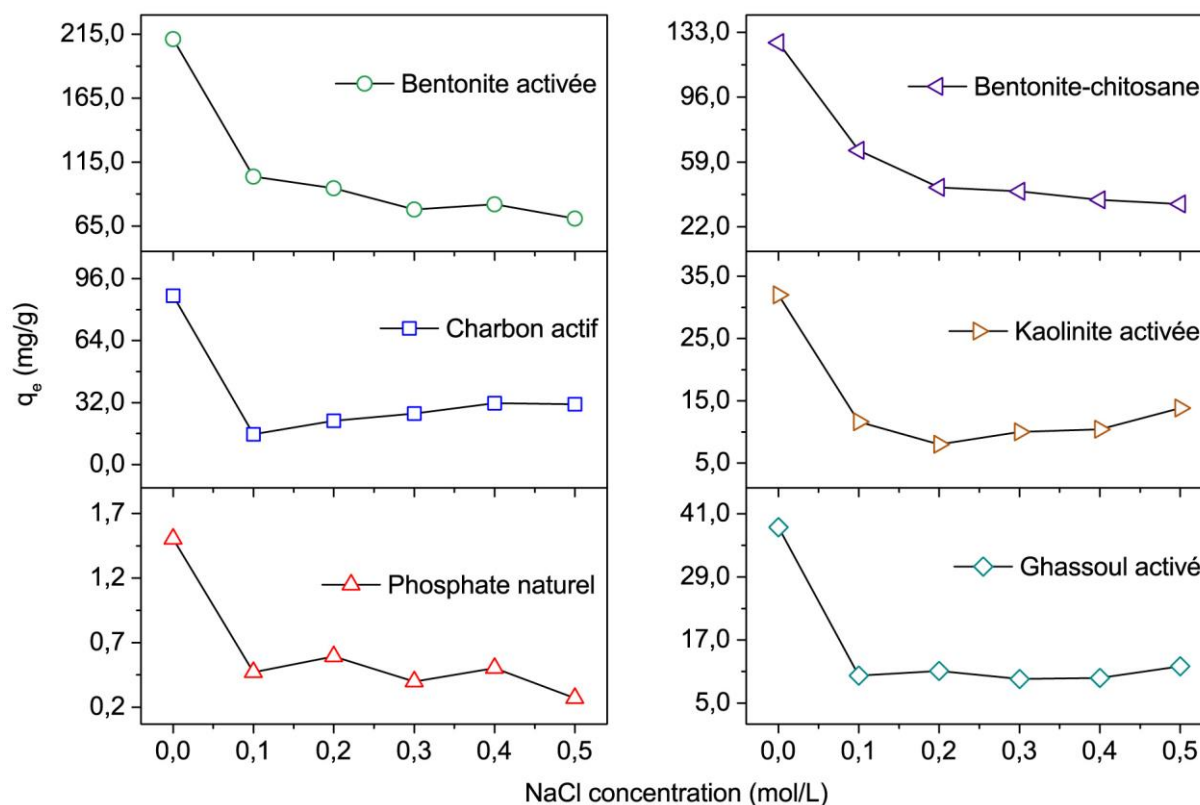


Figure 32: Effet de la force ionique du milieu sur l'adsorption de la spiramycine pour chaque adsorbant.

4.1.6. Étude thermodynamique

Une étude thermodynamique a été réalisée pour évaluer la spontanéité et les effets thermiques sur le processus d'adsorption de la spiramycine sur la bentonite activée, le composite bentonite-chitosane, le charbon actif, le ghassoul activé, kaolinite activée et le phosphate naturel. Les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'enthalpie libre standard ΔG° , la variation d'enthalpie standard ΔH° et la variation d'entropie standard ΔS° ont été étudiés. Le tableau 16 présente les paramètres thermodynamiques pour chaque adsorbant. On peut voir que la valeur de $\ln K^\circ$ augmente avec la température et que les valeurs d'enthalpies standards sont positives, ce qui indique que les réactions sont endothermiques ($\Delta H^\circ > 0$). Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption de la spiramycine est fait avec des réactions spontanées pour tous les adsorbants ($\Delta G^\circ < 0$).

Tableau 16: Paramètres thermodynamiques pour chaque adsorbant.

	Température (K)	lnK°	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol·K)	R ²
Bentonite activée	293	13,31	-32,43	12,28	0,153	0,9577
	303	13,55	-34,12			
	313	13,60	-35,40			
	323	13,82	-37,10			
Bentonite chitosane	293	12,07	-29,39	16,29	0,155	0,8865
	303	12,20	-30,72			
	313	12,32	-32,05			
	323	12,72	-34,17			
Charbon actif	293	11,11	-27,06	4,63	0,108	0,9638
	303	11,16	-28,13			
	313	11,20	-29,15			
	323	11,29	-30,33			
Ghassoul activé	293	11,04	-26,89	17,78	0,152	0,8590
	303	11,02	-27,75			
	313	11,48	-29,87			
	323	11,64	-31,26			
Kaolinite activée	293	10,79	-26,28	54,84	0,276	0,8686
	303	10,98	-27,65			
	313	12,48	-32,49			
	323	12,61	-33,86			
Phosphate naturel	293	7,39	-17,99	12,75	0,105	0,8274
	303	7,51	-18,91			
	313	7,86	-20,46			
	323	7,80	-20,96			

De plus, on remarque que les valeurs de ΔG° généralement augmentent selon le classement suivant:

Bentonite activée < bentonite-chitosane < charbon actif < ghassoul activé < kaolinite activée < phosphate naturel.

Cependant, les valeurs de ΔG° pour la bentonite activée sont les plus faibles par rapport aux autres adsorbants. Ceci indique que l'adsorption de la spiramycine sur la bentonite activée est plus favorable et plus facile que celle sur les autres adsorbants. D'autre part, la valeur de l'entropie standard (ΔS°) indique le caractère aléatoire à l'interface solide/liquide pendant le

processus d'adsorption de la spiramycine [175]. Cependant, la valeur de ΔS° pour le phosphate naturel est généralement inférieure à celle des autres adsorbants.

4.1.7. Étude de la désorption et de la régénération

La désorption de la spiramycine sous l'effet d'éluants HCl et NaOH à partir de la bentonite activée et du charbon actif a été étudiée et représentée dans la figure 33.

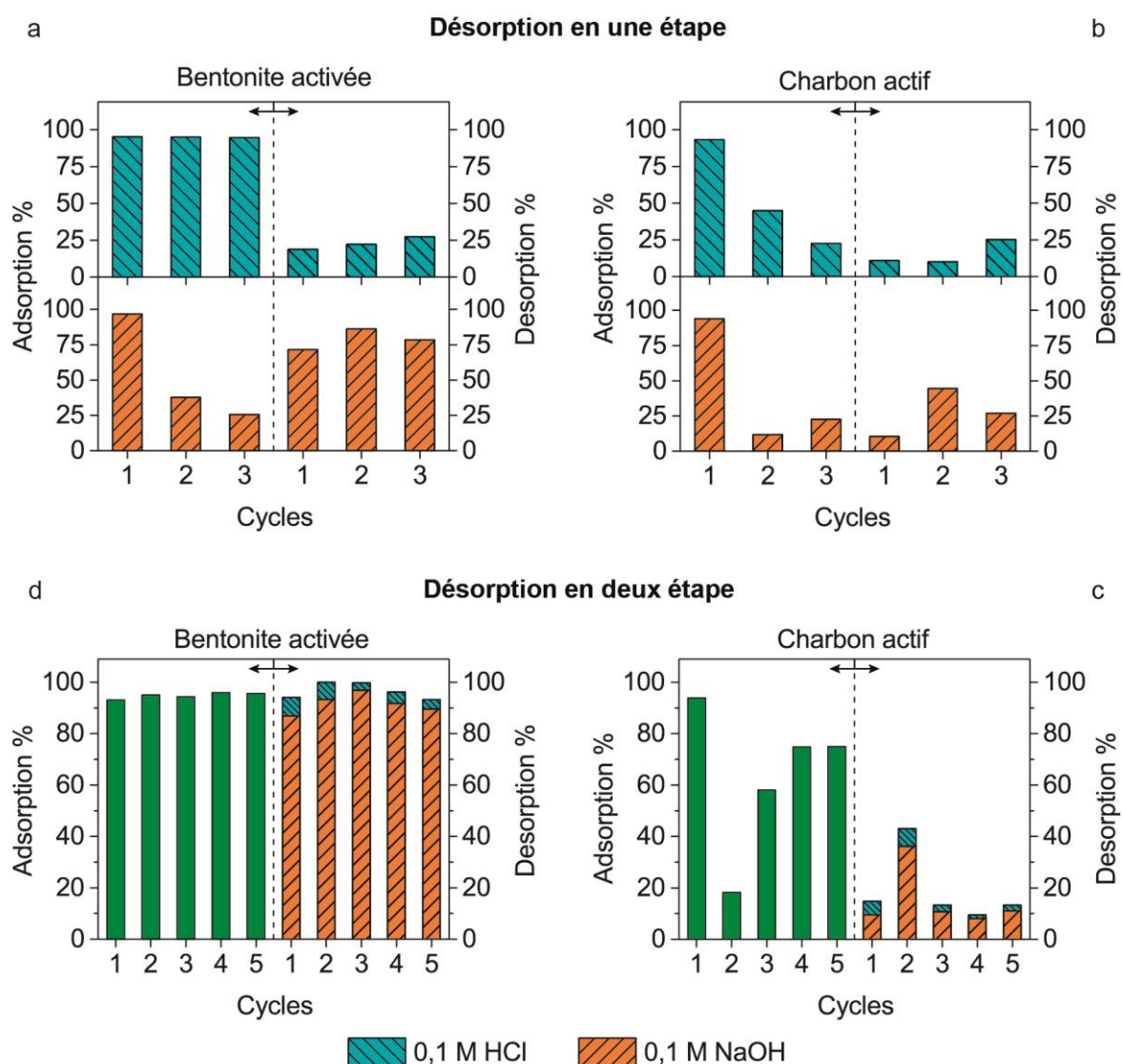


Figure 33: Efficacité de la désorption et de la régénération de la bentonite activée et du charbon actif en désorption en une étape (a, b) et désorption en deux étapes (c, d) en utilisant 0,1 M NaOH et HCl.

Comme le montre la figure 33a, l'efficacité de la désorption de la bentonite activée lors d'une désorption en une étape avec 0,1 M HCl est largement inférieure à celle avec 0,1 M NaOH

dans les trois cycles; elle atteint respectivement 27% et 78% après le troisième cycle. Tandis que l'efficacité d'adsorption est maintenue à 95% dans les trois cycles avec 0,1 M HCl. Par contre cette efficacité a diminué de manière significative dans le deuxième cycle jusqu'à 38% et dans le troisième cycle jusqu'à 26% avec 0,1 M NaOH. Par conséquent, la présence de cations H^+ semble augmenter la capacité d'adsorption de la bentonite activée, alors qu'en présence de NaOH, la désorption est probablement due à la déprotonation des molécules de la spiramycine au pH basique, qui devient plus répulsive à la surface de la bentonite activée, puis échangée par les cations Na^+ présents dans la solution. Ainsi, l'adsorption de la spiramycine par la bentonite-Na diminue comme le montrent les deuxième et troisième cycles.

Cependant, l'efficacité de la désorption en une étape pour le charbon actif présentée sur la figure 33b montre clairement une faible efficacité de désorption obtenue en utilisant 0,1 M HCl ou NaOH dans les trois cycles, elle atteint environ 27% après le troisième cycle pour les deux éluants. L'efficacité d'adsorption est réduite de 94% dans le premier cycle à 23% après le troisième cycle. Par conséquent, la faible capacité de désorption en présence de HCl ou de NaOH est peut-être due à la couverture multicouche de la surface du charbon actif. Ainsi, la diminution de l'adsorption de la spiramycine est liée aux sites vacants disponibles à la surface du charbon actif.

D'autre part, l'efficacité de la désorption en deux étapes sur le charbon actif, illustrée dans la figure 33c, est aussi faible au cours des cinq cycles. L'efficacité totale de la désorption après le cinquième cycle est d'environ 13%. Par contre, l'efficacité de l'adsorption sur le charbon actif est améliorée progressivement de 18% au deuxième cycle à 75% au quatrième et au cinquième cycle.

Cependant, comme on peut le voir sur la figure 33d, l'efficacité de la désorption pour la bentonite activée est évidemment améliorée en utilisant une désorption en deux étapes avec 0,1 M NaOH, puis 0,1 M HCl. L'efficacité totale de désorption est maintenue constamment après les cinq cycles à environ 97%. L'éluant NaOH est très efficace pour la désorption de la spiramycine à partir de la bentonite activée et contribue pour environ 92% à la désorption totale. En outre, l'éluant HCl contribue à la désorption totale d'environ 5% seulement. Le rôle principal de cet éluant est de réactiver la surface de la bentonite activée. Par conséquent, l'efficacité d'adsorption est fortement maintenue dans les cinq cycles à environ 95%. Ces résultats révèlent que la régénération de la bentonite activée est plus efficace dans les processus d'adsorption (95%) et de désorption (97%) lors de l'utilisation de la désorption en deux étapes avec des

éluants NaOH et HCl par rapport au charbon actif qui présente une efficacité d'adsorption plus faible (75%) et très faible efficacité de désorption (13%) après cinq cycles [176].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la masse d'adsorbant, la cinétique et l'isotherme d'adsorption, du pH, de la force ionique sur le processus d'adsorption de la molécule de la spiramycine par les argiles activées par acide (bentonite, kaolinite et ghassoul), le composite bentonite-chitosane, le charbon actif et le phosphate naturel. La modélisation linéaire et non-linéaire des données expérimentales de la cinétique et l'isotherme d'adsorption de la spiramycine ont été effectuées. De plus, une étude thermodynamique et de désorption ont été réalisées. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que:

- l'activation acide des argiles naturelles a amélioré la capacité d'adsorption des molécules de la spiramycine dans le cas de la bentonite. En revanche, pour le ghassoul, l'affinité vers la spiramycine a significativement diminué après activation. Cependant, pour la kaolinite, l'affinité est comparable avant et après activation,
- le classement selon l'affinité des adsorbants (argiles activées, charbon actif et phosphate naturel) vers la molécule de la spiramycine est: bentonite activée > bentonite-chitosane > charbon actif > ghassoul activé > kaolinite activée > phosphate naturel,
- un temps de contact de 90 min est nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbant et la molécule de la spiramycine,
- selon les deux formes de modélisation, la cinétique d'adsorption de la spiramycine par les adsorbants est bien décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre,
- Les mécanismes de la diffusion du film et la diffusion intraparticulaire sont aussi à considérer lors de l'adsorption de la spiramycine,
- la modélisation linéaire et non-linéaire de l'isotherme d'adsorption des adsorbants révèle que l'adsorption de la spiramycine est bien décrite par le modèle de Langmuir. Le classement de la capacité d'adsorption des adsorbants selon ce modèle est: bentonite activée (260,29 mg/g) > bentonite-chitosane (165,39 mg/g) > charbon actif (80,28 mg/g)

- > ghassoul activé (51,47 mg/g) > kaolinite activée (26,84 mg/g) > phosphate naturel (1,72 mg/g),
- la capacité d'adsorption est plus élevée quand le pH de la solution est proche de la constante de point isoélectrique de la spiramycine. Pour le phosphate naturel, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH de la solution de 2 à 11,
 - en présence de NaCl, la capacité d'adsorption de tous les adsorbants a largement diminué impliquant le mécanisme d'échange ionique,
 - l'adsorption de la spiramycine sur la bentonite activée est plus favorable et plus facile que celle sur les autres adsorbants,
 - la capacité de réutilisation de la bentonite activée est plus efficace de plus de 95% en désorption en deux étapes avec les éluants NaOH et de HCl par rapport au charbon actif.

Chapitre 5

Adsorption de la spiramycine par les adsorbants étudiés: Caractérisation

Introduction

La caractérisation des adsorbants est une étape aussi importante dans l'étude de l'adsorption. Elle permet la détermination des mécanismes responsables à l'interaction entre le polluant et l'adsorbant. Ce chapitre est consacré à la caractérisation des adsorbants étudiés par différentes techniques avant et après adsorption de la spiramycine.

5.1. Caractérisation des adsorbants

5.1.1. Analyse élémentaire par fluorescence X

La caractérisation des adsorbants avant et après l'adsorption est une étape importante pour la détermination des mécanismes d'adsorption. La composition chimique déterminée par la fluorescence X pour les argiles et le phosphate naturels ainsi que les argiles activées par acide est présentée dans le tableau 17.

Tableau 17: Composition élémentaire obtenue par la fluorescence des rayons X.

Oxydes (% massique)	Bentonite naturelle	Bentonite activée	Ghassoul naturel	Ghassoul activé	Kaolinite naturelle	Kaolinite activée	Phosphate naturel
SiO ₂	45,74	48,34	48,36	65,65	47,14	48,80	12,14
Al ₂ O ₃	25,17	23,96	2,37	4,29	35,51	34,78	4,91
Fe ₂ O ₃	1,63	1,99	1,30	0,29	0,45	0,66	0,56
CaO	1,03	1,09	2,17	9,75	0,17	0,17	44,35
MgO	1,29	1,05	23,70	0,45	0,00	0,00	0,61
SO ₃	0,02	0,04	0,33	8,30	0,03	0,03	0,97
K ₂ O	0,90	1,37	0,74	0,52	1,96	1,95	0,21
TiO ₂	0,21	0,23	0,15	0,27	0,32	0,32	0,06
P ₂ O ₅	0,09	0,00	0,02	0,04	0,39	0,31	26,53
PAF	23,64	21,78	20,72	10,12	14,03	12,88	9,34
Total	99,72	99,85	99,86	99,68	100,00	99,90	99,68

PAF = Perte au feu

Par comparaison entre les pourcentages massiques de la bentonite naturelle avec la bentonite activée et de la kaolinite naturelle avec la kaolinite activée, on constate qu'elles sont constituées principalement par les oxydes de silice et d'aluminium. Cependant, la kaolinite est plus riche en aluminium que la bentonite. Après l'activation de la bentonite naturelle, une petite quantité du magnésium est dissoute tandis que les pourcentages massiques de la kaolinite restent presque les mêmes. De plus, la perte au feu pour les deux types d'argiles indique que la perte des substances volatiles (eau libre et liée) par la bentonite est presque deux fois supérieure par rapport à la valeur obtenue pour la kaolinite. Ce qui révèle que l'espace interfoliaire de la bentonite est largement supérieur que celui de la kaolinite. D'autre part, on voit que le ghassoul naturel est majoritairement composé des oxydes de silice et de magnésium pendant que des oxydes de calcium et du phosphore pour le phosphate naturel. La détection des oxydes de silice, d'aluminium, de fer, de magnésium et de potassium dans le phosphate naturel indique la présence d'une petite quantité de minéraux argileux. Pourtant, les pourcentages massiques du ghassoul montre clairement qu'après l'activation, le ghassoul naturel a connu une forte modification de composition. En effet, le magnésium est presque totalement lessivé. Par contre, on remarque une augmentation du pourcentage massique d'oxyde de soufre, ce qui est dû à l'action de l'acide sulfurique. En conséquence, le soufre est intercalé dans la structure du ghassoul. Par ailleurs, on remarque aussi que la valeur de la perte au feu pour le ghassoul naturel est divisée en deux après l'activation. De ce fait, l'espace interfoliaire du ghassoul activé est inférieur par rapport au ghassoul naturel.

5.1.2. Analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène

L'analyse des éléments du carbone et d'hydrogène est présentée dans le tableau 18. On voit qu'après l'activation acide de la bentonite naturelle, le pourcentage massique en hydrogène augmente et en carbone diminue, ce qui indique la dissolution de la matière organique et la fixation d'hydrogène. En revanche, après la préparation du composite bentonite-chitosane, le pourcentage du carbone et d'hydrogène augmentent largement confirmant la fixation du chitosane. Au contraire, on voit que le pourcentage du carbone augmente et d'hydrogène diminue après l'activation acide du ghassoul naturel. Ceci peut être expliqué par l'attaque d'acide sulfurique qui engendre une forte dissolution et une réorganisation dans la structure du ghassoul naturel pour obtenir le ghassoul activé. Par contre, pour la kaolinite naturelle, le pourcentage du carbone et d'hydrogène reste inchangé après l'activation acide. Ceci dû à la nature de la kaolinite qui est constituée par des feuillets espacés par des distances interfoliaires étroites et

composées d'une couche octaédrique (Al_2O_3) et une couche tétraédrique (SiO_2). Cette argile ne présente pas de substitution dans les couches ce qui explique la charge neutre de ses feuillets. En effet, la kaolinite résiste bien à l'attaque acide. Ces résultats montrent que la kaolinite est plus résistante à l'altération chimique (par acide sulfurique 3N) que la bentonite et le ghassoul. Le classement de ces trois argiles selon l'altérabilité décroissante est ghassoul > bentonite > kaolinite. D'autre part, le pourcentage des éléments du carbone et d'hydrogène pour les argiles activées ainsi que du composite bentonite-chitosane, du charbon actif et du phosphate naturel augmente après l'adsorption de la spiramycine indiquant la fixation des molécules de la spiramycine sur la surface de ces adsorbants.

Tableau 18: Analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène.

	Concentration en %	
	C	H
Bentonite naturelle	0,19	1,79
Bentonite activée	0,12	1,89
Bentonite activée - SMN	3,18	1,93
Bentonite chitosane	17,85	3,44
Bentonite chitosane - SMN	20,75	4,14
Charbon actif	75,72	1,47
Charbon actif - SMN	76,46	1,90
Ghassoul naturel	0,72	1,84
Ghassoul activé	0,97	0,89
Ghassoul activé - SMN	1,80	1,05
Kaolinite naturelle	0,00	1,35
Kaolinite activée	0,00	1,33
Kaolinite activée - SMN	0,13	1,33
Phosphate naturel	1,59	0,29
Phosphate naturel - SMN	2,05	0,31

SMN = spiramycine

5.1.3. Analyse par la diffraction des rayons X

Par la technique de la diffraction des rayons X, on peut déterminer les phases constituant les différents matériaux. À l'aide de ces phases, on peut donc voir le changement dans la structure, cristalline ou amorphe des matériaux. La figure 34 présente les diffractogrammes avant et après l'activation acide des argiles bentonite, kaolinite et ghassoul et pour le composite bentonite-chitosane. Comme on peut le voir, la bentonite naturelle et activée sont constituées du quartz, le feldspath et la majeure partie de la montmorillonite. Après l'activation de la bentonite, on remarque une augmentation de l'intensité du pic $6,0^\circ 2\theta$ de la montmorillonite et les pics du feldspath, tandis que pour le quartz elle diminue. Ceci est expliqué par l'intégration des cations H^+ dans la structure de la bentonite ce qui conduit à l'interaction et le réarrangement de ces phases en augmentant sa cristallinité. D'autre part, la kaolinite naturelle et activée sont constituées du quartz et majoritairement de la kaolinite. De plus, par activation de la kaolinite naturelle, on voit une faible diminution de l'intensité de la phase de la kaolinite indiquant une diminution de la cristallinité de cette phase. En revanche, le ghassoul naturel est constitué par la stevensite et le quartz. Après l'activation, on constate la disparition de la phase de stevensite, l'augmentation de l'intensité de la phase du quartz et l'apparition d'une phase amorphe du quartz. On voit la présence de deux phases de quartz, une phase cristalline et une phase amorphe. Ceci est directement lié à la dissolution de la phase de la stevensite par effet de l'acide. En effet, les protons H^+ pénètrent dans le réseau cristallin où ils entrent en compétition avec les cations du magnésium qui sont faiblement liés aux ions oxygène alors que les H^+ établissent des liaisons fortes (quartz cristallin). Les cations du magnésium sont déplacés et passent en solution ce qui favorise la déstabilisation du réseau cristallin (quartz amorphe). Par conséquent, l'activation acide a fortement modifié la structure du ghassoul naturel. Pour le composite bentonite-chitosane, et avant la préparation, le chitosane présente les pics à $9,5^\circ$ et $20,3^\circ 2\theta$ tandis que la bentonite activée par acide présente le pic caractéristique à $6,0^\circ 2\theta$ correspond à la distance interfoliaire $d_{001} = 14,95 \text{ \AA}$.

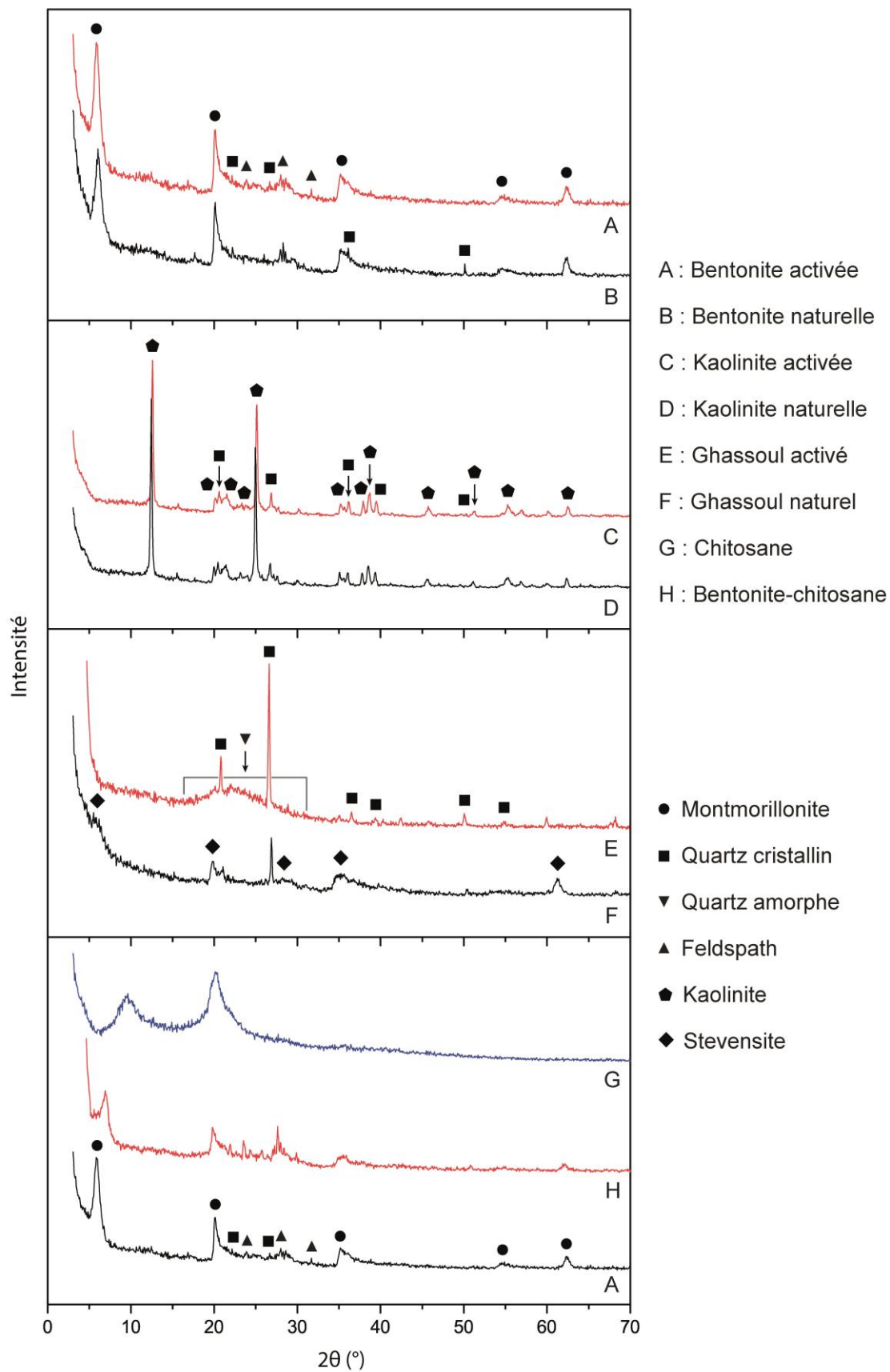


Figure 34: Analyse par la diffraction des rayons X avant et après l'activation des argiles naturelles.

La formation du composite bentonite-chitosane a montré une diminution de l'intensité des pics de la phase montmorillonite et un déplacement du pic caractéristique vers $7,0^\circ 2\theta$ correspondant à la distance interfoliaire $d_{001} = 12,66 \text{ \AA}$. Le déplacement du pic caractéristique de la montmorillonite vers les angles supérieurs et la diminution de la distance interfoliaire indique que les feuillets ne sont pas exfoliés. De plus, la diminution de l'intensité des pics de la montmorillonite explique que le chitosane a interagi avec la surface externe des feuillets de la montmorillonite. Cette explication peut être soutenue en considérant que le chitosane a une amine et deux groupes fonctionnels hydroxyles qui interagissent avec les couches de silicate de la montmorillonite, qui ont des groupes hydroxylés. Cette interaction peut former des liaisons hydrogène avec le silicate.

Les diffractogrammes avant et après adsorption de la spiramycine sur les argiles activées par acide (bentonite, kaolinite et ghassoul) ainsi que le composite bentonite-chitosane, charbon actif et phosphate naturel sont présentés dans les figures 35 et 36. Comme on peut le voir, la bentonite activée avant adsorption est principalement constituée de la phase montmorillonite. Cependant, après l'adsorption, l'intensité des pics des phases de quartz et de feldspath augmente, tandis que l'intensité des phases de la montmorillonite diminue. De plus, au pic en position $6,0^\circ 2\theta$, la distance interfoliaire (d_{001}) de la bentonite activée avant et après l'adsorption de la spiramycine est réduite de $14,95 \text{ \AA}$ à $14,17 \text{ \AA}$. Ces résultats suggèrent que les molécules de la spiramycine sont adsorbées sur la surface externe de la structure de la montmorillonite. Par conséquent, la cristallinité de la bentonite activée est augmentée. Ceci peut être lié à l'adsorption de la spiramycine et par conséquent au réarrangement structural. Pour la kaolinite activée, on constate que l'intensité des pics de la phase de la kaolinite diminue après l'adsorption de la spiramycine. Ce qui peut être expliqué par la fixation de la spiramycine sur la surface externe de la kaolinite par des liaisons hydrogène avec les groupements Al-OH. Pour le ghassoul activé, l'intensité du pic en position $36,7^\circ 2\theta$ (correspondant au plan d'indice de Miller (110)) augmente tandis que les autres pics de la phase de quartz diminuent légèrement après l'adsorption de la spiramycine. Ce résultat confirme que la spiramycine est adsorbée par le ghassoul activé en améliorant la cristallinité de la phase de quartz dans la direction (110). Après l'adsorption de la spiramycine sur le composite bentonite-chitosane, on remarque un déplacement du pic caractéristique de la phase montmorillonite de la position $7,0^\circ 2\theta$ au $6,0^\circ 2\theta$ et une augmentation de la distance interfoliaire (d_{001}) de $12,66$ à $14,91 \text{ \AA}$. L'augmentation de l'espace interfoliaire et le déplacement du pic caractéristique de la montmorillonite suggère que le chitosane est partiellement désorbé tandis que la spiramycine est adsorbée sur ces sites vacants.

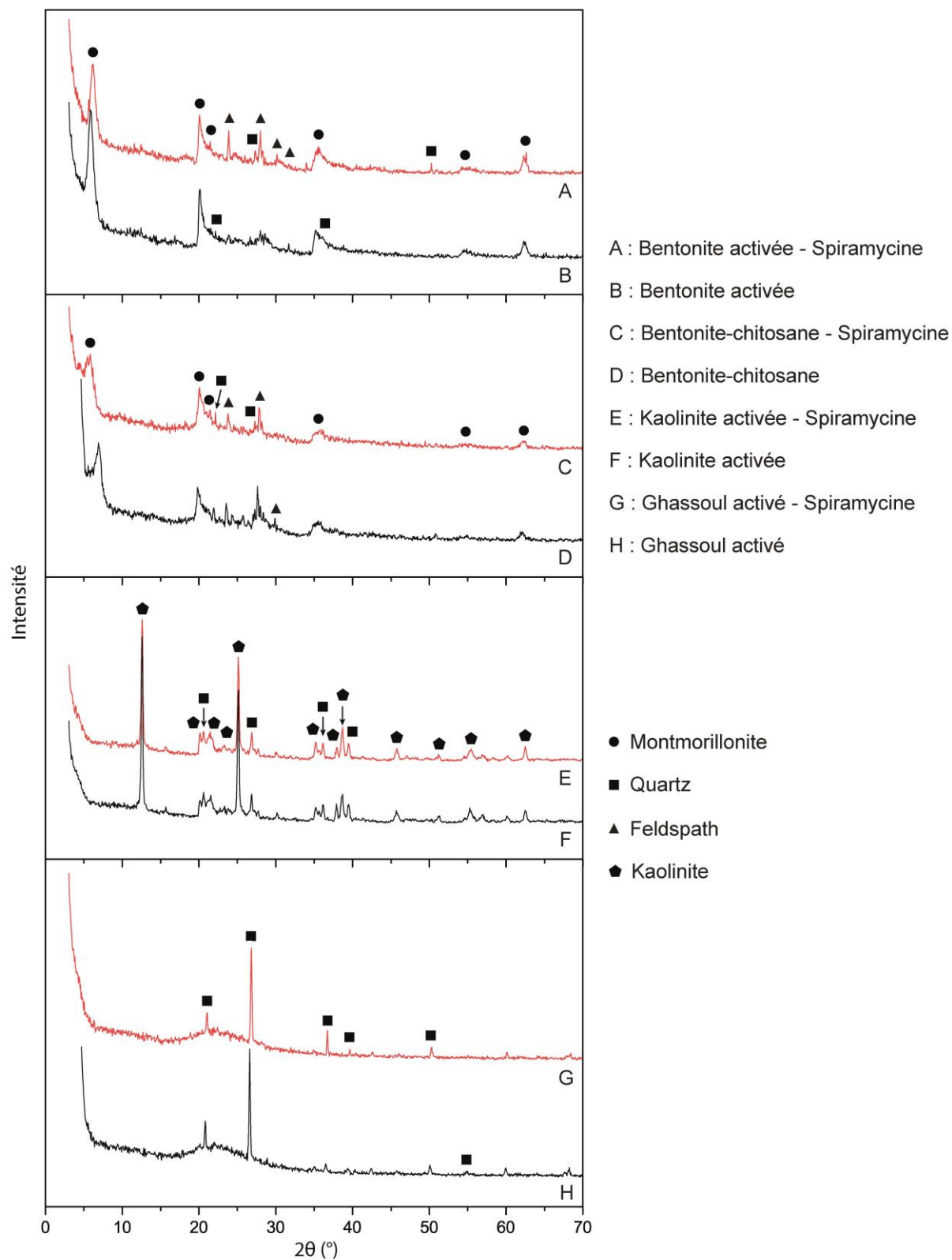


Figure 35: Analyse par la diffraction des rayons X avant et après adsorption de la spiramycine pour les argiles activées.

Les résultats obtenus par l'analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène confirment que la spiramycine est bien adsorbée sur le composite bentonite-chitosane par l'augmentation du pourcentage de ces éléments après adsorption. D'autre part, le charbon actif est principalement composé de carbone amorphe avec la présence de quartz. Après adsorption, la phase de quartz est disparue et l'intensité du pic en position $26,7^{\circ} 2\theta$ correspondant à la phase de carbone cristallin (Graphitique) est augmentée [177, 178]. En outre, l'intensité des pics larges de la structure amorphe du charbon actif est diminuée. Ainsi, les résultats révèlent clairement que l'adsorption de la spiramycine améliore la cristallinité des phases de charbon actif, ce qui suggère que les couches de carbone amorphe sont agrégées pour former une structure multicouche ordonnée après l'adsorption de la spiramycine. Concernant le phosphate naturel, il est principalement composé du carbonate de fluorapatite (Francolite). L'intensité des pics des phases phosphate après l'adsorption de la spiramycine est augmentée indiquant une augmentation de la cristallinité de la structure.

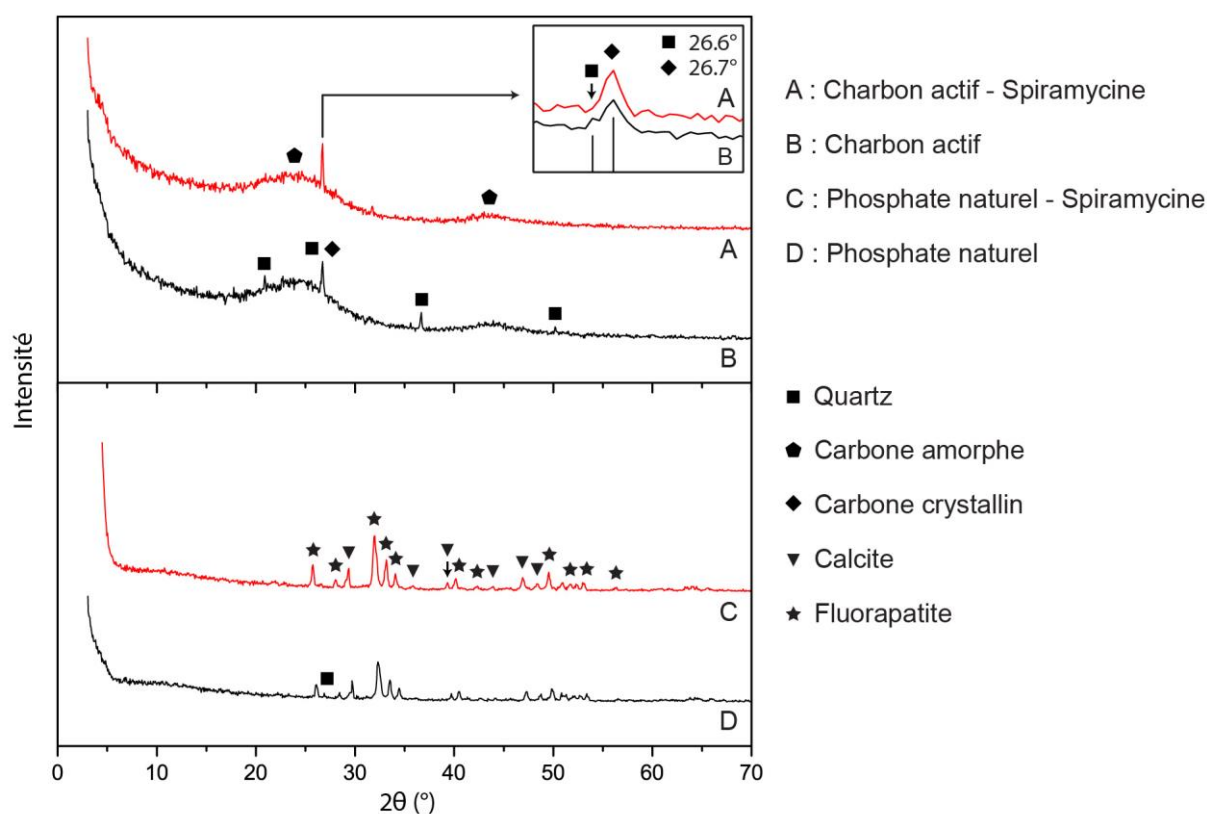


Figure 36: Analyse par la diffraction des rayons X avant et après adsorption de la spiramycine sur le charbon actif et le phosphate naturel.

5.1.4. Analyse par le microscope électronique à balayage

D'après la figure 37 on voit que la morphologie de surface de la bentonite activée est modifiée après l'adsorption de la spiramycine, les feuillets de la montmorillonite sont empilés en présence de la spiramycine et les cavités ont disparu.

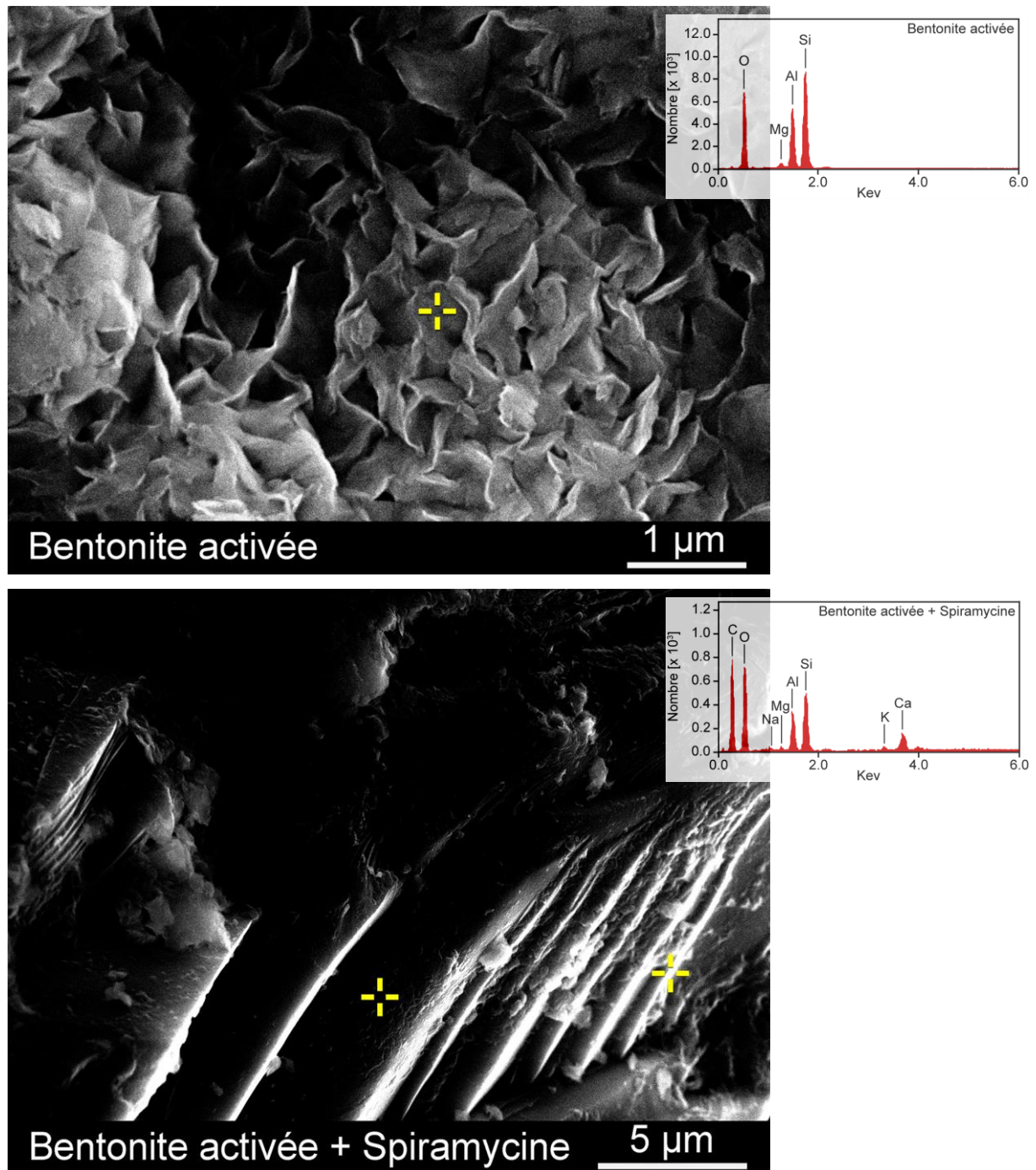


Figure 37: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur la bentonite activée.

L'analyse EDX confirme que la bentonite activée est principalement composée de la montmorillonite. Après adsorption, les éléments C, Na, K et Ca sont détectés confirmant l'adsorption de la spiramycine avec un réarrangement structural. Ces résultats confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. La possibilité d'exfoliation est exclue car cela impliquerait la disparition des pics caractéristiques des rayons X [179].

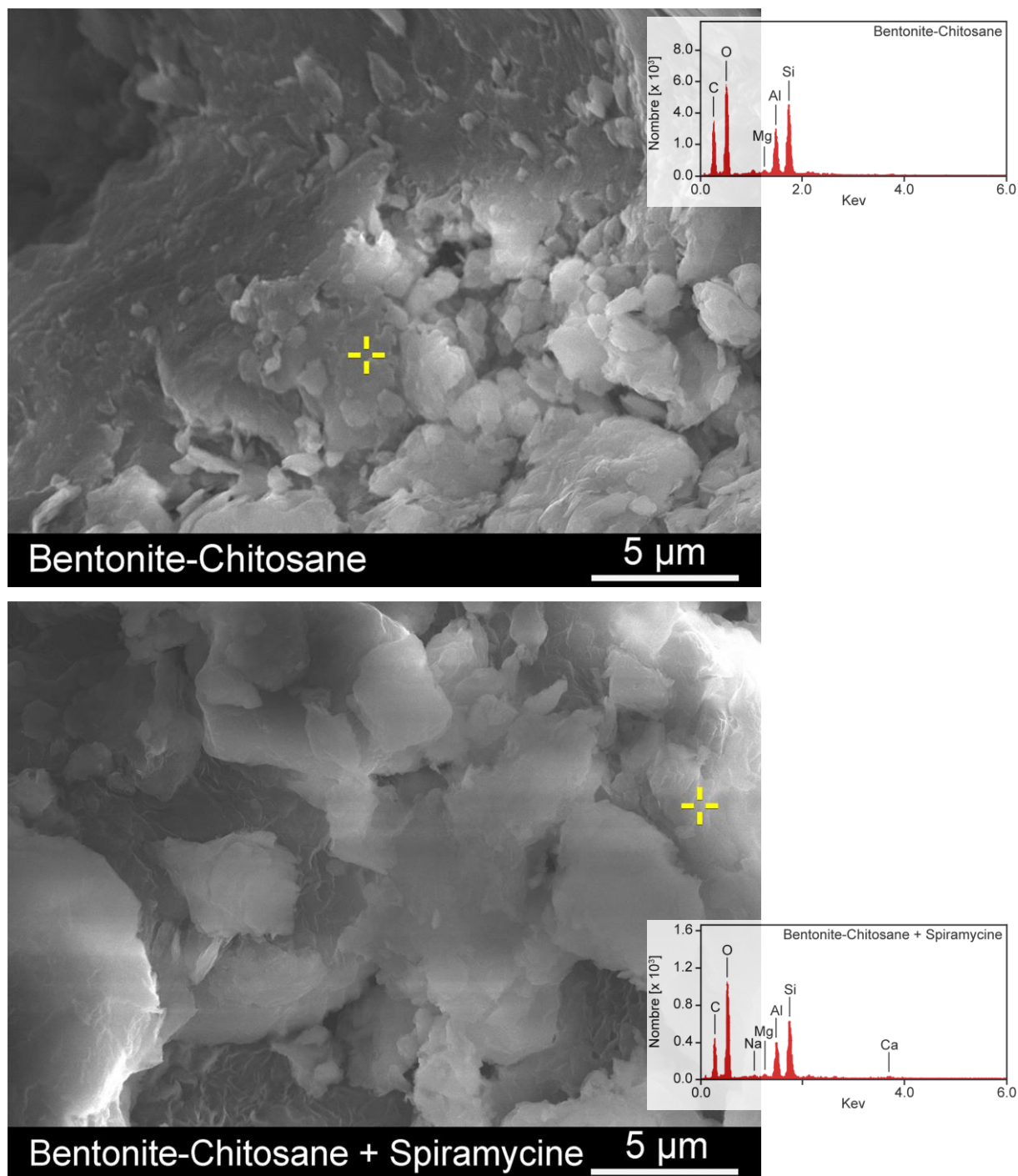


Figure 38: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le composite bentonite-chitosane.

Pour le composite bentonite-chitosane (Figure 38), la morphologie de surface montre un large changement par rapport à la bentonite activée. Les feuillets de la montmorillonite sont compactés. Ce changement est dû à l'adsorption du chitosane par la bentonite activée. L'analyse EDX montre la présence du chitosane par la détection du carbone avant adsorption. Par contre, après l'adsorption de la spiramycine, les feuillets de la montmorillonite ne sont plus compacts et les cavités ont apparu de nouveau. Ceci explique les résultats trouvés par la diffraction des rayons X.

Les figures 39 et 40 présentent les images MEB et l'analyse EDX pour le charbon actif et la kaolinite activée avant et après adsorption de la spiramycine. Comme on peut le voir, après adsorption de la spiramycine, la morphologie de surface du charbon actif a changé en une structure en couche. Ces résultats sont en conformité avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X. Pour la kaolinite, on voit après la comparaison des images MEB avant et après adsorption de la spiramycine, l'apparition des taches blanches distribuées de manière désordonnée sur la surface de ces feuillets. Ces taches représentent les molécules de la spiramycine adsorbées sur les feuillets de la kaolinite. L'analyse EDX de ces échantillons indique la présence de potassium dans l'échantillon de la kaolinite activée (avant adsorption), ce qui est conforme aux résultats d'analyses élémentaires par fluorescence X. Or, la kaolinite n'a pas de potassium piégé entre les feuillets impliquant la présence des ions de potassium au bord des feuillets. Après l'adsorption, les ions de potassium ne sont plus détectés ce qui est bien expliqué par l'adsorption de la spiramycine en favorisant la désorption des ions.

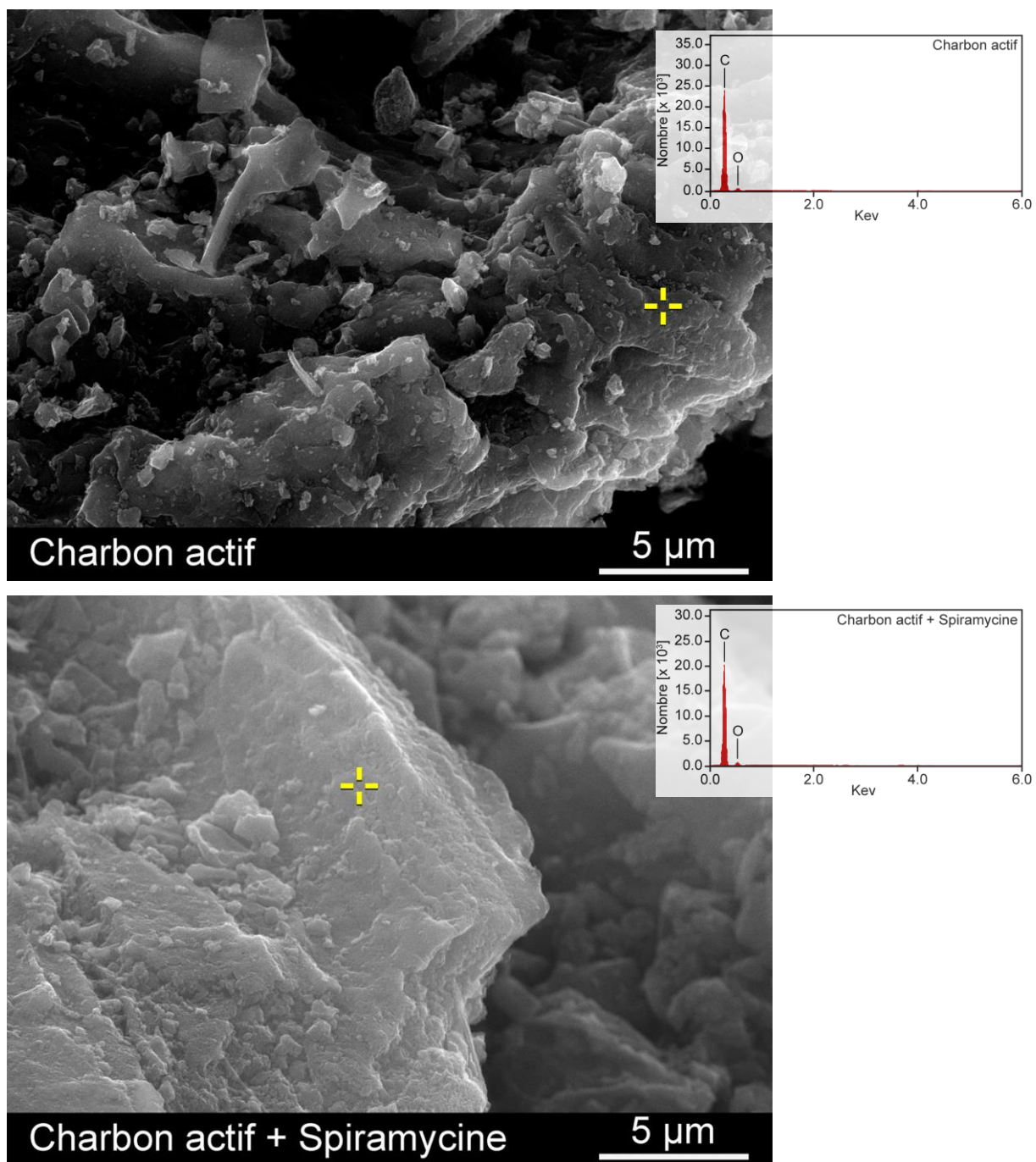


Figure 39: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le charbon actif.

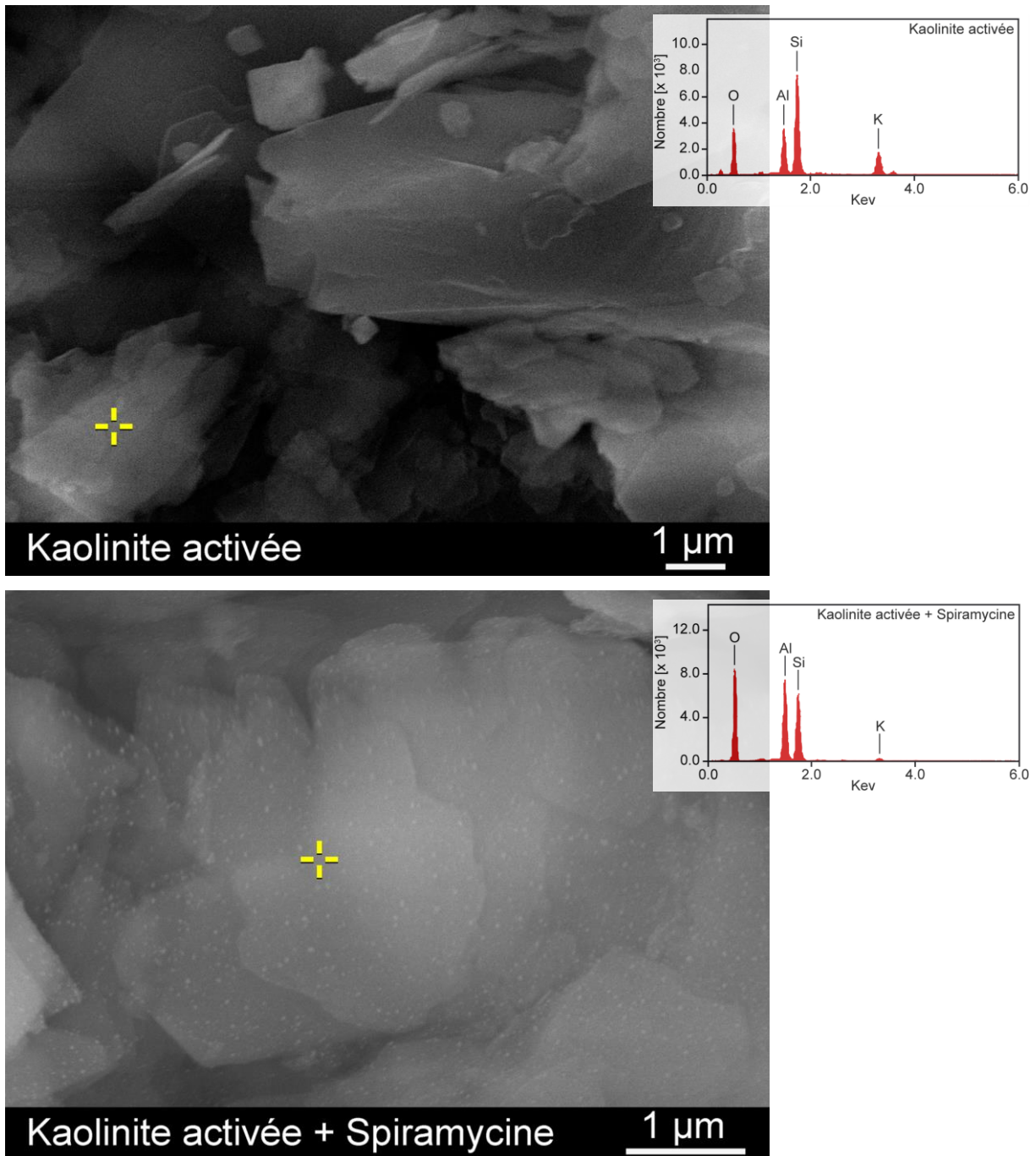


Figure 40: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur la kaolinite activée.

Concernant l'analyse MEB-EDX du ghassoul, la figure 41 présente les images MEB et l'analyse EDX avant et après l'adsorption de la spiramycine pour le ghassoul activé.

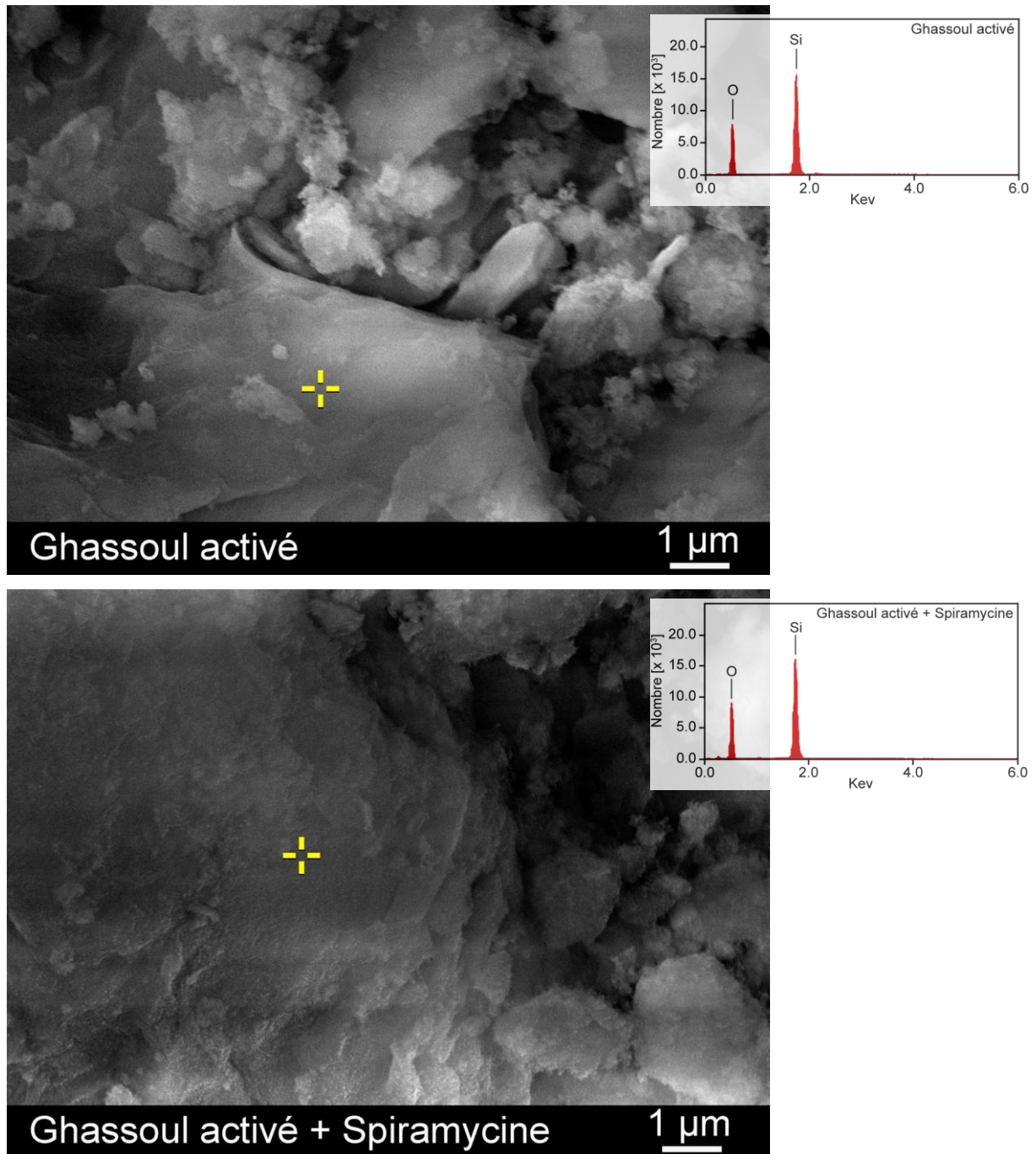


Figure 41: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le ghassoul activé.

Les images MEB montrent un changement morphologique de la surface du ghassoul activé après l'adsorption. En outre, l'analyse EDX confirme la composition du ghassoul activé après l'effet de lessivage des ions de magnésium dû à l'addition de l'acide sulfurique, montrée par l'analyse élémentaire par fluorescence X. En effet, le ghassoul activé est principalement constitué des éléments de silicium (Si) et d'oxygène (O).

La figure 42 présente les images MEB et l'analyse EDX avant et après l'adsorption de la spiramycine pour le phosphate naturel.

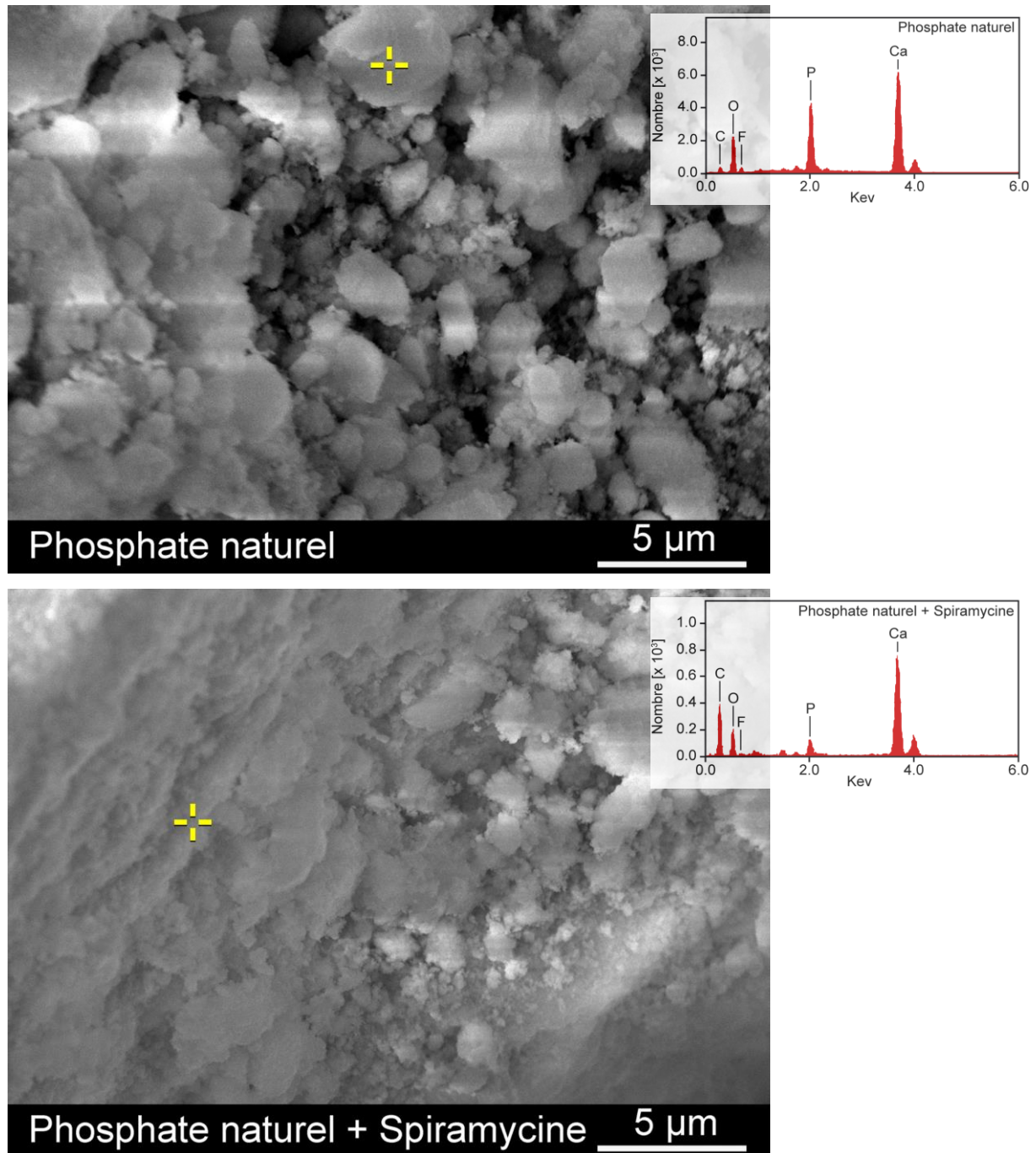


Figure 42: Analyse par MEB-EDX avant et après adsorption de la spiramycine sur le phosphate naturel.

Selon l'analyse EDX, il est composé du carbonate fluorapatite (Francolite), comme le montre l'analyse par la diffraction des rayons X. De plus, la valeur accrue du carbone détecté par l'analyse EDX prouve l'adsorption de la spiramycine sur le phosphate naturel. Cependant,

le phosphore est diminué, ce qui suggère que la spiramycine est principalement adsorbée par le phosphate protoné.

5.1.5. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est un outil utile pour la détermination des groupements fonctionnels des polluants et des adsorbants. Elle permet l'identification des structures et les liaisons des polluants et leurs mécanismes d'interaction avec chaque type d'adsorbant. La figure 43 présente les spectres infrarouges du chitosane, du composite bentonite-chitosane ainsi que les spectres de la bentonite, la kaolinite et le ghassoul avant et après activation par l'acide sulfurique. On remarque d'après ces résultats que l'intensité d'absorption augmente (transmittance diminue) après activation acide des argiles ce qui implique une augmentation du nombre des groupements fonctionnels disponibles. Par contre, le spectre du composite bentonite-chitosane montre une diminution de l'intensité d'absorption des bandes (transmittance augmente) ce qui est dû à la fixation du chitosane sur la bentonite activée en diminuant le nombre des groupements libres de la bentonite activée. Après activation acide, on voit que les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite sont présentes dans les spectres de la bentonite naturelle et activée.

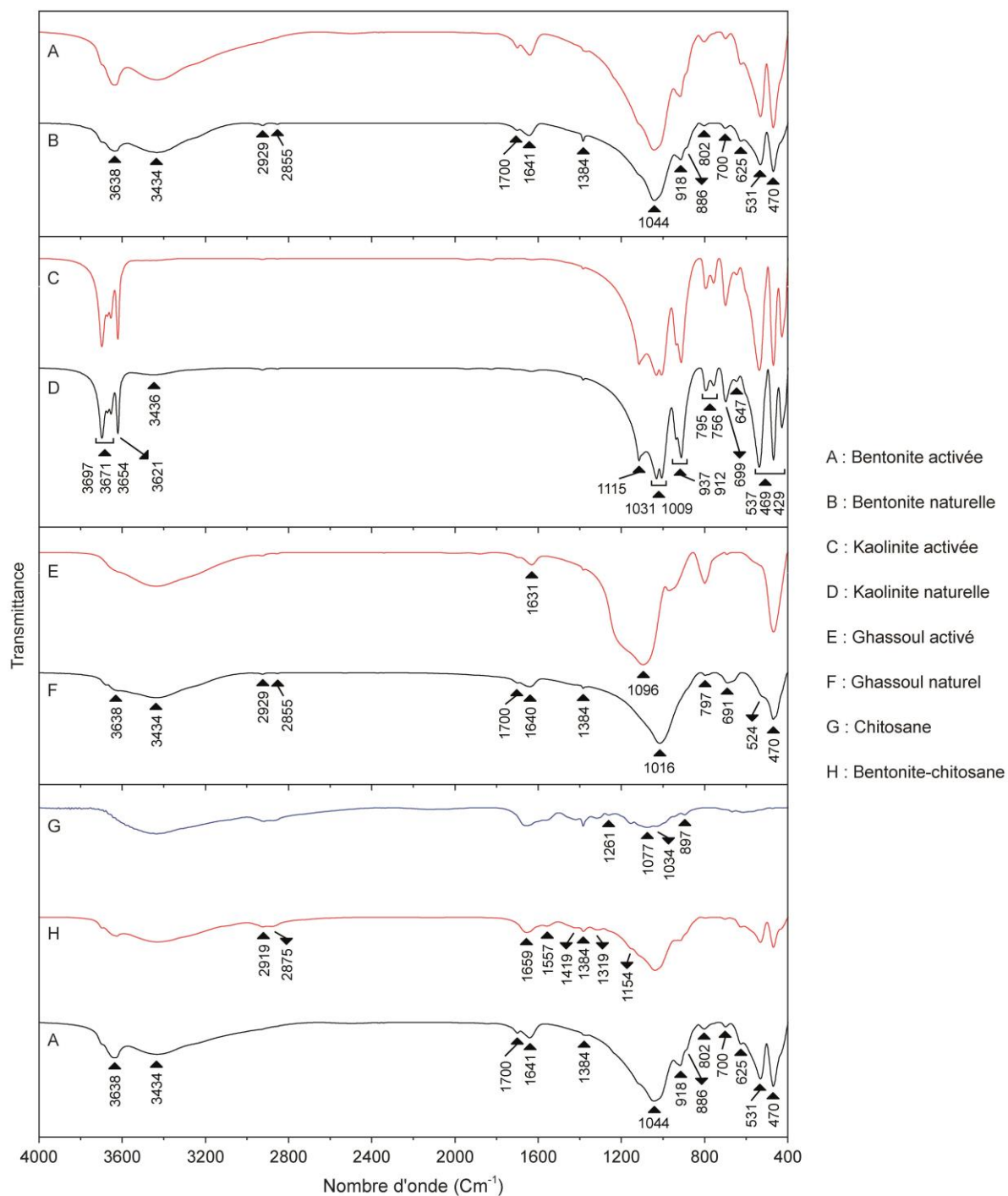


Figure 43: Spectres infrarouge de l'activation des argiles.

Les attributions des bandes des spectres infrarouges de chaque adsorbant sont présentées dans le tableau 19 [180 – 183].

Tableau 19: Attribution des bandes des spectres infrarouge de l'activation des argiles.

Bentonite naturelle et activée	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3638	O-H élongation (hydroxyle structural dans la smectite)
3434	O-H élongation (H ₂ O)
2929, 2855	C-H élongation (Bentonite naturelle)
1700	C=O élongation
1641	O-H déformation (cisaillement) (H ₂ O)
1384	C-H déformation (cisaillement)
1044	Si-O élongation
918	Al-OH-Al déformation (cisaillement)
886	Al-Fe-OH déformation (cisaillement)
802, 700	Si-O (Quartz)
625	Al-O + Si-O agitation hors du plan
531	Al-O-Si déformation (cisaillement)
470	Si-O-Si déformation (cisaillement)
Kaolinite naturelle et activée	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3697, 3671, 3654, 3621	O-H élongation (hydroxyle structural)
3436	O-H élongation (H ₂ O)
1115, 1031, 1009	Si-O élongation
937, 912	Al-OH-Al déformation (cisaillement)
795, 756, 699	Si-O (Quartz)
647	Al-O + Si-O agitation hors du plan
537	Al-O-Si déformation (cisaillement)
469, 429	Si-O-Si déformation (cisaillement)

Bentonite-chitosane et chitosane

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3638	O-H élongation (hydroxyle structural) (Bentonite-chitosane)
3434	O-H élongation (H ₂ O) (Bentonite-chitosane) N-H élongation (Chitosane)
2919, 2875	C-H élongation
1659, 1557	N-H déformation (cisaillement)
1419	O-H déformation (cisaillement)
1384	C-H déformation (cisaillement)
1319	C-H déformation dans le plan
1261	C-O élongation (Chitosane)
1154	C-O élongation (oxygène de désacétylation du chitosane)
1077	C-OH, C-O-C élongation (Chitosane)
1034	C-O, C=C, C-C-O élongation (Chitosane)
1044	Si-O élongation
918	Al-OH-Al déformation (cisaillement)
886	Al-Fe-OH déformation (cisaillement)
897	C-H agitation hors du plan (Chitosane)
802, 700	Si-O (Quartz)
625	Al-O + Si-O agitation hors du plan
531	Al-O-Si déformation (cisaillement)
470	Si-O-Si déformation (cisaillement)

Ghassoul naturel et activé

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3638	O-H élongation (hydroxyle structural)
3434	O-H élongation (H ₂ O)
2929, 2855	C-H élongation
1700	C=O élongation
1640	O-H déformation (cisaillement) (H ₂ O) (Ghassoul naturel)
1631	O-H déformation (cisaillement) (H ₂ O) (Ghassoul activé)
1384	C-H déformation (cisaillement) (Ghassoul naturel)
1096	Si-O élongation (Ghassoul activé)
1016	Si-O élongation (Ghassoul naturel)
797	Si-O (Quartz)
470	Si-O-Si déformation (cisaillement)
691, 524	Si-O-Mg déformation (cisaillement) (Ghassoul naturel)

Cependant, les bandes 2929 et 2855 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation et la bande 1384 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de déformation de cisaillement des groupements C-H sont présentes seulement dans la bentonite naturelle. Ces bandes correspondent à la matière organique qui s'est dissoute par l'effet de l'activation acide de la bentonite naturelle. Les mêmes résultats sont obtenus par l'analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène. Par ailleurs, le spectre du composite bentonite-chitosane révèle que les bandes caractéristiques du chitosane sont bien présentes dans le spectre. De plus, la réapparition des bandes de vibrations d'élongation à 2919 et 2875 cm⁻¹ et la bande vibrations de déformation de cisaillement à 1384 cm⁻¹ du groupement C-H après la préparation du composite prouve aussi la présence du chitosane dans le composite. Contrairement à la bentonite, le spectre du ghassoul naturel montre plusieurs changements des bandes après l'activation acide. Premièrement, les bandes de vibrations d'élongation à 2929 et 2855 cm⁻¹ et de déformation de cisaillement à 1384 cm⁻¹ correspondant aux groupements C-H de la matière organique ont presque totalement disparu après activation. Deuxièmement, les bandes à 1640 et 1016 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations de déformation de cisaillement du groupement O-H et d'élongation des groupements Si-O ont connu après activation un déplacement vers les bandes 1631 et 1096 cm⁻¹. Finalement,

les bandes de vibrations de déformation de cisaillement du groupement Si-O-Mg à 691 et 524 cm^{-1} ont totalement disparu après activation tandis qu'une bande intense à 797 cm^{-1} correspondant aux groupements de quartz Si-O est apparue après activation. Ces résultats indiquent que la structure du ghassoul naturel est modifiée par effet d'acide, le ghassoul activé est majoritairement constitué de quartz à cause d'une forte dissolution des cations du magnésium. Les mêmes résultats ont été obtenus par la fluorescence et la diffraction des rayons X. Pour la kaolinite, les bandes caractéristiques n'ont connu aucun changement après activation acide. Ce qui montre que la structure de la kaolinite a bien résisté à l'acide (H_2SO_4 3N).

D'autres part, les spectres infrarouges avec les attributions des bandes de la molécule de la spiramycine et les argiles activées par acide, le composite bentonite-chitosane ainsi que pour le charbon actif et le phosphate naturel avant et après adsorption de la molécule sont présentés sur la figure 44 et le tableau 20 [184 – 186].

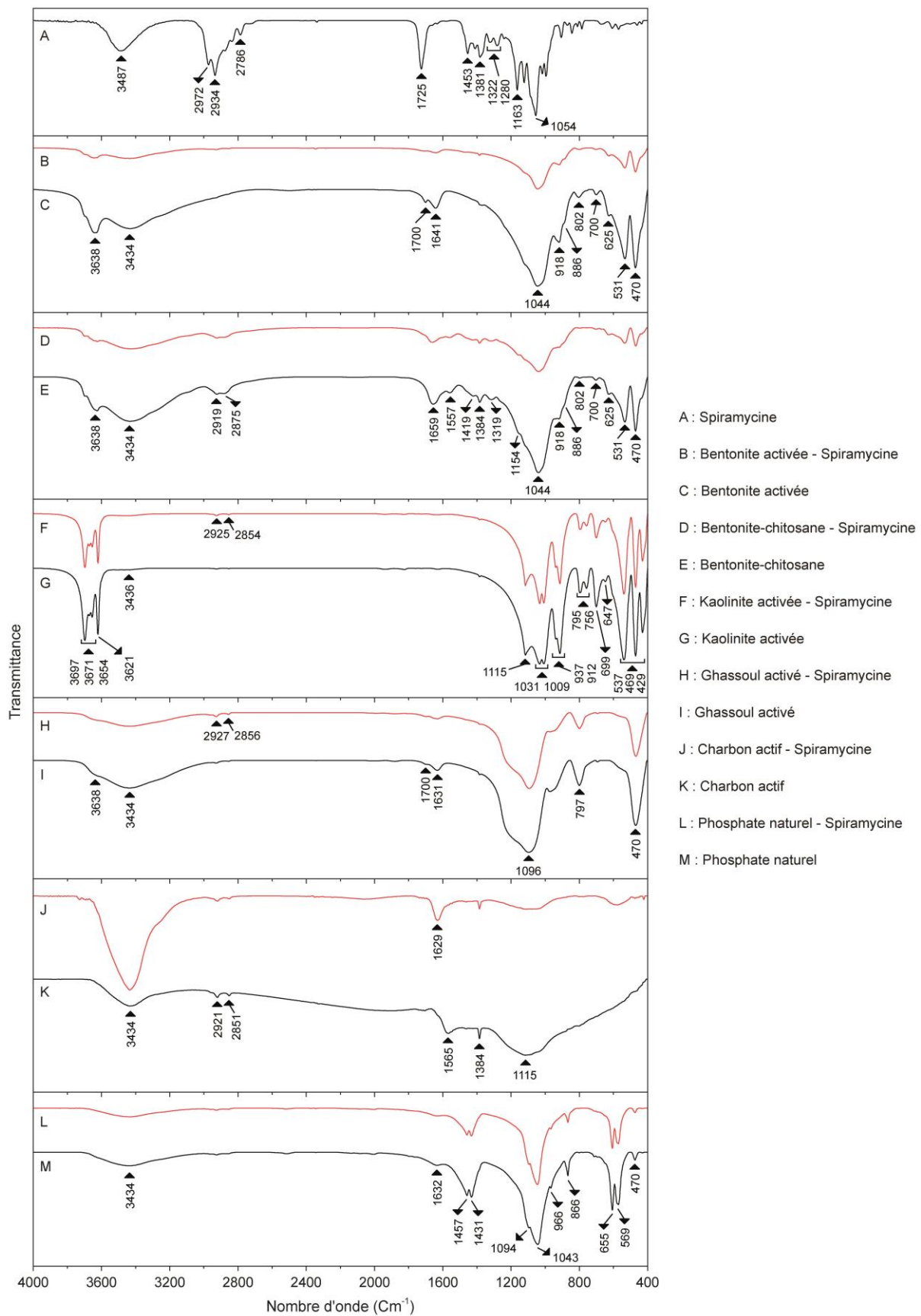


Figure 44: Spectres infrarouge de chaque adsorbant avant et après adsorption de la spiramycine.

Tableau 20: Attribution des bandes de chaque adsorbant avant et après adsorption de la spiramycine.

Spiramycine	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3487	O-H élongation (bande d'hydrogène)
2972, 2934, 2786	C-H élongation
1725	C=O élongation (lactone)
1453	C=C élongation (lactone)
1381	C-H déformation (cisaillement)
1322, 1280, 1163, 1054	C-O élongation
Bentonite activée avant et après adsorption	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3638	O-H élongation (hydroxyle structural dans la smectite)
3434	O-H élongation (H ₂ O)
1700	C=O élongation
1641	O-H déformation (cisaillement) (H ₂ O)
1044	Si-O élongation
918	Al-OH-Al déformation (cisaillement)
886	Al-Fe-OH déformation (cisaillement)
802, 700	Si-O (Quartz)
625	Al-O + Si-O agitation hors du plan
531	Al-O-Si déformation (cisaillement)
470	Si-O-Si déformation (cisaillement)

Kaolinite activée avant et après adsorption

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3697, 3671, 3654, 3621	O-H élongation (hydroxyle structural)
3436	O-H élongation (H ₂ O)
2925, 2854	C-H élongation (Après adsorption)
1115, 1031, 1009	Si-O élongation
937, 912	Al-OH-Al déformation (cisaillement)
795, 756, 699	Si-O (Quartz)
647	Al-O + Si-O agitation hors du plan
537	Al-O-Si déformation (cisaillement)
469, 429	Si-O-Si déformation (cisaillement)

Ghassoul activé avant et après adsorption

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3638	O-H élongation (hydroxyle structural)
3434	O-H élongation (H ₂ O)
2927, 2856	C-H élongation (Après adsorption)
1700	C=O élongation
1631	O-H déformation (cisaillement) (H ₂ O)
1096	Si-O élongation
797	Si-O (Quartz)
470	Si-O-Si déformation (cisaillement)

Bentonite-chitosane avant et après adsorption

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3638	O-H élongation (hydroxyle structural)
3434	O-H élongation (H ₂ O)
2919, 2875	C-H élongation
1659, 1557	N-H déformation (cisaillement)
1419	O-H déformation (cisaillement)
1384	C-H déformation (cisaillement)
1319	C-H déformation dans le plan
1154	C-O élongation (oxygène de désacétylation du chitosane)
1044	Si-O élongation
918	Al-OH-Al déformation (cisaillement)
886	Al-Fe-OH déformation (cisaillement)
802, 700	Si-O (Quartz)
625	Al-O + Si-O agitation hors du plan
531	Al-O-Si déformation (cisaillement)
470	Si-O-Si déformation (cisaillement)

Charbon actif avant et après adsorption

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3434	O-H élongation (bande d'hydrogène)
2921, 2851	C-H élongation
1629	C=C élongation (Après adsorption)
1565	C=C élongation (Avant adsorption)
1384	C-H déformation (cisaillement)
1115	C-O élongation

Phosphate naturel avant et après adsorption

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3434	O-H élongation (bande d'hydrogène)
1632	O-H cisaillement (H ₂ O)
1457, 1431	C-O élongation (carbonate)
1094, 1043, 966	P-O élongation
866	C-O déformation (cisaillement) (carbonate)
655, 569, 470	P-O déformation (cisaillement)

Dans le spectre infrarouge de la spiramycine, on voit différents groupements caractéristiques à la molécule de la spiramycine. Le groupement O-H est apparu à la bande de nombre d'ondes 3487 cm⁻¹ tandis que les bandes à 2972, 2934, 2786 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation et la bande à 1381 cm⁻¹ aux vibrations de déformation de cisaillement du groupement C-H. Les groupements C=O et C=C, caractérisant le groupe lactone, sont respectivement apparus à 1725 et 1453 cm⁻¹. Les bandes entre 1322 et 1054 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations d'élongation du groupement C-O. Les spectres infrarouges après adsorption de la spiramycine sur chaque adsorbant montrent une augmentation de la transmittance des bandes. Puisque les échantillons sont analysés dans les mêmes conditions avant et après adsorption de chaque adsorbant, ceci signifie que l'intensité d'absorption des rayons infrarouges par les groupements diminue en fonction du nombre des groupements absorbants dans l'échantillon, selon la loi de Beer-Lambert. Par conséquent, la forte augmentation de la transmittance dans le cas des spectres de la bentonite activée et le composite bentonite-chitosane est directement liée à la capacité d'adsorption de la spiramycine par ces adsorbants. Pour la kaolinite activée et le ghassoul activé, on constate la réapparition des bandes de vibrations d'élongation entre 2927 et 2856 cm⁻¹ correspondant aux groupements C-H ce qui peut être due à la fixation de la spiramycine sur la surface de ces adsorbants. D'après ces résultats, la diminution de l'intensité d'absorption des rayons infrarouges par les groupements et particulièrement le groupement O-H montre que les interactions non-covalentes impliquant des interactions par des liaisons hydrogène ainsi que des forces de Van der Waals sont responsables des mécanismes d'adsorption de la spiramycine sur les argiles activées par acide ainsi que le composite bentonite-chitosane. Cependant, le spectre correspondant au charbon actif après adsorption montre une augmentation accrue de l'intensité d'absorption de la bande 3434 cm⁻¹ attribuée aux

vibrations d'élongation du groupement O-H indiquant que le nombre de ce groupement est augmenté après adsorption de la spiramycine. De plus, on constate aussi un déplacement de la bande 1565 cm^{-1} vers la bande 1629 cm^{-1} qui sont assignées aux vibrations d'élongation du groupement C=C. En conséquence, la présence des groupements O-H et le déplacement de la bande des groupements C=C vers les nombres d'ondes supérieurs signifie que le mécanisme d'adsorption de la spiramycine par le charbon actif est contrôlé par les interactions non-covalentes impliquant des interactions par des liaisons hydrogène ainsi que des forces de Van der Waals ainsi que les interactions π (déplacement de C=C). D'autre part, on voit dans le spectre du phosphate naturel une diminution de l'intensité d'absorption. La diminution de l'intensité d'absorption des groupements O-H assignés au nombre d'onde 3434 cm^{-1} est expliqué par la diminution du nombre des groupements libres. Alors, on peut conclure que le mécanisme d'adsorption de la spiramycine par le phosphate naturel est régi par les interactions de liaisons hydrogène.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les argiles activées, le composite bentonite-chitosane, le charbon actif et le phosphate naturel par différentes techniques à savoir la fluorescence X, l'analyse élémentaire CHNOS, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et l'infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats de cette étude montrent que:

- Selon la fluorescence X et l'analyse élémentaire CHNOS, on constate que la kaolinite et la bentonite sont plus résistantes à l'altération chimique (par acide sulfurique 3N) que par rapport au ghassoul. Par contre pour le phosphate naturel, l'analyse indique la présence d'une petite quantité de minéraux argileux,
- le pourcentage des éléments du carbone et d'hydrogène pour les argiles activées ainsi que du composite bentonite-chitosane, du charbon actif et du phosphate naturel augmente après l'adsorption de la spiramycine indiquant la fixation des molécules de la spiramycine sur la surface de ces adsorbants,
- selon la diffraction des rayons X, les phases de la bentonite et la kaolinite naturelles ne sont pas altérées après activation acide. Tandis que, pour le ghassoul naturel, on constate la disparition de la phase de stevensite, l'augmentation de l'intensité de la phase du quartz

et l'apparition d'une phase amorphe du quartz. Par contre, pour le composite bentonite-chitosane, la diminution de la distance interfoliaire et l'intensité des pics caractéristiques de la montmorillonite indiquent que le chitosane a interagi avec la surface externe des feuillets de la montmorillonite ainsi que ces feuillets ne sont pas exfoliés,

- l'analyse par la diffraction des rayons X avant et après l'adsorption de la spiramycine montre que les molécules de la spiramycine sont adsorbées sur la surface externe de la kaolinite et la montmorillonite. Par contre, l'augmentation de l'espace interfoliaire et le déplacement du pic caractéristique de la montmorillonite suggère que le chitosane est partiellement désorbé tandis que la spiramycine est adsorbée sur ces sites vacants. En outre, l'adsorption de la spiramycine améliore la cristallinité des phases du charbon actif, du ghassoul activé et du phosphate naturel,
- les résultats obtenues par la fluorescence X, l'analyse élémentaire CHNOS et la diffraction des rayons X sont bien confirmés par la microscopie électronique à balayage et l'infrarouge à transformée de Fourier,
- les mécanismes d'échange ionique et les interactions non-covalentes impliquant des interactions par des liaisons hydrogène ainsi que des forces de Van der Waals pourraient être responsables de l'adsorption de la spiramycine sur les argiles activées par acide (bentonite, kaolinite et ghassoul) et le composite bentonite-chitosane. En ce qui concerne le charbon actif, le processus d'adsorption est contrôlé par le même mécanisme, en plus des interactions π . Cependant, pour le phosphate naturel, le mécanisme est régi par les interactions de liaisons hydrogène.

Chapitre 6

Adsorption des substances triazines sur une fibre polymère

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une application du phénomène d'adsorption dans une méthode d'analyse pour l'extraction des micropolluants dans le milieu aqueux. La méthodologie et les conditions expérimentales utilisées ainsi que le protocole d'optimisation des paramètres expérimentaux pour l'étude de l'interaction des substances triazines avec la fibre de la microextraction sur phase solide (SPME) sont donnés. De plus, nous discutons les résultats obtenus de l'optimisation des paramètres expérimentaux à savoir le temps de contact, la force ionique, la température, la vitesse d'agitation, le volume d'extraction, la teneur du solvant organique et la nature de la matrice pour l'extraction des substances triazines à l'aide de la fibre SPME. Les conditions optimales de l'extraction sont ensuite déterminées.

6.1. Réactifs et solutions

Les standards des herbicides appartenant à la famille des triazines, simazine, atrazine, terbuthylazine, amétryne et prométryne ont été achetés chez ChemService (USA). La pureté de tous les standards est supérieure à 98%. L'acétone (99,8% - pour chromatographie) et le chlorure de sodium (99,5%) ont été obtenus respectivement auprès de Merck (Allemagne) et de Fluka (Suisse). Des solutions mères pour chaque substance ont été préparées dans un volume d'acétone de 10 mL pour obtenir une concentration de 2000 mg/L. Une solution mélange contenant les cinq substances a été préparée en combinant un volume égal de chaque solution mère et en diluant le mélange avec l'acétone. Les solutions ont été stockées dans l'obscurité à une température de 4 °C. Des échantillons d'eau dopés ont été préparés en diluant la solution mélange avec de l'eau ultrapure aux concentrations requises. L'eau ultrapure est obtenue en utilisant le système de purification d'eau PURELAB Ultra (ELGA LabWater).

6.2. Matériels et conditions expérimentales

Le support de la SPME et les assemblages de fibres pour l'échantillonnage manuel ont été fournis par Supelco (USA). La fibre utilisée est de type PDMS/DVB à une épaisseur de film de 65 µm. La fibre est conditionnée dans la chambre d'injection de la chromatographie en phase gazeuse (GC) maintenue à 250 °C pendant 30 min avant chaque utilisation et nettoyée à 250 °C pendant 10 min après chaque extraction. Une injection à blanc est effectuée pour confirmer l'élimination de toutes les impuretés du système GC et de la fibre SPME. Une unité d'agitation

magnétique et de chauffage a été utilisée pendant l'extraction par la SPME. Les analyses chromatographiques ont été effectuées en utilisant une GC type Agilent-HP6890 équipée d'un spectromètre de masse Agilent-HP5973. Un injecteur split/splitless en mode splitless maintenu de manière isotherme à 250 °C a été utilisé. Les analytes ont été séparés en utilisant une colonne capillaire analytique HP-5MS à 5% de phénylméthylsiloxane de 30 m/0,25 mm avec une épaisseur de film de 0,25 pm, qui a été insérée directement dans la source d'ions du spectromètre de masse. Le programme de température de la GC était le suivant: la température initiale était de 80 °C, qui a été portée à 160 °C au débit de 40 °C/min, puis à 188 °C d'un débit de 2 °C/min. Le détecteur de masse a été réglé à 280 °C et utilisé en mode d'ionisation par impact électronique (EI). L'hélium (99,999%) a été utilisé comme gaz porteur à un débit de 1,2 mL/min. Les conditions d'ionisation par impact électronique étaient de 70 eV pour l'énergie ionique et de 150-300 m/z pour la gamme de masse balayée en mode d'acquisition par balayage complet (SCAN). En mode d'acquisition de surveillance d'ions sélectionnés (SIM), les deux ions abondants (y compris le pic de base) produits par ionisation par impact électronique ont été surveillés pour chaque substance. Le tableau 21 présente les ions caractéristiques pour chaque substance. Le spectromètre de masse a été ajusté aux pics fragments 69, 219 et 502 m/z pour l'ionisation par impact électronique correspondant à la perfluorobutylamine (PFTBA). L'effet de la matrice a été effectué sur des eaux souterraines *.

Tableau 21: Ions caractéristiques correspondent aux fragments de chaque substance triazine.

Molécules	Smazine	Atrazine	Terbutylazine	Amétryne	Prométryne
Formule chimique	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S
Masse molaire (g/mol)	201,66	215,68	229,71	227,33	241,36
m/z	201 (100) 186 (52)	200 (100) 215 (55)	214 (100) 173 (33)	227 (100) 212 (51)	241 (100) 184 (70)

* Nous remercions l'office national de l'électricité et de l'eau potable (Branche eau) de nous avoir fourni des échantillons des eaux souterraines.

6.3. Procédure de la microextraction sur phase solide

La fibre SPME est totalement immergée dans la solution d'échantillons d'optimisation dans un flacon en verre scellé avec un bouchon à vis interfacé par un joint en téflon. Après extraction, la fibre est introduite dans l'injecteur pour désorption thermique pendant 5 min à 250 °C. Ensuite, la fibre a été nettoyée à 250 °C pendant 10 min après chaque extraction.

6.4. Protocole d'optimisation des paramètres

Les échantillons d'eau ont été dopés par 200 µg/L pour l'expérience de temps de contact et 20 µg/L pour tous les autres paramètres, la force ionique, la température, la vitesse d'agitation, le volume d'extraction, la concentration du solvant et l'effet de matrice. L'expérience de temps de contact a été réalisée dans des solutions d'eau distillée sans l'ajout de NaCl et entre l'intervalle de 2 et 60 min pour déterminer le temps minimum d'adsorption (extraction) pour atteindre l'équilibre. La concentration optimale de NaCl a été déterminée par la concentration du mélange des substances dans des échantillons de 5 mL de NaCl à 10% et de NaCl à 20% dans de l'eau distillée. L'effet de la température a été évalué à 25 °C (température ambiante) et à 40 °C avec et sans concentration optimale de NaCl. Pour l'expérience d'agitation, la vitesse d'agitation a été variée de 0 à 800 tr/min. L'effet du volume d'extraction a été évalué à 1,5 mL, 5 mL et 10 mL. La concentration de solvant variait de 0 à 20% d'acétone dans 5 mL d'échantillons dopés. Les échantillons d'eau souterraine ont été également évalués en ajoutant la même concentration du mélange des substances (20 µg/L) dans des échantillons de 1 L, en prélevant 5 mL de chaque échantillon et en extrayant les échantillons dans les conditions optimales.

6.5. Optimisation des paramètres d'extraction

6.5.1. Effet du temps de contact

Extraction des cinq triazines en fonction du temps de contact dans les solutions d'eau distillée dopée d'une concentration du mélange de 200 µg/L sans addition de NaCl à une température de 25 °C et une vitesse d'agitation de 400 tr/min et d'un volume d'extraction de 5 mL est présenté sur la figure 45. D'après la figure on voit que les cinq triazines n'atteignent pas l'équilibre pendant la même durée de contact. Dans le cas de la simazine, atrazine et terbuthylazine, les signaux analytiques ont augmenté lentement au cours des 40 premières

minutes pour atteindre un plateau correspondant à l'équilibre. Cependant, pour amétryne et prométryne, elles n'atteignent pas le temps d'équilibre dans le temps d'expérience. En effet, cette irrégularité est bien expliquée par la différence de polarité de ces substances. Elles ont un caractère hydrophobe selon les valeurs de $\text{Log}(K_{ow})$ présentés dans le tableau 22. Bien que, dans d'autres études, l'analyse quantitative de la SPME a été réalisée dans des situations de non-équilibre, à condition que les conditions d'extraction et le temps d'adsorption restent constants [187, 188]. Dans cette étude, un temps d'extraction optimal de 40 min est sélectionné.

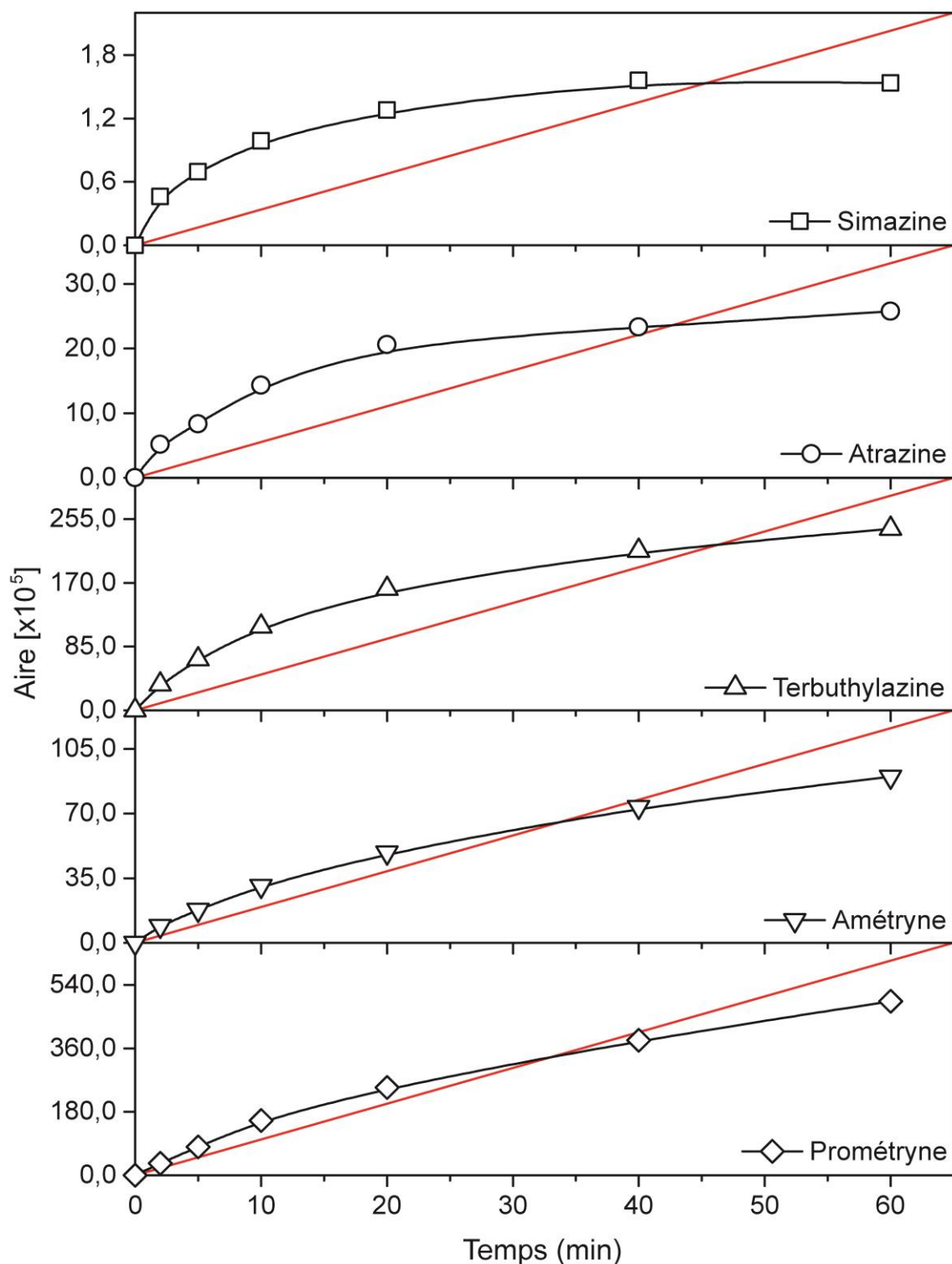


Figure 45: Effet du temps de contact sur l'extraction des triazines.

Tableau 22: Valeurs de $\text{Log}(K_{ow})$ de chaque substance triazine.

Molécules	Smazine	Atrazine	Terbutylazine	Amétryne	Prométryne
$\text{Log}(K_{ow})$	2,18	2,68	3,21	2,98	3,51

6.5.2. Effet de la force ionique

Dans une solution aqueuse, la force ionique détermine l'activité chimique des différents ions et donc leurs interactions avec les ions et les molécules présentes dans ce milieu. L'effet de la force ionique sur l'extraction des substances triazines à des concentrations de 20 et 100 $\mu\text{g/L}$ en présence de trois concentrations de NaCl 0%, 10% et 20% pour un temps d'extraction de 40 min, une température de 25 °C à une vitesse d'agitation de 400 tr/min et du volume d'extraction de 5 mL est montré dans la figure 46. On voit que l'extraction des triazines, à 0% NaCl (Solution d'eau distillée sans addition de NaCl), a diminué lorsqu'on passe de la concentration de 20 à 100 $\mu\text{g/L}$. De plus, elle est significativement augmentée après l'addition de 10% de NaCl. Par contre, après l'addition de 20% NaCl, l'extraction n'a pas été vraiment améliorée (sauf pour l'atrazine). Ce résultat montre que l'addition de NaCl améliore l'adsorption et donc l'extraction des triazines par la fibre en augmentant la sensibilité d'analyse. La présence de NaCl dans la solution d'extraction fait diminuer la solubilité des substances triazines dans l'eau ce qui favorise leur adsorption sur la fibre. En outre, l'augmentation de la concentration des triazines à 100 $\mu\text{g/L}$, montre le même comportement, mais avec une efficacité d'extraction trop faible par rapport à la concentration de 20 $\mu\text{g/L}$ en présence de 10 et 20% NaCl. Ceci explique que la concentration élevée des triazines dans le milieu augmente la densité de la solution en diminuant l'activité de ces substances et donc influence négativement sur le processus d'adsorption. Par conséquent, la concentration des triazines de 20 $\mu\text{g/L}$ et la concentration de 10% NaCl sont sélectionnées comme conditions optimales.

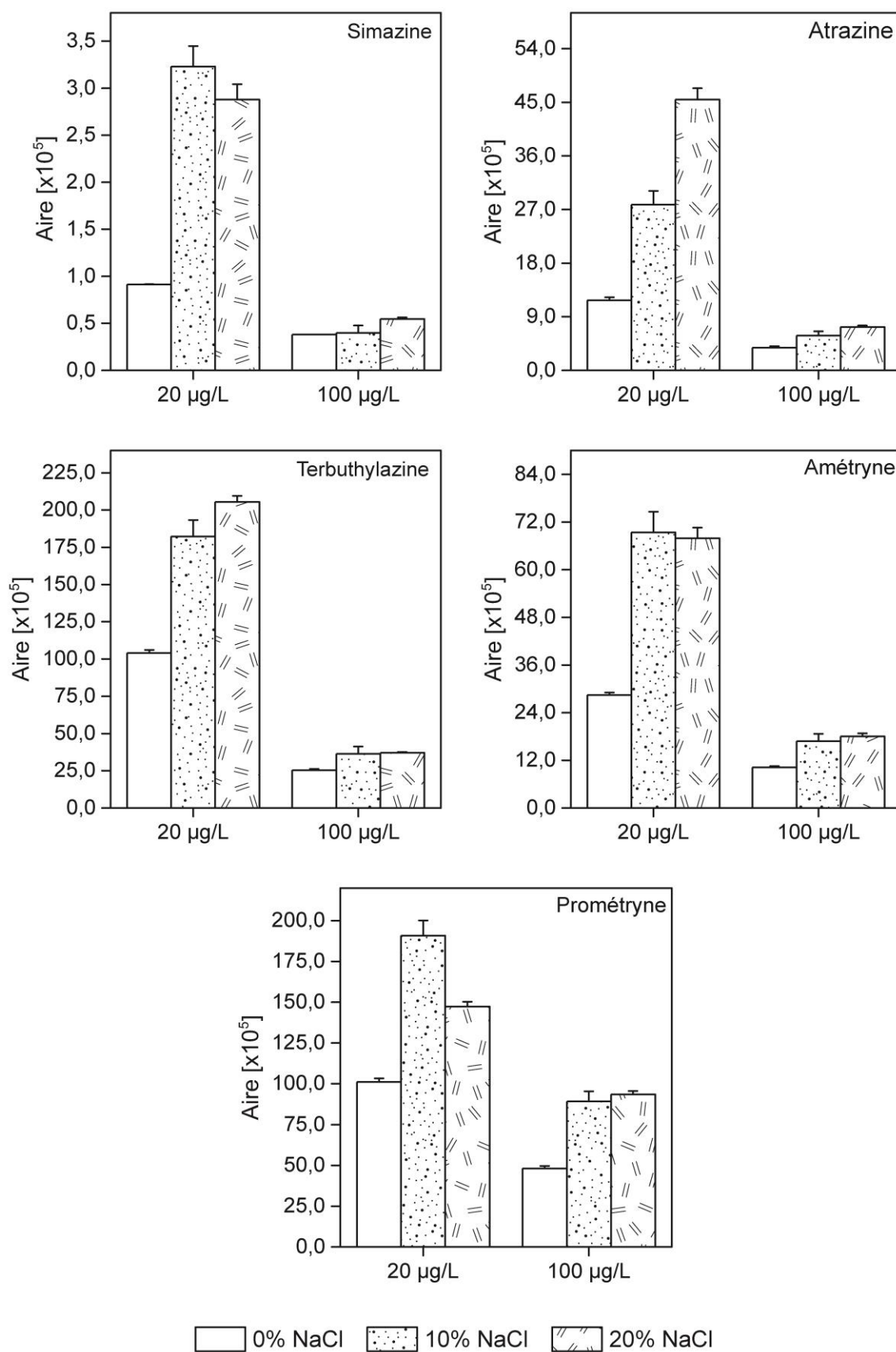


Figure 46: Effet de la force ionique sur l'extraction des triazines.

6.5.3. Effet de la température

Effet de la température sur l'extraction des substances triazines à des concentrations de 20 et 100 µg/L sans et avec l'addition de 10% NaCl à des températures de 25 et 40 °C, temps d'extraction de 40 min, vitesse d'agitation de 400 tr/min et d'un volume d'extraction de 5 mL est présenté sur la figure 47. Comme il a été mentionné dans l'étude de l'effet de la force ionique, l'extraction des substances triazines est inférieure à la concentration de 100 µg/L par rapport à la concentration de 20 µg/L. D'après la figure 47, l'extraction des substances triazines à partir des solutions sans addition de 10% NaCl (eau distillée) et à différentes températures de 25 et 40 °C ne montre pas une amélioration. L'augmentation de la température à 40 °C est presque n'a aucun effet positif sur le processus d'extraction. En revanche, l'extraction de ces substances est clairement améliorée avec l'addition de 10% NaCl. On voit clairement un effet positif, une amélioration d'extraction, à la température de 25 °C. L'efficacité d'extraction à la température de 40 °C est généralement comparable à celle de la température de 25 °C, une faible amélioration d'extraction est observée. Par conséquent, l'effet de la température sur l'extraction des substances triazines augmente en présence de 10% NaCl et à une température limite de 25 °C. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la température a faiblement affecté l'efficacité d'extraction. Une concentration de 20 µg/L, 10% NaCl et à la température de 25 °C sont sélectionnés comme conditions optimales d'extraction.

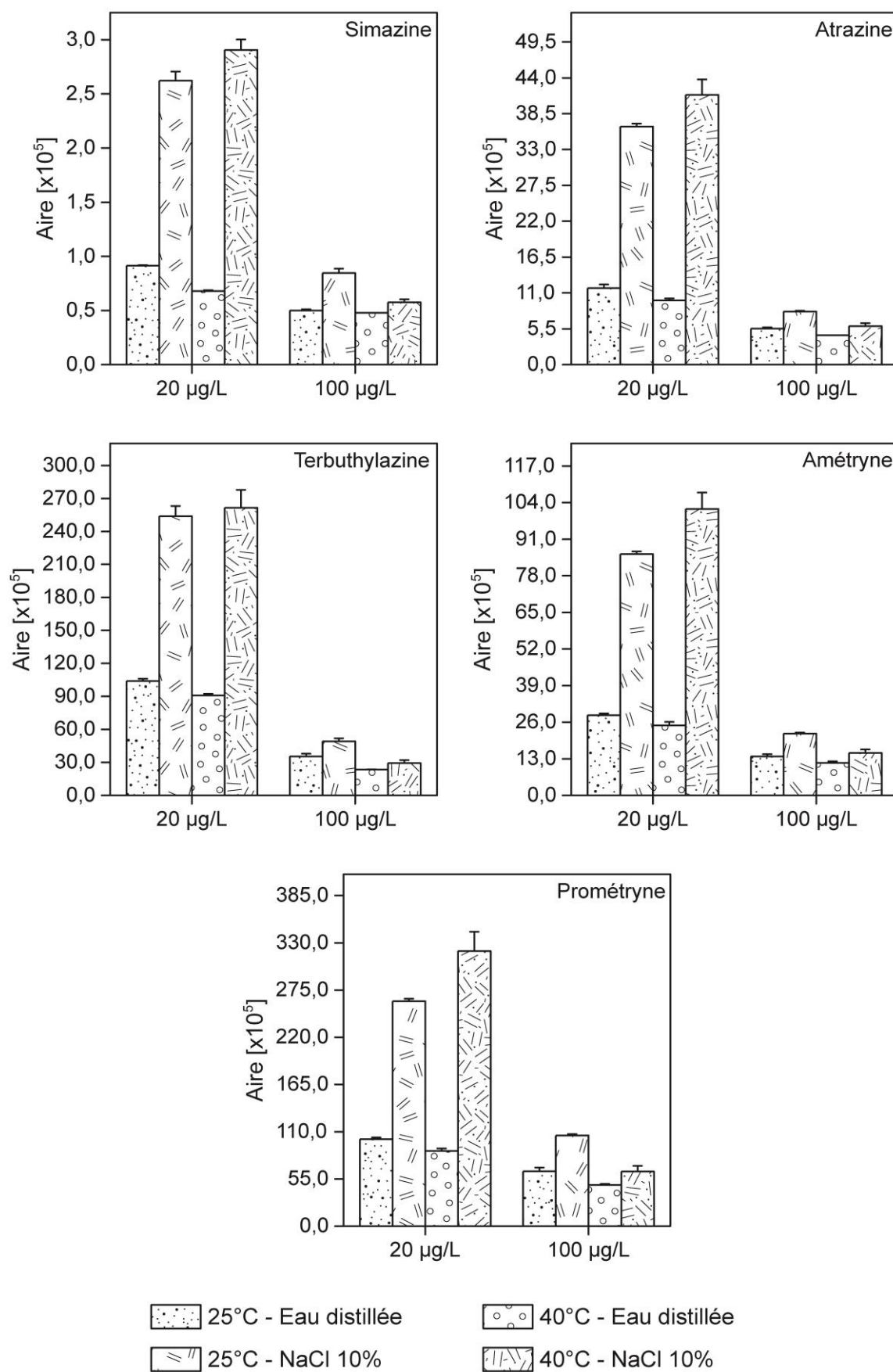


Figure 47: Effet de la température sur l'extraction des triazines.

6.5.4. Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'efficacité d'extraction des substances triazines à une concentration de 20 µg/L et en fonction de la vitesse d'agitation pour un temps d'extraction de 40 min à une température de 25 °C avec addition de 10% NaCl et du volume d'extraction de 5 mL est présentée sur la figure 48. D'après cette figure, l'extraction des substances triazines augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Sans agitation, les substances triazines sont faiblement retenues. En outre, l'agitation à la vitesse de 200 et 400 tr/min a faiblement amélioré le processus d'extraction. Par contre, on voit une amélioration significative avec une vitesse d'agitation de 800 tr/min. L'effet de la vitesse d'agitation est élevé en fonction de l'hydrophobicité des substances triazines. Ces résultats montrent que la vitesse d'agitation fait augmenter l'interaction entre les substances triazines et la fibre ce qui explique l'amélioration de l'extraction de ces substances. Or, la forte vitesse d'agitation (800 tr/min) présente un risque d'endommagement complet de la fibre et/ou du barreau magnétique en verre. En effet, la vitesse d'agitation de 400 tr/min est sélectionnée comme condition optimale.

6.5.5. Effet du volume d'extraction

L'extraction des substances triazines à partir des solutions de concentration de 20 µg/L aux conditions optimales de temps de contact (40 min), force ionique (10% NaCl), température (25 °C) et de vitesse d'agitation (400 tr/min) a été étudiée en fonction de trois niveaux de volume d'extraction, à 1,5 mL, 5 mL et 10 mL. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 49. On peut voir que l'extraction des substances triazines généralement diminue avec l'augmentation du volume d'extraction. La diminution de l'extraction est plus élevée pour les substances les plus hydrophobes comme la terbuthylazine, amétryne et prométryne. La comparaison entre l'extraction au volume 1,5 et 10 mL montre que l'interaction des substances triazines avec la fibre est différente. Ceci est bien expliqué par la forte interaction de ces substances avec la fibre dans les solutions du volume de 1,5 mL que pour le volume de 10 mL à cause de l'effet d'agitation. À la vitesse d'agitation constante (400 tr/min), l'interaction est plus favorable dans les solutions du volume de 1,5 mL que pour le volume 10 mL. Par conséquent, le volume de 5 mL est sélectionné comme condition optimale.

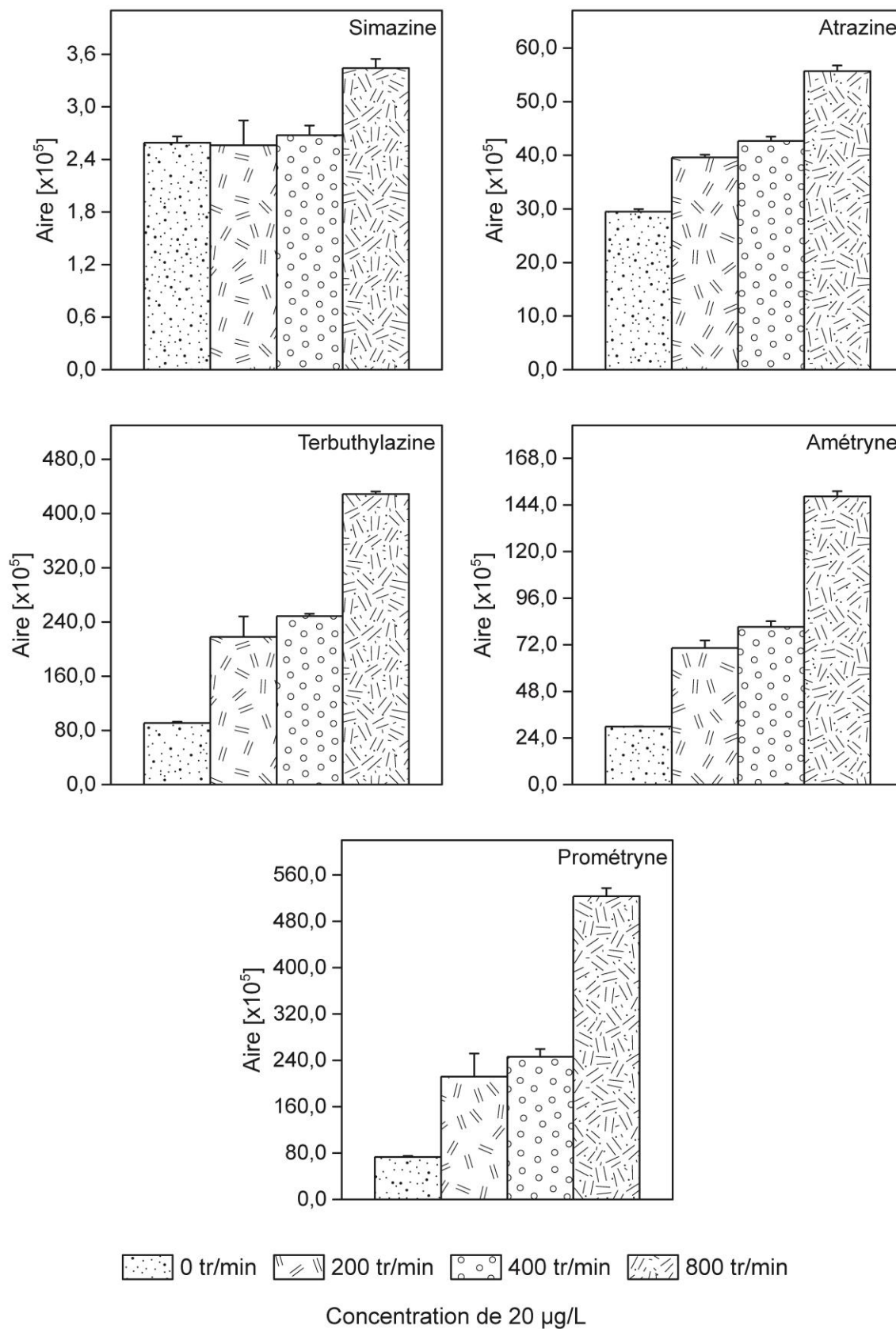


Figure 48: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction des triazines.

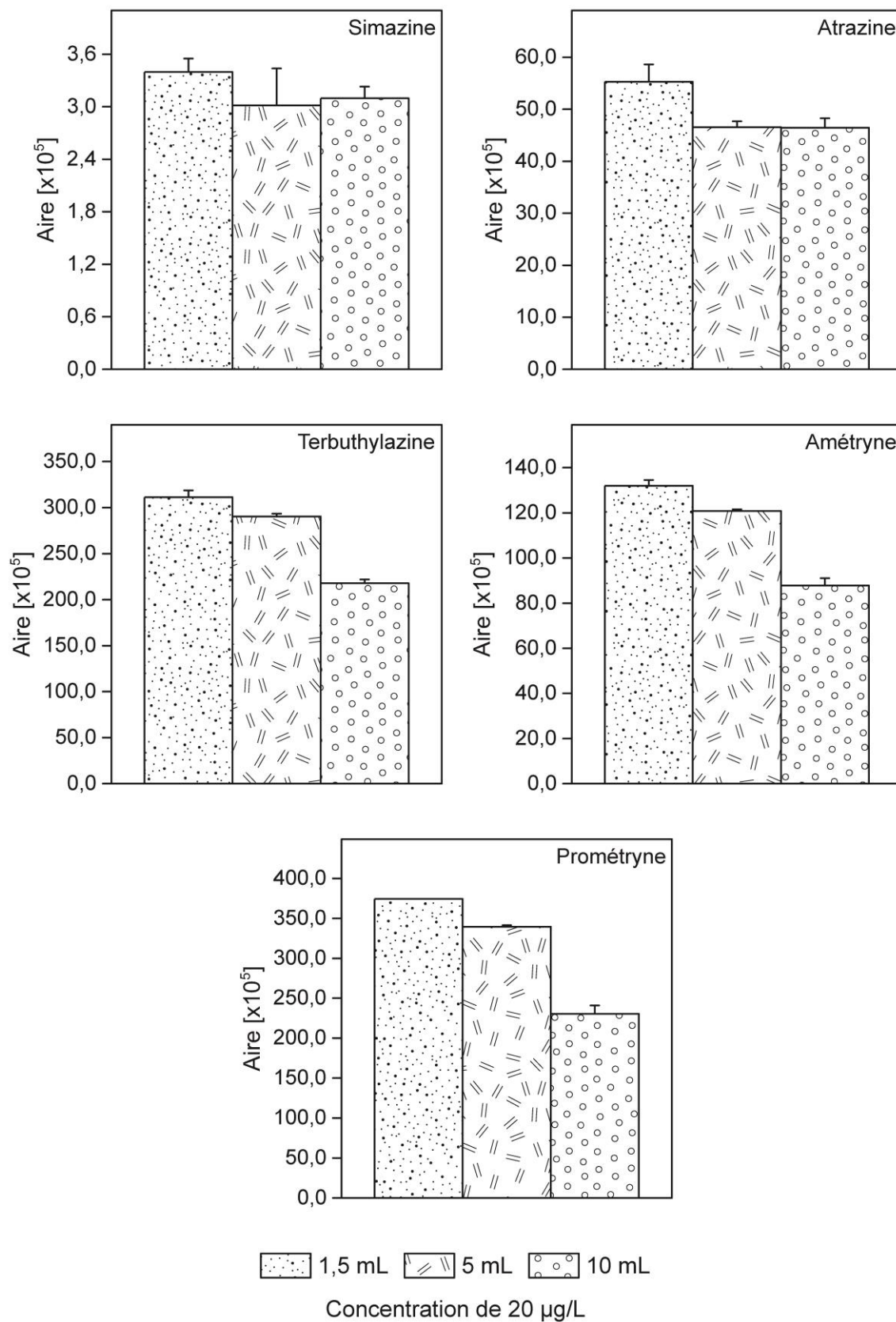


Figure 49: Effet du volume d'extraction sur l'extraction des triazines.

6.5.6. Effet de la teneur en solvant organique

L'effet de la teneur du solvant organique sur l'extraction des substances triazines à une concentration du mélange de 20 µg/L, temps d'extraction de 40 min, avec addition de 10% NaCl à une température de 25 °C, une vitesse d'agitation de 400 tr/min et du volume d'extraction de 5 mL a été étudié et présenté sur la figure 50. D'après cette figure, l'efficacité d'extraction des substances triazines diminue en fonction de l'augmentation de la teneur du solvant organique (acétone). La comparaison entre l'efficacité d'extraction à partir de la solution à 10% d'eau distillée et 10% d'acétone montre que l'effet de l'acétone sur l'extraction est plus important qu'en présence de l'eau distillée. De plus, les substances triazines sont plus solubles dans l'acétone que dans l'eau distillée ce qui favorise le passage de ces substances dans l'acétone. Par conséquent, avec l'augmentation de la teneur de l'acétone, l'interaction des substances triazines avec la fibre diminue en diminuant significativement l'efficacité d'extraction des cinq triazines. En effet, l'extraction des triazines sans addition d'acétone (0% acétone) donne des résultats optimaux.

6.5.7. Effet de la matrice

La comparaison entre l'efficacité d'extraction des substances triazines à partir des solutions d'eau distillée et d'eau souterraine à une concentration du mélange de 20 µg/L, temps d'extraction de 40 min, avec addition de 10% NaCl à une température de 25 °C, une vitesse d'agitation de 400 tr/min et du volume d'extraction de 5 mL (5 mL de 1 L) est présentée sur la figure 51. On voit que l'efficacité d'extraction à partir des deux matrices est comparable, ce qui indique que la matrice d'eau souterraine n'a aucun effet considérable sur l'efficacité d'extraction des substances triazines. En effet, la méthode SPME/GC-MS est prometteuse comme technique d'analyse des substances triazines selon ces conditions optimales. La technique est rapide, efficace et n'utilise pas de solvant organique pour l'extraction.

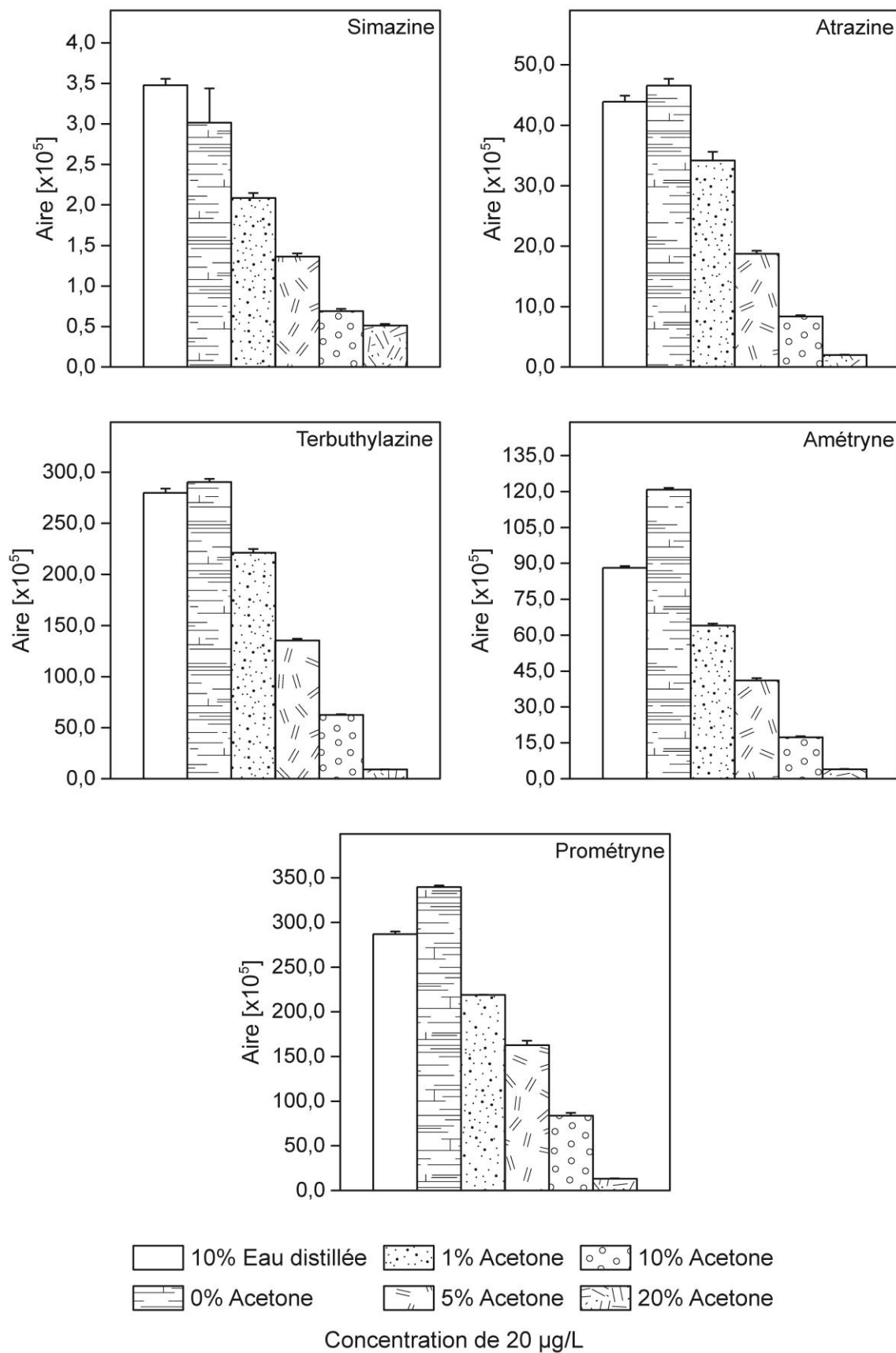


Figure 50: Effet de la teneur en solvant organique sur l'extraction des triazines.

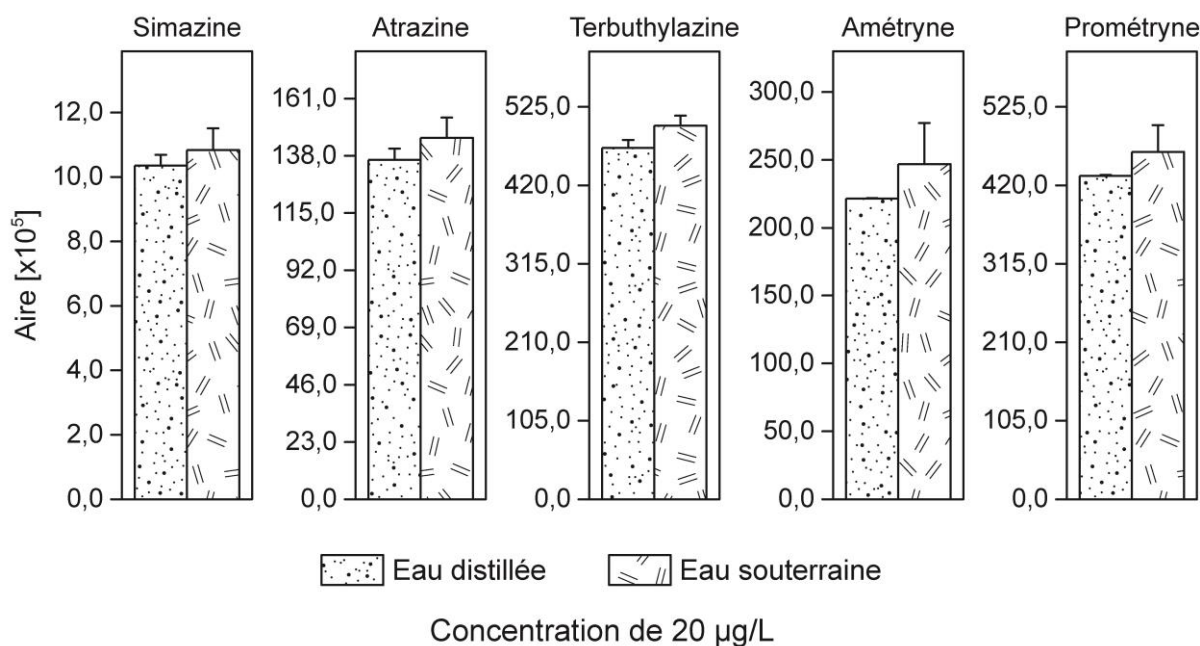


Figure 51: Effet de la matrice sur l'extraction des triazines.

Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'extraction des substances triazines par SPME équipée de la fibre PDMS/DVB à partir des échantillons d'eaux. L'optimisation des paramètres expérimentaux a été effectuée. Les résultats obtenus nous ont permis d'améliorer l'efficacité d'extraction de ces substances. On peut conclure selon les résultats de cette étude que:

- la cinétique d'adsorption des cinq triazines sur la fibre PDMS/DVB est significativement affectée par l'hydrophobicité de ces substances. Cela donne un temps d'équilibre différent pour chaque substance mais proche de 40 min. Nous avons donc sélectionné ce temps comme étant optimal pour l'extraction,
- l'augmentation de la concentration des triazines de 20 à 100 µg/L, montre que la concentration élevée des triazines dans le milieu augmente la densité de la solution en diminuant l'activité de ces substances et donc influence négativement le processus d'adsorption. Une amélioration significative d'adsorption après l'addition de 10% NaCl a été observée. Par contre, après l'addition de 20% NaCl, l'extraction n'a pas été améliorée d'une manière significative. L'addition de NaCl améliore l'adsorption et donc l'extraction des triazines par la fibre en augmentant la sensibilité d'analyse. La présence de NaCl dans la solution d'extraction fait diminuer la solubilité des substances triazines dans l'eau, ce

qui favorise leur adsorption sur la fibre. Par conséquent, les conditions optimales de la concentration des triazines et celle de NaCl sont respectivement de 20 µg/L et de 10% NaCl,

- L'efficacité d'extraction à la température de 40 °C est comparable à celle à la température de 25 °C, une faible amélioration d'extraction est observée. Les résultats indiquent que l'augmentation de la température a faiblement affecté l'efficacité d'extraction. L'extraction optimale de ces substances est réalisée à une température de 25 °C,
- l'extraction des substances triazines augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. L'effet de la vitesse d'agitation est important en fonction de l'hydrophobicité des substances triazines. En effet, la vitesse d'agitation fait augmenter l'interaction entre les substances triazines et la fibre, ce qui explique l'amélioration de l'extraction de ces substances. Par contre, une forte vitesse d'agitation présente un risque d'endommagement complet de la fibre et/ou du barreau magnétique en verre. Par conséquent, la vitesse optimale d'agitation a été fixée à 400 tr/min,
- l'extraction des substances triazines diminue avec l'augmentation du volume d'extraction. La diminution de l'extraction est plus élevée pour les substances les plus hydrophobes. À vitesse d'agitation constante, l'interaction est plus favorable dans les solutions du volume de 1,5 mL que pour le volume 10 mL. Par conséquent, le volume de 5 mL est sélectionné comme condition optimale,
- l'efficacité d'extraction des substances triazines diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en solvant organique (acétone). En effet, l'extraction des triazines sans addition d'acétone (0% acétone) donne des résultats optimaux,
- Les tests sur des échantillons d'eaux souterraines montrent que la technique donne des résultats comparables à ceux obtenus sur l'eau distillée. L'efficacité d'extraction à partir les deux matrices est comparable. En effet, la méthode SPME/GC-MS est prometteuse comme technique d'analyse des substances triazines selon ces conditions optimales.

- Finalement, les conditions optimales d'extraction par SPME sont:
- un temps d'équilibre de 40 min
 - une concentration des triazines de 20 µg/L
 - une concentration de NaCl de 10%
 - une température de 25 °C
 - une vitesse d'agitation de 400 tr/min
 - un volume d'extraction de 5 mL
 - une teneur en solvant organique (acétone) de 0%

Conclusion générale

L'objectif du projet de cette thèse est la valorisation des matériaux naturels marocains (argiles et phosphate naturels) par leur exploitation efficace dans l'adsorption d'un micropolluant organique émergent. Cette étude a eu pour but aussi d'optimiser une méthode d'extraction des micropolluants organiques à l'aide de la microextraction sur phase solide en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. En effet, nous avons montré par la revue bibliographique l'impact dangereux de ces micropolluants sur la santé humaine et sur l'environnement d'une manière générale. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la pollution des eaux par des micropolluants très connus, la spiramycine, un antibiotique connu et aussi, les triazines, des pesticides qui sont très utilisés. À cet égard, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de la spiramycine sur les argiles activées par un acide (bentonite, kaolinite et ghassoul), le composite bentonite-chitosane, le charbon actif et par le phosphate naturel sous l'effet des paramètres expérimentaux à savoir la dose de l'adsorbant, la cinétique et l'isotherme d'adsorption, le pH et la force ionique du milieu ainsi que l'effet de la température. Cette investigation a permis de trouver les conditions optimales de cette adsorption. Ensuite, la désorption de la spiramycine et la régénération de l'adsorbant le plus performant ont été étudiées en comparaison avec celles du charbon actif. Ces adsorbants ont été rigoureusement caractérisés par plusieurs techniques comme fluorescence X, DRX, CHNOS, MEB, pH_{PZC} et FTIR pendant la préparation et aussi avant et après l'adsorption dans le but de bien comprendre le mécanisme de leur interaction avec la molécule de la spiramycine.

Les résultats obtenus montrent que l'activation acide des argiles naturelles a amélioré la capacité d'adsorption des molécules de la spiramycine dans le cas de la bentonite. En revanche, pour le ghassoul, l'affinité vers la spiramycine a significativement diminué après activation. Cependant, pour la kaolinite, l'affinité est comparable avant et après l'activation. Le classement établi selon l'affinité des adsorbants est: bentonite activée > bentonite-chitosane > charbon actif > ghassoul activé > kaolinite activée > phosphate naturel. Selon le résultat de la cinétique, un temps de contact de 90 min est nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbant et la molécule de la spiramycine. En outre, la cinétique et l'isotherme de l'adsorption de la spiramycine par les adsorbants sont bien décrites respectivement par le modèle de pseudo-deuxième ordre et de Langmuir. Il a été aussi démontré que la capacité d'adsorption est plus élevée quand le pH de la solution est proche de la constante de point isoélectrique de la spiramycine. Par contre, pour le phosphate naturel, elle diminue avec l'augmentation de la basicité de la solution. Nous avons montré aussi qu'en présence du sel NaCl, la capacité d'adsorption de tous les adsorbants diminue notablement, impliquant le mécanisme d'échange

ionique. Les mécanismes d'échange ionique et les interactions non-covalentes impliquant des interactions par des liaisons hydrogène ainsi que des forces de Van der Waals pourraient être responsables de l'adsorption de la spiramycine sur les argiles activées par acide (bentonite, kaolinite et ghasoul) et le composite bentonite-chitosane. En ce qui concerne le charbon actif, le processus d'adsorption est contrôlé par le même mécanisme, en plus des interactions de type π . Cependant, pour le phosphate naturel, le mécanisme est régi par les interactions de liaisons hydrogène. Ainsi, nous avons montré par cette étude que la bentonite activée est le meilleur adsorbant pour la spiramycine que tous les autres adsorbants. En outre, la capacité de réutilisation de la bentonite activée est plus efficace de plus de 95% en désorption en deux étapes avec les éluants NaOH et de HCl par rapport au charbon actif.

D'autre part, nous avons étudié l'optimisation de l'extraction de cinq substances pesticides, les triazines, à partir de l'eau par la microextraction sur phase solide ainsi que l'influence de différents paramètres expérimentaux à savoir l'effet de temps de contact, de la force ionique, la température, la vitesse d'agitation, le solvant d'extraction, la teneur du solvant organique et l'effet de la matrice. Cela nous a permis de montrer que la cinétique d'adsorption des cinq triazines sur la fibre PDMS/DVB est significativement affectée par l'hydrophobicité de ces substances et que le temps d'extraction optimal est de 40 min. De plus, la forte concentration des triazines dans le milieu diminue leur l'efficacité d'extraction. Par contre, une amélioration significative d'adsorption après l'addition de 10% NaCl a été observée. Les conditions optimales de la concentration des triazines et celle de NaCl ont été déterminées respectivement de 20 $\mu\text{g/L}$ et de 10% NaCl. La variation de la température de 25 à 40 °C ne montre pas d'effet notable. L'extraction de ces substances augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et diminue en présence du solvant organique. Enfin, nous avons montré que cette extraction ne dépend pas de la nature des eaux polluées, pures ou naturelles.

En perspective, il serait nécessaire d'élargir l'étude de l'adsorption des antibiotiques et des pesticides de nature différente sur les adsorbants étudiés dans ce travail. Ainsi, il serait judicieux de mener des recherches sur l'adsorption de ces micropolluants par d'autres types d'adsorbants afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et la compétitivité de multiples substances "effets cocktail" sur la surface des adsorbants étudiés.

Références

- [1] Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Manaiá, C.M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D. (2013) Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Res.*, 47:957–995.
- [2] NORMAN (Réseau de laboratoires de référence pour le monitoring des polluants émergents dans l'environnement) (2016) List of emerging substances.
- [3] Barceló, D., Petrovic, M. (2008) Emerging contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, analysis and effects, Springer Berlin Heidelberg, p 109.
- [4] USGS (United states geological survey) (2016) Drinking water exposure to chemical and pathogenic contaminants: Emerging contaminants.
- [5] WHO (World health organization) (2002) Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors.
- [6] WHO/UNEP (World health organization/United nations environment programme) (2012) State of the science of endocrine disrupting chemicals.
- [7] UNEP (United nations environment programme) (2001) Stockholm convention on persistent organic pollutants.
- [8] UNECE (United nations economic commission for europe) (1998) Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution on persistent organic pollutants.
- [9] Qi, W., Müller, B., Pernet-Coudrier, B., Singer, H., Liu, H., Qu, J., Berg, M. (2014) Organic micropollutants in the Yangtze River: Seasonal occurrence and annual loads, *Sci Total Environ*, 472:789–799.
- [10] Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M., Fanelli, R. (2010) Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment, *J Hazard Mater*, 179:1042–1048.
- [11] Harrabi, M., Della Varela Giustina, S., Aloulou, F., Rodriguez-Mozaz, S., Barceló, D., Elleuch, B. (2018) Analysis of multiclass antibiotic residues in urban wastewater in tunisia, *Environ Nanotechnol Monit Manage*, 10:163–170.
- [12] Mitchell, S.M., Ullman, J.L., Teel, A.L., Watts, R.J. (2015) Hydrolysis of amphenicol and macrolide antibiotics: Chloramphenicol, florfenicol, spiramycin, and tylosin, *Chemosphere*, 134:504–511.
- [13] Calza, P., Marchisio, S., Medana, C., Baiocchi, C. (2010) Fate of antibacterial spiramycin in river waters, *Anal Bioanal Chem*, 396:1539–1550.
- [14] Guo, F., Wang, K., Lu, J., Chen, J., Dong, X., Xia, D., Zhang, A., Wang, Q. (2019) Activation of peroxymonosulfate by magnetic carbon supported Prussian blue nanocomposite for the degradation of organic contaminants with singlet oxygen and superoxide radicals, *Chemosphere*, 218:1071–1081.
- [15] Proia, L., Osorio, V., Soley, S., Köck-Schulmeyer, M., Pérez, S., Barceló, D., Romaní, A.M., Sabater, S. (2013) Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacted river, *Environ Pollut*, 178:220–228.

- [16] Ruhí, A., Acuña, V., Barceló, D., Huerta, B., Mor, J.-R., Rodríguez-Mozaz, S., Sabater, S. (2016) Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a mediterranean river food web, *Sci Total Environ*, 540:250–259.
- [17] Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M.C., Michael, I., Fatta-Kassinos, D. (2013) Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review, *Sci Total Environ*, 447:345–360.
- [18] Grenni, P., Ancona, V., Barra Caracciolo, A. (2018) Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review, *Microchem J*, 136:25–39.
- [19] Darbre, P.D. (2019) The history of endocrine-disrupting chemicals, *Curr Opin Endocr Metab Res*, 7:26–33.
- [20] Huang, G.Y., Liu, Y.S., Liang, Y.Q., Shi, W.J., Yang, Y.Y., Liu, S.S., Hu, L.X., Chen, H.X., Xie, L., Ying, G.G. (2019) Endocrine disrupting effects in western mosquitofish *Gambusia affinis* in two rivers impacted by untreated rural domestic wastewaters, *Sci Total Environ*, 683:61–70.
- [21] Sumpter, J.P. (2005) Endocrine Disrupters in the Aquatic Environment: An Overview, *Acta Hydroch Hydrob*, 33:9–16.
- [22] Taisen, I., Hajime, W., Yoshinao, K. (2006) Application of Ecotoxicogenomics for Studying Endocrine Disruption in Vertebrates and Invertebrates, *Environ Health Perspect*, 114:101–105.
- [23] Mignani, S., El Kazzouli, S., Bousmina, M., Majoral, J.-P. (2013) Expand classical drug administration ways by emerging routes using dendrimer drug delivery systems: A concise overview, *Adv Drug Delivery Rev*, 65:1316–1330.
- [24] Chillistone, S., Hardman, J.G. (2017) Factors affecting drug absorption and distribution, *Anaesth Intensive Care Med*, 18:335–339.
- [25] Sharifi, M., Ghafourian, T. (2014) Estimation of Biliary Excretion of Foreign Compounds Using Properties of Molecular Structure, *AAPS J*, 16:65–78.
- [26] Yin, J., Wang, J. (2016) Renal drug transporters and their significance in drug–drug interactions, *Acta Pharmacol Sin B*, 6:363–373.
- [27] Nemeth, J., Oesch, G., Kuster, S.P. (2014) Bacteriostatic versus bactericidal antibiotics for patients with serious bacterial infections: Systematic review and meta-analysis, *J Antimicrob Chemother*, 70:382–395.
- [28] Etebu, E., Arikekpar, I. (2016) Antibiotics Classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives, *Int J Appl Microbiol Biotechnol*, 4:90–101.
- [29] Xie, W.-Y., Shen, Q., Zhao, F.J. (2018) Antibiotics and antibiotic resistance from animal manures to soil: A review, *Eur J Soil Sci*, 69:181–195.
- [30] Xiong, W., Sun, Y., Zhang, T., Ding, X., Li, Y., Wang, M., Zeng, Z. (2015) Antibiotics, Antibiotic Resistance Genes, and Bacterial Community Composition in Fresh Water Aquaculture Environment in China, *Microb Ecol*, 70:425–432.
- [31] Schönfeld, W., Kirst, H.A. (2012) *Macrolide antibiotics*, Birkhäuser Basel.

- [32] Arsic, B., Novak, P., Kragol, G., Barber, J., Rimoli, M.G., Sodano, F. (2018) *Macrolides: Properties, synthesis and applications*, De Gruyter.
- [33] Kwon, J.H. (2017) 141 - Macrolides, Ketolides, Lincosamides and Streptogramins, in: Cohen, J., Powderly, W.G., Opal, S.M. (Eds.), *Infectious diseases (Fourth edition)*, Elsevier, 1217-1229.
- [34] German, R., Bukowska, B., Pajchel, G., Grzybowska, W., Tyski, S. (2010) Extremely long time stability study of selected antibiotic standards, *J Pharm Biomed Anal*, 51:758–763.
- [35] Zhang, X., Wu, X., Xie, F., Wang, Z., Zhang, X., Jiang, L. (2017) Physicochemical properties and in vitro dissolution of spiramycin microparticles using the homogenate-antisolvent precipitation process, 7:10.
- [36] Frydman, A.M., Le Roux, Y., Desnottes, J.F., Kaplan, P., Djebbar, F., Cournot, A., Duchier, J., Gaillot, J. (1988) Pharmacokinetics of spiramycin in man, *J Antimicrob Chemother*, 22:93–103.
- [37] Wise, R. (1993) Clinical pharmacokinetics of spiramycin, *Clin Drug Investig*, 6:29–34.
- [38] Chew, W.K., Segarra, I., Ambu, S., Mak, J.W. (2012) Significant reduction of brain cysts caused by toxoplasma gondii after treatment with spiramycin coadministered with metronidazole in a mouse model of chronic toxoplasmosis, *Antimicrob Agents Chemother*, 56:1762–1768.
- [39] Bennett, J.E., Dolin, R., Blaser, M.J. (2014) *Principles and practice of infectious diseases*, Elsevier - Health Sciences Division, p 516.
- [40] Brook, I. (1998) Pharmacodynamics and pharmacokinetics of spiramycin and their clinical significance, *Clin Pharmacokinet*, 34:303–310.
- [41] W. Kit, C., Segarra, I. (2011) Simultaneous HPLC Determination of Metronidazole and Spiramycin in Plasma and Brain of Mouse, *Current Pharm Anal*, 7:262–267.
- [42] Kruopienė, J., Dvarionienė, J. (2010) Management of environmental risks in the life cycle of human pharmaceuticals in lithuania, *Environ Res Eng Manage*, 52:41–47.
- [43] Elks, J. (2014) *The dictionary of drugs: Chemical data: chemical data, structures and bibliographies*, Springer US, p 578.
- [44] Toldrá, F. (2009) *Safety of meat and processed meat*, Springer New York, p 380.
- [45] Li, W., Gao, L., Shi, Y., Liu, J., Cai, Y. (2015) Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China, *Environ Sci Process Impact*, 17:1611–1619.
- [46] Kan, C.A., Petz, M. (2000) Residues of veterinary drugs in eggs and their distribution between yolk and white, *J Agric Food Chem*, 48:6397–6403.
- [47] FAO/OMS (2014) *Code de conduite internationale sur la gestion des pesticides: Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture et organisation mondiale de la santé.*
- [48] FAO/OMS (2017) *Manuel sur l'élaboration et l'utilisation des spécifications FAO/OMS pour les pesticides: Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture et organisation mondiale de la santé.*

- [49] Bulletin officiel N° 4482 (1997) Dahir n° 1-97-01 du 12 ramadan 1417 (21 janvier 1997) portant promulgation de la loi n° 42-95 relative au contrôle et à l'organisation du commerce des produits pesticides à usage agricole.
- [50] Bulletin officiel N° 4980 (2002) Dahir n° 1-01-350 du 15 kaada 1422 (29 janvier 2002) portant promulgation de la loi n° 32-00 modifiant et complétant la loi n° 42-95 relative au contrôle et à l'organisation du commerce des produits pesticides à usage agricole.
- [51] Carvalho, F.P. (2017) Pesticides, environment, and food safety, *Food Energy Secur*, 6:48–60.
- [52] Inserm (Institut national de santé et de recherche médicale. Centre d'expertise collective) (2013) Pesticides: Effets sur la santé.
- [53] Sherwani, S.I. (2015) Modes of Action of Different Classes of Herbicides, in: Arif, I.A. (Ed.), *Herbicides*, IntechOpen, Rijeka, 165-186.
- [54] Hayes, W.J., Laws, E.R. (2013) *Classes of pesticides*, Elsevier Science, p 1385.
- [55] Dimkic, M., Brauch, H.J., Kavanaugh, M. (2008) *Groundwater management in large river basins*, IWA Publishing, p 674, 664.
- [56] Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., Lee, S.C. (2006) *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, Second edition, Taylor & Francis, p 3649, 3471-3473, 3466-3467, 3631-3632.
- [57] Wan, M.T., Buday, C., Schroeder, G., Kuo, J., Pasternak, J. (2006) Toxicity to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca*, *Oncorhynchus kisutch*, *Oncorhynchus mykiss*, *Oncorhynchus tshawytscha*, and *Rana catesbeiana* of atrazine, metolachlor, simazine, and their formulated products, *Bull Environ Contam Toxicol*, 76:52–58.
- [58] Pohanish, R.P. (2014) *Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals*, Elsevier Science, p 40, 28.
- [59] Rao, D.G., Senthilkumar, R., Byrne, J.A., Feroz, S. (2012) *Wastewater treatment: Advanced processes and technologies*, Taylor & Francis, p 305.
- [60] Haynes, W.M. (2016) *CRC handbook of chemistry and physics*, 94th edition, CRC Press, p 492, 464.
- [61] Gunther, F.A., Gunther, J.D. (2012) *Residue reviews: Residues of pesticides and other contaminants in the total environment*, Springer New York, p 33, 32.
- [62] LeBaron, H.M., Farland, J.M., Burnside, O. (2011) *The triazine herbicides*, Elsevier Science, p 330.
- [63] Paranjape, K., Gowariker, V., Krishnamurthy, V.N., Gowariker, S. (2014) *The pesticide encyclopedia*, CABI, p 469.
- [64] Gikas, G.D., Pérez-Villanueva, M., Tsioras, M., Alexoudis, C., Pérez-Rojas, G., Masís-Mora, M., Lizano-Fallas, V., Rodríguez-Rodríguez, C.E., Vryzas, Z., Tsihrintzis, V.A. (2018) Low-cost approaches for the removal of terbuthylazine from agricultural wastewater: Constructed wetlands and biopurification system, *Chem Eng J*, 335:647–656.
- [65] Montgomery, J.H. (1993) *Agrochemicals Desk Reference: Environmental Data*, CRC-Press, p 18.

- [66] Chae, Y.S., Cho, Y.J., Jang, K.J., Kim, J.Y., Lee, S.M., Chang, M.I. (2013) Establishment of an Analytical Method for Prometryn Residues in Clam Using GC-MS, *Korean J Food Sci Technol*, 45:531–536.
- [67] Abe, E., Delye, S.G., Alvarez, J.C. (2010) Extraction liquide-liquide: Théorie, applications, difficultés, *Ann Toxicol Anal*, 22:51–59.
- [68] Buszewski, B., Szultka, M. (2012) Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review, *Crit Rev Anal Chem*, 42:198–213.
- [69] Arthur, C.L., Pawliszyn, J. (1990) Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal Chem*, 62:2145–2148.
- [70] Balasubramanian, S., Panigrahi, S. (2011) Solid-Phase Microextraction (SPME) Techniques for Quality Characterization of Food Products: A Review, *Food Bioprocess Technol*, 4:1–26.
- [71] Pawliszyn, J. (1999) Applications of Solid Phase Microextraction, *Royal Society of Chemistry*, p 57-72.
- [72] Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C. (1999) Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles, *J Microcolumn Sep*, 11:737–747.
- [73] Prieto, A., Basauri, O., Rodil, R., Usobiaga, A., Fernández, L.A., Etxebarria, N., Zuloaga, O. (2010) Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions, *J Chromatogr A*, 1217:2642–2666.
- [74] Abdel-Rehim, M. (2004) New trend in sample preparation: On-line microextraction in packed syringe for liquid and gas chromatography applications: I. Determination of local anaesthetics in human plasma samples using gas chromatography–mass spectrometry, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 801:317–321.
- [75] Yang, L., Said, R., Abdel-Rehim, M. (2017) Sorbent, device, matrix and application in microextraction by packed sorbent (MEPS): A review, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 1043:33–43.
- [76] Alvarez-Segura, T., Torres-Lapasió, J.R., Ortiz-Bolsico, C., García-Alvarez-Coque, M.C. (2016) Stationary phase modulation in liquid chromatography through the serial coupling of columns: A review, *Anal Chim Acta*, 923:1–23.
- [77] Rahman, M.M., Abd El-Aty, A.M., Choi, J.-H., Shin, H.-C., Shin, S.C., Shim, J.-H. (2015) Basic Overview on Gas Chromatography Columns, p 823-834.
- [78] Singh, B., Camps-Arbestain, M., Lehmann, J. (2017) Biochar: A guide to analytical methods, *CSIRO PUBLISHING*, p 39-43.
- [79] Mayerhöfer, T.G., Mutschke, H., Popp, J. (2016) Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law, *ChemPhysChem*, 17:1948–1955.
- [80] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (2014) Spectroscopic methods in organic chemistry, 2nd edition, Thieme, p 7-8.
- [81] Guilbault, G.G. (1990) Practical Fluorescence, Second Edition, Taylor & Francis, p 17-22.

- [82] Lebedev, A. (2012) Comprehensive environmental mass spectrometry, ILM Publications, p 1.
- [83] Kenkel, J. (2002) Analytical chemistry for technicians, CRC Press, p 280.
- [84] Suryanarayana, C., Norton, M.G. (2013) X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Springer US, p 3-19, 50-52.
- [85] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M.A. (2017) Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, in: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D. (Eds.), Membrane Characterization, Elsevier, 3–29.
- [86] Assumpção Pereira-da-Silva, M. de, Ferri, F.A. (2017) 1 - Scanning Electron Microscopy, in: Da Róz, A.L., Ferreira, M., Lima Leite, F. de, Oliveira, O.N. (Eds.), Nanocharacterization Techniques Micro and Nano Technologies, William Andrew Publishing, 1–35.
- [87] Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E. (2002) Specific surface: Determination and relevance, *Can Geotech J*, 39:233–241.
- [88] Sing, K.S.W. (2014) 7 - Assessment of Surface Area by Gas Adsorption, in: Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G. (Eds.), Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition), Academic Press, Oxford, 237–268.
- [89] Yener, N.n., Bier, C., nal, M.e., Sarikaya, Y.k. (2012) Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption, *Appl Surf Sci*, 258:2534–2539.
- [90] Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M. (2013) Chapter 2.11 - Cation and Anion Exchange, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science Handbook of Clay Science*, Elsevier, 333–359.
- [91] Yukselen, Y., Kaya, A. (2008) Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, *Eng Geol*, 102:38–45.
- [92] Show, K.Y., Lee, D.J. (2017) 8 - Anaerobic Treatment Versus Aerobic Treatment, in: Lee, D.-J., Jegatheesan, V., Ngo, H.H., Hallenbeck, P.C., Pandey, A. (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, 205–230.
- [93] Ortiz, I., Rivero, M.J., Margallo, M. (2019) Chapter 6 - Advanced oxidative and catalytic processes, in: Galanakis, C.M., Agrafioti, E. (Eds.), *Sustainable Water and Wastewater Processing*, Elsevier, 161–201.
- [94] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F. (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rev Sci Eau*, 22:535–564.
- [95] Kamali, M., Suhas, D.P., Costa, M.E., Capela, I., Aminabhavi, T.M. (2019) Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment, *Chem Eng J*, 368:474–494.
- [96] Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. (2006) 2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, in: Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. (Eds.), *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 31–56.

- [97] Benhammou, A., Tanouti, B., Nibou, L., Yaacoubi, A., Bonnet, J.-P. (2009) Mineralogical and Physicochemical Investigation of Mg-Smectite from Jbel Ghassoul, Morocco, *Clays Clay Miner*, 57:264–270.
- [98] Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussière, B. (2016) Valorization of Phosphate Waste Rocks and Sludge from the Moroccan Phosphate Mines: Challenges and Perspectives, *Procedia Eng*, 138:110–118.
- [99] Hughes, J.M., Rakovan, J.F. (2015) Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals, *Elements*, 11:165–170.
- [100] Falil, F., Allam, F., Gourich, B., Vial, C., Audonnet, F. (2016) Adsorption of Astrazon Orange G onto natural Moroccan phosphate rock: A mechanistic study, *J Environ Chem Eng*, 4:2556–2564.
- [101] Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) CHAPTER 5 - Activation Processes (Thermal or Physical), in: Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (Eds.), *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 243–321.
- [102] Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) CHAPTER 6 - Activation Processes (Chemical), in: Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (Eds.), *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 322–365.
- [103] Ishibashi, N., Yamamoto, K., Wakisaka, H., Kawahara, Y. (2014) Influence of the hydrothermal pre-treatments on the adsorption characteristics of activated carbons from woods, *J Polym Environ*, 22:267–271.
- [104] Belyaeva, O.V., Krasnova, T.A., Gladkova, O.S. (2015) Effect of the thermal treatment conditions of granulated active carbons on their properties, *Solid Fuel Chem*, 49:196–200.
- [105] Abouzeid, A.Z.M. (2008) Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview, *Int J Miner Process*, 85:59–84.
- [106] Watti, A., Alnjjar, M., Hammal, A. (2016) Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment, *Arab J Chem*, 9:S637-S642.
- [107] España, V.A.A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., Naidu, R. (2019) Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art, *Environ Technol Innovation*, 13:383–397.
- [108] Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R. (2016) Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application, *Appl Clay Sci*, 134:95–102.
- [109] Komadel, P. (2016) Acid activated clays: Materials in continuous demand, *Appl Clay Sci*, 131:84–99.
- [110] Eren, E., Afsin, B. (2009) Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *J Hazard Mater*, 166:830–835.
- [111] Didi, M.A., Makhoukhi, B., Azzouz, A., Villemin, D. (2009) Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study, *Appl Clay Sci*, 42:336–344.
- [112] Abdulrasheed, A.A., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Zaini, M.A.A., Gambo, Y., Ibrahim, M. (2018) Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A

- review of existing and emerging technologies, *Renewable Sustainable Energy Rev*, 94:1067–1085.
- [113] Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. (2011) Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution, *Int J Miner Process*, 100:72–78.
- [114] Rafiee, E., Paknezhad, F., Shahebrahimi, S., Joshaghani, M., Eavani, S., Rashidzadeh, S. (2008) Acid catalysis of different supported heteropoly acids for a one-pot synthesis of β -acetamido ketones, *J Mol Catal A Chem*, 282:92–98.
- [115] Rechnia-Goraćy, P., Malaika, A., Kozłowski, M. (2018) Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation, *Diam Relat Mater*, 87:124–133.
- [116] Rosário, J.A., Silva, L.A., Moura, G.B.G., Gusatti, M., Lima, R.B., Brys, M.E.P., Kuhnen, N.C., Riella, H.G. (2010) Influence of alkaline activation over swelling and cation exchange capacity on bentonites, *Mater. Sci. Forum*, 660-661:1064–1069.
- [117] Owabor, C.N., Ono, U.M., Isuekevbo, A. (2012) Enhanced sorption of naphthalene onto a modified clay adsorbent: Effect of acid, base and salt modifications of clay on sorption kinetics, *Adv Chem Engineer Sci*, 2:330–335.
- [118] Hayati, B., Mahmoodi, N.M. (2012) Modification of activated carbon by the alkaline treatment to remove the dyes from wastewater: Mechanism, isotherm and kinetic, *Desalin Water Treat*, 47:322–333.
- [119] Lakevičs, V., Stepanova, V., Skuja, I., Dušenkova, I., Ruplis, A. (2014) Influence of alkali and acidic treatment on sorption properties of latvian illite clays, *Key Eng Mater*, 604:71–74.
- [120] El M'Rabet, M., Dahchour, A., Massoui, M., Sanchez-martin, M.J., Badraoui, M. (2001) Adsorption of carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethyl benzofuran- 7-yl carbamate) and fenamiphos (ethyl 4-methylthio-m-tolyl- isopropyl phosphoramidate) by homoionic montmorillonite - humic acid complex, *Actes Inst Agron Vet*, 21:233–239.
- [121] Lendzion-Bieluń, Z., Czekajło, Ł., Sibera, D., Moszyński, D., Sreńscek-Nazzal, J., Morawski, A.W., Wrobel, R.J., Michalkiewicz, B., Arabczyk, W., Narkiewicz, U. (2017) Surface characteristics of KOH-treated commercial carbons applied for CO₂ adsorption, *Adsorpt Sci Technol*, 36:478–492.
- [122] El Maataoui, Y., El M'Rabet, M., Maaroufi, A., Oudda, H., Dahchour, A. (2017) Adsorption isotherm modeling of carbendazim and flumetsulam onto homoionic-montmorillonite clays: Comparison of linear and nonlinear models, *Turk J Chem*, 41:514–524.
- [123] Roca Jalil, M.E., Vieira, R.S., Azevedo, D., Baschini, M., Sapag, K. (2013) Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays, *Appl Clay Sci*, 71:55–63.
- [124] Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R. (2017) Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chem Eng J*, 323:361–380.
- [125] Ramprakash Upadhyay, P., Srivastava, V. (2016) Clays: An Encouraging Catalytic Support, *Current Catalysis*, 5:162–181.

- [126] He, H.P., Zhu, J. (2017) Chapter 10 - Analysis of Organoclays and Organic Adsorption by Clay Minerals, in: Gates, W.P., Klopprogge, J.T., Madejová, J., Bergaya, F. (Eds.), *Developments in Clay Science Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*, Elsevier, 310–342.
- [127] Sarkar, B., Rusmin, R., Ugochukwu, U.C., Mukhopadhyay, R., Manjajiah, K.M. (2019) Chapter 5 - Modified clay minerals for environmental applications, in: Mercurio, M., Sarkar, B., Langella, A. (Eds.), *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 113–127.
- [128] Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G. (1995) Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation, *Ind Eng Chem Res*, 34:1440–1448.
- [129] Hu, S., Zhang, Y., Shen, G., Zhang, H., Yuan, Z., Zhang, W. (2019) Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems, *Soil Till Res*, 186:233–241.
- [130] Njoku, V.O., Islam Azharul, M., Asif, M., Hameed, B.H. (2014) Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide, *J Anal Appl Pyrolysis*, 110:172–180.
- [131] Markandeya, Shukla, S.P., Kisku, G.C. (2015) Linear and non-linear kinetic modeling for adsorption of disperse dye in batch process, *Res J Environ Toxicol*, 9:320–331.
- [132] Liu, G., Ma, J., Li, X., Qin, Q. (2009) Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments, *J Hazard Mater*, 164:1275–1280.
- [133] Doulia, D., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K., Rigas, F. (2009) Adsorption of humic acid on acid-activated greek bentonite, *J Colloid Interface Sci*, 340:131–141.
- [134] Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., Tang, M. (2009) Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chem Eng J*, 145:496–504.
- [135] Chang, M.Y., Juang, R.S. (2004) Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, *J Colloid Interface Sci*, 278:18–25.
- [136] Hydari, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., Parvizi, M.R. (2012) A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium, *Chem Eng J*, 193-194:276–282.
- [137] Weber, W.J., Morris, J.C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J Sanit Eng Div ASCE*, 89:31–60.
- [138] Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S. (2006) The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *J Hazard Mater*, 131:217–228.
- [139] Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkyıldız, M. (2004) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *J Colloid Interface Sci*, 277:257–263.
- [140] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. (2007) Influence of acid activation of kaolinite and montmorillonite on adsorptive removal of Cd(II) from water, *Ind Eng Chem Res*, 46:3734–3742.

- [141] McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G. (1980) The removal of colour from effluent using various adsorbents-III. Silica: Rate processes, *Water Res*, 14:15–20.
- [142] Olu Owolabi, B.I., Diagboya, P.N., Adebowale, K.O. (2014) Evaluation of pyrene sorption-desorption on tropical soils, *J Environ Manage*, 137:1–9.
- [143] Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. (2009) Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem Eng J*, 153:1–8.
- [144] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J Chem Soc*, 3973–3993.
- [145] Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J Am Chem Soc*, 40:1361–1403.
- [146] Babalola, J.O., Koiki, B.A., Eniyewu, Y., Salimonu, A., Olowoyo, J.O., Oninla, V.O., Alabi, H.A., Ofomaja, A.E., Omorogie, M.O. (2016) Adsorption efficacy of *Cedrela Odorata* seed waste for dyes: Non linear fractal kinetics and non linear equilibrium studies, *J Environ Chem Eng*, 4:3527–3536.
- [147] Chen, X. (2015) Modeling of experimental adsorption isotherm data, *Information*, 6:14–22.
- [148] Kameda, T., Shimamori, S., Yoshioka, T. (2015) Equilibrium studies of the uptake of aromatic compounds from an aqueous solution by montmorillonite modified with tetraphenylphosphonium and amytriphenylphosphonium, *J Alloy Compd*, 625:8–12.
- [149] Rashed, M.N. (2013) Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, in: Rashed, M.N. (Ed.), *Organic pollutants: Monitoring, risk and treatment*, InTech, 167–194.
- [150] Freundlich, H.M.F. (1907) Uber die adsorption in lasungen, *Z Phys Chem*, 57:385–470.
- [151] Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G. (2012) Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process, in: Lofrano, G. (Ed.), *Emerging compounds removal from wastewater, natural and solar based treatments: Natural and solar based treatments*, Springer Science & Business Media, 15–37.
- [152] Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y. (2010) Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge--fate of bisphenol A, *Chemosphere*, 78:923–941.
- [153] Akçay, G., Kılınc, E., Akçay, M. (2009) The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM), *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 335:189–193.
- [154] Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem Eng J*, 156:2–10.
- [155] Geszke-Moritz, M., Moritz, M. (2016) Modeling of boldine alkaloid adsorption onto pure and propyl-sulfonic acid-modified mesoporous silicas. A comparative study, *Mater Sci Eng C*, 69:815–830.
- [156] Mohebbi, A., Mohebbi, V. (2017) Equilibrium adsorption of ethyl mercaptan and thiophene using molecular sieve 13X, *Fluid Phase Equilib*, 436:30–37.

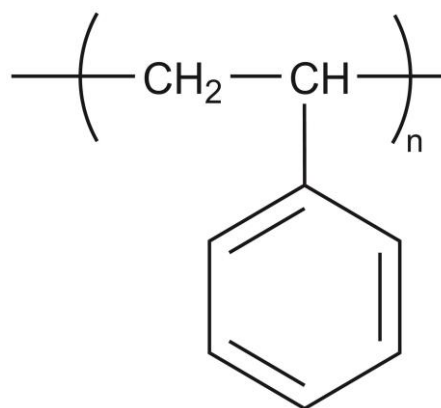
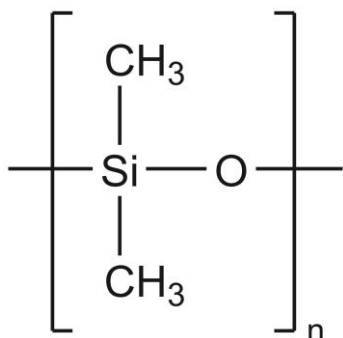
- [157] Demiral, H., Güngör, C. (2016) Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse, *J Clean Prod*, 124:103–113.
- [158] Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T., Jamoussi, F., Tase, N. (2011) Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems, *Chem Eng J*, 172:37–46.
- [159] Shin, H.S., Kim, J.H. (2016) Isotherm, kinetic and thermodynamic characteristics of adsorption of paclitaxel onto Diaion HP-20, *Process Biochem*, 51:917–924.
- [160] Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut*, 141:1–33.
- [161] Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.S. (2009) Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, *J Hazard Mater*, 167:630–633.
- [162] Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H. (2014) Isotherms for the sorption of zinc and copper onto kaolinite: Comparison of various error functions, *Int J Environ Sci Technol*, 11:111–118.
- [163] Kaushal, A., Singh, S.K. (2017) Critical analysis of adsorption data statistically, *Appl Water Sci*, 7:3191–3196.
- [164] Hadi, M., McKay, G., Samarghandi, M.R., Maleki, A., Aminabad, M.S. (2012) Prediction of optimum adsorption isotherm: Comparison of chi-square and log-likelihood statistics, *Desalin Water Treat*, 49:81–94.
- [165] Fornasini, P. (2008) *The uncertainty in physical measurements: An introduction to data analysis in the physics laboratory*, Springer New York, p 201-202.
- [166] van Grieken, R., Markowicz, A. (2001) *Handbook of X-Ray spectrometry*, Second edition, CRC Press, p 297.
- [167] Lu, X., Shao, Y., Gao, N., Ding, L. (2015) Equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies of the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution by miex resin, *J Chem Eng Data*, 60:1259–1269.
- [168] Frantz, T.S., Silveira, N., Quadro, M.S., Andreazza, R., Barcelos, A.A., Cadaval, T.R.S., Pinto, L.A.A. (2017) Cu(II) adsorption from copper mine water by chitosan films and the matrix effects, *Environ Sci Pollut R*, 24:5908–5917.
- [169] Zhou, X., Zhou, X. (2014) The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation, *Chem Eng Commun*, 201:1459–1467.
- [170] Liu, Q., Wan, J., Cao, X. (2018) Synthesis of core-shell molecularly imprinted polymers (MIP) for spiramycin I and their application in MIP chromatography, *Process Biochem*, 70:168–178.
- [171] Yanzhuo, Z., Aibing, Q., Dongshu, S., Jiangdong, D., Yongsheng, Y., Chunxiang, L. (2018) Preparation method and application of pine pollen surface spiramycin molecularly imprinted polymer, CN106432603B.
- [172] Habibi, A., Belaroui, L.S., Bengueddach, A., López Galindo, A., Sainz Díaz, C.I., Peña, A. (2018) Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin, *Micropor Mesopor Mat*, 268:293–302.

- [173] Wu, L., Forsling, W., Schindler, P.W. (1991) Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. 1. Surface protonation at fluorapatite-water interfaces, *J Colloid Interface Sci*, 147:178–185.
- [174] Somasundaran, P. (1968) Zeta potential of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration, *J Colloid Interface Sci*, 27:659–666.
- [175] Sotirelis, N.P., Chrysikopoulos, C.V. (2015) Interaction between graphene oxide nanoparticles and quartz sand, *Environ Sci Technol*, 49:13413–13421.
- [176] El Maataoui, Y., El M'rabet, M., Maaroufi, A., Dahchour, A. (2019) Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution, *Environ Sci Pollut R*, 26:15953–15972.
- [177] Cheng, Z.L., Qin, X.X. (2014) Study on friction performance of graphene-based semi-solid grease, *Chin Chem Lett*, 25:1305–1307.
- [178] Pu, L., Ma, Y., Zhang, W., Hu, H., Zhou, Y., Wang, Q., Pei, C. (2013) Simple method for the fluorinated functionalization of graphene oxide, *RSC Adv*, 3:3881–3884.
- [179] Leite, A.M.D., Araujo, E.M., Paz, R.A.d., Pereira, O.D., Lira, H.L., Ito, E.N. (2009) Structure and mechanical properties of polyamide 6/brazilian clay nanocomposites, *Mat Res*, 12:165–168.
- [180] Daou, Ikram, Zegaoui, Omar, Chfaira, Rachid, Ahlafi, Hammou, Moussout, Hamou (2015) Physico-chemical characterization and kinetic study of methylene blue adsorption onto a Moroccan Bentonite, *Int J Sci Res Pub*, 5:1–9.
- [181] Jiang, M.-q., Wang, Q.-p., Jin, X.-y., Chen, Z.-l. (2009) Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *J Hazard Mater*, 170:332–339.
- [182] Rhouta, B., Kaddami, H., Elbarqy, J., Amjoud, M., Daoudi, L., Maury, F., Senocq, F., Maazouz, A., Gerard, F.J. (2008) Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques, *Clay Miner*, 43:393–403.
- [183] Fernandes Queiroz, M., Melo, R.K., Sabry, A.D., Sasaki, L.G., Rocha, A.H. (2015) Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Mar Drugs*, 13:141–158.
- [184] Deng, Y., Ju, Y., Lu, Z., Lu, F., Yan, D., Bie, X. (2014) Identification of 4"-isovaleryl-spiramycin III produced by *Bacillus* sp. fmbJ, *Arch Microbiol*, 196:87–95.
- [185] Shah, I., Adnan, R., Wan Ngah, W.S., Mohamed, N. (2015) Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue: Regeneration and Kinetics Studies, *PLOS ONE*, 10:1-23.
- [186] Guillaume, N., Idriss, Y.M., Abdellah, E.C. (2019) Synthesis of Apatitic Nanofertilizer for Sustainability of Natural Phosphate Rock, *Int j agric environ biosci*, 4:75–85.
- [187] Ai, J. (1997) Solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibrium situations, *Anal Chem*, 69:1230–1236.
- [188] Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A., Albanis, T.A. (2002) Validation of an SPME method, using PDMS, PA, PDMS-DVB, and CW-DVB SPME fiber coatings, for analysis of organophosphorus insecticides in natural waters, *Anal Bioanal Chem*, 374:932–941.

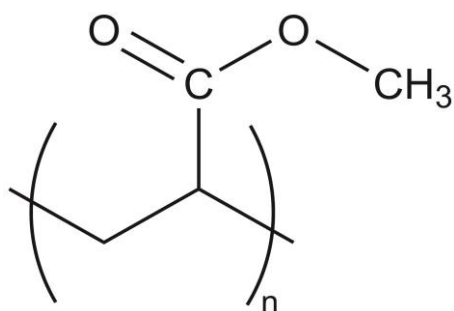
Annexes

Annexe 1:

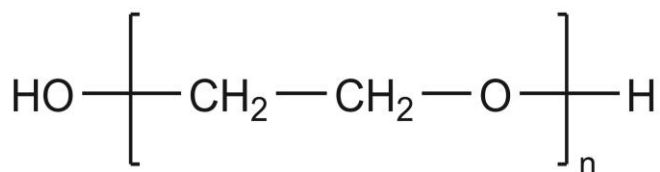
- Polydiméthylsiloxane (PDMS)
- Divinylbenzene (DVB)



- Polyacrylate (PA)

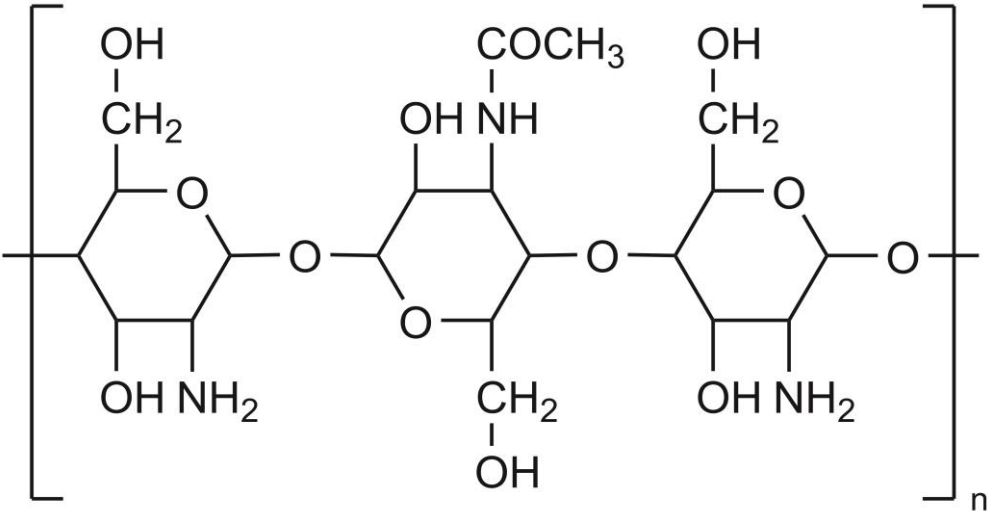


- Polyéthylène glycol (PEG) (Carbowax)



Annexe 2:

- Chitosane



Résumé

L'objectif de ce projet de thèse est la valorisation des matériaux naturels marocains par leur exploitation efficace dans l'adsorption d'un micropolluant antibiotique, la spiramycine et l'optimisation d'une méthode d'extraction d'un autre type de micropolluants, les pesticides de type triazines à l'aide de la microextraction sur phase solide. L'efficacité d'adsorption de la spiramycine sur la bentonite, la kaolinite, le ghassoul activés, le composite bentonite-chitosane, le charbon actif et le phosphate naturel sous l'effet des paramètres expérimentaux a été étudiée. La cinétique et l'isotherme de l'adsorption de la spiramycine par ces adsorbants sont bien décrites respectivement par le modèle de pseudo-deuxième ordre et de Langmuir. Il a été montré que la capacité d'adsorption est plus élevée quand le pH de la solution est proche de la constante de point isoélectrique de la spiramycine, sauf pour le phosphate naturel, elle diminue avec l'augmentation de la basicité de la solution. De plus, il a été noté qu'en présence de NaCl, la capacité d'adsorption de tous les adsorbants diminue largement. En outre, la capacité de réutilisation de la bentonite activée est plus efficace en désorption en deux étapes avec les éluants NaOH et de HCl par rapport au charbon actif. Ces résultats montrent que la bentonite activée est le meilleur adsorbant que tous les autres. Cela a été confirmé par les calculs thermodynamiques. Par ailleurs, les processus d'adsorption observés impliquent des mécanismes d'échange ionique, des interactions de liaison hydrogène et des forces de Van der Waals ainsi que des interactions π dans le cas du charbon actif. Concernant les triazines, les conditions optimales de la microextraction sur la fibre PDMS/DVB ont été investiguées en détail et déterminées.

Mots-clés (6) : Antibiotique, Pesticide, Argile, Phosphate, SPME, Adsorption.

Abstract

The aim of this thesis project is to valorize natural Moroccan materials by their efficient use in the adsorption of an micropollutant antibiotic, spiramycin and the optimization of extraction method of another kind of micropollutant, the triazine pesticides, using solid phase microextraction. Spiramycin adsorption capacity on activated clays (bentonite, kaolinite, ghassoul), bentonite-chitosane composite, activated carbon and natural phosphate was studied under the effect of experimental conditions. Equilibrium kinetic and isotherm adsorption processes are well described by pseudo-second order and Langmuir models, respectively. Moreover, the adsorption capacity is higher as the solution pH is close to the spiramycin isoelectric point. For natural phosphate, it decreases in alkaline pH range. In addition, the adsorption capacity decreases in the presence of NaCl for all adsorbents. Moreover, it has been shown that, the activated bentonite reusability is more efficient in two-step desorption using NaOH and HCl eluents compared to the activated carbon. Thus, the obtained results revealed that the activated bentonite has the highest adsorption capacity as compared to other adsorbents. This effect was also confirmed by the thermodynamic calculations. Elsewhere, the adsorption processes are involving ion exchange and hydrogen band mechanisms as well as Van der Waals forces and also π interactions for activated carbon. Concerning the triazines, the microextraction optimal conditions on PDMS/DVB fiber have been deeply investigated and determined.

Key words (6) : Antibiotic, Pesticide, Clay, Phosphate, SPME, Adsorption.