



Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Génie des Procédés et de Chimie des Solutions (LGPCS)

# THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Intitulée :

Synthèse et caractérisation d'un nanocomposite pour l'élimination  
d'un polluant organique persistant

*Présentée par : Mme ELHACHEMI Kenza*

Le : 17/12/2023

Devant le jury :

Président	BENKOUIDER Ali Mustapha	Pr	Université de Mascara
Examineur	DJELLOULI Hadja M.	Pr	Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	TALEB Zoubida	MCA	Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	HAMAM Nabil	MCA	Université de Mascara
Rapporteur	ATMA Wafa	MCA	Université de Mascara
Co-Rapporteur	ZEHAF Abdelhafid	Pr	Université de Mascara

Année Universitaire : 2023-2024



# Table des matières

---

<i>Table des matières</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Remerciements</i>	
<i>Résumé</i>	
<i>Abstract</i>	
<i>ملخص</i>	
<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>

## **Chapitre I : Etude Bibliographique**

<i>I. Les herbicides</i> .....	<i>7</i>
<i>I.1.1. Introduction</i> .....	<i>7</i>
<i>I.1.2. Les polluants organiques persistants (POP)</i> .....	<i>7</i>
<i>I.1.2.1. Généralité sur les POP</i> .....	<i>7</i>
<i>I.1.3. Les pesticides</i> .....	<i>8</i>
<i>I.1.4. Historique sur les herbicides</i> .....	<i>9</i>
<i>I.1.5. Classification des herbicides</i> .....	<i>10</i>
<i>I.1.5.1. Herbicides inorganiques (acides et sels)</i> .....	<i>10</i>
<i>I.1.5.2. Acides carboxyliques aliphatiques</i> .....	<i>10</i>
<i>I.1.5.3. Acides carboxyliques aromatiques</i> .....	<i>11</i>
<i>I.1.5.4. Composés azotés organiques</i> .....	<i>11</i>
<i>I.1.5.5. Composés hétérocycliques</i> .....	<i>11</i>
<i>I.1.5.6. Composés organiques de phosphore</i> .....	<i>11</i>
<i>I.1.5.7. Dérivés du cyclohexane</i> .....	<i>12</i>
<i>I.1.6. Toxicité des herbicides</i> .....	<i>12</i>
<i>I.1.6.1. Impact sur l'environnement</i> .....	<i>12</i>
<i>I.1.6.2. Impact sur l'agriculture</i> .....	<i>13</i>
<i>I.1.6.3. Impacts sur la santé humaine</i> .....	<i>13</i>
<i>I.1.7. Choix des herbicides</i> .....	<i>14</i>
<i>I.1.7.1. Le glyphosate</i> .....	<i>15</i>
<i>I.1.7.2. La métribuzine</i> .....	<i>16</i>
<i>I.1.8. Persistance des herbicides</i> .....	<i>17</i>
<i>I.1.8.1. Persistance du glyphosate</i> .....	<i>19</i>
<i>2. Phénomène d'adsorption</i> .....	<i>21</i>
<i>I.2.1. Introduction</i> .....	<i>21</i>

## Table des matières

---

I.2.2. Concept théorique de l'adsorption .....	21
I.2.3. Les différents types d'adsorption .....	21
I.2.3.1. Adsorption physique (physisorption) .....	21
I.2.4. Analyse du processus d'adsorption diffusionnelle .....	22
I.2.5. Évolution temporelle de l'adsorption .....	23
I.2.6. Facteurs affectant l'adsorption .....	23
I.2.7. Isotherme d'adsorption .....	23
I.2.7.1. Classes des courbes isothermes d'adsorption .....	24
I.2.8. Modélisation d'adsorption .....	25
I.2.8.1. Modèle de Langmuir .....	25
I.2.8.2. Modèle de Freundlich .....	26
I.2.8.3. Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET) .....	27
I.2.8.4. Modèle de Temkin .....	29
I.2.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	30
I.2.9.1. Modèle d'Elovich .....	30
I.2.9.2. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre .....	31
I.2.9.3. Modélisation cinétique pseudo- second ordre .....	31
I.2.10. Etude thermodynamique .....	31
3. Les zéolithes .....	33
I.3.1 Introduction .....	33
I.3.2. Définition et structure des zéolites .....	33
I.3.3. Classification et nomenclature des zéolithes .....	34
I.3.4. Domaines d'applications des zéolithes .....	35
I.3.4.1. Application dans l'agriculture .....	36
I.3.4.2. Application dans la médecine .....	37
I.3.4.3. Application dans l'industrie de construction .....	37
I.3.4.4. Application dans le traitement des gaz .....	38
I.3.4.5. Application dans la pétrochimie .....	38
I.3.4.6. Application dans la protection l'environnement .....	38
I.3.5. Synthèse des zéolites .....	39
I.3.5.1. Synthèse hydrothermale de la zéolithe .....	40
I.3.5.2. La sodalite .....	40
I.3.5.3. Le kaolin .....	41
4. Polymères biodégradable .....	43
I.4.1. Introduction sur les polymères .....	43
I.4.3. La biodégradabilité .....	43
I.4.4. Un aperçu sur les polymères biodégradables .....	44
I.4.5. Différentes étapes de la biodégradation .....	45

## Table des matières

---

<i>I.4.6. Synthèse des polymères biodégradables</i> .....	45
<i>I.4.6.1. Synthèse des polyesters biodégradables</i> .....	46
<i>a). L'acide polylactique (PLA)</i> .....	46
<i>b). Polyglycolide (PGA)</i> .....	46
<i>c). Polydioxanone (PDO)</i> .....	47
<i>d). La polycaprolactone (PCL)</i> .....	47
<i>I.4.6.1. Synthèse de la PCL</i> .....	48
<i>I.4.7. Applications des polymères biodégradables synthétiques</i> .....	49
<i>5. Les nanocomposites</i> .....	51
<i>I.5.1. Introduction sur les nanocomposites</i> .....	51
<i>I.5.2. Définition des nanocomposites</i> .....	51
<i>I.5.3. Constituants des nanocomposites</i> .....	52
<i>I.5.3.1. La Matrice</i> .....	52
<i>I.5.3.2. Le renfort</i> .....	53
<i>I.5.4. Les nanocomposites à matrice polymère</i> .....	53
<i>I.5.5. Structure des nanocomposites polymère/argile</i> .....	53
<i>I.5.6. Nanocomposites à matrices polymères biodégradables</i> .....	54
<i>I.5.7. Propriétés des nanocomposites à matrice polymère</i> .....	55
<i>I.5.8.1. Applications industrielles</i> .....	56
<i>I.5.8.2. Applications médicales et pharmaceutiques</i> .....	58
<i>I.6. Conclusion</i> .....	59
<i>Références</i> .....	60

## **Chapitre II : Matériels et méthodes analytiques**

<i>II.1. Introduction</i> .....	72
<i>II.2. Réactifs et produits utilisés</i> .....	72
<i>II.3. Préparation des différents adsorbants</i> .....	73
<i>II.3.1. Synthèse de la Zéolithe (sodalite) à partir du kaolin</i> .....	73
<i>II.3.2. Synthèse de la polycaprolactone par polymérisation en masse</i> .....	74
<i>II.3.3. Synthèse du nanocomposite PCL/sodalite</i> .....	75
<i>II.4. Techniques d'analyse et de caractérisation</i> .....	76
<i>II.4.1. Analyse par fluorescence X (FRX)</i> .....	76
<i>II.4.1.1. Principe</i> .....	76
<i>II.4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	77
<i>II.4.2.1. Principe</i> .....	77
<i>II.4.3. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier « IRTF »</i> .....	78
<i>II.4.3.1. Principe</i> .....	79

## Table des matières

---

<i>II.4.4. Mesure de la surface spécifique (BET)</i> .....	80
<i>II.4.4.1. Principe</i> .....	80
<i>II.4.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	82
<i>II.4.5.1. Principe</i> .....	82
<i>II.4.6. L'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)</i> .....	83
<i>II.4.6.1. Fondamentaux et principe de la microscopie électronique à balayage</i> .....	84
<i>II.4.7. L'analyse par microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	86
<i>II.4.7.1. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique</i> .....	87
<i>II.5. Etude de l'adsorption</i> .....	88
<i>II.5.1. Spectrométrie UV-Visible</i> .....	88
<i>II.5.1.1 Principe</i> .....	89
<i>II.5.1.2. Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer-Lambert)</i> .....	89
<i>II.5.2. Matériel utilisés dans les tests d'adsorption</i> .....	90
<i>II.5.2.1. Dispositif pour adsorption</i> .....	90
<i>II.5.2.2. Centrifugeuse</i> .....	91
<i>II.5.2.3 .pH métrie</i> .....	91
<i>Figure II.23:Agitateur magnétique</i> .....	92
<i>II.5.2.5. Etuve</i> .....	92
<i>II.5.2.6 Sonificateur</i> .....	93
<i>II.5.3. Préparation des adsorbats</i> .....	93
<i>II.5.3.1. Préparation de la solution de glyphosate</i> .....	93
<i>II.5.3.2. Préparation de la solution de métribuzine</i> .....	93
<i>II.5.3. La procédure d'adsorption</i> .....	94
<i>Références</i> .....	95

## Chapitre III : Caractérisation des matériaux synthétisés

<i>III.1 Introduction</i> .....	97
<i>III.2 Caractérisations des matrices adsorbantes</i> .....	97
<i>III.2.1 Spectrométrie par fluorescence des rayons X (XRF)</i> .....	97
<i>III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	98
<i>III.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i> .....	101
<i>III.2.4 Mesure de la surface par adsorption d'azote (BET)</i> .....	104
<i>III.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	106
<i>III.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	108
<i>III.2.7 Microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	112
<i>III.3. Conclusion</i> .....	116
<i>Références</i> .....	117

### Chapitre IV : Etude d'adsorption

<i>IV.1. Introduction</i> .....	120
<i>IV.2. Etude de l'adsorption sur la métribuzine</i> .....	120
<i>IV.2.1 Etude spectrale de la métribuzine</i> .....	120
<i>IV.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage</i> .....	121
<i>IV.2.3 Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption</i> .....	121
<i>IV.2.3.1 Effet du temps de contact</i> .....	122
<i>IV.2.3.2 Effet de la masse des adsorbants</i> .....	123
<i>IV.2.3.3 Effet de la concentration initiale</i> .....	124
<i>IV.2.3.4 Effet de la température</i> .....	125
<i>IV.2.3.5 Effet de pH</i> .....	126
<i>IV.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption</i> .....	127
<i>IV.2.4.1 Isotherme de Langmuir</i> .....	127
<i>IV.2.4.2 Isotherme de Freundlich</i> .....	128
<i>IV.2.4.3 Isotherme de Temkin</i> .....	129
<i>IV.2.4.4 Interprétation des résultats</i> .....	130
<i>IV.2.5 Cinétique d'adsorption</i> .....	131
<i>IV.2.5.1 Cinétique du pseudo-premier ordre</i> .....	131
<i>IV.2.5.2 Cinétique du pseudo-deuxième ordre</i> .....	132
<i>IV.2.5.3 Modèle d'Elovich</i> .....	133
<i>IV.2.5.4 Interprétation des résultats</i> .....	135
<i>IV.2.6 Etude thermodynamique</i> .....	135
<i>IV.3. Etude de l'adsorption sur le glyphosate</i> .....	137
<i>IV.3.1 Etude spectrale du glyphosate</i> .....	137
<i>IV.3.2. Détermination de la courbe d'étalonnage</i> .....	137
<i>IV.3.3 Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption</i> .....	138
<i>IV.3.3.1 Effet du temps de contact</i> .....	138
<i>IV.3.3.2 Effet de la masse des adsorbants</i> .....	139
<i>IV.3.3.3 Effet de la concentration initiale</i> .....	140
<i>IV.3.3.4 Effet de la température</i> .....	141
<i>IV.3.3.5 Effet de pH</i> .....	141
<i>IV.3.4 Modélisation des isothermes d'adsorption</i> .....	142
<i>IV.3.4.1 Isotherme de Langmuir</i> .....	142
<i>IV.3.4.2 Isotherme de Freundlich</i> .....	143
<i>IV.2.4.2 Isotherme de Temkin</i> .....	144
<i>IV.3.5 Cinétique d'adsorption</i> .....	145
<i>IV.3.5.1 Cinétique du pseudo-premier ordre</i> .....	145

## Table des matières

---

<i>IV.3.5.2 Cinétique du pseudo-deuxième ordre</i> .....	146
<i>IV.3.5.3 Modèle d'Elovich</i> .....	147
<i>IV.3.6 Etude thermodynamique</i> .....	148
<i>IV.4. Conclusion</i> .....	149
<i>Références</i> .....	151
<i>Conclusion générale</i> .....	154

# Liste des Tableaux

---

## Liste des Tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1 :** Persistance relative de certains herbicides dans le sol.

**Tableau I.2 :** Valeurs de  $R_L$  et type d'isotherme.

**Tableau I.3 :** Valeurs de  $K$  et type d'isotherme.

**Tableau I.4 :** Classification des zéolites selon leur structure

**Tableau I.5 :** Comparaisons de temps de dégradation pour différents polymères biodégradables.

**Tableau I.6 :** Propriétés du PCL.

### Chapitre II

**Tableau II.1 :** Les produits utilisés dans la synthèse des matériaux.

**Tableau II.2 :** Quelques propriétés des herbicides utilisés.

### Chapitre III

**Table III.1 :** Composition élémentaire du kaolin, sodalite et PCL\_SOD synthétisée.

**Table III.2 :** Les propriétés d'adsorption/désorption d'azote du kaolin, de la sodalite et du nanocomposite.

### Chapitre IV

**Tableau IV. 1 :** Paramètres de l'isotherme de Langmuir d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

**Tableau IV.2 :** Paramètres de l'isotherme de Freundlich d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

**Tableau IV.3 :** Paramètres de l'isotherme de Temkin d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

**Tableau IV.4 :** Paramètres cinétique du pseudo-premier ordre de la métribuzine.

## Liste des Tableaux

---

**Tableau IV.5 :** Paramètres cinétiques du pseudo-second ordre de la métribuzine.

**Tableau IV.6 :** Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

**Tableau IV.7 :** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

**Tableau IV.8 :** Paramètres de l'isotherme de Langmuir d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

**Tableau IV.9 :** Paramètres de l'isotherme de Freundlich d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

**Tableau IV.10 :** Paramètres de l'isotherme de Temkin d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

**Tableau IV.11 :** Paramètres cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption du glyphosate.

**Tableau IV.12 :** Paramètres cinétique du pseudo-deuxième ordre du glyphosate pour la sodalite et le nanocomposite.

**Tableau IV.13 :** Paramètres cinétique de modèle d'Elovich du glyphosate pour la sodalite et le nanocomposite.

**Tableau IV.14 :** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

# Liste des figures

---

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I.1 :** Voies et processus impliqués dans l'expédition de longue distance des polluants organiques persistants semi-volatils.

**Figure I.2 :** Pollution de l'air par les herbicides.

**Figure I.3 :** principaux symptômes observés après intoxication aiguë aux herbicides.

**Figure I.4 :** Structure du glyphosate et ces groupements fonctionnels.

**Figure I.5 :** Structure chimique de la métribuzine.

**Figure I.6 :** Devenir et mouvement du glyphosate dans la nature.

**Figure I.7 :** Adsorption sous le microscope.

**Figure I.8 :** Représentation du processus de transport de l'adsorbat dans une particule : 1- diffusion extérieure, 2- diffusion interne dans les pores, 3- diffusion en surface.

**Figure I.9 :** Classes des isothermes.

**Figure I.10 :** adsorption selon le modèle de Langmuir.

**Figure I.11 :** adsorption selon le modèle de Freundlich.

**Figure I.12 :** Isothermes standards : I à VI selon Lépinau.

**Figure I.13 :** Subdivision des isothermes standards : I, II et IV.

**Figure I.14 :** Structure cristalline de la zéolite.

**Figure I.15 :** Domaines d'applications des zéolites.

**Figure I.16 :** Structure cristalline de la sodalite.

**Figure I.17 :** Structure cristalline de la kaolinite.

**Figure I.18 :** Biodégradation du polymère dans des conditions aérobies et anaérobies.

**Figure I.19 :** Structure chimique du PCL.

## Liste des figures

---

**Figure I.20 :** Processus de polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone.

**Figure I.21 :** Différents types de matrices utilisées dans les nanocomposites.

**Figure I.22 :** Différentes situations survenant lors de la synthèse du nanocomposite polymère argile.

**Figure I.23 :** Nanotechnologie dans l'énergie.

**Figure I.24 :** Quelques nanomatériaux hybrides pour l'optique et l'optoélectronique.

**Figure I.25 :** Nanovecteurs pour l'encapsulation de médicaments. A) Principe actif libre, B) Principe actif est encapsulé dans un nanovecteur doté de fonctions : c'est la nanomédecine.

## Chapitre II

**Figure II. 1 :** Représentation schématique de la synthèse de sodalite

**Figure II. 2 :** polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone

**Figure II. 3 :** Modèle atomique de la méthode de fluorescence X

**Figure II. 4 :** Spectromètre de fluorescence des rayons x Rigaku NEX QC

**Figure II. 5 :** Principe de la diffraction des rayons X

**Figure II. 6 :** Appareil de diffraction des rayons X.

**Figure II. 7 :** Principe de la spectroscopie infrarouge.

**Figure II. 8 :** Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Perkin Elmer

**Figure II. 9 :** Porosimètre micromeritics ASAP 2020

**Figure II. 10 :** Principe de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.

**Figure II. 11 :** Appareil d'analyse thermogravimétrique

**Figure II. 12 :** Structure de base d'un MEB

**Figure II. 13 :** Types d'interactions entre le faisceau des électrons et l'échantillon

**Figure II. 14 :** Microscope à balayage électronique de marque Quanta FEG 250

## Liste des figures

---

**Figure II. 15 :** Schéma d'un l'appareil AFM

**Figure II. 16 :** Schéma simplifié de la microscopie à force atomique.

**Figure II. 17 :** Courbe de la force (F) en fonction de la distance de séparation (z) entre la pointe et la surface de l'échantillon

**Figure II. 18 :** Notion d'absorbance de la Loi de Beer-Lambert.

**Figure II. 19 :** Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible.

**Figure II. 20 :** Dispositif d'adsorption

**Figure II. 21 :** Centrifugeuse.

**Figure II. 22 :** pH mètre

**Figure II. 23 :** Agitateur magnétique

**Figure II. 24 :** Etuve de séchage

**Figure II. 25 :** Sonificateur utilisé dans la synthèse du NC

**Figure II. 26 :** poudre de zéolite, NC, kaolin

## Chapitre III

**Figure III. 1 :** Analyse par DRX de Kaolin

**Figure III. 2 :** Analyse par DRX de sodalite

**Figure III. 3 :** Analyse par DRX du PCL\_Sodalite

**Figure III. 4 :** Analyse par DRX des composés Kaolin, sodalite et nanocomposite (PCL\_SOD).

**Figure III. 5 :** Spectroscopies infrarouge de kaolin

**Figure III. 6 :** Spectroscopies infrarouge de sodalite

**Figure III. 7 :** Spectroscopies infrarouge de PCL

**Figure III. 8 :** Spectroscopies infrarouge de PCL\_Sodalite

## Liste des figures

---

**Figure III. 9 :** Spectroscopies infrarouge du kaolin, sodalite, PCL et nanocomposite synthétisé

**Figure III. 10 :** Isotherme d'adsorption-désorption de la sodalite

**Figure III. 11 :** Isotherme d'adsorption-désorption du nanocomposite

**Figure III. 12 :** courbe thermogravimétrique de la PCL

**Figure III. 13 :** Courbes thermogravimétriques des 3 matériaux (kaolin, zéolite et PCL\_Zeo).

**Figure III. 14 :** Micrographies SEM, a) grossissement du kaolin X 10000, b) grossissement du kaolin X 5000, c) grossissement de la sodalite X 100000,

**Figure III. 15 :** Micrographies SEM, d) grossissement de la sodalite X 6500, e) grossissement de la PCL X 6500, f) grossissement de la PCL X 12000,

**Figure III. 16 :** Micrographies SEM, g) grossissement du nanocomposite X 35000, h) grossissement du nanocomposite X 12000

**Figure III. 17 :** Représentation d'images topographiques AFM 3D (a) kaolin,  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ; (b) sodalite,  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  ; (c) PCL\_SOD,  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  ;

**Figure III. 18 :** Représentation d'images topographiques AFM 3D (d) kaolin,  $820\text{ nm} \times 820\text{ nm}$  ; (e) sodalite,  $801\text{ nm} \times 801\text{ nm}$  ; et (f) PCL\_SOD,  $762\text{ nm} \times 762\text{ nm}$

**Figure III. 19 :** Coupe transversale en relief obtenue par AFM, (a) kaolin, (b) sodalite et (c) nanocomposite.

## Chapitre IV

**Figure IV. 1 :** spectre UV-vis de la métribuzine

**Figure IV. 2 :** Courbe d'étalonnage de la métribuzine

**Figure IV. 3 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption de la Métribuzine

**Figure IV. 4 :** Effet de la masse des adsorbants (sodalite et nanocomposite) sur l'adsorption de la métribuzine.

**Figure IV. 5 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la métribuzine.

## Liste des figures

---

**Figure IV. 6 :** Effet de la température sur l'adsorption de la métribuzine

**Figure IV. 7 :** Effet de PH sur l'adsorption de la métribuzine

**Figure IV. 8 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite

**Figure IV. 9 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

**Figure IV.10 :** Isotherme de Temkin pour l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

**Figure IV. 11 :** Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-premier ordre.

**Figure IV. 12 :** Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-second ordre.

**Figure IV.13 :** Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle d'Elovich.

**Figure IV. 14 :** Courbe des données thermodynamiques de l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

**Figure IV. 15 :** spectre UV-vis du glyphosate

**Figure IV. 16 :** Courbe d'étalonnage du glyphosate

**Figure IV. 17 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du glyphosate

**Figure IV. 18 :** Effet de la masse des adsorbants sur la rétention du glyphosate

**Figure IV. 19 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du glyphosate

**Figure IV. 20 :** Effet de la température sur l'adsorption du glyphosate

**Figure IV. 21 :** Effet de PH sur l'adsorption du glyphosate

**Figure IV. 22 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

## Liste des figures

---

**Figure IV. 23 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

**Figure IV.24:** Isotherme de Temkin pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

**Figure IV. 25 :** Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-premier ordre.

**Figure IV. 26 :** Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-second ordre.

**Figure IV. 27 :** Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle d'Elovich.

**Figure IV. 28 :** Données thermodynamiques pour l'adsorption.

## Remerciements

---

L'ensemble des travaux effectués au cours de cette thèse ont été réalisés dans le laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions ; ainsi que d'autres laboratoires et centres de recherches tel que le laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux, Laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques, et Laboratoire d'hydraulique à l'Université de Mascara, Centres de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques à Alger, Laboratoire de recherche en Catalyse et Synthèse en Chimie Organique à Tlemcen, et l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine,. Je tiens donc dans un premier temps à remercier tous le personnel de ces laboratoires qui m'a permis de travailler dans ses unités de recherche.

Un travail de recherche ne peut se faire sans aide et collaboration. Ma première pensée va à mon encadrante Dr ATMA Wafa, Maître de conférences à l'université de Mascara qui m'a permis de bénéficier d'une grande marge de liberté et d'une grande autonomie, je la remercie pour le temps qu'elle a consacré aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur ZEHAF Abdelhafid, professeur à l'université de Mascara qui a Co-encadré ce travail, je le remercie tout particulièrement pour son écoute, sa disponibilité et tout ce que j'ai pu apprendre de lui en matière de relations humaines. Il n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour m'accorder de judicieux conseils qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

L'occasion m'a été offerte d'adresser ma plus vive reconnaissance et mes remerciements à Monsieur BENKOUIDER Mustapha Professeur à l'Université de Mascara, de l'honneur qu'il m'a fait en assurant la présidence de jury. Un grand merci pour son aide et sa disponibilité.

Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à Madame DJELLOULI Haja Mebarka Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès et Madame TALEB Zoubida Maître de conférences à l'Université de Sidi Bel Abbès pour

## Remerciements

---

m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de faire partie du Jury de thèse.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur HAMAM Nabil Maître de conférences à l'université de Mascara, d'avoir accepté de juger ce manuscrit. Je le remercie également pour l'aide et les précieux conseils qu'il m'a offerts au cours des premières années.

Je tiens à remercier Monsieur BELLIL Ali Professeur à l'Université de Mascara de m'avoir accepté au sein de son laboratoire, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son aide et ses conseils durant mes expériences.

Je remercie vivement Monsieur BENDOUBA Mustapha Professeur à l'Université de Mascara pour sa grande patience, sa supervision attentive et ses encouragements inestimables, qui m'ont été apportés tout au long de mes études. Je lui suis grandement redevable de l'attention qu'il m'a accordée pendant les moments difficiles. Sans sa vision large, sa perspicacité profonde et son soutien solide, ce travail n'aurait pas été possible.

Je voudrais exprimer mes remerciements à tous le personnel du laboratoire hydraulique pour le soutien apporté tout au long du déroulement de la recherche, en particulier Hayat, Samir, Kheira et Mohamed.

Je voudrais envoyer mon amour sincère à ma famille; surtout ma mère, ma sœur, mon mari et mes enfants qui, malgré la question récurrente "quand est ce que tu soutiennes cette thèse?", parfois source d'angoisse durant les moments de doute fréquents, m'ont toujours aidé à maintenir le cap vers mon objectif. Je leur remercie pour leur inconditionnel soutien permanent et leur encouragement constant.

Enfin, je remercie tous ceux qui, grâce à leur expertise, leur expérience et leur amitié, ont contribué de manière précieuse à la réalisation de ce travail.

### Résumé

Cette thèse comporte deux volets, Le premier volet consiste à l'élaboration de matériaux adsorbants par des moyens simples et à faible coût, cette synthèse comporte une zéolithe de type sodalite, la polycaprolactone et un nanocomposite conçue par association des deux matériaux. La sodalite a été préparée à partir d'un dépôt de kaolin largement disponible de l'ouest Algérien et le polymère a été préparé à partir de son monomère. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été mise à l'épreuve pour évaluer les propriétés physico-chimiques du nanocomposite synthétisé ainsi que ses composants, comme : FRX, DRX, BET, ATG, FTIR, MEB et AFM. Ces techniques ont montré à travers les diffractogrammes que la zéolithe synthétisée est une sodalite, les tests de surface spécifique ont révélé une structure poreuse et une surface BET de 32.79 m<sup>2</sup>/g pour la sodalite et 64.26 m<sup>2</sup>/g pour le nanocomposite. Le deuxième volet s'intéresse à l'élimination des polluants organiques tels que le glyphosate et la métrubuzine par adsorption. Dans l'étude des paramètres influençant l'adsorption, les résultats ont démontrés que l'augmentation de la concentration favorise l'adsorption des deux herbicides. Le glyphosate a une capacité d'adsorption plus élevée à pH acide alors que dans la métribuzine la plus grande efficacité d'élimination est obtenue à pH 5 et 6. Les tests d'adsorption ont dévoilé que le nanocomposite surpassait la performance de la sodalite. La modélisation de la cinétique de ces polluants a mis en évidence leur conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre et les isothermes d'adsorption obéissent au modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré un processus spontané et endothermique.

**Mots clefs :** Glyphosate, métribuzine, sodalite, nanocomposite, adsorption

### Abstract

This thesis has two parts; the first part consists of the development of adsorbent materials by simple and low-cost means. This synthesis includes a sodalite type zeolite, polycaprolactone and a nanocomposite designed by combining the two materials. The sodalite was prepared from a widely available kaolin deposit from western Algeria and the polymer was prepared from its monomer. Several characterization methods were tested to evaluate the physicochemical properties of the synthesized nanocomposite as well as its components, such as: FRX, DRX, BET, ATG, FTIR, SEM and AFM. These techniques showed through the diffractograms that the synthesized zeolite is a sodalite, the specific surface area tests revealed a porous structure and a BET surface area of 32.79 m<sup>2</sup>/g for the sodalite and 64.26 m<sup>2</sup>/g for the nanocomposite. The second part focuses on the elimination of organic pollutants such as glyphosate and metribuzin by adsorption. In the study of the parameters influencing adsorption, the results demonstrated that increasing the concentration favors the adsorption of the two herbicides. Glyphosate has a higher adsorption capacity at acidic pH while in metribuzin the highest removal efficiency is obtained at pH 5 and 6. Adsorption tests revealed that the nanocomposite outperformed the performance of sodalite. Modeling the kinetics of these pollutants highlighted their conformity to the pseudo-second order kinetic model and the adsorption isotherms obey the Langmuir model. The thermodynamic study showed a spontaneous and endothermic process.

**Keywords :** Glyphosate, metribuzin, sodalite, nanocomposite, adsorption

تتكون هذه الأطروحة من جزأين، الجزء الأول يخص تطوير مواد ممتزة بوسائل بسيطة ومنخفضة التكلفة، ويتضمن هذا التخليق زيوليت من نوع سوداليت، وبولي كابرولاكتون ومركب نانوي تم تصميمه من خلال الجمع بين المادتين. تم تحضير السوداليت من رواسب الكاولين المتاحة على نطاق واسع من غرب الجزائر وتم تحضير البوليمر من المونومر الخاص به. تم اختبار العديد من طرق التوصيف لتقييم الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب النانوي المحضر بالإضافة إلى مكوناته، مثل: AFM، SEM، FTIR، ATG، BET، DRX، FRX. أظهرت هذه التقنيات من خلال مخطط الحيود أن الزيوليت المصنَّع هو سوداليت، وكشفت اختبارات مساحة السطح المحددة عن بنية مسامية ومساحة سطح BET قدرها 32.79 م<sup>2</sup>/جم للسوداليت و64.26 م<sup>2</sup>/جم للمركب النانوي. أما الجزء الثاني فيركز على إزالة الملوثات العضوية مثل الغليفوسات والميتروبووزين عن طريق الامتزاز. وفي دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز أظهرت النتائج أن زيادة التركيز يؤدي إلى امتزاز المبيدين. يتمتع الغليفوسات بقدرة امتصاص أعلى عند درجة الحموضة الحمضية بينما في الميتروبيوزين يتم الحصول على أعلى كفاءة إزالة عند درجة الحموضة 5 و6. وكشفت اختبارات الامتزاز أن المركب النانوي تفوق في أداء السوداليت. وقد أوضحت نمذجة حركية هذه الملوثات مدى مطابقتها للنموذج الحركي من الدرجة الثانية، كما أن متساوي الحرارة في الامتزاز يتبع نموذج لانجميور. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية وجود عملية عفوية وماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: غليفوسات، ميتروبيوزين، سوداليت، مركب نانوي، امتزاز

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction générale**

---

Les polluants organiques persistants (POP)'s en général et les pesticides en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont des molécules qui se distinguent par leur persistance dans l'environnement, leur propension à s'accumuler, leur aptitude à être transportées sur de longues distances et leur toxicité même lorsqu'ils existent sous forme de traces [1]. A cela, s'ajoute l'utilisation irrationnelle et parfois abusive de certains pesticides hautement nocifs représentant un défi significatif et compliqué. En effet, outre leur persistance dans les sols, ils engendrent des sous-produits de dégradation qui peuvent parfois être encore plus toxiques.

En favorisant l'écoulement et l'infiltration, les précipitations pluviales sont le principal moyen par lequel les sols, les eaux de surface et les nappes phréatiques sont contaminés [2]. De plus, les sédiments et les sols, qui agissent généralement comme des réservoirs pour ces substances toxiques, représentent une source continue de pollution des eaux, influencée par les variations de certains paramètres (pH, température, potentiel redox,...).

L'épidémiologie nous montre que les individus exposés à des POP's sont susceptibles de développer de nombreuses maladies, notamment le cancer, les malformations congénitales, les troubles de la fertilité, les problèmes neurologiques, et bien d'autres. Il devient donc impératif de surveiller et de réduire l'utilisation de ces produits afin de minimiser leur incidence sur la santé et l'environnement. Les conventions internationales, telles que la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants [3], ont été établies pour lutter contre leur utilisation et leur élimination inappropriée.

L'utilisation croissante de produits phytosanitaires accompagne le progrès de l'agriculture, cependant, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Le glyphosate et la metribuzine, des herbicides utilisés pour augmenter les rendements des cultures, ont des répercussions néfastes élevées sur la santé et une grande proportion de ces substances se disperse dans l'atmosphère, que ce soit lors de leur application, par évaporation, ou par l'envol depuis les plantes ou les sols. Portés par le vent, ils peuvent parfois se retrouver éloignés de leur point d'origine, avant de retomber avec les précipitations dans les plans d'eau et sur les sols, où ils sont ensuite acheminés vers les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration). Les herbicides sont habituellement les substances les plus fréquemment détectées dans les eaux [4-5]

## **Introduction générale**

---

Dans l'optique de s'attaquer aux POP's, et en vue de réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées :

L'incinération, une méthode de traitement thermique dans laquelle les POP's sont brûlés à des températures élevées dans des incinérateurs spéciaux. Cette technique peut produire des gaz résiduels qui peuvent être capturés et traités pour éviter leur dispersion dans l'atmosphère [6].

La dégradation chimique avancée avec des réactions, telles que l'oxydation chimique, la réduction ou la déchloruration. Ces réactions visent à rompre les liaisons chimiques des POP's pour les convertir en composés moins toxiques ou plus facilement dégradables [7].

La bioremédiation qui implique l'utilisation de micro-organismes, tels que les bactéries, les champignons ou les enzymes, pour dégrader les POP's dans l'environnement. Cette approche est souvent utilisée pour le traitement des sols contaminés [8].

Le traitement au plasma utilisé pour la décomposition des POP's par plasma d'arc glissant (GlidArc). Il est produit, au-dessus de la solution aqueuse à traiter, entre deux électrodes divergentes en forme de lame de couteau, appelé aussi, procédé à Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à film tombant [9].

La phytoremédiation qui consiste à utiliser des plantes spécialement sélectionnées pour absorber et accumuler les POP's du sol ou de l'eau. Une fois que les plantes ont absorbé ces POP's, elles peuvent être récoltées et éliminées de manière appropriée [10].

L'élimination par catalyse telle que la photocatalyse (utilisant des catalyseurs photochimiques), la dégradation par ultrasons, ou l'ozonation peut être utilisée pour cibler des POP's spécifiques dans les eaux usées ou les effluents gazeux [11].

La sorption, une méthode souvent utilisée pour éliminer les POP's de l'eau ou du gaz. Ces polluants peuvent être adsorbés sur des matériaux sorbants tels que le charbon actif, les zéolithes, les argiles, les résines échangeuses d'ions ou les nanocomposites [12].

Cette dernière est très répandue et apparaît comme une technique de choix par égard à sa simplicité et son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux.

## Introduction générale

---

A cet effet, l'attention s'est concentrée sur l'utilisation de nouvelles matrices adsorbantes, composées de deux phases distinctes : des nanoparticules dispersées dans une matrice polymère pour donner un matériau appelé « nanocomposites ». Il combine ainsi, les propriétés des nanoparticules avec celles de la matrice polymère pour créer un matériau ayant des caractéristiques améliorées par rapport à la matrice polymère pure.

L'objet de ce travail est de synthétiser un nanomatériau capable d'adsorber ces polluants sans avoir d'impact négatif, et préparé par des matériaux de nature différente et d'origine naturelle en se basant principalement sur des considérations économiques, ce qui nous a emmenés à choisir les produits polymères bon marché et biodégradables, ils font l'objet d'une attention croissante ces dernières années [13]. La polycaprolactone (PCL) appartient à cette classe de polymères synthétiques biodégradables, qui peut être lentement consommé par les micro-organismes [14]. Ses propriétés physiques et sa disponibilité commerciale en font un bon substitut aux polymères non biodégradables conventionnels. Les performances de la PCL peuvent être grandement améliorées par la dispersion de particules de taille nanométrique [15]. L'objectif du renforcement des matériaux polymères a été d'augmenter ses propriétés. Les nanocomposites de silicate en couches ont été plus largement étudiés, probablement parce que les matériaux argileux de départ sont facilement disponibles et parce que leur chimie d'intercalation est étudiée depuis longtemps. Comme matière argileuse notre choix s'est porté sur le kaolin, une argile abondante dans la nature, pour faire la synthèse d'une zéolithe de type sodalite et puis produire le nanocomposite polycaprolactone/sodalite dans le but de l'utiliser comme adsorbant des herbicides. Cette approche représente une avancée importante dans le domaine de la dépollution de l'eau et de la protection de la santé publique.

Après la synthèse des matériaux adsorbants (la sodalite et le nanocomposite), nous avons entamé les méthodes de caractérisation par: la Spectrométrie par fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote (BET), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Ensuite une démarche scientifique a été adoptée, elle consiste à mener des expériences d'adsorption en système batch de la métribuzine et du glyphosate choisies comme herbicides toxiques, à partir d'une solution synthétisée, sur un nanocomposite polycaprolactone/sodalite, cité plus haut. Pour cela, nous avons effectué une étude expérimentale sur l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir de rétention des matériaux utilisés, en particulier,

## **Introduction générale**

---

la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la température, la concentration initiale en polluants et la masse de la matrice adsorbante. Par la suite, nous avons examiné les isothermes et la cinétique d'adsorption. Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre propose une rétrospective bibliographique. Il est divisé en cinq parties. La première partie concerne l'étude des polluants organiques persistants et des herbicides parmi lesquels le glyphosate et la métrubizine, leur toxicité et persistance. La deuxième partie s'intéresse à l'étude bibliographique approfondie sur le phénomène d'adsorption. La troisième partie s'est focalisée sur les matériaux zéolithiques, leur structure, leurs propriétés et leurs méthodes de synthèse, ainsi que leurs classifications et domaines d'application. L'étude des polymères biodégradables, leur exploration, leurs applications et la synthèse de la PCL sont cités dans la quatrième partie. A la fin du premier chapitre nous avons fait une étude sur les nanocomposites et leurs constituants, ainsi que leurs propriétés et applications..

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les différentes techniques de caractérisations des adsorbants et les différentes méthodes de synthèse des matériaux étudiés dans cette recherche. Nous exposerons aussi le matériel employé dans les tests d'adsorption et les protocoles expérimentaux mis en œuvre.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des adsorbants synthétisés (sodalite et nanocomposite PCL/sodalite), à l'interprétation et la discussion des différents résultats de ces méthodes tel que la diffraction des rayons X(DRX), l'infrarouge IR, la fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la surface spécifique (BET) et le microscope à force atomique (AFM).

Enfin, le quatrième chapitre s'intéresse à la compréhension du processus d'adsorption du glyphosate et de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite de synthèse. Nous évoquerons l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des polluants ainsi que la modélisation des isothermes et la cinétique d'adsorption.

Au terme de cette thèse, est présentée une synthèse globale des résultats obtenus, accompagnée de recommandations visant à optimiser davantage l'utilisation des matériaux examinés.

### Références

- [1] D. Moussa, K. D. Léonce, A. K. Narcisse, S. D. Baba, K. Antoine, T. K., Sory, D. Ardjouma, Niveau De Contamination Du Poivron par les pesticides. *European Scientific Journal*, ESJ, 14, 2018.
- [2] I. Madrigal-Monarrez. « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés, rôle des matières organiques ». Thèse de Doctorat. Institut Agronomique 2004. Paris-Grignon. France.
- [3] W. Xu, X. Wang, Z. Cai, (2013) “Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review”. *Anal. Chim. Acta.* 790, 1–13.
- [4] R. Calvet, E. Barriusso, C. Bedos, P. Benoit. Charnay et Y. Coquet. « Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales ». 2005. Édition France Agricole.
- [5] L. Loiseau. « Processus de stabilisation des pesticides dans les sols : mécanismes impliqués, caractérisation et bio-disponibilité des résidus liés de l'atrazine ». Thèse de doctorat en science de l'Environnement. 2001. Université Paris 6. France
- [6] Hossain, M. S., Strezov, V., & Chan, K. Y. (2011). Waste to energy conversion technology. *Energy Procedia*, 4, 1178-1185.
- [7] Elovitz, M. S., Weber, W. J., & Devlin, J. F. (1994). Chemical destruction of polychlorinated biphenyls in soils. *Environmental Science & Technology*, 28(5), 854-862.
- [8] Fava, F., Di Gioia, D., & Marchetti, L. (2008). The potential of white-rot fungi to degrade recalcitrant environmental pollutants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(3), 377-388.
- [9] Bruggeman, P. J., & Kushner, M. J. (2003). Experimental and modeling investigation of the destruction of trichloroethylene in air by gliding arc discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2), 139.
- [10] Pandey, V. C., Singh, N., & Singh, D. P. (2016). Efficient removal of heavy metals from contaminated soil using a new combination of mycorrhizal fungi and ornamental plants. *Ecological Engineering*, 92, 260-266.

- [11] Liu, H., Chen, L., Zhang, J., & Zhang, J. (2014). Recent advances in degradation of chlorinated and non-chlorinated volatile organic compounds by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 270, 1-15.
- [12] Bansode, R. R., Losso, J. N., Marshall, W. E., & Rao, R. M. (2003). Enhanced removal of atrazine from water by n-octylamine modified clay minerals. *Environmental Science & Technology*, 37(6), 1203-1208.
- [13] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polymer* 43 (2002) 4017–4023.
- [14] P. Christian, I.A. Jones, *Polymer* 42 (2001) 3989–3994.
- [15] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1064–1066.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## *I. Les herbicides*

### *I.1.1. Introduction*

Les produits chimiques sont omniprésents dans notre vie quotidienne, présents dans ce que nous touchons, mangeons et respirons. Ils sont utilisés dans de nombreux produits de consommation, tels que les médicaments, les produits de soins personnels, les additifs alimentaires, les plastifiants et bien plus encore. Leur cycle de vie peut les faire parvenir dans l'environnement en fonction de leur utilisation et de leur réactivité chimique. Ceux-ci sont rejetés dans l'environnement et en fonction de leur utilisation, de leur réactivité chimique et de leurs propriétés de polluants organiques persistants (POP), ils peuvent parcourir de longues distances sur terre et sur l'eau. Certaines substances chimiques sont particulièrement persistantes et se bioaccumuleront dans l'ensemble des réseaux trophiques. Il est donc évident que certaines de ces substances finiront dans le corps humain et chez les animaux.

### *I.1.2. Les polluants organiques persistants (POP)*

#### *I.1.2.1. Généralité sur les POP*

Ces dernières années d'énormes défis ont été créés pour l'environnement, la santé humaine et les écosystèmes, en particulier la production et l'utilisation généralisées de polluants organiques persistants (POP) toxiques et dangereux qui ont suscité d'importantes inquiétudes en raison de leur impact environnemental [1], se sont des produits chimiques organiques toxiques qui nécessitent une très longue période de temps pour se dégrader dans les conditions naturelles de l'environnement et qui peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et les écosystèmes, en plus elles deviennent largement distribuées dans l'environnement à la suite de processus naturels impliquant le sol, l'eau et plus particulièrement l'air. Elles peuvent être transportées très loin de leurs zones d'émission, ils ont de longues demi-vies dans les sols, les sédiments, l'air ou le biote [1]. Il ne semble pas y avoir de consensus sur la durée de la demi-vie dans un média donné pour que le terme « persistant » soit conféré ; cependant en pratique un POP pourrait avoir une demi-vie de plusieurs années dans le sol/sédiment et plusieurs jours dans l'atmosphère. Une gamme de POP, notamment les pesticides sont principalement issus d'activités anthropiques et ont été largement utilisés dans toute une série de produits [2]. Depuis les années 1970, l'utilisation des POP's est restreinte et le rejet de ces composés est interdit en Europe et aux États-Unis. Depuis mai 2004, ces produits chimiques ont été inscrits dans la Convention de Stockholm

dans le but de mettre fin ou de restreindre la production et l'utilisation de ce groupe chimique toxique [3]. Les POP's répertoriés dans cette convention peuvent être classés en 3 catégories: Pesticides, produits chimiques industriels, production involontaire (sous-produits dérivés des processus chimiques ou de combustion).

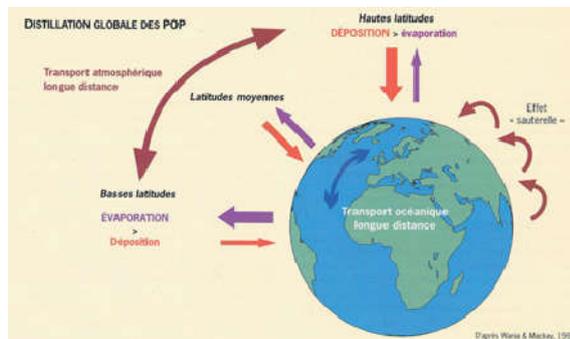


Figure I.1 : Voies et processus impliqués dans l'expédition de longue distance des polluants organiques persistants semi-volatils [4].

### I.1.3. Les pesticides

Le terme « pesticide » est générique utilisé pour indiquer toutes les substances qui interfère, entrave ou détruit les organismes vivants. L'origine de ce terme découle de la combinaison du suffixe « cide », signifiant tuer, éliminer avec la racine anglaise « pest » qui veut dire insecte nuisible ou parasite. Compte tenu des différentes utilisations des pesticides, ils sont classés selon le type d'organisme sur lequel le composé exerce son action, comme les champignons (fongicides), les mauvaises herbes (herbicides), les insectes (insecticides) ou toutes sortes d'organismes vivants (biocides). De plus, selon leur utilisation, ils présentent différents modes d'action sur les organismes ciblés. Par exemple, les herbicides sont généralement résiduels; ils sont appliqués avant que la plante ne germe et restent dans le sol suffisamment longtemps pour tuer les mauvaises herbes pendant sa germination. Ces herbicides de pré-levée sont considérés comme un traitement préventif, tandis que les herbicides de post-levée sont généralement appliqués sur les mauvaises herbes déjà cultivées (figure I.2).



Figure I.2: Pollution de l'air par les herbicides

#### *1.1.4. Historique sur les herbicides*

En agriculture, les herbicides représentent l'un des principaux moyens de lutte contre les mauvaises herbes et parmi les pesticides, ils sont considérés comme la catégorie la plus importante en termes économiques.

Avant d'en arriver à la synthèse d'herbicides organiques, il a fallu attendre 1932, date à laquelle fut introduit le DNOC (dinitro-ortho-cresol), un composé caractérisé par une forte toxicité vis-à-vis des mammifères mais qui était plus sélectif que l'acide sulfurique. L'étape suivante est franchie en 1941, lorsque le DNOC, le MCPA (méthyl-4-chlorophénoxyacétique) puis le MCPP (méthylchlorophénoxypropionique) sont synthétisés à partir de composés issus de la distillation du goudron. Leur simplicité d'utilisation et leur coût abordable ont contribué à leur adoption rapide.

A partir des années 1950, les recherches s'orientent vers des herbicides à activité résiduelle, c'est-à-dire capables d'inhiber la levée des adventices. Ainsi, l'introduction des Triazines (dans les années 1960) a constitué une véritable révolution dans la technique culturale du maïs. Grâce à leur grande sélectivité physiologique et à leur large spectre d'action, les triazines se sont propagées rapidement, mais leur abus a causé d'importants problèmes de pollution des nappes phréatiques, à tel point que leur utilisation a été interdite à la fin des années 1980. Avec la succession pressante de l'introduction de nombreuses nouvelles substances herbicides, vers le milieu des années 1970, les problèmes posés par l'apparition de la flore dite de compensation et ceux liés à la fiabilité environnementale des substances herbicides se sont aggravés. Ce fait a conduit à une augmentation de la demande de composés caractérisés par un spectre d'activité plus spécifique, une activité foliaire et un profil écotoxicologique plus favorable. En réponse à cette tendance, à la fin des années 1970, d'autres nouvelles et importantes familles d'herbicides sont apparues et se sont développées, dont celle des aryloxyphénoxypropionates (introduction du diclofop-méthyl datant de 1980 et du clodinafop-propargil depuis quelques années). Le développement remarquable de ces produits est dû à la bonne absorption foliaire, à la faible persistance dans le sol et à l'efficacité graminicide spécifique. Toujours dans les années 1970, le glyphosate est introduit. Il a été largement utilisé, pour le désherbage des plantes arboricoles, des terres non cultivées, de certaines cultures transgéniques, etc. Dans les années 80, il y a eu l'introduction de deux nouvelles familles innovantes d'herbicides : les sulfonilurées et les imidazolinones [5], caractérisées par une faible toxicité envers l'homme et les animaux et

par une remarquable activité biologique vis-à-vis des plantes. L'introduction de cette nouvelle génération d'herbicides a intensifié la préoccupation environnementale, mais a aussi soulevé de nouveaux problèmes relatifs à la sélection et à la propagation de mauvaises herbes résistantes. Cela, associé à la réduction de l'utilisation de produits chimiques pour protéger l'environnement, ouvre la voie à une prochaine évolution du marché et du développement des herbicides dans les années à venir [6]. Nous pouvons affirmer qu'à l'heure actuelle presque tous les agents herbicides sont représentés par des composés ou des formulations, préparés industriellement.

#### ***1.1.5. Classification des herbicides***

Les herbicides sont divisés en sept catégories majeures en fonction de leur structure chimique [7]:

##### ***1.1.5.1. Herbicides inorganiques (acides et sels)***

Comme déjà illustré précédemment, l'utilisation de composés inorganiques comme herbicides a plus que toute autre valeur historique. Actuellement, le seul composé encore utilisé est le chlorate de sodium. Celle-ci est absorbée par les racines et son accumulation dans les cellules est toxique pour les plantes. Il est utilisé pour le désherbage non sélectif des zones non agricoles. Tous les autres composés inorganiques ont été presque complètement abandonnés compte tenu de leur toxicité pour l'homme et l'environnement.

##### ***1.1.5.2. Acides carboxyliques aliphatiques***

Cette famille comprend trois sous-groupes principaux, dont celui des Aryloxyphénoxypropionates, qui contient deux des principes actifs, à savoir le diclofop-méthyl et le clodinafop propargyl. Ce groupe de composés est aujourd'hui l'un des plus répandus grâce à son efficacité et sa spécificité d'action. La molécule a une structure qui comprend un groupe aryloxy et un groupe phénoxy auxquels un ester d'acide propionique est lié. Les aryloxyphénoxypropionates sont principalement absorbés par les feuilles, même si une certaine absorption racinaire est possible et ils sont transloqués par le xylème et le phloème. Les deux autres sous-groupes appartenant à cette famille sont les dérivés d'acides alcanoïques halogénés et les dérivés d'acides phénoxyalcanoïques. Les premiers herbicides sont utilisés pour contrôler les mauvaises herbes Poaceae en post-émergence, tandis que les seconds sont destinés au contrôle des mauvaises herbes dicotylédones.

### ***1.1.5.3. Acides carboxyliques aromatiques***

La structure de base de la molécule d'herbicide de ce groupe comprend trois acides carboxyliques aromatiques, à savoir l'acide benzoïque, l'acide picolinique et l'acide téréphtalique, qui définissent chacun un sous-groupe distinct.

Les dérivés de l'acide benzoïque pénètrent à travers les feuilles et les racines et sont transportés à travers le xylème et le phloème. Ils s'accumulent dans les zones méristématiques de la plante, exerçant une action hormonale. Les dérivés de l'acide picolinique ont des caractéristiques et des modes d'action similaires à ceux du groupe mentionné ci-dessus, tandis que les dérivés de l'acide téréphtalique ont des propriétés différentes, leur action se fait par interférence sur le processus mitotique et sont utilisés pour le contrôle des espèces adventices annuelles (Poaceae et dicotylédones) sur les cultures horticoles.

### ***1.1.5.4. Composés azotés organiques***

Dans ce cas, on distingue sept sous-groupes importants : les amides, les benzonitriles, les carbamates, les nitrodiphényléthers, les dinitroanilines, les phtalamates et les urées. Le mode d'action et les caractéristiques d'utilisation varient considérablement d'un groupe à l'autre. Il convient de souligner que parmi les herbicides actuellement les plus utilisés dans le monde figurent les sulfonilurées, qui présentent une faible toxicité pour les organismes supérieurs, et possèdent une activité biologique très élevée à l'égard des plantes. Les sulfonilurées sont caractérisées par une activité radicalaire et foliaire variable. Ils sont utilisés en pré et post-levée sur un grand nombre de cultures.

### ***1.1.5.5. Composés hétérocycliques***

Parmi les pas moins de 12 sous-groupes appartenant à cette famille, citons celui des Triazines. La structure de base de ces composés prévoit un cycle hétérocyclique à trois atomes d'azote avec une structure symétrique, les atomes de carbone en position quatre et six sont liés à deux groupes amino. Les triazines sont des composés à activité radicalaire et en partie foliaire. Après absorption, ces composés sont transloqués par le xylème jusqu'aux feuilles, où ils interfèrent avec le processus photosynthétique.

### ***1.1.5.6. Composés organiques de phosphore***

Parmi ceux-ci, nous avons le glyphosate, l'herbicide utilisé dans les tests de cette recherche. Son principe actif appartient au sous-groupe des phosphonates, introduit depuis les années 1970 et comprenant divers composés dérivés de l'acide phosphorique. Leur

utilisation se développe considérablement, grâce aussi à l'introduction de résistances génétiques dans les plantes cultivées qui permettent leur utilisation pour le désherbage sélectif. Ce sont des molécules caractérisées par une absorption foliaire et transloquées à l'intérieur des plantes. Fondamentalement, ils ne sont pas sélectifs, ils sont utilisés dans une grande variété de situations agricoles et non agricoles. Le glyphosate inhibe une enzyme qui sous-tend la voie métabolique secondaire de l'acide shikimique.

#### *1.1.5.7. Dérivés du cyclohexane*

Ils comprennent trois sous-groupes différents :

- ✓ les dérivés d'acides carboxyliques alicycliques, utilisés pour le désherbage des Poacées et dicotylédones. Leurs effets phytotoxiques s'expriment par des interférences avec le processus mitotique et la synthèse protéique.
- ✓ Les tricétones, utilisées pour le contrôle des adventices dicotylédones en post-levée précoce du maïs, ils agissent en inhibant la synthèse des caroténoïdes.
- ✓ Les cyclohexanones, utilisées comme graminicides de post-levée sur diverses cultures à feuilles larges et céréales, agissent en interférant avec l'activité de l'enzyme acétyl-coenzyme A-carboxylase.

#### *1.1.6. Toxicité des herbicides*

##### *1.1.6.1. Impact sur l'environnement*

L'emploi d'herbicides comporte inévitablement des dangers pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement. Lorsqu'un traitement phytosanitaire est effectué, seule une petite partie du produit phytosanitaire utilisé atteint l'organisme cible, alors que la majeure partie est dispersée dans l'environnement. Il a été estimé que dans les pratiques agricoles courantes, plus de 90 à 95 % des produits phytosanitaires pulvérisés n'atteignent pas l'organisme cible mais sont, de différentes manières, dispersés dans l'environnement [8].

La plupart des herbicides ne se dégradent souvent pas rapidement, leur dégradation rapide compromettrait leur applicabilité [9], c'est pourquoi de grandes quantités de résidus de pesticides s'accumulent dans l'environnement [10]. Une série complexe de facteurs détermine le devenir des pesticides utilisés en agriculture, tels que la méthode d'application, les ingrédients actifs, les conditions climatiques, la topographie du terrain, le type de sol, etc. Tous ces facteurs influencent la persistance et l'extension des contaminants aux sites non ciblés [11]. De plus, un usage excessif de pesticides augmente les chances

d'effets négatifs sur des organismes non visés, tels que les organismes marins, les plantes terrestres, les mammifères et les micro-organismes du sol [12].

L'effet secondaire d'un herbicide peut être direct ou indirect. Par exemple, si les herbicides appliqués contre les plantes aquatiques sont toxiques pour les poissons et les tuent, il s'agit d'un effet secondaire direct; car le but de l'application est d'endommager les mauvaises herbes [13].

#### ***1.1.6.2. Impact sur l'agriculture***

En ce qui concerne l'agriculture, les herbicides peuvent aussi être nocifs pour les cultures [14]. La sur utilisation d'herbicides, dépassant à la fois la quantité prescrite et le nombre d'applications recommandé, avec des mélanges d'herbicides inadaptés et des conditions environnementales inadaptées provoquent une toxicité chez les plantes cultivées. La toxicité des herbicides peut présenter des symptômes similaires à certains symptômes de maladies sur les plantes cultivées, ils peuvent endommager les feuilles, les tiges, les fleurs et les fruits des plantes. A cause de cette toxicité, la plante peut devenir faible et ainsi plus vulnérable aux maladies, aux ravageurs et aux conditions environnementales défavorables, augmentant les pertes de rendement [15].

#### ***1.1.6.3. Impacts sur la santé humaine***

Selon Bolognesi et Merlo [16], l'utilisation extensive des herbicides a suscité l'inquiétude des chercheurs quant aux dangers potentiels qu'ils peuvent causer à l'environnement et à la santé humaine. Selon les mêmes auteurs, les herbicides représentent une forte toxicité pour les espèces cibles mais ils peuvent aussi être toxiques, à différents niveaux, pour les espèces non cibles, comme les êtres humains. Les herbicides peuvent endommager les organismes et la santé humaine, tant par leurs effets directs que indirects [17]. Parmi les effets biologiques de ces produits chimiques, on peut citer des dommages génétiques, diverses altérations physiologiques et même la mort des organismes exposés. Certains herbicides, lorsqu'ils sont à faible concentration, ne peuvent pas provoquer d'effets détectables immédiats sur les organismes, mais, à long terme, peuvent réduire leur longévité [18]. Leur nocivité pour la santé humaine est influencée par plusieurs facteurs tels que la classe chimique des composés, la dose, la durée et le mode d'exposition. Les herbicides peuvent être toxiques pour les humains à des doses élevées et faibles [19]. Une exposition prolongée peut causer divers effets négatifs sur la santé, y compris le cancer, les troubles neurodégénératifs, les problèmes de reproduction et de développement, ainsi que

des effets respiratoires [20]. Doll et Peto [21] ont estimé que 35 % de tous les cas de cancer dans la population américaine proviennent de l'alimentation et que les herbicides présents dans les aliments en sont responsables.

Une manière courante de documenter la toxicité a été établie par l'OMS en 1975, elle consiste à utiliser les valeurs DL50 orales (dose létale 50). La DL50 est la quantité de produit chimique nécessaire pour fournir une « dose mortelle » à 50 % de la population testée. La DL50 est mesurée en ppm ou en mg de produit chimique administré par kg de poids corporel. Les conséquences à long terme des herbicides incluent la cytotoxicité des organes du corps en lien avec le système endocrinien humain et des perturbations hormonales [22]. La pollution des aliments et des sols par différents contaminants a fait l'objet d'une attention considérable dans l'évaluation des risques à l'échelle mondiale. La figure I.3 donne des pourcentages des principaux symptômes observés après intoxication aiguë aux herbicides.

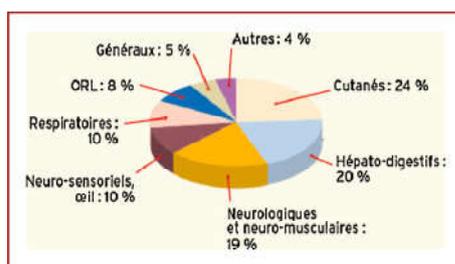


Figure I.3: principaux symptômes observés après intoxication aiguë aux herbicides [23].

### ***1.1.7. Choix des herbicides***

En Algérie, des mesures ont pu être établies concernant la fabrication l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole, grâce à la promulgation de la loi n°87-17 du 01/08/1989, relative à la protection phytosanitaire.

Dans notre travail nous avons choisi de tester deux herbicides fréquemment utilisés par les agriculteurs algériens ; le premier est le glyphosate l'un des herbicides les plus couramment utilisés en Algérie et dans de nombreuses régions du monde en raison de son efficacité pour désherber les cultures, et le deuxième est la métribuzine utilisés également en Algérie dans les champs de pomme de terre et de tomate.

### I.1.7.1. Le glyphosate

Le glyphosate est un desherbant total (il agit sur un mécanisme que tous les végétaux possèdent pour fonctionner), foliaire systémique (il se déplace dans la totalité du système de la plante, des tissus jusqu'aux racines), non sélectif, nommé aussi (N-(phosphonométhyl) glycine), il est utilisé sur les cultures arborées et herbacées et sur les surfaces non destinées aux cultures agricoles, telles que les sites industriels et civils, les remblais et les drains.

C'est un acide organique faible analogue d'un acide aminé naturel la glycine, doté d'un groupement phosphonate, zwitterionique quel que soit le pH et on le prépare habituellement sous forme de sel d'isopropylamine ( $C_6H_{17}N_2O_5P$ , Roundup); pour accroître sa solubilité on ajoute des agents tensio-actifs et des supports à certaines préparations [24].

#### 1). Utilisation et mode d'action

Il fonctionne en inhibant la chaîne de production des précurseurs d'acides aminés essentiels à la survie de la plante, notamment pour la photosynthèse, il a été initialement breveté comme chélateur d'ions métalliques à large spectre par la Stauffer Chemical Society en 1964 [25], puis comme herbicide par la société Monsanto en 1974 [26]. Toutes ces utilisations sont basées sur sa capacité à former un complexe chélate et à immobiliser les nutriments minéraux tels que Ca, Fe, Co, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, etc [27]. Ces nutriments métalliques servent de cofacteurs pour divers systèmes enzymatiques chez les plantes, les micro-organismes et les animaux. Il est le premier herbicide employé à travers le monde [28]. Grâce à sa solubilité [29] et sa structure chimique, il est considéré comme polaire avec la présence d'un groupement aminé, d'un groupement acide phosphonique et d'un groupement acide carboxylique (voir figure I.4).

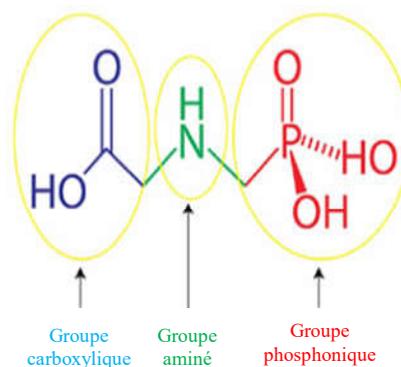


Figure I.4 : Structure du glyphosate et ces groupements fonctionnels [30].

En Algérie, le glyphosate figure dans l'index des produits phytosanitaires à usage agricole depuis juillet 2015, élaboré par le ministère de l'agriculture, dans divers dosages 360g/l, 480 g/l, 450 g/l, 680 g/kg (Roundup) pour près de 27 produits phytosanitaires à base de glyphosate commercialisés et homologués, fabriqués localement ou importés [31]. Selon les vendeurs des produits phytosanitaires dans la Wilaya de Mascara, cet herbicide est le plus utilisé dans cette ville. Il est considéré comme non toxique pour l'homme selon les travaux de Williams et al [32] mais, à la lumière de diverses études cette affirmation ne semble pas vraie [33].

## **2). Toxicité du glyphosate**

Il est très important de souligner que la sécurité du glyphosate reste un sujet de débat et de recherche en cours. L'évaluation de son risque dépend de facteurs tels que la formulation spécifique utilisée, la dose et le mode d'application.

Diverses études animales conventionnelles ont été menées pour déterminer les dangers liés à l'exposition au glyphosate. Ces études ont révélé qu'il avait des effets néfastes sur les mammifères. Par exemple, il a été observé un épaississement de la peau, des lésions cutanées, ainsi qu'une augmentation du poids chez les lapins [34]. Une perturbation de la glande thyroïde chez les rats femelles, ainsi que des anomalies fœtales chez le rat et le lapin [35] De plus, des recherches ont signalé que les herbicides contenant du glyphosate pouvaient avoir des impacts sur les cellules humaines, notamment en perturbant la régulation du cycle cellulaire[36] et en provoquant des déséquilibres endocrinien [37].

### **1.1.7.2. La métribuzine**

La métribuzine nommé (4-amino-6-tert-butyl-3-méthylthiol-1,2,4-triazine-4-one) représenté dans la figure I.5 est un désherbant appartenant à la famille des triazines utilisé pour combattre les mauvaises herbes, principalement dans les cultures de pommes de terre, de luzerne, de tomate, de lentilles et de canne à sucre. Il est légèrement toxique par voie orale, avec des valeurs de DL50 comprises entre 1090 et 2300 mg/Kg chez le rat [38] et en raison de sa faible adsorption dans le sol et de sa forte solubilité dans l'eau, il est considéré comme un contaminant possible des eaux de surface et souterraines [39].

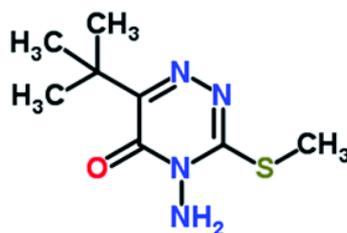


Figure I.5 : Structure chimique de la métribuzine.

La métribuzine est un composé efficace pour améliorer le rendement et la qualité des cultures, son utilisation étant comme complément ou alternative au travail du sol. Cependant, son application peut être une source importante de contamination, tant pour l'eau que pour le sol, cela peut être dû à la capacité d'adsorption modérée du sol pour ces substances ainsi qu'à leur persistance relativement élevée. Y. Lechón et al [40] ont conclu que les estimations en laboratoire des paramètres de dégradation et de sorption sont cohérentes avec les valeurs obtenues pour ces processus dans des conditions de terrain.

#### **1). Utilisation et mode d'action**

La métribuzine est un herbicide systémique sélectif, absorbé majoritairement par les racines, mais aussi par les feuilles, avec translocation dans le xylème. Il inhibe la croissance des mauvaises herbes en interférant avec le processus de division cellulaire. Il agit à la fois sur les graminées et les mauvaises herbes à feuilles larges. Il est généralement appliqué avant ou après le semis des cultures légumières, mais la période d'application précise peut varier en fonction des recommandations et des conditions locales.

#### **2). Toxicité de la métribuzine**

L'exposition à court terme à la métribuzine peut affecter le système respiratoire et provoquer la fatigue et un déséquilibre du système nerveux central. Une exposition prolongée et significative peut entraîner des altérations des enzymes hépatiques et perturber la fonction de la thyroïde [41].

#### **1.1.8. Persistance des herbicides**

Lorsque des herbicides sont appliqués sur des champs agricoles, des petites quantités du pesticide atteint sa cible biologique et la majorité se retrouve alors dans les trois principales parties de l'environnement : l'air, l'eau et le sol.

Un herbicide est dit persistant s'il est présent dans le sol sous sa forme originale ou étroitement apparentée mais phytotoxique même après que sa mission est accomplie [42] et

la quantité qui existe est appelée résidu. Les herbicides varient dans leur potentiel de persistance dans le sol.

Si les pesticides ne se dégradent pas ou se dégradent partiellement, ils se stabilisent dans le sol, se liant principalement à la matière organique. Ces liens sont plus ou moins forts et se développent avec le temps. D'autre part, la stabilité du produit est influencée par les conditions environnementales (pH, humidité, température et l'activité de la biomasse microbienne). Parmi les familles d'herbicides ayant des membres persistants, on peut citer les triazines, les uraciles, les phénylurées, les sulfonilurées, ainsi que certains régulateurs de croissance des plantes appartenant à la famille des pyridines [43].

La persistance relative de certains herbicides courants dans le sol lorsqu'ils sont appliqués aux doses recommandées pour le contrôle des mauvaises herbes sont données dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Persistance relative de certains herbicides dans le sol [44]

< 1 mois	1-3 mois	3-6 mois	> 6 mois
2,4-D, MCPA	Alachlor, acetochlor, ametryn, anilofos, bispyribac-sodium, butachlor, carfentrazone-ethyl, dalapon, fluzifop-butyl, halosulfuron, metamifop, metsulfuron-methyl, metolachlor, oxyfluorfen, propachlor, pyrazosulfuron-ethyl, thiobencarb	Clomazone, chlorimuron-ethyl, diallate, dithiopyr, ethofumesate, fluchloralin, imazethapyr, isoproturon, metamitron, oxadiazon, linuron, pendimethalin, pyrazon	Atrazine, bromacil, chlorsulfuron, diuron, diquat, imazapyr, methazde, picloram, simazine, sulfometuron, sulfentrazone, trifluralin, paraquat

Les propriétés chimiques de l'herbicide jouent un rôle sur sa persistance dans le sol, et les facteurs clés incluent sa solubilité dans l'eau, sa pression de vapeur et sa vulnérabilité à la dégradation chimique et microbienne [45].

Outre les conditions climatiques prévalant dans les localités, les propriétés physico-chimiques du sol ont des influences sur la persistance d'un herbicide [46] dans le sol et son potentiel de rémanence.

Une revue détaillée sur la dégradation et les résidus de différents herbicides dans le sol et les problèmes de santé sont déjà publiés par Sondhia [47].

### 1.1.8.1. Persistance du glyphosate

Plusieurs recherches ont conclu que le glyphosate peut rester présent pendant au moins un an dans des matrices terrestres telles que les sols et la végétation [48]. Le glyphosate a une affinité pour se lier aux particules du sol et s'accumule donc principalement dans les couches superficielles du sol. Des processus tels que le ruissellement de surface, la dérive et le transport vertical dans le sol peuvent le transporter vers les nappes phréatiques, les cours d'eau et les sédiments aquatiques. [49]. La mobilité et la lixiviation du glyphosate ont été testées en laboratoire, au lysimètre et sur le terrain [50]. Dans une étude sur le lessivage et le mouvement du glyphosate menée sur un site de terrain, le glyphosate, malgré sa forte tendance à se lier au sol, s'est avéré être transporté profondément dans le sol et lixivié avec l'eau de drainage [51]. Feng et Thompson [48] ont signalé des résidus de glyphosate de 6 à 18% dans les 35 premiers cm du sol canadien après un an. De même, Laitnen et al. [52], ont constaté sur des sols argileux et autres sols sablo-argileux exposés aux conditions climatiques finlandaises, une persistance d'un an et un DT90 (dégradation théorique de 90% de concentration dans le sol) de 11 mois.

La figure I.6 montre le mouvement du glyphosate dans la nature.

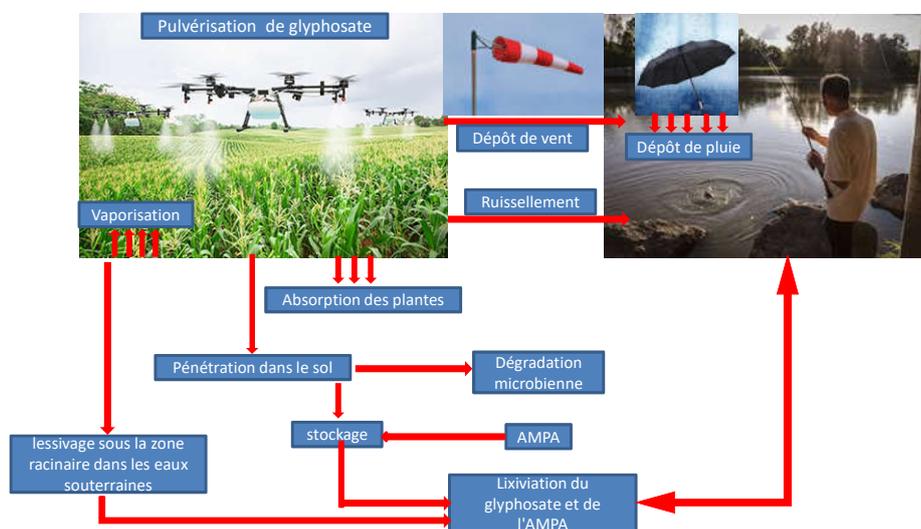


Figure I.6 : Devenir et mouvement du glyphosate dans la nature.

L'application de cet herbicide, implique qu'une partie de la dose peut être dispersée par le vent (dérive atmosphérique), tandis qu'une autre partie est directement absorbée par le sol où elle s'adsorbe fortement aux particules (voir figure I.6). Les bactéries responsables de la décomposition du glyphosate produisent, entre autres, de l'acide

aminométhylphosphonique (AMPA), un métabolite nocif [53]. Bien que le glyphosate soit normalement dégradé rapidement (entre 1 et 6 mois dans les sols [54]), un climat froid peut ralentir la dégradation de la concentration existante (jusqu'à 9 à 24 mois) [55].

En interaction avec l'eau, le glyphosate se transforme rapidement en son métabolite principal, à savoir l'AMPA, qui détient la plupart des propriétés nocives de son précurseur et devient beaucoup plus persistant, de sorte que sa demi-vie dure entre 76 et 240 jours [56]. Le glyphosate se dégrade en sous-produits, eux-mêmes difficilement biodégradables, avec des délais variant selon le contexte. Les sols morts (sols viticoles, trottoir dés herbé) n'ont pas de richesse bactérienne et sont quasiment incapable de dégrader le glyphosate, pour la photodégradation de cet herbicide dans l'environnement ça reste une voie mineure de sa disparition. De même, sa dégradation chimique (hydrolyse ou oxydation) ne semble que peu [57] ou pas impliquée [58]. La principale voie de dégradation du glyphosate est la dégradation biologique. Au fil du temps, les sites d'adsorption du glyphosate ou de son métabolite dans le sol pourraient être saturés. Il est important d'identifier les métabolites produits par la dégradation des herbicides, car ils peuvent être aussi plus toxiques ou persistants que l'herbicide lui-même.

#### ***1.1.8.2. Persistance de la métribuzine***

Les informations sur la persistance et le potentiel de lessivage de la métribuzine dans les sols sont d'une importance pratique, particulièrement pour établir les limites de rotation pour les cultures sensibles suivantes et pour évaluer le risque de contamination des eaux souterraines par l'herbicide. On manque d'informations sur la persistance et la lixiviation de la métribuzine dans des sols aux propriétés physiques et physico-chimiques différentes surtout dans les conditions de terrain des agriculteurs. La persistance de cet herbicide dans la majorité des types de sols varie également avec les conditions climatiques. En ce sens, la persistance augmente avec une température et/ou une humidité basse [59].

Plusieurs chercheurs [60-64] ont suggéré que la dégradation de la métribuzine dans le sol se produit à la suite d'activités microbiennes aérobies.

## 2. Phénomène d'adsorption

### 1.2.1. Introduction

L'adsorption a une histoire longue, datant de l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon étaient utilisées pour purifier les huiles et dessaler l'eau. Les premières mesures quantitatives d'adsorption ont été effectuées au XVIII<sup>e</sup> siècle, tandis que les premières mesures de la chaleur d'adsorption ont été publiées en 1854. C'est seulement lorsque le lien entre la quantité adsorbée sur une surface solide et la pression environnante a été établi que le terme "adsorption" a été introduit en 1881 par Kayser, qui a fait la distinction entre adsorption et absorption.

### 1.2.2. Concept théorique de l'adsorption

L'adsorption est le processus par lequel les substances dissoutes se déplacent d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient ionisées ou non, et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire à travers les pores et peut limiter l'adsorption à la fois sur le plan cinétique et quantitatif. Le phénomène inverse, où les molécules adsorbées se détachent de la surface en raison de l'augmentation de la température ou de la baisse de pression, est appelé désorption (figure I.7).

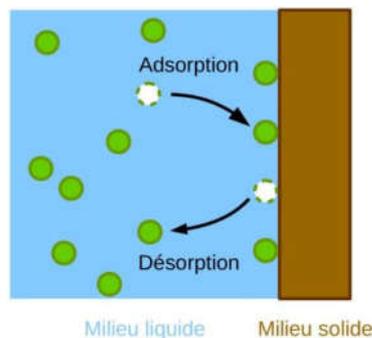


Figure I.7 : Adsorption sous le microscope.

### 1.2.3. Les différents types d'adsorption

Les molécules peuvent s'adsorber à une surface solide de deux façons différentes :

#### 1.2.3.1. Adsorption physique (physisorption)

La première est l'adsorption physique, qui implique de très faibles interactions entre molécules telles que les forces de Van der Waals et les attractions électrostatiques de

polarisation. Cette adsorption est réversible et peu spécifique, se produisant rapidement à travers des forces intermoléculaires relativement faibles. Par conséquent, la désorption peut être totale. Contrairement à la chimisorption, la physisorption n'est pas un phénomène spécifique et peut donner lieu à la formation de plusieurs couches, impliquant des interactions entre adsorbant/adsorbat.

### *1.2.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)*

L'adsorption chimique, par contre, se produit par une réaction chimique qui crée des liens chimiques entre les molécules adsorbées et la surface adsorbante. Cette énergie de liaison est plus forte que celle de l'adsorption physique et le processus est moins réversible, voire irréversible. La chimisorption n'est limitée qu'à une seule couche de molécules adsorbées, car seule une molécule peut se lier chimiquement à la surface. De plus, cette interaction est spécifique car elle se produit entre une molécule et une position spécifique de la surface adsorbante qui est chimiquement active.

### *1.2.4. Analyse du processus d'adsorption diffusionnelle*

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes clés : la diffusion externe, la diffusion interne, la réaction de surface, et la migration en surface. Chacune de ces étapes affecte le processus d'adsorption dans des conditions données (comme indiqué dans la figure I.8). La diffusion externe concerne le transfert du soluté de la phase liquide vers les environs de la surface externe de la particule. La diffusion interne se produit dans la phase liquide à l'intérieur des pores. La réaction de surface est la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide, tandis que la migration en surface est la diffusion des molécules adsorbées sur la surface du solide.

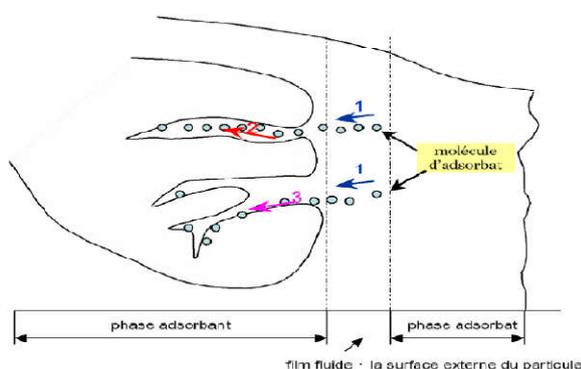


Figure I.8 : Représentation du processus de transport de l'adsorbé dans une particule : 1- diffusion extérieure, 2- diffusion interne dans les pores, 3- diffusion en surface.

### ***1.2.5. Évolution temporelle de l'adsorption***

Le processus cinétique d'adsorption consiste en l'analyse de l'évolution en fonction du temps de l'adsorbat retenue. L'étude de la cinétique d'adsorption est très pratique car elle fournit des données sur le mécanisme d'adsorption.

Ainsi, il est crucial pour les recherches sur la cinétique de l'adsorption de déterminer l'équation cinétique qui relie le taux d'adsorption à la concentration de l'adsorbat.

La quantité de soluté adsorbée s'écrit :

$$q_{ads} = \frac{c_0 - c_e}{m} v \quad (I.1)$$

Où  $c_0$  est la concentration initiale,  $c_e$  est la concentration à l'équilibre,  $m$  est la masse d'adsorbant,  $v$  est le volume total de l'échantillon, et  $q_{ads}$  est la quantité de polluant adsorbée par unité de masse.

### ***1.2.6. Facteurs affectant l'adsorption***

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer le processus d'adsorption. La surface spécifique de l'adsorbant est un facteur clé qui détermine la capacité d'adsorption d'une molécule. Cette dernière est généralement associée à la concentration initiale du polluant et à la disponibilité des sites sur la surface de l'adsorbant. De plus, il est important que le diamètre des pores soit suffisant pour permettre une diffusion rapide de la molécule vers le site d'adsorption. La structure de la molécule à adsorber, telle que sa surface, son volume, les groupes fonctionnels, sa solubilité, peut également influencer l'adsorption. Le mélange de molécules à traiter peut entraîner une compétition d'adsorption et réduire les capacités d'adsorption individuelles. L'humidité de l'air joue un rôle dans le traitement des gaz, et peut affecter les performances d'adsorption en raison de la compétition entre l'eau et la molécule à adsorber. La température peut réduire les capacités d'adsorption. Dans le cas d'application en phase liquide, le pH de la solution peut également affecter les performances d'adsorption, ainsi les taux d'adsorption des polluants pourraient être améliorés ou diminués en fonction de la valeur initiale du pH.

### ***1.2.7. Isotherme d'adsorption***

Les études sur l'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel sont souvent effectuées à l'aide d'isothermes d'adsorption, qui représentent graphiquement les résultats expérimentaux à une température donnée. L'isotherme d'adsorption est une caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat [65].

### *1.2.7.1. Classes des courbes isothermes d'adsorption*

Des modèles d'adsorption ont été proposés par Gilles et al [66], parmi lesquels quatre types particuliers sont considérés comme les formes principales généralement observées [67]. La figure I.9 représente ces classes. Le type d'isotherme obtenu peut donner des informations qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, notamment : la forme de l'isotherme, l'existence de plateaux, le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire), et l'orientation des molécules adsorbées [68].

#### *1. Les isothermes de type C*

Le modèle des courbes sous forme de ligne droite avec un point d'origine à zéro indique que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la concentration adsorbée reste constant à toutes les concentrations. Ce rapport est connu sous le nom de coefficient de distribution  $K_d$  ( $l.kg^{-1}$ ) [67]. Ce modèle est applicable aux molécules souples qui peuvent pénétrer profondément dans les pores.

#### *2. Les isothermes de type L*

Le modèle Langmuir standard montre une adsorption plane des molécules bifonctionnelles [69]. La courbe décrivant la relation entre la concentration dans la solution aqueuse et celle adsorbée est concave, indiquant une saturation progressive de l'adsorbant lorsque la concentration de la solution augmente [67].

#### *3. Les isothermes de type H*

Ce modèle est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir, qui se distingue des autres en raison de l'affinité extrêmement élevée du soluté pour le solide, ce qui peut rendre la pente initiale apparemment infinie, même si cela n'a pas de fondement thermodynamique.

#### *4. Les isothermes de type S*

L'isotherme sigmoïdale est caractérisé par une courbe qui présente un point de torsion. Ce type d'isotherme résulte toujours de l'existence de deux mécanismes concurrents. Les composés organiques apolaires en sont un exemple courant ; ils ont une faible affinité avec les argiles, mais une fois qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement, ce qui est appelé l'adsorption coopérative [67].

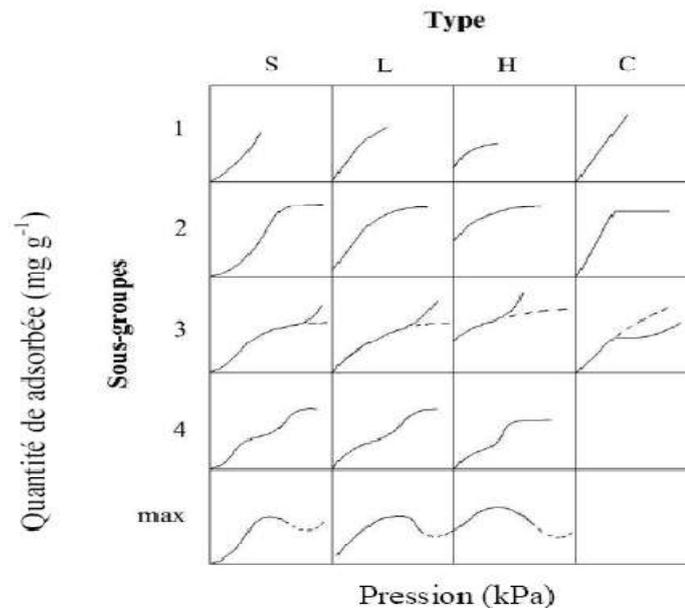


Figure I.9 : Classes des isothermes [70].

### 1.2.8. Modélisation d'adsorption

Si les sites d'échange sont lieux d'adsorption et s'ils sont régulièrement répartis, il est possible d'appliquer des modèles classiques d'adsorption pour les échanges. Les modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Une isotherme d'adsorption permet de mesurer la répartition d'un polluant entre deux phases à une température donnée et à l'équilibre. La courbe isotherme est définie en traçant la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration de l'adsorbant en équilibre  $C_e$  (mg/l) à température constante.

#### 1.2.8.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est une approche simplifiée pour décrire l'adsorption d'une seule couche (voir figure I.10). Il considère l'adsorption d'une seule espèce d'une solution sur un seul adsorbant ayant un nombre limité de sites d'adsorption. Il mesure la quantité d'une espèce adsorbée sur l'adsorbant en utilisant les variables clés  $q_e$ ,  $C_e$ ,  $q_m$  et  $b$ . Il est exprimé par :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (I.2)$$

Cependant, il est important de noter que ce modèle peut être étendu pour inclure plusieurs espèces ou plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement des données expérimentales à l'isotherme de Langmuir permet d'évaluer la capacité d'adsorption maximale, mais ne garantit pas la validité des hypothèses sous-jacentes [71].

La forme linéaire de l'équation du modèle de Langmuir est donnée par l'équation I.3 où le tracement de la courbe  $1/q_e=f(1/C_e)$  conduit à la détermination de  $q_m$  et  $b$ .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \tag{I.3}$$

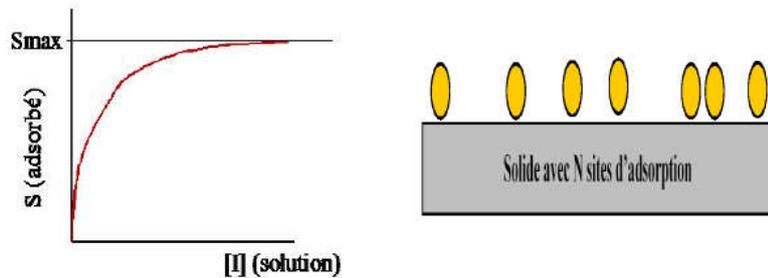


Figure I.10: adsorption selon le modèle de Langmuir.

La configuration de l'isotherme peut prédire si le processus de sorption est favorable ou non (voir tableau I.2). Un élément clé de l'isotherme de Langmuir peut être résumé par l'utilisation du coefficient sans dimension ( $R_L$ ), également connu sous le nom de coefficient de séparation. Hall et al [72], ont défini ce paramètre  $R_L$  comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \tag{I.4}$$

Où :  $C_0$  : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg/l.

$b$  : est la constante d'équilibre de Langmuir.

$R_L$  : indique la nature de la forme de l'isotherme.

Tableau I. 2 : Valeurs de  $R_L$  et type d'isotherme

Valeurs de $R_L$	$R_L > 1$	$R_L = 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$
Type d'isotherme	Défavorable	Linéaire	Favorable	Irréversible

**I.2.8.2. Modèle de Freundlich**

C'est une approche semi-empirique qui décrit l'adsorption de faibles quantités de soluté sur l'adsorbant. C'est un ajustement graphique des données expérimentales lorsque la relation de Langmuir ne convient pas (figure I.11). Il est exprimé par la relation suivante :

$$q_e = k C_e^{1/n} \tag{I.5}$$

La concentration restante du soluté à l'équilibre dans la solution est  $C_e$  (mg/l), et la quantité de soluté adsorbée par unité de masse du solide est  $q_e$  (mg/g). Les constantes de Freundlich ( $K$  et  $n$ ) dépendent de la température et représentent la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire dans la solution à l'équilibre. La valeur de  $1/n$ , qui représente le degré de linéarité de l'isotherme, permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption. La forme linéarisée de l'équation du modèle de Freundlich est la suivante :

$$\log q_e = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \tag{I.6}$$

Avec :  $q_e$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre;

$K$ : constante du modèle de Freundlich;

$C_e$  (mg/l) est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat,

$1/n$ : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption et représente la pente de la droite.

Le graphique de  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(c_e)$  permet de calculer les valeurs de  $K$  et  $n$  dans le modèle de Freundlich [73]. D'après les valeurs de  $1/n$  (Tableau I.3) on distingue :

Tableau I. 3 : Valeurs de  $K$  et type d'isotherme

Valeurs de $1/n$	$1/n = 1$	$1/n > 1$	$1/n < 1$	$1/n \ll 1$
Type d'isotherme	l'isotherme est linéaire de type C	l'isotherme est concave de type S.	l'isotherme est convexe de type L	l'isotherme est de type H.



Figure I.11: adsorption selon le modèle de Freundlich.

**I.2.8.3. Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET)**

Ce modèle permet la création de plusieurs couches d'adsorption et une répartition uniforme des sites actifs à la surface de l'adsorbant. Les mesures d'adsorption de gaz sont un outil important pour caractériser la porosité des matériaux solides. Les modèles d'adsorption et de désorption de gaz permettent de déterminer la surface spécifique d'une substance, les volumes de pores et les tailles de pores dans la plage allant de 0,3 à 50 nm. L'azote est généralement utilisé comme gaz de mesure à 77 K en principe, cependant, d'autres gaz (par exemple Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou butane) peuvent également être utilisés. La

mesure d'une isotherme d'adsorption de gaz complète peut prendre beaucoup de temps, mais la méthode non destructive fournit beaucoup d'informations.

Si une molécule de gaz est adsorbée sur une surface, elle n'est en aucun cas liée à son site d'adsorption, mais est mobile selon la nature de la surface. En outre, l'équilibre entre adsorption et désorption se forme en continu, et la quantité de gaz adsorbé dépend de la pression à une température fixe. La physisorption des molécules de gaz à la surface ne se termine pas par une occupation monocouche, mais une adsorption multicouche à lieu. Les très petits pores offrent un site d'adsorption privilégié, tandis que la condensation des molécules de gaz commence dans les pores plus grands et à  $p/p_0 \rightarrow 1$ .

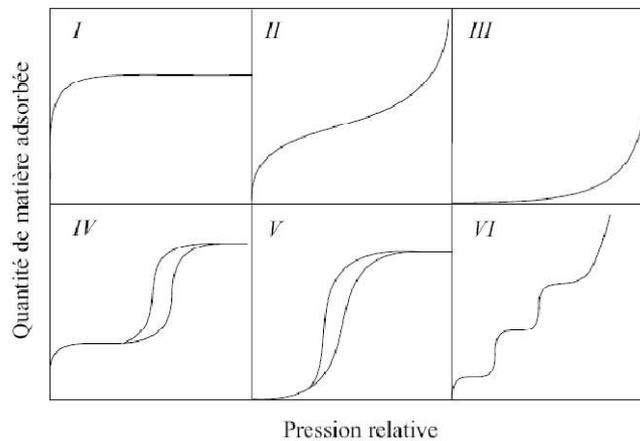


Figure I.12 : Isothermes standards : I à VI selon Lépiny [74].

Il existe une classification en six groupes d'isothermes d'adsorption de gaz proposée par Brunauer, Demming et co-auteurs [75]. La figure I.12 les montre. Cette classification, complétée par un isotherme multi-niveau, est assez fréquemment utilisée. Sur la base de résultats de recherches récentes, Rouquerol et al [76] ont proposé une subdivision supplémentaire de certains types d'isothermes (voir figure I.13).

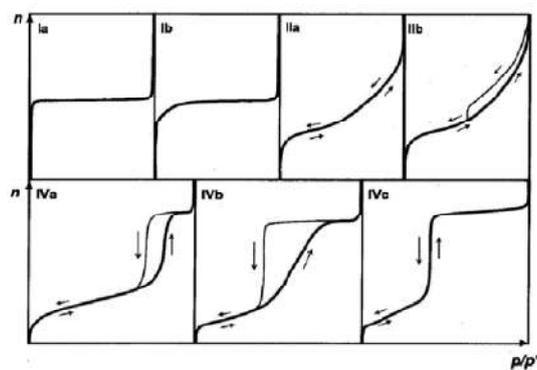


Figure I.13 : Subdivision des isothermes standards : I, II et IV [77].

Les isothermes de type I sont typiques des substances microporeuses (ayant des pores inférieurs à 2 nm) tel que les mesures d'adsorption de gaz sur les zéolithes. Dans ce type d'isotherme, le gaz est d'abord adsorbé dans les micropores, puis seule une adsorption multicouche relativement petite peut être observée sur la surface extérieure.

Un isotherme d'adsorption de gaz typique d'une substance non poreuse est l'isotherme de type II. Il décrit la transition en douceur de la couverture monocouche à l'adsorption multicouche sur la surface de l'échantillon à la condensation du gaz dans tout l'espace de l'échantillon. Les échantillons non poreux montrent une réversibilité complète des isothermes lors de la désorption.

Les isothermes de type IV et V pour les substances mésoporeuses (pores entre 2 et 50 nm) présentent une hystérésis entre les branches d'adsorption et de désorption. Cependant, dans la gamme des très petits mésopores (entre 2 et 4 nm), cette hystérésis peut également disparaître à nouveau et il ne reste qu'un pas dans l'isotherme (type IVc).

Le type III et le type V des isothermes sont peu courants et représentent des interactions faibles entre l'adsorbé et l'adsorbant. Les molécules adsorbées sont des sites d'accueil pour d'autres molécules, ce qui fait que l'isotherme continue à augmenter. Le type VI décrit la formation progressive de couches individuelles de l'adsorbant.

#### • *Détermination de la surface spécifique*

Comme l'adsorption de gaz sur une surface homogène ne s'arrête pas une fois qu'une couche moléculaire a recouvert la surface, Brunauer, Emmett et Teller ont développé un modèle d'adsorption dans lequel l'adsorption multicouche est autorisée [77]. Ils supposent que la chaleur d'adsorption n'est libérée que pour la première couche de molécules. Lors de l'adsorption d'autres couches, seule la chaleur de condensation de l'adsorbant doit être libérée. Les molécules ne peuvent occuper que des places occupées dans la couche précédente. Le nombre de couches s'approchant de l'infini à la pression de saturation de la vapeur  $p^\circ$ , l'adsorbant se condense en surface. L'équation BET est employée pour calculer la surface dans le tracé BET,  $p/p^\circ/n \cdot (p/p^\circ - 1)$  en fonction de  $p/p^\circ$  pour les valeurs de la plage de pression  $p/p^\circ = 0,005$  à  $p/p^\circ = 0,25$ .

#### *1.2.8.4. Modèle de Temkin*

L'isotherme de Temkin considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec l'augmentation de la couche en raison des interactions entre l'adsorbant et

l'adsorbat, et que l'adsorption est uniformément répartie en termes d'énergie de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale. L'expression de l'équation est :

$$q = c_1 Lnc_2 C \quad (\text{I.11})$$

Où:  $q$ : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre, (quantité d'adsorbat /quantité d'adsorbant).

$C$  : représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

$c_1$  : est une constante d'équilibre de liaison associée à l'énergie de liaison maximale.

$c_2$  est une constante liée à la chaleur d'adsorption.

L'expression linéaire de l'isotherme de Temkin est généralement formulée comme suit:

$$q = c_1 Lnc_2 + c_1 LnC \quad (\text{I.12})$$

En traçant  $q$  contre  $Ln(C)$ , il est possible d'obtenir  $c_1$  à partir de la pente et  $c_2$  à partir de l'ordonnée à l'origine. L'isotherme de Temkin présente une différence par rapport à l'isotherme de Langmuir à cause des hétérogénéités de surface telles que les bords des plans de croissance cristalline [78].

## ***1.2.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption***

### ***1.2.9.1. Modèle d'Elovich***

La forme modélisée d'Elovich est généralement utilisable pour la cinétique de la chimisorption et a été efficacement appliqué à des systèmes où la surface d'adsorption est hétérogène [79]. Une version simple de l'équation cinétique d'Elovich est décrite comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e e^{\left(\frac{-q_e}{q_m}\right)} \quad (\text{I.13})$$

Où  $K_e$  est la constante d'équilibre d'Elovich (en  $L \text{ mg}^{-1}$ ),  $q_e$  est la concentration de soluté retenue par l'adsorbant à l'équilibre (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ), et  $q_m$  est la capacité maximale d'adsorption. En linéarisant l'équation (1.13), on obtient :

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_m}\right) = \ln(K_e q_m) + \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I.14})$$

L'affinité des sites de surface avec l'adsorbat est représentée par la constante d'adsorption d'Elovich.

### ***1.2.9.2. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre***

La dépendance linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren en 1898 [80], décrit la relation entre la quantité de soluté adsorbé sur un adsorbant et le temps. Cette dépendance est décrite par l'équation :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.15})$$

Où  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) représente la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) représente la quantité de soluté adsorbée au temps  $t$ , et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de réaction du premier ordre.

### ***1.2.9.3. Modélisation cinétique pseudo- second ordre***

La modélisation cinétique du second ordre proposée par Ho en 1995 décrit un taux d'occupation des sites actifs proportionnel au carré du nombre de sites inoccupés [81]. Sous forme linéaire, elle est représentée par:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.16})$$

où:  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de réaction du second ordre.

### ***1.2.10. Etude thermodynamique***

En règle générale, l'adsorption s'accompagne systématiquement d'un processus thermique [82], qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Les facteurs thermodynamiques pris en compte pour analyser le processus d'adsorption incluent les variations de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et de l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ) résultant du transfert d'une unité de substance dissoute de la solution vers l'interface solide-liquide [83].

$\Delta H$  : Enthalpie de l'état final –  $\Delta H^\circ$  : Enthalpie de l'état initial.

Pour une réaction impliquant des molécules sur une surface à une température T, l'énergie de Gibbs se divise en deux parties. Il y a d'abord une partie enthalpique ( $\Delta H$ ) qui reflète les interactions énergétiques entre les molécules et la surface adsorbante. Ensuite, il y a un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui traduit les changements et l'organisation des molécules à la fois dans la phase liquide et à la surface. La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [84]:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{I.17})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.18})$$

Les deux relations associées nous permettent d'aboutir à la réaction :

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I.19})$$

Avec k constante de distribution de sorption; R : constante des gaz parfaits 8.31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et T : température °K.

### 3. Les zéolites

#### 1.3.1 Introduction

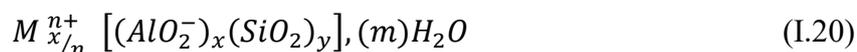
La demande mondiale croissante de matériaux aux propriétés chimiques et physiques très spécifiques, tels que les zéolithes, pousse encore à développer de nouveaux matériaux zéolitiques et à étudier plus en profondeur ceux déjà connus. En raison de leurs propriétés uniques, les zéolithes ont trouvé de nombreuses applications dans diverses industries et leur chiffre d'affaires annuel sur le marché mondial est de plusieurs millions de tonnes. Les zéolithes sont largement employées dans divers secteurs industriels, tels que les industries gazières et pétrochimiques. Elles sont utilisées pour l'échange d'ions, la purification et l'adoucissement de l'eau, ainsi que pour l'adsorption et la séparation des vapeurs et des gaz. De plus, les zéolithes peuvent éliminer les impuretés, particulièrement les plus nocives et dangereuses pour l'environnement. Leur utilisation est également en constante augmentation dans la fabrication de médicaments, dans l'agriculture et l'industrie papetière.

Les zéolithes contiennent généralement de l'aluminium, du silicium, de l'eau et d'autres molécules dans leurs pores. Au cours des deux derniers siècles, environ 150 zéolithes ont été synthétisées. Parmi les zéolithes natives les plus connues figurent l'analcime, la chabazite, la clinoptilolite, l'érierite, la mordénite et la phillipsite, et parmi les synthétiques, nous trouvons A, X, Y et ZSM-5. Les zéolithes naturelles et synthétiques sont utilisées commercialement en raison de leur capacité d'adsorption, d'échange d'ions, de tamis moléculaire et de propriétés catalytiques. La formation des zéolithes naturelles nécessitent environ 50 à 50 000 ans, tandis que les zéolithes synthétiques nécessitent moins de temps de fabrication que les zéolithes naturelles et leurs composants se trouvent en abondance dans la nature [85].

#### 1.3.2. Définition et structure des zéolites

Les zéolites sont des minéraux argileux découverts en 1756, par le minéralogiste Suédois Axel Fredrik Cronstedt, c'est un terme forgé de l'union des deux mots grecs "bouillir" (zein) et "pierre" (lithos), qui rappelle le comportement de ces matériaux, lorsqu'ils sont chauffés ; ils semblent bouillir en raison de la perte rapide de l'eau qu'ils contiennent [86].

Les structures des zéolithes peuvent être décrites comme des ensembles de tétraèdres, qui constituent les motifs primaires, au centre desquels se trouvent les atomes de silicium ou d'aluminium et aux sommets desquels se trouvent des atomes d'oxygène qui jouent le rôle de pont entre les différents motifs. La présence d'aluminium dans les zéolithes est due à la propriété des structures tectosilicates qui permet de remplacer l'ion coordinateur du tétraèdre, sans altérer les caractéristiques d'homogénéité du réseau cristallin. L'introduction d'un ion de moindre valence que silicium (par exemple  $Al^{3+}$ ), les charges réticulaires négatives sont déterminées, saturées par l'introduction de cations métalliques dans des positions structurales n'appartenant pas à l'échafaudage tétraédrique. Ces cations "extra-réticulaires" peuvent être éliminés et échangés avec d'autres de manière réversible, sans altérer la stabilité de la structure. La formule chimique des zéolithes est écrite [87]:



Où:

$n$  : valence

$m$  : molécules d'eau par cellule

$x, y$  : totaux aluminium et silicium par cellule

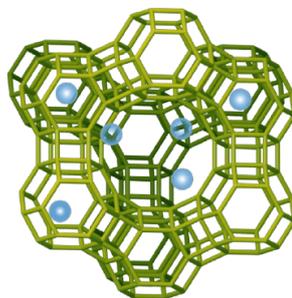


Figure I.14 : Structure cristalline de la zéolite [88]

L'illustration de la structure cristalline de la zéolite se trouve à la figure I.14. La structure microporeuse des zéolithes leur confère une surface interne extrêmement importante par rapport à leur surface externe.

### ***1.3.3. Classification et nomenclature des zéolithes***

Des caractéristiques d'adsorption uniques sont prouvées pour environ 230 variétés de zéolithes connues actuellement. L'association internationale des zéolithes (IZA) classe les différentes variétés en utilisant un code composé de trois lettres majuscules [89]. Diverses classifications et nomenclatures des zéolithes ont été proposées dans la littérature

[90-91]. Elles peuvent être classées selon leur teneur en aluminium dans la structure par rapport à la teneur en silicium.

Tableau I.4 : Classification des zéolites selon leur structure.

Groupe	Nom	Formule chimique
Groupe de sodalite	Sodalite	$Na_8(Al_6Si_6O_{24}) Cl_2$
	Linde A	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$
	Faujasite	$(Na_2, Ca)_{20}(Al, Si)_{92}O_{480} \cdot 260H_2O$
Groupe d'Analcime	Analcime	$Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$
	Wairakite	$Ca(AlSi_2O_6) \cdot 2H_2O$
	Pollucite	$Ca(AlSi_2O_6) \cdot xH_2O$
	Leucite	$K(AlSi_2O_6)$
	Viseite	$NaCa_5(A_{10}Si_8P_5O_{30}(OH)_{18}) \cdot 8H_2O$
Groupe de chabazite	Chabazite	$Ca_2(Al_4Si_8O_{24}) \cdot 13H_2O$
	Gmelinite	$Na_2(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$
	Erionite	$(Ca, etc.)_{4.5}(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 27H_2O$
	Levyne	$Ca(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$
Groupe de Natrolite	Natrolite	$Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$
	Seolecite	$Ca(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$
	Mesolite	$Na_2Ca_2(Al_2Si_3O_{10})_3 \cdot 8H_2O$
	Edingtonite	$Ba(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$
	Thomsonite	$NaCa_2(Al_5Si_5O_{20}) \cdot 6H_2O$
	Gonnardite	$(Ca, Na)_{6.8}(Si, Al)_{20}O_{40} \cdot 12H_2O$
	Metanatrolite	$Na_8(Al, Si)_{20}O_{40}$

La règle de Loewenstein établit une série de restrictions concernant la relation Si/Al [92]. Les zéolithes peuvent être aussi classées en fonction de leur microporosité [93], ou groupées en fonction de leur structure, comme le montre le tableau I.4 [94].

#### 1.3.4. Domaines d'applications des zéolithes

Nombreuses applications technologiques font appel aux zéolithes, telles que la catalyse, la séparation, la décontamination de l'air et des eaux, y compris l'élimination des contaminants radioactifs, la restitution de la chaleur et de l'énergie thermique solaire, la réfrigération par adsorption, en tant que détergents, etc. Ces utilisations des zéolithes sont généralement liées à leur caractère poreux, leur grande capacité d'adsorption et leurs

propriétés d'échange d'ions. La figure I.15 montre les différentes utilisations des zéolithes en fonction de leurs propriétés uniques.

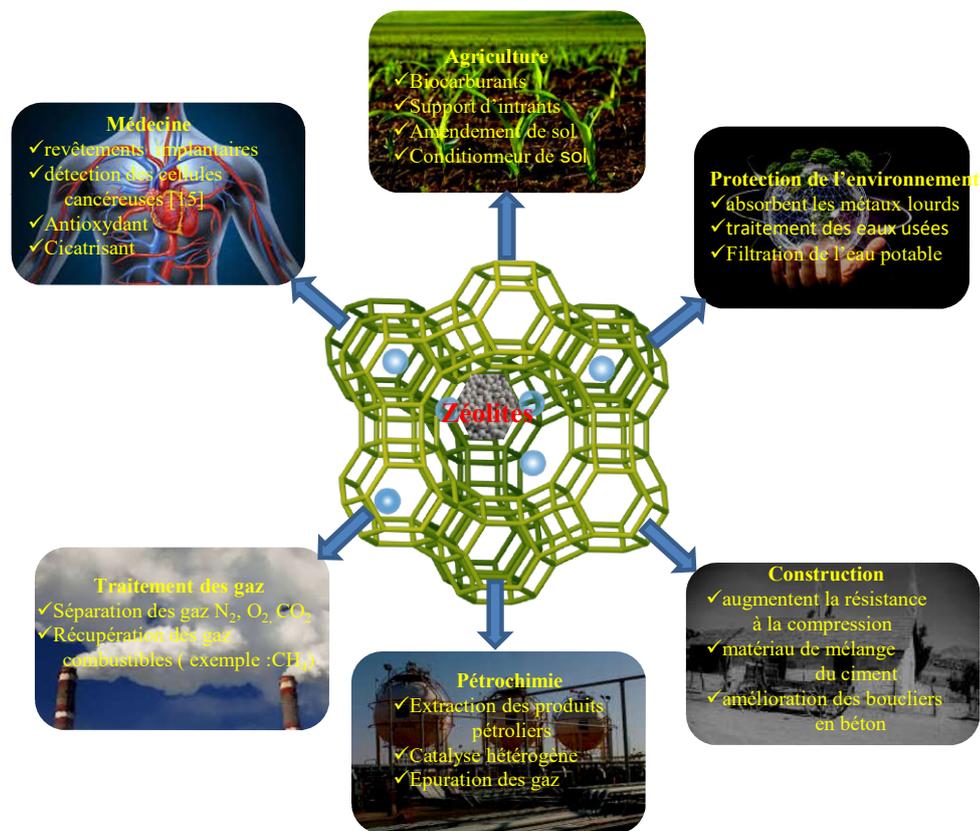


Figure I.15 : Domaines d'applications des zéolithes

#### 1.3.4.1. Application dans l'agriculture

La nécessité d'une gestion efficace dans l'irrigation, la lutte contre le salissement des cours d'eau et le fait de nourrir une population en croissance dans un monde en rapide urbanisation requiert des solutions durables. La rétention des nutriments et de l'eau dans les sols agricoles est cruciale pour augmenter les rendements des cultures et éviter la pollution environnementale. Les zéolithes sont une solution écologique, abondante et économique qui a été largement utilisée pour les activités agricoles en raison de leurs propriétés d'adsorption, leur coût peu élevé, leur classification comme étant non toxiques par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer et leur classification par l'Administration des Aliments et des médicaments des États-Unis comme étant sans danger pour la consommation humaine [95].

Les scientifiques et les chercheurs appellent les zéolithes la roche miracle [96] en raison de leur large gamme d'utilisation, y compris l'amélioration des sols en agronomie, comme

compléments dans l'alimentation des animaux, dans la protection des plantes lors de l'applications d'insecticides et de pesticides et comme substrat hydroponique (zéoponique) pour faire pousser des plantes lors des missions spatiales [97].

#### ***1.3.4.2. Application dans la médecine***

Les zéolithes sont récemment devenus très attrayants pour les chercheurs en raison de leurs applications biomédicales, en particulier en ce qui concerne la sécurité et la non-toxicité de certaines zéolithes naturelles dont l'administration orale a été prouvée pour être sûre et efficace dans l'exercice de bénéfices gastro-intestinaux pour les patients atteints de diarrhée et d'autres maladies [98]. L'importance significative des nanozéolithes par rapport à d'autres matériaux poreux nanostructurés réside dans leur faible cytotoxicité, leur capacité de charge utile élevée et leur livraison efficace.

Les zéolithes sont prometteuses pour l'administration thérapeutique de divers médicaments, comme les anti-inflammatoires, anticancéreux et antimicrobiens [99]. La clinoptilolite (type de zéolithe) a été proposée comme support microporeux pour l'administration orale d'aspirine à pH contrôlé, c'est-à-dire un médicament anti-inflammatoire avec une propriété anticoagulante, afin de prévenir l'irritation gastrique [100]. Des produits à base de zéolithes appliqués sur des plaies (en accident ou chirurgie), sont censés provoquer un arrêt « instantané » de saignement. Les zéolithes sont également utilisées dans les appareils de dialyse rénale, pour absorber l'ammoniac du sang et l'empêcher de s'accumuler dans le corps (un travail que les reins sains font normalement). Les nanoparticules de la zéolithe ZSM-5 sont aussi prometteuses pour prévenir l'infection des implants osseux [101].

#### ***1.3.4.3. Application dans l'industrie de construction***

Les zéolithes jouent de nombreux rôles dans l'industrie de la construction, notamment l'amélioration des boucliers en béton, des peintures écologiques et même des panneaux isolés sous vide. La zéolithe naturelle est fréquemment utilisée dans l'industrie cimentière en tant que pouzzolane, car elle interagit avec les ions calcium ou l'hydroxyde de calcium en présence d'eau pour le mélange de ciment. Depuis l'Antiquité, les tufs de zéolithe sont couramment utilisés en tant qu'additif dans les matériaux de construction parce qu'ils contiennent de petits pores et canaux avec de grandes surfaces internes et externes, une caractéristique qui leur permet d'absorber jusqu'à 30 % de leur poids en eau [102].

#### ***1.3.4.4. Application dans le traitement des gaz***

Les émissions diesel sont constituées d'une centaine de produits gazeux, liquides et solides. Les gaz les plus étudiés ces dernières années pour leur impact sur la santé sont le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures imbrûlés (HC). Il existe actuellement des solutions catalytiques pour réduire les concentrations de ces gaz toxiques, telles que l'utilisation de zéolites en tant que filtres et catalyseurs. Il existe des unités commerciales qui peuvent fournir de l'oxygène pur à 95 % pour une utilisation dans les hôpitaux ou pour les patients, en le séparant de l'air. L'azote (80% de l'air) est préférentiellement absorbé par rapport à l'oxygène par une zéolithe en raison de son moment quadripolaire électrique moléculaire beaucoup plus grand, et permet ainsi à l'oxygène de se séparer de l'air presque dans un état de pureté [103].

#### ***1.3.4.5. Application dans la pétrochimie***

Les zéolithes ont révolutionné le raffinage du pétrole et les procédés pétrochimiques avec un changement radical dans la sélectivité des produits et les paramètres de fonctionnement [104]. L'optimisation des performances des catalyseurs a un impact significatif sur la réduction à la fois des déchets et de la consommation d'énergie, contribuant ainsi à une chimie respectueuse de l'environnement. En particulier, la catalyse hétérogène utilisant des catalyseurs solides présente plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène, du fait de la réduction des problèmes de séparation et de production de sel et de déchets. Aujourd'hui, la majorité des catalyseurs acides solides utilisés dans la raffinerie et l'industrie pétrochimique sont des zéolites. Elles représentent un composant dans environ 130 catalyseurs sur un total de 840 utilisés dans le monde.

Les zéolites sont aussi largement exploitées dans les procédés de raffinage du pétrole tels que le craquage catalytique, l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation des paraffines courtes et longues, et l'isomérisation des n-butènes [105].

#### ***1.3.4.6. Application dans la protection l'environnement***

Les zéolithes peuvent être appliquées efficacement dans la protection de l'environnement, par ex. dans la purification de l'eau, du sol et de l'air et dans la décontamination de l'environnement de la radioactivité. Ces applications sont basées sur la forte activité de sorption et d'échange d'ions des zéolithes.

Les zéolithes sont également des agents prometteurs pour l'adoucissement de l'eau. Les membranes de disque générées à partir de roche minérale de clinoptilolite naturelle de haute pureté ont montré des performances prometteuses en matière de dessalement et de déshuilage de l'eau [106]. Les zéolithes sont également de puissants agents de purification des sols. Par exemple, avec d'autres minéraux naturels, à savoir la bentonite la goethite et la clinoptilolite s'est révélée être un adsorbant prometteur qui peut être utilisé pour éliminer le chrome toxique des sols contaminés [107]. Et Dans la purification de l'air, la zéolithe en tant que lit adsorbant, associée à des nanoparticules de Fe(0) et de CuO en tant que catalyseurs, a été utilisée pour éliminer le benzène, le toluène et le xylène de l'air pollué [108].

### *1.3.5. Synthèse des zéolithes*

La synthèse de la zéolite a été tentée pour la première fois par Claire-Deville en 1862 [109]. L'intérêt pour les zéolithes synthétiques ne cesse de croître dans l'industrie, comme en atteste la croissance récente de recherches visant à obtenir des zéolithes de plus en plus performantes à travers des procédés de synthèse simplifiés, économiques et aisément mis en œuvre.

La synthèse des zéolithes ou zéolitisation est un phénomène très complexe, sa vitesse de cristallisation, le type de produit et ses propriétés particulières (treillis cristallin, morphologie, distribution de taille) dépendent de plusieurs paramètres [110].

Une synthèse courante des zéolithes comprendra les étapes suivantes [111]:

- a). L'aluminosilicate de départ est placé dans un milieu basique et réagit pour donner une phase hétérogène appelée phase amorphe primaire. La nature de cette phase amorphe est de type colloïdal ou gel.
- b). Le mélange de réactifs est agité pendant une durée qui varie entre quelques heures et plusieurs jours.
- c). Le mélange de réactifs est inséré à l'intérieur d'un autoclave et est chauffé sous pression auto-induite.
- d). La formation des premiers noyaux commence après un temps d'induction.
- e). La croissance du matériau zéolithique aux dépens de la phase amorphe.

### *1.3.5.1. Synthèse hydrothermale de la zéolite*

Le gel d'aluminosilicate de sodium est utilisé pour synthétiser les zéolites par plusieurs techniques allant des techniques simples aux techniques complexes, c'est-à-dire le traitement hydrothermique. La synthèse de la zéolithe par la voie de cette technique est décrite comme un processus de réaction de cristallisation multiphase, englobant généralement au moins une phase liquide et des phases solides amorphes et cristallines. Depuis l'époque où elle a été introduite par Barrer en 1948 [112], la technique de synthèse hydrothermale s'est avéré être la voie rudimentaire pour la synthèse de zéolithe. Byrappa et Yoshimura [113] ont décrit la synthèse hydrothermale comme une réaction in situ se produisant au-dessus de la température ambiante dans une solution aqueuse sous pression (environ 0,96527 bar).

### *1.3.5.2. La sodalite*

La différence et l'abondance des méthodes de synthèse ont créé de nombreux types de cette zéolithe aux propriétés variées ; on peut citer la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe A, la zéolithe NaY, la sodalite etc...

Des études ont été menées sur la synthèse de la sodalite à partir du kaolin dans la littérature [114-115] comme suggéré dans cette thèse. En outre, des sodalites synthétiques peuvent être produites à partir de déchets industriels tel que la zéolithe A [116], le kaolin [117] et les cendres volantes [118].

La sodalite est une molécule hôte essentielle pour créer un arrangement périodique simple de divers types de zéolithes synthétiques. La sodalite n'est pas seulement une charpente pour la zéolithe A (LTA), mais également une unité de construction de squelette pour d'autres types de zéolithe tels que Hexagonal MFI (EMT), Faujasite (FAU), Franzinite ( FRA ), Giuseppettite ( GIU ), Linde Type N ( LTN ), Marinellite ( MAR ) et Tschortnerite ( TSC ) [119].

La morphologie de la sodalite de silice est un cristal cubique, des agrégats sphériques, des cubes à faces octaédriques désorientés et des boules filetées sphériques imparfaites, selon les conditions expérimentales [120], L'augmentation de la concentration en Si est responsable des changements morphologiques de la sodalite de silice dans laquelle les modifications octaédriques et dodécaédriques sont dominantes. De plus, l'augmentation de la concentration en Si rend la taille de la sodalite de silice moins

uniforme. Les sodalites à haute teneur en silice présentent des propriétés identiques telles qu'une grande surface, un grand volume de pores (liés à la densité du squelette) et une hydrophobicité. Par conséquent, les sodalites à haute teneur en silice sont largement utilisées comme adsorbants, catalyseurs basiques hétérogènes et membranes matricielles [121].

Il existe de nombreuses applications, où les sodalites ont été utilisées avec succès, telles que la structure mésoporeuse creuse pour les médicaments. [122], des substrats pour un matériau photoluminescent [123] et des catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation [124]. La simplicité de la sodalite en fait un système idéal pour étudier des phénomènes tels que l'interaction hôte-invité et la variation des paramètres structuraux en fonction de la composition [125]. Il a été indiqué que le kaolin s'est d'abord transformé en trinéphéline, puis que cette dernière s'est transformée en sodalite sous l'effet de NaCl dans des conditions de température plus élevées. Les réactions pourraient être exprimées comme [126] :



La Figure I.16 montre la structure cristalline de la sodalite.

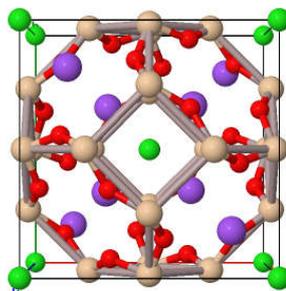


Figure I.16 : Structure cristalline de la sodalite [127].

### ***1.3.5.3. Le kaolin***

Le nom kaolin vient du chinois "Gauling", qui fait référence à une montagne signifiant la haute crête, le nom d'une colline près de Jauchau Fu, en Chine [128]. Le kaolin fournit une source précoce de minéraux primordiaux. Les Chinois l'utilisaient pour produire leur célèbre porcelaine il y a des siècles. Le kaolin est un minéral argileux poudreux blanc-brun. Il a pour principal constituant la kaolinite d'un silicate d'aluminium hydraté ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{AH}_2\text{O}$ ) avec une seule couche de silicate tétraédrique liée via des

molécules d'oxygène à une seule couche octaédrique d'alumine. Les minéraux auxiliaires les plus courants trouvés avec le kaolin sont des roches mères telles que le mica, le feldspath, le ferrugineux, le quartz et le titanifère [129]. D'autres sont en- inclus, tels que l'ilménite, l'hématite, l'illite, la bauxite, le zircon, le rutile, le graphite et la montmorillonite, [130]. Les minéraux de fer sont les impuretés les plus venimeuses qui donnent une couleur de kaolin blanc. L'association du fer avec le kaolin peut se produire sous trois formes différentes telles que (a) l'hématite, la goethite (b) et la pyrite (c). Le kaolin est utilisé pour diverses applications telles que la poterie, le traitement des effluents [131], la fabrication de charges composites [132] et la production de catalyseurs solides tels que la zéolithe [133].

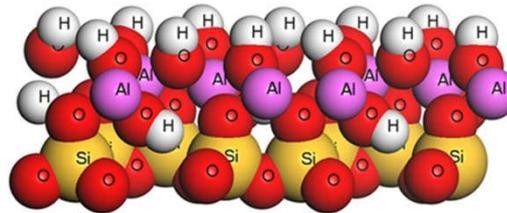


Figure I.17 : Structure cristalline de la kaolinite [134].

La figure I.17 présente la structure cristalline de la kaolinite, qui est composée d'une couche de tétraèdres silicium-oxygène et d'une couche d'octaèdres aluminium-oxygène, liées par des liaisons hydrogène-oxygène. Les principaux gisements de kaolin en Algérie sont :

- Site de Djebel Debbagh (wilaya de Guelma).
- Site de Tabelballa (wilaya de Béchar)
- Site de Chekfa (wilaya de Jijel)

## 4. Polymères biodégradable

### 1.4.1. Introduction sur les polymères

Les sources fossiles sont les principales matières premières pour la synthèse des polymères, et seule une très petite quantité de ces ressources sont renouvelables. A partir des années 1960, bientôt après, les premiers copolyesters ont été employés en tant que matrices de libération prolongée de médicaments et sutures chirurgicales en médecine. Au cours de la deuxième moitié du XXe siècle, les polymères biodégradables sont devenus un domaine central impliquant différentes disciplines scientifiques, et intègrent désormais dans notre vie de tous les jours. Les polymères sont de grandes macromolécules constituées d'unités répétitives, appelées monomères, liées entre elles par une liaison covalente. Les polymères peuvent être obtenus à partir de sources naturelles appelées polymères naturels ou synthétisés. Ils ont de divers arrangements structuraux, allant de l'arrangement linéaire à l'arrangement ramifié et réticulé. Les polymères linéaires ont des arrangements à chaînes longues et droites comme le polyéthylène et le chlorure de polyvinyle. Les polymères ramifiés contiennent des ramifications sur le squelette linéaire, de plus les polymères réticulés sont formés à partir de polymères linéaires conjugués et liés par covalence [135]. Généralement, les polymères sont synthétisés par un processus appelé polymérisation, où plusieurs types de polymérisation sont appliquées. Dans une réaction de polymérisation, les monomères utilisés doivent avoir un groupe fonctionnel qui permet la formation de liaisons. L'homopolymérisation et la copolymérisation sont les deux méthodes de polymérisation les plus couramment pratiquées. En homopolymérisation, un seul type de monomère est utilisé, tandis que dans la copolymérisation, deux ou plusieurs types distincts de monomères sont utilisés.

### 1.4.3. La biodégradabilité

Les différentes définitions de la biodégradation dépendent du domaine d'application des polymères (domaine biomédical ou milieu naturel). De nombreuses définitions différentes ont été officiellement adoptées, en fonction du contexte des organisations de normalisation définissantes et de leurs intérêts particuliers.

Seal [136] passe en revue toutes les définitions trouvées dans différentes normes. Albertsson et Karlsson [137] ont défini la biodégradation comme un événement qui se produit par l'action d'enzymes et/ou la décomposition chimique associée aux organismes

vivants. Il faut également tenir compte des réactions abiotiques comme la photodégradation, l'oxydation et l'hydrolyse, qui peuvent altérer le polymère avant, pendant ou à la place de biodégradation. Ainsi, à proprement parler, la « biodégradation d'un polymère » est définie comme la détérioration de ses propriétés physiques et chimiques et une diminution de sa masse moléculaire jusqu'à la formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et d'autres substances, produits sous l'influence de micro-organismes en aérobie et des conditions anaérobies aidées par des réactions chimiques abiotiques [138].

#### *1.4.4. Un aperçu sur les polymères biodégradables*

Les polymères biodégradables sont des polymères qui peuvent subir une dégradation sous l'action d'agents biologiques tels que des enzymes, des micro-organismes ou d'autres processus naturels [139]. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : les polymères synthétiques et naturels. Les polymères biodégradables synthétiques sont produits à partir de monomères dérivés du pétrole et comprennent des polyesters, des polyanhydrides et des polyorthoesters [140]. Les polymères biodégradables naturels sont dérivés de sources naturelles telles que les protéines, les polysaccharides et les lipides. Les polymères biodégradables ont un certain nombre de caractéristiques importantes qui les rendent adaptés aux applications d'administration de médicaments. Ils sont non toxiques, biocompatibles et peuvent être adaptés pour avoir des propriétés mécaniques, chimiques et biologiques spécifiques. [141]. Ils peuvent être conçus pour se dégrader en produits non toxiques, qui peuvent être métabolisés et éliminés par l'organisme ou assimilés par l'environnement. La figure I.18 montre la biodégradation des polymères.

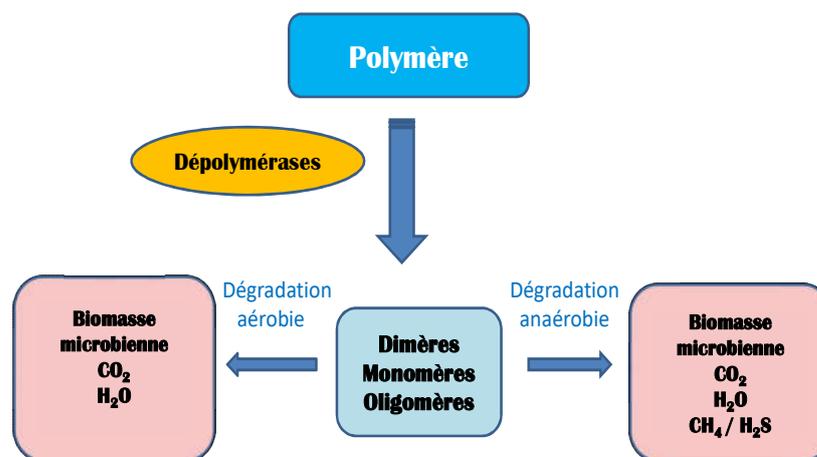


Figure I.18 : Biodégradation du polymère dans des conditions aérobie et anaérobies.

### 1.4.5. Différentes étapes de la biodégradation

Lorsqu'un matériau polymère est défini comme biodégradable, la définition doit également inclure des spécifications à l'appui, tels que le taux de biodégradation sur une période précalculée et les environnements dans lesquels le matériau peut se biodégrader. Par conséquent, la biodégradabilité est une caractéristique clé dans le développement de ces matériaux, ouvrant ainsi de grandes perspectives pour les technologies modernes, nanotechnologie et nanocomposite. Le processus peut être grossièrement divisé en deux étapes, la première étape se produisant très probablement sous forme de réactions abiotiques, de réactions biotiques ou d'une combinaison des deux. Les réactions abiotiques comprennent l'hydrolyse non enzymatique et la réaction photochimique (photodégradation), alors que les réactions biotiques sont des scissions du squelette carboné catalysées par des enzymes de micro-organismes [142]. L'étape 1 peut prendre des semaines à des mois et l'étape 2 prend des heures à des semaines. [143]. Le tableau I.5 regroupe une comparaison de cette caractéristique pour différents types de polymères.

Tableau I.5 : Comparaisons de temps de dégradation pour différents polymères biodégradables [144].

Polymère	Temps de dégradation (mois)
Poly(l -lactide)	18 – 24
Poly( rac -lactide)	12 – 16
Polyglycolide	2 – 4
Poly(3 - hydroxybutyrate)	>> 36
Polydioxanone	6 – 12
Poly( $\epsilon$ -caprolactone)	> 24
Poly([l-lactide]-co-glycolide) 50:50	2
Poly([rac-lactide]-co- glycolide) 85:15	5
Poly([rac-lactide]-co-[ $\epsilon$ -caprolactone]) 90:10	2

Les différences de vitesse de dégradation peuvent être justifiées principalement par la capacité de l'eau à pénétrer les polymères (cristallisation et hydrophobicité), et dans le cas des polylactides, la présence d'un groupement  $\alpha$ -méthyle gêne l'hydrolyse sur les bases [145].

### 1.4.6. Synthèse des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables ont rapidement pris de l'importance en tant que substitut possible des matériaux céramiques ou métalliques, grâce à leurs avantages

comparés aux matériaux traditionnels. Le phénomène ou processus de polymérisation permet de créer diverses formes de macromolécules aux propriétés et applications structurelles et fonctionnelles variées.

#### *1.4.6.1. Synthèse des polyesters biodégradables*

Les polyesters font partie des groupes de polymères biodégradables les plus étudiés. La synthèse des polymères biodégradables est divisée en méthodes traditionnelles, synthèse enzymatique et synthèse chimio-enzymatique. La condensation d'acide et d'alcools, la polymérisation par ouverture de cycle et la polymérisation catalysée par un métal sont les méthodes utilisées pour leur synthèse [146]. A l'époque actuelle, beaucoup de polymères biodégradables synthétiques ont été conçus pour divers applications citons comme exemple :

##### *a). L'acide polylactique (PLA)*

L'acide polylactique, également connu sous l'acronyme PLA, est considéré comme l'un des biopolymères les plus prometteurs en raison de son large potentiel d'application. Parmi ses atouts figurent sa polyvalence à être traité avec différentes technologies industrielles et sa large disponibilité commerciale à des prix relativement bas, ce qui le rend adapté à différentes applications. Sa formule linéaire est :  $(C_3H_4O_2)_n$

##### *b). Polyglycolide (PGA)*

L'acide polyglycolique (PGA) était l'un des premiers polymères dégradables étudiés pour une application biomédicale. Depuis les années 70, le PGA est employé comme fil de suture biodégradable en raison de ses propriétés matérielles. La plupart des études récentes l'utilisent comme matériau de remplissage intégré dans d'autres polymères biodégradables. Le PGA est couramment incorporé dans les échafaudages pour diverses applications d'ingénierie tissulaire telles que la régénération des os, des tendons, du cartilage, des dents et de la colonne vertébrale. Malgré ces applications, le PGA a des limites car sa dégradation rapide compromet sa résistance mécanique et pourrait potentiellement provoquer une réponse inflammatoire indésirable en raison de l'augmentation résultante de l'acide glycolique [147]. Sa formule linéaire est :  $(C_2H_2O_2)_n$

*c). Polydioxanone (PDO)*

La polydioxanone (PDO) est un autre polyester couramment utilisé pour la fabrication de dispositifs médicaux biodégradables. Également connu sous le nom de PDS ou PDX, il s'agit d'un polyester incolore synthétique et absorbable qui a été fabriqué pour la première fois au début des années 1980 [148]. Le PDO est couramment synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle de la p-dioxanone en présence d'un catalyseur organométallique et de la chaleur [149]. Le PDO est dégradé par hydrolyse et est complètement métabolisé dans l'organisme [150]. En raison de sa durée d'absorption relativement prolongée (182 à 238 jours) et de sa nature synthétique, il est largement utilisé dans les dispositifs médicaux teints ou non teints à implanter là où un produit résorbable de longue durée est souhaitable [151]. Ces caractéristiques permettent de fabriquer des sutures via un processus d'extrusion à la température la plus basse possible, empêchant la dépolymérisation spontanée [149]. Sa formule linéaire est :  $(C_4H_6O_3)_n$

*d). La polycaprolactone (PCL)*

La polycaprolactone (PCL), on l'appelle aussi Poly( $\epsilon$ -caprolactone) est un polymère synthétique biodégradable, il a été créé pour la première fois dans les années 30, mais n'a pas été largement utilisé. Il a retrouvé sa popularité après l'émergence de l'ingénierie tissulaire dans les années 1990 [152]. Sa structure moléculaire est illustrée à la figure I.19.

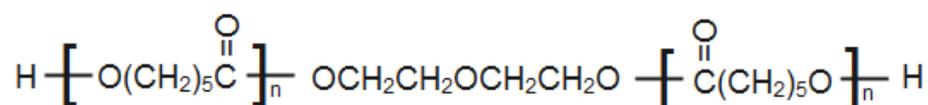


Figure I.19 : Structure chimique du PCL

La PCL est un polymère attrayant à utiliser basé sur ses propriétés élastomères et son allongement élevé [153]. Pour les applications biomédicales, l'utilisation du PCL est approuvée par la FDA (Food and Drug Administration) depuis les années 1970 et peut être trouvée dans de nombreuses sutures et composants de suture courants. Dans un passé récent, la PCL a été de plus en plus utilisée par les ingénieurs tissulaires, certaines de ses qualités attrayantes sont sa solubilité accrue dans les solvants organiques, sa capacité à être traité à basse température et ses sous-produits de dégradation non toxiques. Dans les applications biomédicales la PCL a prouvée sa lenteur de dégradation, elle se dégrade par hydrolyse et perdra environ 50 % de sa résistance en 8 semaines en utilisant un test de

dégradation in vitro [70]. En raison de ses propriétés mécaniques et de sa capacité pour se mélanger facilement, de nombreux chercheurs se sont tournés vers l'utilisation de copolymérisations de PCL avec divers amidons afin de réduire les coûts de production. Les propriétés d'amortissement de la PCL offrent des qualités attractives pour les applications biomédicales soumises à des contraintes mécaniques importantes, telles que les implants orthopédiques [154].

Des matériaux biologiques naturels peuvent être combinés à la PCL pour renforcer les propriétés mécaniques et la stabilité de la polycaprolactone, tout en évitant l'utilisation d'agents de réticulation potentiellement nocifs [155]. La PCL a été déterminé comme étant biocompatible après que les études à court et à long terme n'aient provoqué aucune réaction indésirable du tissu hôte. Les échafaudages fibreux de PCL électrofilé démontrent une biocompatibilité exceptionnelle avec les cellules stromales de la moelle osseuse. Les composites en PCL facilitent également le développement des cellules souches provenant du tissu adipeux et des cellules endothéliales de l'artère coronaire humaine [156]. La PCL est doté d'un point de fusion et d'une température de transition vitreuse basse. Le tableau I.6 regroupe les propriétés associées à ce matériau.

Tableau I.6 : Propriétés du PCL [154].

Densité	1.146 g/mL a 25 °C
Température de fusion $T_f$	58–60 °C
Température de transition vitreuse $T_g$	–60 °C
Masse moléculaire	50000 g/mol
chaleur de vaporisation	1 kJ/g
Paramètre de solubilité ( $\delta$ )	–9.43 (cal/cm <sup>3</sup> )
Température de décomposition (°C)	300-350 °C
Module de Young	337 MPa
La limite élastique	15.2 MPa

#### ***1.4.6.1. Synthèse de la PCL***

La chimie de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone peut être réalisée grâce à plusieurs mécanismes différents :

- ✓ Polymérisation cationique de l' $\epsilon$ - caprolactone
- ✓ Polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactone
- ✓ Polymérisation par insertion-coordination de l' $\epsilon$ -caprolactone

- ✓ Polymérisation de l' $\epsilon$ - caprolactone par micro-onde
- ✓ Polymérisation par voie enzymatique
- ✓ Polymérisation par voie électrochimique

Les lactones et certains autres esters cycliques sont généralement polymérisés par trois mécanismes différents, à savoir cationique, anionique et par coordination-insertion; des mécanismes enzymatiques ont également été rapportés [157].

La PCL est couramment synthétisée via la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone en utilisant un alcool (R-OH) comme initiateur et de l'octoate stanneux (II) ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) comme catalyseur [158].

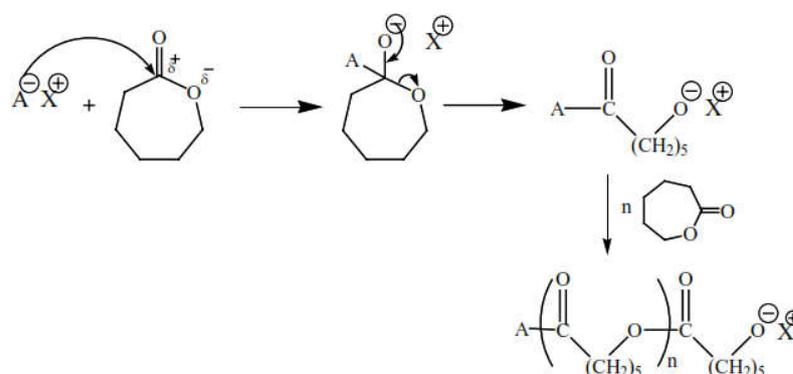


Figure I.20 : Processus de polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone [159].

Ce processus (figure I.20) est basé sur une réaction nucléophile de l'initiateur sur le carbone positif de la fonction carbonyle du monomère, qui est suivie par la rupture de la liaison O-acyle. Le centre actif est alors un alcoolate.

#### ***1.4.7. Applications des polymères biodégradables synthétiques***

Les biomatériaux à base des polymères biodégradables sont des matériaux conçus pour se lier à des systèmes biologiques pour étudier, traiter ou remplacer n'importe quel tissu, organe ou fonction du corps [160]. La direction actuelle dans le développement des biomatériaux inclut l'utilisation de matériaux qui offrent des avantages dans les domaines de l'ingénierie tissulaire et de la distribution de médicaments [161].

Les applications de la PCL comprennent [162]:

- La vectorisation et la libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules.
- L'utilisation comme plastifiant dans l'emballage et les adhésifs.
- L'utilisation comme additif pour améliorer les propriétés de traitement et les propriétés finales des résines. Il peut être mélangé à l'amidon pour réduire les coûts et augmenter la biodégradabilité.
- Utilisé en odontologie ou en art dentaire pour traiter les lésions parodontales.
- Utilisation dans les dispositifs de fixation orthopédiques.

Les propriétés importantes requises pour les biomatériaux biodégradables peuvent être résumées comme suit [145] :

1. Non toxique et sans endotoxines, visant à minimiser les corps étrangers indésirables en réponses à l'implantation.
2. Le temps de dégradation doit être adapté à la régénération ou à la thérapie requise.
3. Les propriétés mécaniques doivent être adaptées à la tâche requise.
4. Les sous-produits de décomposition doivent être sans danger et facilement évacués du corps.
5. Le matériel doit être facilement traité pour permettre l'adaptation à la tâche requise.

## 5. Les nanocomposites

### 1.5.1. Introduction sur les nanocomposites

Ces derniers temps, de nombreuses découvertes scientifiques ont été basées sur un thème réductionniste en examinant des matières de petites tailles allant du niveau moléculaire au niveau atomique ou subatomique. Le physicien Richard Feynman a présenté dans une conférence organisée le 29 décembre 1959 par l'American Physical Society une célèbre participation intitulée "Il y a beaucoup de place au fond". Cette intervention est une référence importante et un point de départ en nanotechnologie, car Feynman a proposé l'utilisation de la nanotechnologie dans une série de nouvelles techniques pour soutenir cette technologie [163]. Dès lors, la maîtrise technologique et scientifique de l'échelle nanométrique se renforce grâce aux nouveaux outils de recherche et aux développements théoriques et expérimentaux.

### 1.5.2. Définition des nanocomposites

Le mot nanotechnologie vient du préfixe grec nano (un millième de million). Dans le langage scientifique moderne, un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre, soit environ le diamètre des atomes placés côte à côte dans une dimension nanométrique. Se sont des matériaux composés d'un élément de petite dimension, allant de 1 à 100 nm, Cette échelle de longueur, qui se situe entre l'échelle atomique et microscopique, apporte de nouvelles propriétés physiques et chimiques à un matériel. L'expansion rapide des nanocomposites organiques/inorganiques a été observée ces dernières années comme les nanocomposites polymère/argile qui ont suscité en particulier un intérêt considérable en raison de l'amélioration des propriétés obtenue. Parmi les propriétés qui sont considérablement améliorées après la formation de nanocomposites, leur capacité d'adsorption. Dans un grand nombre de nanoparticules, l'argile a été le matériau le plus largement utilisé dans les nanocomposites polymères, en raison de son faible coût et son abondance. Il présente également un espacement interlaminaire bien défini potentiellement accessible à d'autres espèces, comme c'est le cas des polymères, permettant d'obtenir des nanocomposites intéressants. Le type de silicate le plus largement utilisé dans les nanocomposites argile/polymère est la zéolite.

En outre, les nanocomposites polymère/argile ont aussi attiré une grande attention en raison de leurs propriétés polyvalentes, ce qui a poussé les grands constructeurs

automobiles tels que Toyota à mener leurs propres recherches sur ces matériaux [164]. Concernant la technologie de ces nanocomposites, la première mention dans la littérature date de 1949 et est attribuée à Bower qui a réalisé l'absorption de l'ADN par l'argile montmorillonite [165].

### *1.5.3. Constituants des nanocomposites*

Les matériaux composites sont constitués de deux ou plusieurs composants présentant des caractéristiques physiques et/ou chimiques différentes. Ils peuvent présenter des propriétés supérieures à chacun des composants et à leur somme, grâce à des effets dits synergiques. Le constituant majeur est considéré comme la phase matrice, et le reste est appelé phase de renforcement. Souvent, la phase de renforcement est plus solide, plus dure et plus rigide que la phase de matrice, ce qui permet d'améliorer les propriétés de la matrice [166].

#### *1.5.3.1. La Matrice*

Dans les nanocomposites, une matrice fait référence à la phase continue qui entoure et encapsule les nanoparticules ou nanocharges. La matrice d'un nanocomposite sert de liant ou de support qui maintient les composants nanométriques ensemble, fournissant ainsi une résistance mécanique, une stabilité et d'autres propriétés souhaitées au matériau composite. Généralement, les matériaux composites sont divisés en trois types principaux selon la phase de la matrice : les composites à matrice polymère, les composites à matrice métallique et les composites à matrice céramique [167], illustrés sur la figure I.21.

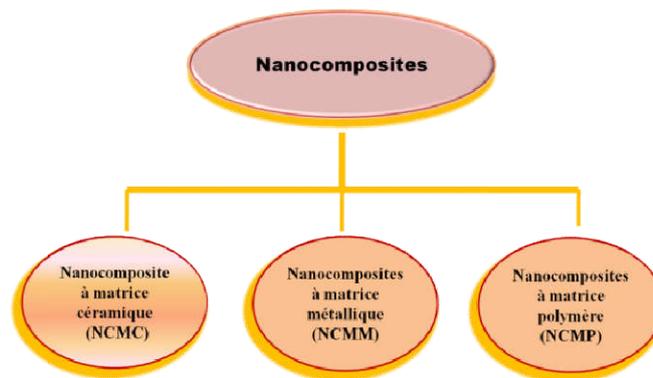


Figure I.21 : Différents types de matrices utilisées dans les nanocomposites

### ***1.5.3.2. Le renfort***

Dans un matériau nanocomposite, le renforcement fait référence au processus d'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou autres du matériau en incorporant des renforts à l'échelle nanométrique. Ces renforts se présentent généralement sous la forme de nanoparticules, de nanofibres, de nanotubes ou d'autres structures nanométriques, entraînant des améliorations significatives de diverses propriétés.

### ***1.5.4. Les nanocomposites à matrice polymère***

Les nanocomposites polymères ont suscité beaucoup d'attention et de curiosité partout dans le monde, ils représentent une alternative radicale aux polymères chargés conventionnels. Une revue des travaux récents sur les nanocomposites à matrice polymère est présentée par Jordan et al [168], dont l'examen montre que même si aucune tendance universelle n'est présente dans les nanocomposites polymères, de meilleures propriétés des composites sont obtenues grâce aux nanocharges, ce qui peut conduire à de nouvelles applications. Ces nanocharges d'argile, qu'il s'agisse de fibres, de plaquettes ou des particules, ont des rapports d'aspect extrêmes, qui se traduisent par des caractéristiques interdépendantes distinguant les nanocomposites polymères résultants des systèmes chargés classiques [169].

### ***1.5.5. Structure des nanocomposites polymère/argile***

De manière générale, les structures des nanocomposites polymère/argile sont classées selon le niveau d'intercalation et d'exfoliation des chaînes polymères dans les galeries d'argile. Ainsi, en fonction de la nature, des propriétés du polymère et des silicates en couches ainsi que de la méthodologie de préparation du nanocomposite, la distribution de l'argile dans la matrice polymère peut conduire à trois situations distinctes [170].

#### ***a). Méthode d'incorporation directe***

Dans cette méthode, les nanoparticules sont incorporées directement dans la matrice polymère.

#### ***b). Méthode de polymérisation in-situ***

Les nanoparticules sont incorporées dans la matrice polymère au fur et à mesure que le polymère se forme. Cette méthode est utilisée pour créer des nanocomposites polymères plus homogènes.

### c). Exfoliation

Cette approche implique la dispersion de nanoparticules dans un solvant compatible avec le polymère, suivi par l'incorporation de cette suspension dans la solution polymère. Cela permet une dispersion uniforme des nanoparticules au sein de la matrice polymère et le nanocomposite devrait avoir des propriétés mécaniques supérieures. La figure I.22 représente schématiquement les trois situations.

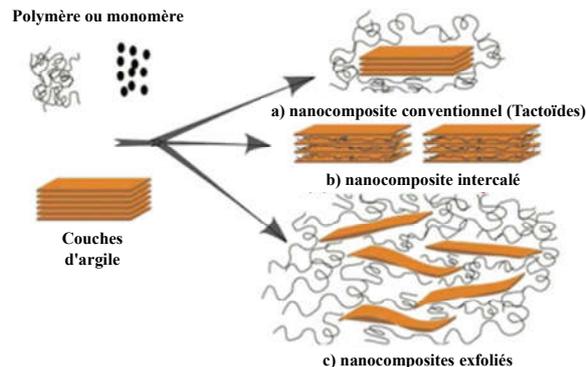


Figure I.22 : Différentes situations survenant lors de la synthèse du nanocomposite polymère argile [171].

### I.5.6. Nanocomposites à matrices polymères biodégradables

Les polymères biodégradables utilisés comme matrice pour les nanocomposites peuvent être classés comme ceci [172]:

- (1) les matériaux d'origine naturelle, dont les polysaccharides (amidon, alginate, chitine/chitosane, dérivés d'acide hyaluronique) ou les protéines (soja, collagène, soie).
- (2) Des polymères synthétiques tel le poly (acide lactique) (PLA), le poly(acide glycolique) (PGA), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et le poly(hydroxylbutyrate) (PHB).

De nombreux avantages et inconvénients caractérisent ces deux classes différentes de biomatériaux. Les polymères synthétiques ont une résistance mécanique relativement bonne, leur forme et leur vitesse de dégradation peuvent être facilement modifiées, mais leurs surfaces sont hydrophobes. Les polymères d'origine naturelle ont l'avantage potentiel d'une reconnaissance biologique qui peut soutenir positivement l'adhésion et la fonction cellulaire, mais ils ont de mauvaises propriétés mécaniques. Beaucoup d'entre eux sont également limités en quantité et peuvent donc être coûteux.

### *1.5.7. Propriétés des nanocomposites à matrice polymère*

L'objectif de l'ajout de minéraux argileux aux polymères est d'améliorer les propriétés du polymère et de produire des nanocomposites polymère/argile présentant les caractéristiques demandées pour les applications souhaitées. Ces caractéristiques inhérentes aux matériaux à matrice polymère leur permettent d'être les matériaux composites les plus utilisés. En comparaison avec les matériaux traditionnels tels que les métaux, ces composites présentent les caractéristiques suivantes [173] :

#### **-Résistance spécifique élevée et module spécifique élevé**

C'est une combinaison de fibres de renforcement haute performance et faible densité, le module spécifique des nanocomposites à matrice de résine de fibre de verre est légèrement inférieur à celui des matériaux métalliques [173].

#### **- Haute tolérance aux dommages**

Contrairement aux matériaux traditionnels, où la propagation des fissures provoque une fracture, les nanocomposites subissent des fissures dans la matrice. En cas de rupture d'un petit nombre de fibres, un effet de transfert de charge à travers la matrice sur les fibres intactes est observé. Lorsque le matériau nanocomposite est chargé en peu de temps, aucune perte de capacité portante, même en cas de défauts et de fissures, n'est observée [173].

#### **-Propriétés barrières et retardateur de flamme**

La recherche antérieure de retardateurs de flamme non halogénés a conduit aux nanoargiles. Les premières recherches ont montré que l'ajout de moins que 5 % de particules d'argile de taille nanométrique pourrait produire une réduction de 63 % de l'inflammabilité du nylon-6. Des études récentes indiquent une augmentation du pouvoir ignifuge des polymères en dispersant l'argile au niveau moléculaire. Cet effet est basé sur l'augmentation des propriétés de barrière de l'argile créant un « chemin tortueux » qui retarde le passage du gaz à travers la matrice [174].

#### **-De bonnes caractéristiques d'amortissement**

Qui sont possibles grâce à la fibre et à la matrice d'un matériau nanocomposite et la capacité à absorber les vibrations est basée sur l'incorporation d'un matériau amortisseur.

Immédiatement après leur apparition, les vibrations peuvent être stoppées en très peu de temps [173].

### ***1.5.8. Application des nanocomposites à matrice polymère***

Les améliorations des propriétés des matériaux nanocomposites polymères activés ont de nombreuses applications industrielles les plus significatifs sont : l'emballage, le boîtier d'outils électriques, la pile à combustible, la cellule solaire, les conteneurs en plastique, le réservoir de carburant etc.

#### ***1.5.8.1. Applications industrielles***

##### ***a). Barrières anti-gaz pour emballages***

Plusieurs nanocomposites à base de polymères ont été commercialisés pour des applications de barrière, les plus courantes sont utilisées pour l'isolation du CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et des produits chimiques tels que le toluène, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Un domaine d'application intéressant est la production de gants de protection contre les agents chimiques [175].

##### ***b). Systèmes de stockage d'énergie***

À l'intérieur de la pile à combustible le processus de conversion de l'énergie chimique directement en énergie électrique se produit avec la chaleur et l'eau comme sous-produits. L'efficacité de ces cellules augmente considérablement grâce à l'incorporation de nanomatériaux. Le rôle de la membrane échangeuse de protons est de servir de matériau non conducteur d'électrons et de barrière de séparation des gaz [176]. Un exemple est l'incorporation d'argile polymère thermodurci dans les piles à combustible pour augmenter la conductivité protonique, créer une meilleure capacité d'échange d'ions et le taux de conductivité est élevé même à une humidité plus élevée et des propriétés mécaniques améliorées [177] (Figure I.23).



Figure I.23: Nanotechnologie dans l'énergie

### c). Verre optique et membranes

Il a été démontré que les polymères incorporés à l'argile augmentent la ténacité ainsi que la dureté des matériaux transparents sans qu'aucune diminution de la transmission lumineuse ne soit observée [178]. Pour cette raison et avec l'amélioration des propriétés optiques, une forte commercialisation des lentilles de contact et du verre optique est en cours [176].

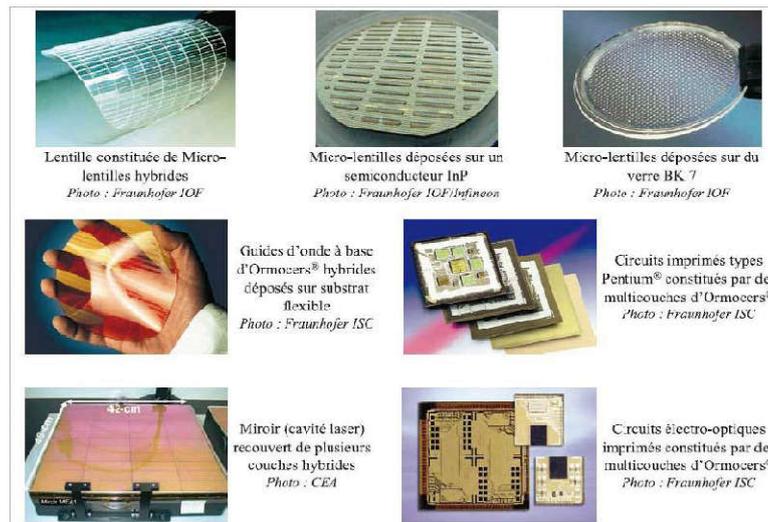


Figure I.24: Quelques nanomatériaux hybrides pour l'optique et l'optoélectronique [179].

### d). Secteurs électronique et automobile

Les nanocomposites polymère/argile sont une réalité dans le monde automobile depuis de nombreuses années, leurs principales utilisations peuvent être résumés comme suit : un poids plus léger du véhicule, avec une économie de carburant et une réduction des émissions de CO<sub>2</sub>; une plus grande sécurité; une meilleure maniabilité et un confort accru. Toyota Motor Company a mis au point des nanocomposites pour créer un hybride Nylon 6-argile utilisé pour fabriquer un couvercle de courroie de distribution, le premier exemple pratique de nanocomposites polymères pour les applications automobiles [180].

Les nanocomposites d'argile ont également trouvé leur application dans les secteurs de l'électronique. La perspective d'une électronique à faible coût et d'un grand espace pour les écrans et capteurs flexibles. L'électronique imprimée, qui utilise une variété d'encre fonctionnelles contenant des nanoparticules devrait devenir une technique de production à grande échelle pour de nouveaux types d'équipements électroniques. Les métaux et semi-conducteurs unidimensionnels possèdent des propriétés électriques, structurelles et

optiques uniques, ce qui en fait un composant systémique clé dans une nouvelle génération de matériaux photoniques, électroniques et de capteurs [181].

### 1.5.8.2. Applications médicales et pharmaceutiques

Les nanoparticules sont un élément important dans la création de nanodispositifs innovants pour divers domaines tel que les applications pharmacologiques, médicales, biologiques et physiques. Ils ont suscité l'intérêt des chercheurs en raison de leur capacité à administrer des médicaments dans la bonne plage de dosage. En conséquence, l'efficacité thérapeutique a augmenté, les effets secondaires ont diminué et l'observance des patients s'est améliorée. Par exemple Quand un médicament est administré dans l'organisme, le principe actif fait face à des obstacles biologiques. Ces derniers provoquent une dégradation et une métabolisation rapides du médicament, ce qui peut restreindre son efficacité.

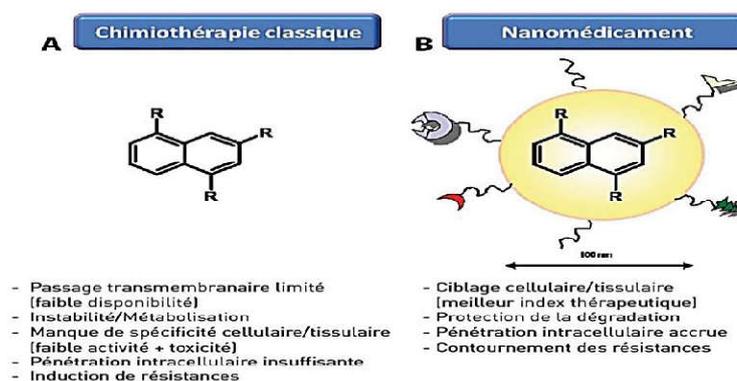


Figure I.25 : Nanovecteurs pour l'encapsulation des médicaments. A) Principe actif libre, B) Principe actif est encapsulé dans un nanovecteur doté de fonctions : c'est la nanomédecine [182].

Pour surmonter ces défis, une nouvelle méthode consiste à associer le composé actif à un nanovecteur (nanomédicament) (figure I.5), il a pour tâche d'encapsuler, transporter et protéger le composé actif jusqu'à sa destination cible. Cela permet d'améliorer les effets thérapeutiques, tout en réduisant la toxicité et en optimisant la durée d'action [182]. Les NP sont utilisées pour leurs propriétés optiques dans les applications d'imagerie biologique et cellulaire, ainsi que dans les applications thérapeutiques photothermiques. L'approche d'approximation dipolaire discrète et la théorie de Mie pourraient être utilisées pour les classes de NP les plus courantes afin d'évaluer l'efficacité de diffusion et d'absorption, ainsi que la longueur d'onde de résonance optique [181].

### *1.6. Conclusion*

Les zéolithes ont de nombreuses applications dans divers domaines, allant de la construction à la chimie en passant par la médecine, en raison de leurs propriétés uniques. Les travaux de recherche dans ce domaine ont permis d'améliorer les performances des zéolithes et d'en découvrir de nouvelles utilisations. La synthèse de sodalite a été largement étudiée dans la littérature scientifique. Des travaux de recherche ont montré la possibilité de synthétiser la sodalite à partir du kaolin, comme indiqué dans cette thèse. Cette information est utile pour les scientifiques qui s'intéressent à l'utilisation de la sodalite dans diverses applications, telles que les matériaux de construction ou les catalyseurs. Les résultats de ces recherches peuvent également être précieux pour les industriels qui cherchent à produire des sodalites de haute qualité et à un coût abordable.

L'utilisation d'herbicides peut entraîner des effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine, tels que des dommages aux plantes cultivées, des effets toxiques sur les organismes non ciblés, des troubles de la reproduction et du développement, des effets respiratoires, des effets à long terme sur le système endocrinien et des troubles neurodégénératifs. Il est donc important d'examiner les risques potentiels liés à l'utilisation de ces produits chimiques et de rechercher des alternatives durables pour réduire leur impact sur la santé et l'environnement. Dans ce contexte, nous avons présenté différents modèles d'adsorption, notamment ceux de Langmuir et de Freundlich, et leur application dans les études sur les réactions solides/espèces chimiques. Nous avons également examiné le rôle des isothermes d'adsorption dans l'évaluation de la répartition des polluants. Enfin, nous avons évoqué les courbes des isothermes d'adsorption et leur utilisation. Ceci dit, les modèles cinétiques d'adsorption sont des outils importants pour comprendre et décrire la vitesse d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant. Les modèles du premier ordre et du second ordre sont les plus couramment utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption et permettent d'interpréter les différences entre la concentration d'adsorbant à l'équilibre et la concentration instantanée au cours du temps. La constante de vitesse de réaction de premier ordre ou de second ordre, ainsi que la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre, peuvent être utilisées pour évaluer la performance et les propriétés d'adsorption d'un système particulier.

*Référence*

- [1] M.A. Ashraf, (2017) "Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (5), 4223–4227.
- [2] K.C. Jones, P. de Voogt, (1999) "Persistent organic pollutants (POPs): state of the Science". *Environ. Pollut.* 100 (1), 209–221
- [3] W. Xu, X. Wang, Z. Cai, (2013) "Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review". *Anal. Chim. Acta.* 790, 1–13.
- [4] J. Tronczynski, C. Munsch, K. Moisan, F. Vincent, B. Thouvenin, A. Ficht, (1999) "Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir", Programme scientifique Seine-Aval, 12, Ed. Ifremer.
- [5] M. Los In: D.I. Shaker, S.L. O' Conner (eds). (1991) "The imidazolinone herbicides", Discovery of the imidazolinone herbicides. CRC Press, Boca Raton, 1-5.
- [6] D. Orlando, C. Gauvrit, J.P. Hebrard, (1997) "Herbicides: au coeur de leur mode d'action!". *Dossier Science et Perspectives, Perspectives Agricoles*, 229:2-40.
- [7] Z.L. Zimdhal, (1993) "Properties and uses of herbicides" in *Fundamentals of weed science*.. Academic press inc, San diego, 225-269.
- [8] M.S. Isalm, M. Tanaka, M., (2004) "Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis". *Mar. Pollut. Bull.* 48, 624-649.
- [9] Y. Zi-wei, H. Gui-Bin, H. Xu., (2002) "Distribution of organochlorine pesticides in seawater of the Bering and Chukchi Sea". *Environ. Pollut.* 116, 49-56.
- [10] S.J. Larson, P.D. Capel, D.A. Goolsby, S.D. Zaugg, M.W. Sandstorm, (1995) "Relations between pesticide use and riverine flux in the Mississippi River basin". *Chemosphere* 31, 3305-3321.
- [11] P. Tremolada, A. Finizio, S. Villa, C. Gaggi, M. Vighi, (2004) "Quantitative interspecific chimica activity relationship of pesticides in the aquatic environment". *Aquat.Toxicol.* 67, 87-103.
- [12] Z. Özer, I. Kadioğlu, H. Önen, N. Tursun (2001) "Herbologie, Science des mauvaises herbes ». Université Gaziosmanpaşa“, Faculté d'Agriculture Publications No: 20.
- [13] R.G. Greenland (2003) "Injury to vegetable crops from herbicides applied in previous years". *Weed Technol.* 17:73–78.
- [14] J. Derr (2016) "Plant Injury From Herbicide Residue". Virginia Cooperative Extension. Virginia Tech.
- [15] M. Çağlar, (2018) "Herbicide Toxicity and Alternative Weed Control Strategies", *Turk. j. weed sci*, 21(1):2018:61-73.
- [16] C. Bolognesi, E.D. Merlo, (2011) "Pesticides: Human Health Effects". *J. Environ. Health*, p. 438-453.
- [17] S. Nehls, H. Segner, (2001) "Detection of DNA damage in two cell lines from rainbow trout, RTG-W1, using the comet assay". *Environ. Toxicol*, 16, p. 321-329.

- [18] H.I. Zeliger, (2011) "Human toxicology of chemical mixtures. In: Toxic Consequences Beyond the Impact of One-component Product and Environmental Exposures". 2nd ed. Elsevier, Oxford.
- [19] K.L. Bassil, C. Vakil, M. Sanborn, D.C. Cole, J.S. Kaur, K.J. Kerr, (2007) "Cancer health 585 effects of pesticides: systematic review". *Can. Fam. Physician*, 53, p. 1704-1711.
- [20] T. Parrón, m. Requena, A.F. Hernández, R. Alarcón, (2011) "Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative diseases". *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 256, p. 379-385.
- [21] R. Doll, R. Peto, (1981) "The causes of cancer: quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today". *J. Natl. Cancer Inst*, 66, p. 1191-1308.
- [22] W.R. Reeves, M.K. McGuire, M. Stokes, J.L. Vicini, (2019) "Assessing the safety of pesticides in food: How current regulations protect human health". *Adv. Nutr.*, 10, 80–88.
- [23] P. Cherin, E. Voronska, N. Fraoucene, C. de Jaeger, (2012) "Acute toxicity of pesticides in human", *Medecine Longévité*. P 6.
- [24] Organisation mondiale de la santé. ,(1994) "Glyphosate, critères de la qualité sanitaire de l'environnement", Programme international de sécurité des produits chimiques (IPCS), Genève.
- [25] USPTO (United States Patent Office), (1964) "Aminomethylenephosphinic acids, salts thereof, and process for their production". Patent US 3160632, Dec. 8.
- [26] USPTO (United States Patent Office);: Monsanto Co, (1974) "Regulating plants with nphosphonomethylglycine and derivatives" Patent US 37.
- [27] R.L. Glass (1984) "Metal complex formation by glyphosate". *J. Agric. Food Chem*, 32:1249-1253.
- [28] J. Giesy, S. Dobson, K. Solomon, (2000) "Ecotoxicological risk assessment for Roundup® herbicide", *Rev Environ Contam Toxicol*, 167 : 35-120.
- [29] J.H. Montgomery, (1993) "Agrochemical desk reference: environmental data". Lewis, Chelsea, MI, p 625.
- [30] C. Jayasumana, S. Gunatilake, P. Senanayake, (2014) "Glyphosate, Hard Water and Nephrotoxic Metals: Are They the Culprits Behind the Epidemic of Chronic Kidney Disease of Unknown Etiology in Sri Lanka?". *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 11(2), 2125-2147.
- [31] <https://sorpatna.wordpress.com/2018/09/11/le-glyphosate-un-engrais-sous-polemique-quen-est-il-en-algerie/> consulté le 30/12/2022
- [32] G.M. Williams, R. Kroes I.C. Munro, (2000) "Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans". *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 31(2 pt. 1): 117–165.
- [33] C. Cox (2000) "Glyphosate Factsheet". *J. pestic. reform*, 108(3).
- [34] G. Couture, J. Le gris, R. Langevi , (1995) "Évaluation des impacts du glyphosate utilisé en milieu forestier". Québec, Ministère des Ressources naturelles, ISBN 2-550-24870-8.

- [35] Santé Canada(1987). “Le glyphosate: document technique”, Consulté le 30/12/2022 <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-scmt/pubs/water-eau/glyphosate/index-fra.php>.
- [36] N. Benachour, G.E. Séralini, (2009) “Glyphosate formulations induce apoptosis and necrosis in human umbilical, embryonic, and placental cells”. *Chemical Research in Toxicology*, 22, 97-105 .
- [37] C. Gasnier, C. Dumont, N. Benachour, E. Clair, M:c. Chagnon, G.E. Séralini, (2009) “Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines”. *Toxicology*, 262, 1 84-191.
- [38] J. Shah, M.R. Jan, B. Ara, M. Mohammad, (2009) “Extractive spectrophotometric method for determination of metribuzinA herbicide and application of factorial design in optimization of various factors”. *J. Hazard. Mater*, 164: 918-922.
- [39] PPDB: Pesticide Properties DataBase, <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/469.htm> University of Hertfordshire, consulté le 30/12/2022.
- [40] Y. Lechón, A. I. García-Valcárcel, T. Matienzo , C. Sánchez-Brunete & J. L. Tadeo, (1997) “Laboratory and field studies on metribuzin persistence in soil and its prediction by simulation models”, *Toxicological & Environmental Chemistry* , Volume 63, 1-4.
- [41] R.P. Pohanish, (2012) “Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens”. Volume 1. Ed: 6. Elsevier, USA. 3040p.
- [42] <https://extension.psu.edu/persistence-of-herbicides-in-soil>. consulté le 28/01/2023 à 21:30
- [43] P. Janaki, N. Sharma, C. Chinnusamy, N. Sakthivel, C. Nithya, (2015) “Herbicide residues and their management strategies”, *Indian j. weed sci*, 47(3): 329–344.
- [44] WSSA, (2002) *Herbicide Handbook*, pp. 405-408. Ed. W.K Vencill. Eighth Edition. Weed Science Society of America, Lawrence, U.S.A.
- [45] S. Neelam. N.N. Angiras, (2003) “Estimation of metribuzin residues in wheat fields through bioassay technique”, *Crop Research*, 26: 219-220.
- [46] C.B. Edge, M.I. Brown, S. Hartz, D. Thompson, L. Ritter, M. Ramadoss, (2021) “The Persistence of Glyphosate in Vegetation One Year after Application”. *Forests*, 12, 601.
- [47] S. Sondhia, (2014) “Herbicides residues in soil, water, plants and non-targeted organisms and human health implications: an Indian perspective”. *Indian j. weed sci*, 46(1): 66–85,.
- [48] J.C. Feng, D.G. Thompson, (1990) “Fate of Glyphosate in a Canadian Forest Watershed. 2. Persistence in Foliage and Soils”. *J. Agric. Food Chem*, 38, 1118–1125.
- [49] H. Vereecken, (2005) “Mobility and leaching of glyphosate: A review.” *Pest Manag. Sci*, 61, 1139–1151.

- [50] T. Shushkova, I. Ermakova, A. Leontievsky, (2010) "Glyphosate bioavailability in soil". *Biodegradation*, 21, 403–410.
- [51] O.K. Borggaard, A.L. Gimsing, (2008) "Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review". *Pest Man Sc*, 64, (4), 441-456.
- [52] P. Laitinen, K. Siimes, L. Eronen, S. Ramo, L. Welling, S.L. Oinonen, Mattsoff, M. Ruohonen-Lehto, (2006) "Fate of the herbicide glyphosate, glyphosinateammonium, phenmedipham, ethofumesate and metamitron in two Finnish arable soils". *Pest Management Science*. 62: 473-491
- [53] P. Sprankle, W.F. Meggitt, D. Penner, (1975) "Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil". *Weed Sci*, 23, (3), 229-234.
- [54] P. Laitinen, S. Rämö, U. Nikunen, L. Jauhiainen, K. Siimes, E. Turtola, "Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil", *Plant and soil*, 323, (1-2), 267-283, (2009).
- [55] L. Simonsen, I. Fomsgaard, B. Svensmark, N.H. Spliid, (2021) "Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil", *J Env Sc & Health, Part B*, 43, (5), 365-375. (2008).
- [56] Gandhi. K, Khan. S, Patrikar. M, Markad. A, Kumar .N, Choudhari. A, Sagar, P, Indurkar. S, "Exposure risk and environmental impacts of glyphosate: Highlights on the toxicity of herbicide co-formulants", *Environ Chall*, 4, 100-149,.
- [57] M.L. Rueppel, B.B. Brightwell, J. Schaefer, J.T. Marvel, (1977) "Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water". *J. Agric. Food Chem*. 25, 517–528.
- [58] P. Sprankle, W.F. Meggitt, D. Penner, (1975) "Adsorption, Mobility and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil". pp. 229–234.
- [59] D.L. Hyzak, R.L. Zimdahl, (1974) "Rate of degradation of metribuzin and two analogues in soil". *Weed Science*. 22. 75-79.
- [60] K.E. Savage (1977). "Metribuzin persistence in soil. *Weed Science*". 25. 55–559.
- [61] D.C. Bouchard, T.L. Lavy, D.B. Marx. D, (1982) "Fate of metribuzin, metolachlor and fluometuron in soil". *Weed Science* 30, 629-632.
- [62] R. Allen, A. Walker, (1987). "The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and métribuzine", *Pestic. Sci.*, 18 (2). 95-111.
- [63] T.B Moorman, S.S. Harper, (1989) "Transformation and Mineralization of Metribuzin in Surface and Subsurface Horizons of a Mississippi Delta Soil", *J. Environ. Qual*, 18 (3). 302-306.
- [64] Y. Lechon, A.I. Garcia-Valcarcel, T. Matienzo, C. Sanchez-Brunete, J.L. Tadeo, (1997) "Laboratory and field studies on metribuzin persistence in soil and its prediction by simulation models". *Toxicol Environ Chem* 63:47–61.

- [65] W.J. Masschelein, (1996), "Processus Unitaires du Traitement de l'Eau Potable", collection Tec & Doc, Edition Cebedoc, Belgique.
- [66] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D. Smith, (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. Colloid. Interf. Sci*, 3, 3973–3993.
- [67] M. Mazet, B. Farkhani, M. Baudu, (1994) "Influence of Heat or Chemical Treatment of Activated Carbon onto Adsorption of Organic Compounds", *Water Research*, 28(7), 1609-1617.
- [68] V.A. Garten, D.E. Weiss, (1957) "The Chromene-carbonium Ion Couple in Carbon", *Aust. J. Chem.*, 10, 309-329.
- [69] Y. Liu (2006) "Some Consideration on the Langmuir Isotherm Equation, *Colloids Surf. A: Physicochem*". *Eng. Aspects*, 274, 34-36.
- [70] S.J. Gregg, K.S.W Sing, (1982) "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, London.
- [71] I. Langmuir, (1916) "The constitution and fundamental properties of solids and liquids". *Am. J. Chem. Soc*, 38, 2221-2295.
- [72] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, (1966) "Pore and solid diffusion kinetics infixed bed adsorption under constant patterns conditions", *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 212-223.
- [73] H. Freundlich, (1906) "Uber die Adsorption in Lösungen", *Phys. Chem.* 57 385-470.
- [74] M. J. Lépinay, (2014) "Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité", Thèse de doctorat, Université montpellier, France.
- [75] S. Brunauer, L.S. Demming, D.E. WDemming, E. Teller (1940)"On a theorie of the van der waals adsorption of gases". *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732.
- [76] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing (1999)"Adsorption by powders & porous solids". Academic Press, London.
- [77] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Telle,(1938) "Adsorption of gases in multimolekular layers". *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- [78] T. Okada, T. Abe, M. Kaneko, (2009)" Historical Overview and Fundamental Aspects of Molecular Catalysts for Energy Conversion", In: Okada, T., Kaneko, M. (eds) *Molecular Catalysts for Energy Conversion*. Springer Series in Materials Science, vol 111. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [79] Y. Kubokawa, (1959) "An interpretation of the Elovich equation for the rate of chemisorption on the basis of surface heterogeneity", *Bull. Chem. Soc. Jap.* 33, 6 734-738.
- [80] S. Lagergren (1998) "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4) 1-39.
- [81] Y.S. Ho, (1995) "Adsorption of heavy metals from waste streams by peat", Ph.D. Thesis, University of Brimingham, UK.

- [82] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky E. (2003). "Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 751-759.
- [83] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra, (2006) "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104.
- [84] S. Rattanaphani, M. Chairat, J.B. Bremner, V. Rattanaphani; (2007) "An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan", *Dyes and Pigments*, 72, 88-96.
- [85] S. Aida Binti Ibrahim, (2007) "synthesis and characterization of zeolites from sodium aluminosilicate solution", Thesis Tun Hussein University Onn Malaysia.
- [86] C. Clarke, (1980) "Zeolites, Take off for the Tuff Guys En Industrial Minerals", 149, 21-32.
- [87] N. Bordu, (2012) "Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux", Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [88] A. P. GmbH., "Improving the Structural Characterization of Zeolites with Argon Adsorption. AZoNano". Consulté le 17/08/2022 <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5263>.
- [89] Database of Zeolite Structures, IZA. [Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases> consulté le 17/08/2022.
- [90] J. Rabo, (1980) "Chemistry of Zeolites and Catalysis on Zeolites", Mir, Moscow.
- [91] D.W. Breck, (1974) "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use," John Wiley & Sons Inc, New York, NY.
- [92] W. Loewenstein, (1954) "The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates". *American Mineralogist*, 39(1-2), 92-96.
- [93] M.A. Cambor, S.B. Hong, (2010) "Synthetic silicate zeolites: Diverse materials accessible through geoinspiration. In *Porous Materials*"; D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton, Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, (2010).
- [94] J. V. Smith, (1963) "Structural Classification of Zeolites", *Mineralogical Society of America: Chantilly, VA, USA*, pp. 281-290. (1963).
- [95] G. Cerri, M. Farina, A. Brundu, A. Daković, P. Giunchedi, E. Gavini, G. Rassu, (2016) "Natural zeolites for pharmaceutical formulations: Preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material". *Microporous Mesoporous Mater.* 223, 58-67.
- [96] F.A. Mumpton, (1999) "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3463-3470.
- [97] N. Eroglu, M. M. Emekci, G.G. Athanassiou, (2017) "Applications of natural zeolites on agriculture and food production", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(11), 3487-3499.
- [98] H. Derakhshankhah, S. Jafari, S. Sarvari, E. Barzegari, F. Moakedi, M. Ghorbani, B. S. Varnamkhasti, M. Jaymand, Z. Izadi and L. Tayebi, (2020) "Biomedical

- Applications of Zeolitic Nanoparticles, with an Emphasis on Medical Interventions”, *Int J Nanomedicine*, 15, 363-386.
- [99] A. Greco, L. Maggini, L. De Cola, R. De. Marco, L. Gentilucci, (2015) “Diagnostic implementation of fast and selective integrin-mediated adhesion of cancer cells on functionalized zeolite L monolayers”, *Bioconj. Chem*, 26, 1873.
- [100] M. Tondar, M. J. Parsa, Y. Yousefpour, A. M. Sharifi and S. V. Shetab-Boushehri, (2014) “Feasibility of clinoptilolite application as a microporous carrier for pH-controlled oral delivery of aspirin”, *Acta Chim. Slov*, 61, 688.
- [101] Y. P. Guo, T. Long, Z. F. Song and Z.A. Zhu, (2014) “Hydrothermal fabrication of ZSM-5 zeolites: biocompatibility, drug delivery property, and bactericidal property”, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater*, 102, 583.
- [102] T. Markiv, O. Huniak, O. Huniak and K Sobol, (2014) “Optimization of concrete composition with addition of zeolitic tuff”, *Journal of Lviv Polytechnic National University*, 781, 116-121.
- [103] C. J. Rhodes, (2010) “Properties and applications of zeolites”, *Science Progress*, 93(3), 223–284.
- [104] Catalyst Report., (2003) published by Oil & Gas Journal.
- [105] R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew, (1997) “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes”, Blackie Academic and Professional, London.
- [106] S. Adamaref, W. An, M.O. Jarligo, T. Kuznicki and S.M. Kuznicki, (2014) “Natural clinoptilolite composite membranes on tubular stainless steel supports for water softening”, *Water Sci. Technol*, 70, 1412.
- [107] A. Molla, Z. Ioannou, S. Mollas, E. Skoufogianni and A. Dimirkou, (2017) “Removal of chromium from soils cultivated with maize (*Zea mays*) after the addition of natural minerals as soil amendments”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 98, 347.
- [108] R. Rostami, A. J. Jafari, (2014) “Application of an adsorptive-thermocatalytic process for BTX removal from polluted air flow”, *J. Environ. Health Sci. Eng*, 12, 89.
- [109] T.B. Reed, D. Breck, (1956) “Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite type A”, *J. Am. Chem. Soc*, 78, 5972–5977.
- [110] S. M Auerbach, K. A Carrado, P. K. Dutta, (2003) “Handbook of zeolite science and technology”, Marcel Dekker.
- [111] G. Verrecchia, R. Tuffi, D. D. Angelis and L. Cafiero, (2018) “Sviluppo Di Catalizzatori Zeolitici Da Coal Fly-Ash: Produzione Di Miscele Idrocarburiche Via Cracking Catalitico Di Plastiche Da Rifiuti, Report Ricerca di Sistema Elettrico”, Agenzia nazionale per le nuove tecnologie.
- [112] R.M. Barrer, (1982) “Hydrothermal Chemistry of Zeolites”, Academic Press.
- [113] K. Byrappa, M. Yoshimura, (2001) “Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing”, Byrappa, M. Yoshimura-Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
- [114] Ulfa. M, Masykur. A, Nofitasari. A. F, Sholeha N. A, Suprpto. S, Bahruji. H, D. Prasetyok, (2022) “Controlling the Size and Porosity of Sodalite Nanoparticles from Indonesian Kaolin for Pb<sup>2+</sup> Removal”. *Materials*, 15, 2745,

- [115] Q. Song, J. Shen, Y. Yang, J. Wang, Y. Yang, J. Sun, B. Jiang, Z. Liao, (2020) "Effect of Temperature on the Synthesis of Sodalite by Crystal Transition Process". *Microporous Mesoporous Mater*, 292, 109755.
- [116] A.V. Borhade, S.G. Wakchaure, A.G. Dholi, T.A. Kshirsagar, (2017) "Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Alumino Silicate Azide Sodalite,  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ ", *Russ. J. Phys. Chem.*, 91, 1183–1189.
- [117] A.A.B. Maia, R.F.A. Neves, R.S.H Pollmann, (2015) "Synthesis of Sodalite from Brazilian Kaolin Wastes". *Clay Miner*, 50, 663–675.
- [118] W. Franus, M. Wdowin, M. Franus, (2014) "Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash", *Environ Monit Assess*, 186, 5721–5729.
- [119] N. V. Chukanov , S. M. Aksenov , R. K. Rastsvetaeva, (2021)" Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite- related materials: a review", *Microporous and Mesoporous Materials* , 323, 111098 , 1- 44.
- [120] O. E. Ikelegbe , S. Bada , Michae. Daramola , R. Falcon, (2021) "Synthesis of high purity hydroxy sodalite nanoparticles via pore -plugging hydrothermal method for inorganic membrane development : Effect of synthesis variables on crystallinity , crystal size and morphology", *Materials Today: Proceedings* , 38, 2, 675 – 681.
- [121] C. L. Eden , M.O. Daramola, ( 2021) "Evaluation of silica sodalite infused polysulfone mixed matrix membranes during  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  separation", *Materials Today: Proceedings* , 38 , 2, 522 – 527.
- [122] S. Zuo, W. Liu, C. Yao, X. Li, S. Luo, F. Wu, Y. Kong, X. Liu, (2016) "One-pot template-free fabrication of hollow mesoporous sodalite nanospheres for drug release," *Applied Clay Science*, 119, pp. 170–174.
- [123] M.Kaiheriman, A.Sidike, A.Maimaitinasier, A.Reheman, B.Rouzi, (2015) "Photoluminescence Properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -Doped Sodalite under VUV-UV Light Excitation". *J. Lumin.*, 157, 411–415.
- [124] F. Liu, L.L. Liu, D. Xue, F.X Li, (2016) "Crystal Transformation Synthesis, Hydrogenation Activity and Sulfur-Tolerant Performance of Pt Particles Encapsulated in Sodalite. *Ranliao Huaxue Xuebao*", *J. Fuel Chem. Technol*, 44, 477–482.
- [125] A.V. Borhade, A.G. Dholi, T.A. Kshirsagar, (2020) "Synthesis and Characterization of a New Aluminogermanate Thiocyanate Aluminogermanate Sodalite  $\text{Na}_8[\text{AlGeO}_4]_6(\text{SCN})_2$ ". *Russ. J. Phys. Chem A*, 94 (2), 370-375.
- [126] M. Dumańska-Słowik, W. Heflik, A. Pieczka, M. Sikorska, Ł. Dąbrowa, (2015) "The transformation of nepheline and albite into sodalite in pegmatitic mariupolite of the Oktiabrski Massif (SE Ukraine)", *Spectrochim. Acta A*. 150 837–845.
- [127] Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/viewJmol.php?amcsd=0018028>, consulté le 30/06/2022
- [128] R. E. Grim, (1968) "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, 596 p.

- [129] R. B. Scorzelli, L. C. Bertolino, A. B. Luz, M. Duttine, F. Silva, and P. Munayco, (2008) "Spectroscopic studies of kaolin from different Brazilian regions," *Clay Minerals*, vol. 43, no. 1, pp. 129–135.
- [130] C. Belver, M. A. Bañares Muñoz, and M. A. Vicente, (2002) "Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 5, pp. 2033–2043.
- [131] A.A. Ayalew, (2020) "A critical review on clay-based nanocomposite particles for application of wastewater treatment," *Water Science and Technology*, vol. 85, no. 10, pp. 3002–3022.
- [132] J. Vijayaraghavan, R. Jeevakkumar, G. Venkatesan, M. Rengasamy, J. Tivya, (2022) "Influence of kaolin and dolomite as filler on bond strength of polyurethane coated reinforcement concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 325, Article ID 126675.
- [133] A. Y. Atta, O. A. Ajayi, S. S. Adefla, (2007) "Synthesis of faujasite zeolites from kankara kaolin clay," *Journal of Applied Sciences*, vol. 3, pp. 1017–1021.
- [134] L. Guodong, Y. Yaoyu, L.L. Rui, H. Cong, W. Dezhou, S. Yanbai, (2018) "Purification Process and Application Progress of Kaolin", *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, (4): 142-150.
- [135] K.L. Brown, R.E.W. Hancock, (2006) "Current opinion in immunology", 18, 24.
- [136] K.L. Seal (1994) "Chemistry and technology of biodegradable polymers". Blackie, Glasgow, pp 116–134
- [137] A.C. Albertsson, S. Karlsson, (1994) "Chemistry and technology of biodegradable polymers". Blackie, Glasgow, pp 7–17
- [138] X.L. Wang, K.K. Yangand, Y.Z. Wang YZ (2003)" Properties of starch blends with biodegradable. polymers" *J Macromol Sci Polym Rev* 43:385–409.
- [139] K. Forier, K. Raemdonck, C.C. De Smedt, J. Demeester, T. Coenye, K. Braeckmans, (2014) "Lipid and polymer nanoparticles for drug delivery to bacterial biofilms", *J. Control. Release* 190, 607–623.
- [140] N. Nafee, A. Husari, C.K. Maurer, C. Lu, C. De Rossi, A. Steinbach, R.W. Hartmann, C.M. Lehr, m. Schneider, (2014) "Antibiotic-free nanotherapeutics: Ultra-small, mucuspenetrating solid lipid nanoparticles enhance the pulmonary delivery and anti-virulence efficacy of novel quorum sensing inhibitors". *J. Control. Release* 192, 131–140.
- [141] A. Pinheiro, A.M. Silva, J.H. Teixeira, R.M. Gonçalves, M.I. Almeida, M.A. Barbosa, S.G. Santos, (2018) "Extracellular vesicles: intelligent delivery strategies for therapeutic applications". *J.Control. Release* 289,56–69.
- [142] Z. Gan and H. Zhang, (2019) "PMBD: a Comprehensive Plastics Microbial Biodegradation Database," *Database*, vol. 2019,
- [143] SAPEA, "Biodegradability of plastics in the open environment, Evidence Review Report No. 8," 2020.
- [144] A. Lendlein, (1999) "Polymere as implant werkstoffe" . *Chem. Unserer Zeit* , 33, 279 –295.

- [145] A. Lendlein, Sisson, (2011) "A. Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications". Wiley-VCH, Germany, 426p.
- [146] S.M. Satti, A.A. Shah, (2020) "Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development". *Lett Appl Microbiol*, 70(6):413–430.
- [147] B.D. Ulery, L.S. Nair, C.T. Laurencin, (2011) "Biomedical applications of biodegradable polymers". *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys* 49(12): 832–864.
- [148] J. Ray, N. Doddi, d. Regula. (1981) "Polydioxanone(PDS), a novel monofilament synthetic absorbable suture". *Surg Gynecol Obstet*, 153: 497–507.
- [149] S. Bose, ABandyopadhyay, (2016) "Materials and devices for bone disorders". 1st ed. Cambridge, MA: Academic Press.
- [150] E.D. Boland, B.D. Coleman, C.B. Barnes et al, (2005) "Electrospinning polydioxanone for biomedical applications". *Acta Biomater*, 1:115–123.
- [151] Ethicon. Z997G, [www.ethicon.com/na/epc/code/z997g](http://www.ethicon.com/na/epc/code/z997g), Consulté le 28/08/2022
- [152] M. A. Woodruff, D.W. Hutmacher, (2010) "The return of a forgotten polymer Polycaprolactone in the 21st century", *Prog. Polym. Sci* 35(10): 1217–1256.
- [153] A. Schindler, R. Jeffcoat, G.L. Kimmel, et al, (1977) "Biodegradable Polymers for Sustained Drug Delivery". In: Eli M. Pearce and John R. Schaeffgen, eds. *Contemporary Topics in Polymer Science*. New York: Plenum Press, :251-289.
- [154] C.S. Yoon, D.S. Ji, (2005) "Effects of in vitro degradation on the weight loss and tensile properties of PLA/LPCL/HPCL blend fibers". *Fiber Polym*, 6:13-18.
- [155] W. Wang, G.F. Caetano, W.H. Chiang, et al, (2016) "Morphological, Mechanical and Biological Assessment of PCL/Pristine Graphene Scaffolds for Bone Regeneration". *Int J Bioprint*, 2:95–104.
- [156] A. Cooper, N. Bhattarai, M. Zhang, (2011) "Fabrication and cellular compatibility of aligned chitosan-PCL fibers for nerve tissue regeneration". *Carbohydr. Polym* 85(1): 149–156.
- [157] L. Chen, W. Li, D. Yuan, Y. Zhang, Q. Shen and Y. Yao, (2015) "Syntheses of Mononuclear and Dinuclear Aluminum Complexes Stabilized by Phenolato Ligands and Their Applications in the Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone: A Comparative Study ». *Inorg. Chem.*, 54, 4699–4708.
- [158] S.A. Sell, M.J. McClure, K. Garg, P.S. Wolfe, G.L. Bowlin, (2009) "Electrospinning of collagen/biopolymers for regenerative medicine and cardiovascular tissue engineering", *Adv. Drug Deliv. Re*, 61(12): 1007–1019.
- [159] H.M. Aliabadi, A. Mahmud, A.D. Sharifabadi, A. Lavasanifar, (2005) "Micelles of methoxy poly(ethylene oxide)-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone) as vehicles for the solubilization and controlled delivery of cyclosporine" *A. J. Control. Release*, 104, 301–311.
- [160] V. Bergeot, (2002) "Polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique", Thèse, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2.
- [161] A.A. John, A.P. Subramanian, M.V. Vellayappan, A. Balaji, S. Jaganathan, et al, (2015) "Review: physico-chemical modification as a versatile strategy for the biocompatibility enhancement of biomaterials", *RSC Adv.*, 5, 39232-39244.

- [162] J. Reguant, M. Rinaudo, (1999) "Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale", Etude co-financée par Agrice (Ademe). 1–151.
- [163] R. P. Feynman, (1959) There is plenty of room in the bottom, <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>, consulté le 27/08/2022.
- [164] Toyota, 2014. How Toyota Brought Nanocomposite Materials to the World. <https://blog.toyota.co.uk/toyota-brought-nanocomposite-materials-world>, consulté le 28/08/2022.
- [165] C.A. Bower, (1949) "Studies on the form and availability of organic soil phosphorous" IOWA Agriculture Experiment Station Research Bulletin; 362 39.
- [166] S. Mondal, (2020) "Aluminum or Its Alloy Matrix Hybrid Nanocomposites". *Met. Mater. Int.* 27, 2188–2204.
- [167] J. Kim, (2019) "Tensile fracture behavior and characterization of ceramic matrix composites". *Materials* (Basel). 12.
- [168] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, (2005) "Experimental trends in polymer Nanocomposite — a review", *Materials Science and Engineering A*, 393, 1.
- [169] R. A. Vaia, H.D. Wagner, (2004) "Framework for Nanocomposite", *Materialstoday*, 32..
- [170] S. S. Ray, M. Okamoto, (2003) "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.
- [171] M.A. Usmani, M.A. et al. (2016) "Modification of Nanoclay Systems: An Approach to Explore Various Applications". In: M. Jawaid, A. Qaiss, R. Bouhfid, (eds) *Nanoclay Reinforced Polymer Composites. Engineering Materials*. Springer, Singapore.
- [172] I. Armentano, M. Dottori, E. Fortunati, S. Mattioli, J.M. Kenny (2010) "Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review". *Polym. Degrad. Stab.* 95:2126–2146.
- [173] R.M. Wang, S.R. Zheng, Y.P. Zheng, (2011) "Polymer matrix composites and technology". Woodhead Publishing Limited and Science Press Limited.
- [174] H. Bai, W. Ho, (2008) "New sulfonated polybenzimidazole (SPBI) copolymer-based protonexchange membranes for fuel cells". *J Taiwan Inst Chem Eng.* 40:260–7.
- [175] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, "The biocompatibility of carbon nanotubes". *Carbon.* 2006;44(6):1034–47.
- [176] S.S. Nayaka, S.K. Pabi, D.H. Kimb, B.S. Murtyc, "Microstructure-hardness relationship of Al-(L12) Al<sub>3</sub>Ti nanocomposites prepared by rapid solidification processing". *Intermetallics.* 2010;18:487–92.
- [177] S. Fiorito, A. Serafino, F. Andreola, P. Bernier, 2006 "Effects of fullerenes and singlewall carbon nanotubes on murine and human macrophages". *Carbon.* 44(6):1100–5.
- [178] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, (2005) "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites". *Journal of Materials Chemistry.* 15 (35-36) 3559–3592.

- [179] T. Kurauchi, A. Okada, T. Nomura, T. Nishio, S. Saegusa, R. Deguchi, SAE Technical Paper Ser. 1991, 910 584.
- [180] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, (2019) “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” Arab. J. Chem., vol. 12, no. 7, pp. 908–931.
- [181] P. Couvreur, (2010) “Les nanomédicaments : une approche intelligente pour le traitement des maladies sévères”. EDP Sciences, p. 105
- [182] C. Roch, M. Korostelev, A. B. Tran, A.M. Taburet. (2016) “Les nanomédicaments : définition et applications en thérapeutique”. La Lettre de l'Infectiologue, Tome XXXI - n° 5

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET**  
**METHODES**  
**ANALYTIQUES**

### II.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les procédures expérimentales mise en œuvre. Dans un premier temps nous exposerons les substances réactives et les produits employés. Ensuite, nous détaillerons les méthodes de synthèse des adsorbants ainsi que les différents polluants utilisés en l'occurrence le glyphosate et la métribuzine. En deuxième lieu, nous verrons les méthodes de caractérisation des solides servant à l'adsorption telles que l'analyse par fluorescence (**FRX**) la diffraction des rayons X (**DRX**), la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), la détermination de la surface spécifique par la méthode (**BET**), l'analyse thermogravimétrique (**ATG**). Nous donnerons également un aperçu des supports adsorbants sur le microscope électronique à balayage (**MEB**) et le microscope à force atomique (**MFA**). Pour conclure, nous aborderons la spectrophotométrie UV-Vis comme méthode sélectionnée pour repérer les contaminants dans les solutions aqueuses.

### II.2. Réactifs et produits utilisés

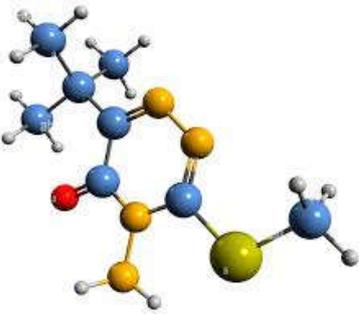
Les expériences menées dans le contexte de cette recherche conduite sous diverses conditions ont exigé l'utilisation des différents produits de qualités analytiques ci-après; récapitulés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Produits utilisés dans la synthèse des matériaux

Produit	Formule brute	Masse molaire	Aspect
L'hydroxyde de sodium Merck 99%	NaCl	58,44 g/mol	cristaux blanc
L'alumine (Sigma-Aldrich 99 %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96 g/mol	poudre blanche
L' $\epsilon$ -caprolactone (Sigma-Aldrich 97%)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	114.14 g/mol	liquide visqueux incolore
Le chlorure de fer (PubChem 99%)	FeCl <sub>3</sub>	162,2 g/mol	poudre jaune
L'acide éthanoïque (Rectapur 90 %)	CH <sub>3</sub> COOH	60,052 g/mol	liquide incolore
L'acide méthanoïque (Merckand 98 %)	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46.03 g/mol	liquide incolore

Les polluants utilisés sont les herbicides décrits dans le tableau II.2:

Tableau II.2 : Herbicides utilisés.

Nom de la substance	Détails	
Le glyphosate (Tiller 410) 	Nom IUPAC Synonyme Formule chimique Masse molaire T° de fusion Solubilité	N-(phosphonométhyl) glycine acide2(phosphonométhyl)amino acétique $C_3H_8NO_5P$ 169,07 g/mol 230 °c Soluble dans l'eau à 25°C :12 g/l et insoluble dans la plupart des solvants organiques.
La métribuzine (SENCORATE) 	Nom IUPAC Formule chimique Masse molaire T°d'ébullition Solubilité	amino-4tert-butyl-6(méthylthio)-3 triazine-1, 2, 4 one-5 $C_8H_{14}N_4OS$ 214,29 g/mol 125 °c Soluble dans l'eau à 20 °c : 1,2 g/l

### II.3. Préparation des différents adsorbants

Les adsorbants sont préparés avec le kaolin qui est une argile appartenant à la famille des phyllosilicates, et qui a été fournis par la cimenterie Lafarge d'Oggaz. Cette usine est située dans la wilaya de Mascara à l'ouest de l'Algérie.

#### II.3.1. Synthèse de la Zéolithe (sodalite) à partir du kaolin

Le kaolin naturel (source de silice et d'alumine) a été utilisé pour la synthèse de la zéolithe. Pour élaborer ce matériau, on s'est inspiré de divers protocoles pour proposer le notre. Il dépend du chauffage d'un rapport pondéral de 1/2 de kaolin/ NaOH à 650 ° C pendant 1 h, puis le mélange fondu a été refroidi à température ambiante [1], suivi par un broyage et un lavage avec de l'eau distillée (10g de mélange fondu dans 75ml d'eau distillée), de plus, la suspension obtenue a été vigoureusement agitée pendant 2h à 50°C pour homogénéisation (800 rpm), ensuite cristallisée à 90°C durant 8 h dans une bouteille en polyéthylène, contrairement à de nombreux auteurs qui suggèrent de le placer dans un

autoclave en téflon. Enfin, le solide a été séparé par filtration après lavement à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne environ 8, par la suite le matériau obtenu est séché à 105°C et broyé, il sera symbolisé par SOD. Les étapes de synthèse de la sodalite sont représentées sur la figure II.1 :

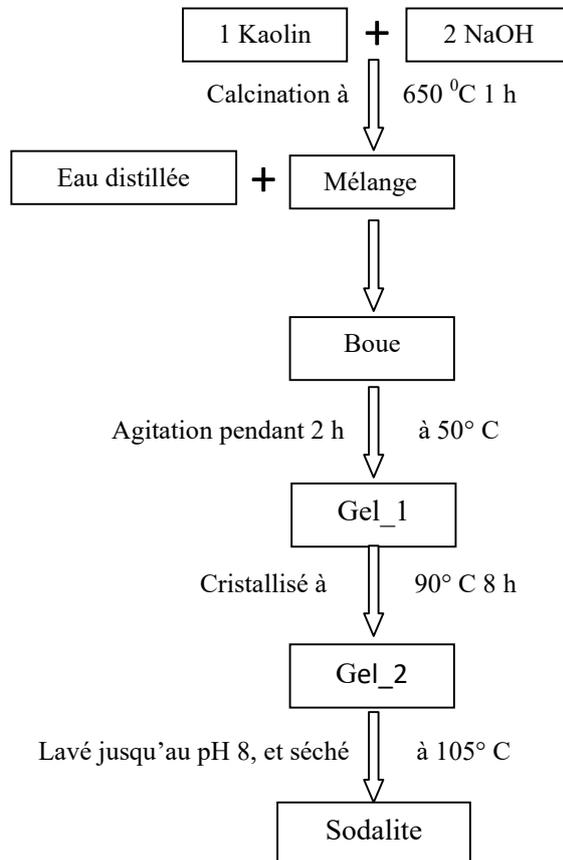


Figure II.1 : Représentation schématique de la synthèse de la sodalite.

### II.3.2. Synthèse de la polycaprolactone par polymérisation en masse

La polycaprolactone, qu'on nommera durant cette étude PCL, est obtenue suite à la polymérisation du monomère epsilon-caprolactone. Cette technique est effectuée selon différentes méthodes et mécanismes. Nous avons élaboré un protocole facile, rapide et simple.

Dans un ballon, on introduit 236  $\mu\text{mol}$  de  $\text{FeCl}_3$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  et 10 ml d' $\epsilon$ -caprolactone (figure II.2). La réaction se déroule sous agitation magnétique pendant 60 minutes à température ambiante [2]. Après cela on verse le contenu du ballon dans le méthanol à froid jusqu'à la précipitation du polymère (formation d'un précipité blanc). La purification est effectuée par lavage au méthanol suivie d'une filtration et d'un séchage sous vide. Le polymère obtenu est la polycaprolactone (PCL). Selon la littérature la polymérisation

devrait être faite sous barbotage d'azote hors que dans notre protocole on s'est contenté d'une polymérisation simple sans cette condition.



Figure II.2 : polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone.

• *Détermination du taux de conversion*

Le taux de conversion de cette opération est important, il est donné par la relation suivante :

$$T_{\text{conv}} (\%) = \frac{\text{masse du produit obtenu}}{\text{masse du produit théorique}} * 100 \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Donc: } T_{\text{conv}} (\%) = \frac{7,91}{10,46} * 100 = 75\%$$

### ***II.3.3. Synthèse du nanocomposite PCL/sodalite***

Les particules nanocomposites (PCL/SOD) ont été réalisées avec le protocole expérimental expliqué dans une publication précédente [3]. De plus, dans cette étude, un dispositif a été ajouté pour une meilleure homogénéité des matériaux mélangés, il s'agit du bain à ultrasons. La sodalite synthétisée a été réduite en fine particules dans un broyeur à boules pendant 6 h pour obtenir une poudre fine. Ensuite, 3cm<sup>3</sup> d'acide éthanoïque et d'acide méthanoïque avec un rapport de 9 à 1 ont été versés dans un bécher et les nanoparticules de sodalite ont été ajoutées au bécher pour distribution et homogénéisation par la sonde ultrasonique (puissance ultrasonore 80 W, fréquence ultrasonique 50 kHz) pendant 10 min. Ensuite, 0,45 g de PCL ont été ajoutés au flacon et maintenue en immersion sous la sonde pendant 3 h afin de permettre une dissolution totale de la PCL dans la solution. Après cela, le mélange est laissé à température ambiante jusqu'à évaporation complète des solutions (acide éthanoïque et acide méthanoïque).

#### ***II.4. Techniques d'analyse et de caractérisation***

Pour la compréhension des phénomènes de rétention et de transfert des polluants dans nos matériaux, nous faisons appel à plusieurs techniques expérimentales de caractérisation. Il s'agit de déterminer la composition chimique, la structure et la texture du matériau, ainsi que la morphologie des particules qui le composent pour permettre d'établir des liens entre la composition de ces matériaux et leur comportement vis-à-vis des contaminants examinés. Par conséquent, dans ce travail, plusieurs méthodes physico-chimiques sont utilisées pour assurer la meilleure caractérisation possible de nos adsorbants.

##### ***II.4.1. Analyse par fluorescence X (FRX)***

La spectroscopie de fluorescence X (FRX) est de plus en plus l'outil analytique de choix pour la mesure directe de la concentration d'éléments atomiques dans une large gamme de matériaux. Elle est devenue une technique quantitative de plus en plus puissante grâce aux développements évolutifs continus et aux percées révolutionnaires dans les technologies de source, d'optique et de détecteur de rayons x.

###### ***II.4.1.1. Principe***

La méthode FRX repose sur des principes fondamentaux communs à plusieurs autres méthodes instrumentales impliquant des interactions entre des faisceaux d'électrons et des rayons X avec des échantillons. Les rayons X sont un type d'onde électromagnétique comparable aux rayons lumineux visibles mais avec une longueur d'onde extrêmement courte. Lorsque les matériaux sont excités par un rayonnement à haute énergie et à courte longueur d'onde, ils peuvent devenir ionisés. Si l'énergie du rayonnement est suffisante pour déloger un électron interne l'atome devient instable et un électron externe remplace l'électron interne manquant. Lorsque cela se produit, de l'énergie est libérée et le rayonnement émis est de plus faible énergie que les rayons X incidents primaires et est appelé rayonnement fluorescent. Étant donné que l'énergie du photon émis est caractéristique d'une transition entre des orbitales d'électrons spécifiques dans un élément particulier, les rayons X fluorescents résultants peuvent être utilisés pour détecter les abondances d'éléments présents dans l'échantillon. La figure II.3 illustre un modèle atomique de la méthode de fluorescence X.

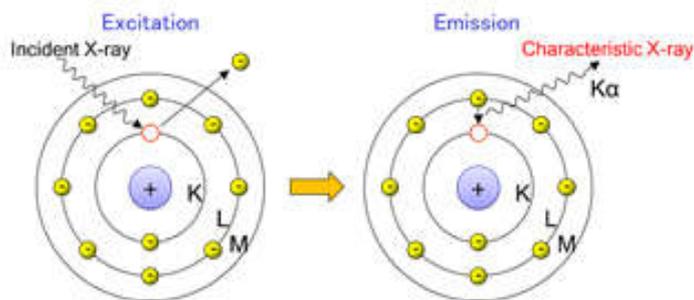


Figure II.3 : Modèle atomique de la méthode de fluorescence X.

Les données de fluorescence X ont été réalisées dans le laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques de l'université de Mascara, sur un appareil de marque Rigaku NEX QC muni d'une pastilleuse (figure II.4).



Figure II.4 : Spectromètre de fluorescence des rayons x Rigaku NEX QC.

#### ***II.4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)***

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau. La DRX fonctionne en irradiant un matériau avec des rayons X incidents, puis en mesurant les intensités et les angles de diffusion des rayons X quittant le matériau comme le montre la figure II.5 [4].

##### ***II.4.2.1. Principe***

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons x monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet de la valeur  $\theta hkl$  de chaque raie, on tire la distance inter-réticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (Relation de Bragg). Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Où,

$n$  : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

$d_{hkl}$ : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$ , (Å),

$\theta$  : Angle de diffraction (°).

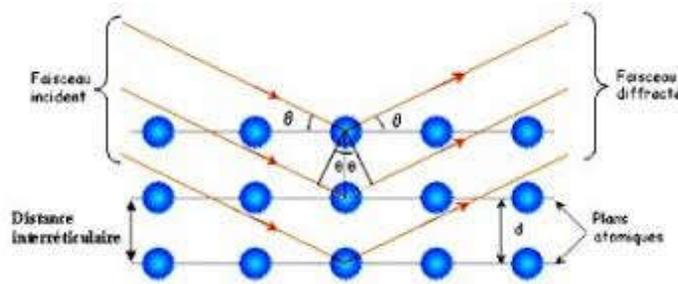


Figure II.5 : Principe de la diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons x ont été prises avec un appareil de marque Miniflex600 (figure II.6).



Figure II.6 : Appareil de diffraction des rayons X.

#### II.4.3. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier « IRTF »

IRTF est l'abréviation de "Fourier transform infrared" et c'est la forme la plus courante de spectroscopie infrarouge. L'analyse par infra rouge est une méthode quantitative qui permet l'identification des groupes fonctionnels présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons.

### II.4.3.1. Principe

La spectroscopie IR fonctionne sur le principe que les molécules absorbent des fréquences spécifiques caractéristiques de leur structure. À des températures supérieures au zéro absolu, tous les atomes des molécules sont en vibration continue les uns par rapport aux autres. Le spectre IR d'un échantillon est enregistré en faisant passer un faisceau de rayonnement IR à travers l'échantillon. Lorsque la fréquence d'une vibration spécifique est égale à la fréquence du rayonnement IR dirigé sur la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement. L'examen de la lumière transmise révèle la quantité d'énergie absorbée à chaque fréquence (ou longueur d'onde). En utilisant divers accessoires d'échantillonnage, les spectromètres IR peuvent accepter une large gamme de types d'échantillons tels que les gaz, les liquides et les solides. Ce principe est représenté dans la figure II.7.

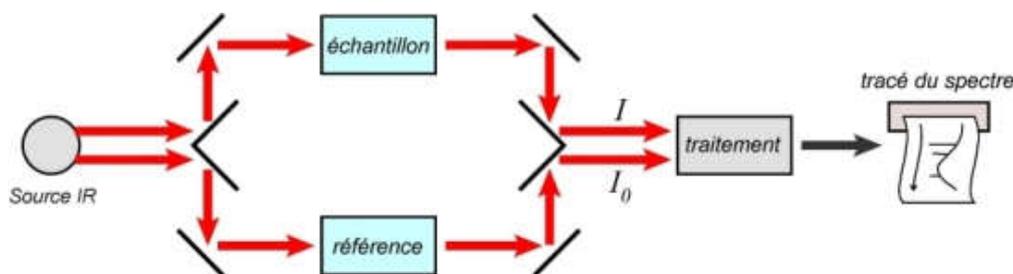


Figure II.7 : Principe de la spectroscopie infrarouge.

Les spectres IRTF ont été réalisés au laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux de l'Université de Mascara, à l'aide d'un spectrophotomètre à transformé de Fourier de marque Perkin Elmer type 1720-x (figure II.8). Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>. La préparation des échantillons consiste à disperser quelques milligrammes dans le KBr et les comprimés à l'aide d'une pastilleuse.



Figure II.8 : Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Perkin Elmer.

#### II.4.4. Mesure de la surface spécifique (BET)

La connaissance approfondie des propriétés de surface, de la porosité, et de la morphologie des solides poreux ou pulvérulents est un paramètre important pour la caractérisation de ces matériaux quels que soient les domaines d'application. La surface spécifique régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles; elle est calculée en utilisant les différents procédés de l'adsorption des gaz à basse température fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller connus sous les initiales B.E.T, datant de 1938) [5].

##### II.4.4.1. Principe

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe de l'adsorption d'une couche monomoléculaire de substance. A partir de la quantité d'adsorbat, des dimensions des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées. Les substances adsorbables sont généralement des gaz inertes comme l'azote [6,7]. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [8]. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est donnée par la relation suivante :

$$V = f\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{II.3})$$

Elle permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche ( $V_m$ ), une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée.

La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée sous la forme suivante :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{C-1}{C V_m} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{C V_m} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$P$  : la pression d'équilibre du gaz adsorbé (mm Hg).

$P_0$  : la pression de saturation de l'adsorbat à la température de l'adsorption (mm Hg).

$P/P_0$  : valeur de la pression relative d'équilibre.

$V$ : est le volume de gaz adsorbé (en  $\text{cm}^3$ ).

$V_m$ : est le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monomoléculaire adsorbé, exprimé en  $\text{cm}^3$ .

$C$  : Une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

En traçant  $\frac{p}{V(p_0 - p)}$  en fonction de  $\frac{p}{p_0}$ , on obtient une droite de pente  $\frac{C-1}{C V_m}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{C V_m}$ .

A partir de  $V_m$  calculé de la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux il devient possible de calculer la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  de l'échantillon qui est donnée par l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_A * A_{\text{gaz}} * V_m}{V_{\text{mol}} * m_{\text{solide}}} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$N_A$  : Nombre d'Avogadro,

$V_{\text{mol}}$ : Volume molaire du gaz ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),

$m$  : La masse de l'échantillon (kg)

Les déterminations des surfaces spécifiques des matériaux par la méthode B.E.T, ont été menées au moyen d'un appareil micromeritics ASAP 2020 (voir figure II.9).



Figure II.9 : Porosimètre micromeritics ASAP 2020.

### II.4.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui mesure les variations de poids d'une substance en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée et un programme de température. Le signal ATG montre des changements dans la masse de l'échantillon, s'il s'agit d'un changement par étapes, et peut détecter la température lorsque la courbe mesure la stabilité thermique du matériau [9].

#### II.4.5.1. Principe

L'ATG donne une évaluation quantitative de tout changement de poids provoqué par une transition induite thermiquement. L'analyse est réalisée en élevant progressivement la température de l'échantillon à une vitesse contrôlée, c'est-à-dire que pour une substance dont le poids initial est connu, la température est augmentée régulièrement et à divers intervalles de temps, les changements de poids sont enregistrés en fonction de la température. Les résultats peuvent être présentés sous forme de courbe thermogravimétrique dans laquelle le changement de poids est enregistré en fonction de la température ou du temps. La figure II.10 illustre le principe de fonction d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.

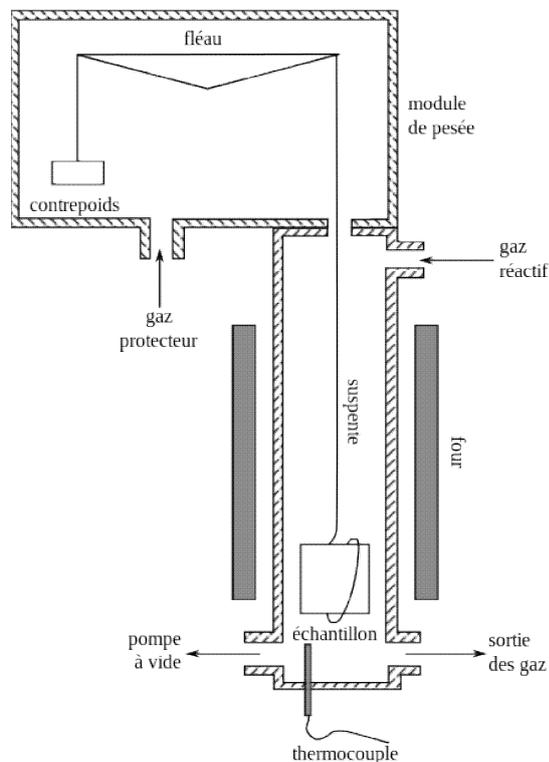


Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.

Pendant l'analyse, plusieurs réactions se produisent à différentes températures. Pour comprendre l'évolution de la décomposition en fonction du temps et de la température, il faut définir certaines grandeurs telles que Le degré d'avancement :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (\text{II.6})$$

Où :  $m_0$  est la masse initiale,  $m_t$  est la masse à l'instant t et  $m_f$  est la masse finale.

Le pourcentage de la perte de masse est calculé suivant cette relation :

$$\% = \frac{m_t}{m_0} * 100 \quad (\text{II.7})$$

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées à l'aide du TGA 4000 PEKING ELMER, de la température ambiante jusqu'à 850 °c avec une vitesse de chauffage de 10 °c/min (figure II.11)



Figure II.11 : Appareil d'analyse thermogravimétrique.

#### ***II.4.6. L'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)***

La microscopie électronique à balayage est un outil très important dans l'analyse des échantillons au niveau micrométrique et même nanométrique. Les différents types de signaux obtenus par l'interaction entre le faisceau d'électrons et le métal offrent un niveau de résolution et de détail graphique qui ne peut être observé avec des instruments conventionnels. Ces outils permettent à l'ingénieur ou au chercheur de connaître en détail et avec une grande précision la microstructure des matériaux, les caractéristiques topographiques de la surface et la composition chimique de ces matériaux. Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont prodigieusement participé au développement de la MEB, et ont contribué

en 1965 à la commercialisation par Cambridge Instrument Co. des premiers microscopes à balayage [10].

#### II.4.6.1. Fondamentaux et principe de la microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage permet l'observation et la caractérisation de surface de tout matériau, qu'il soit organique ou inorganique. Grâce à cette procédure, la morphologie de la surface d'un échantillon peut être analysée, ainsi que sa composition chimique. De plus, il est possible de déterminer qualitativement certaines propriétés physiques, telles que la conductivité électrique, la structure cristalline, la présence de phases, entre autres. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un instrument qui utilise le bombardement d'un faisceau d'électrons accélérés à une longueur d'onde cent mille fois plus petite que celle de la lumière blanche (~500 nm), et condensés par des lentilles électromagnétiques. Ainsi, du fait de la génération de signaux provenant de l'impact des électrons avec l'échantillon, une image est obtenue (voir figure II.12).

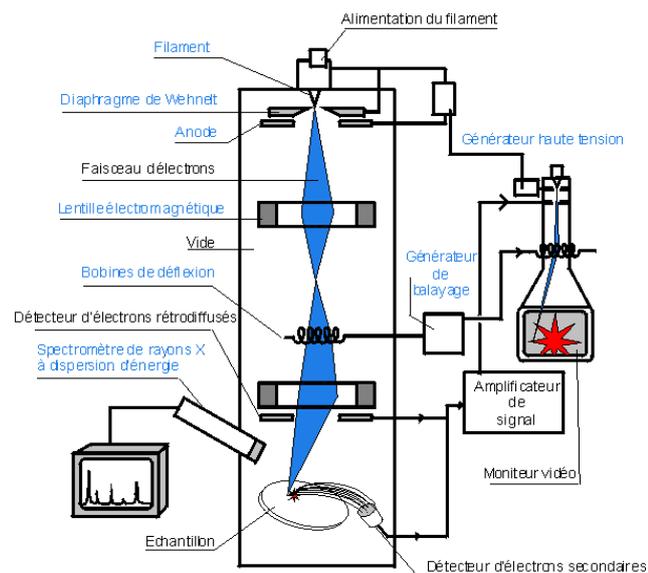


Figure II.12 : Structure de base d'un MEB [11].

La principale caractéristique du MEB est sa grande profondeur de champ, qui permet d'avoir une perception tridimensionnelle de la surface de l'échantillon en cours d'analyse. La limite de résolution et la plus petite séparation à laquelle deux points peuvent être vus comme des éléments différents dans une image, est très faible, grâce à la longueur d'onde du faisceau.

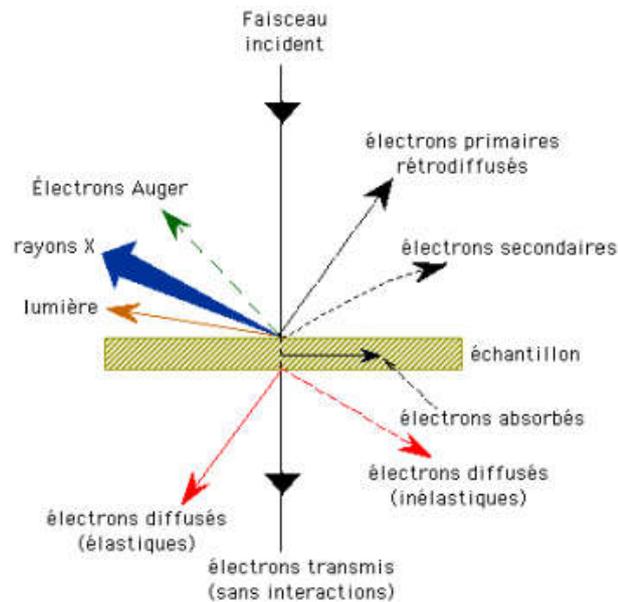


Figure II.13: Types d'interactions entre le faisceau des électrons et l'échantillon [12].

La figure II.13 montre le rayonnement total pouvant être émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Tous ces rayonnements sont générés en même temps et permettent à la fois l'observation et l'analyse de l'objet sélectionné (par exemple les traces de surface de fracture). Un microscope électronique à balayage se compose de [11]:

- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions
- Un écran vidéo pour l'observation des images

La caractérisation de nos échantillons a été réalisée au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physicochimiques (CRAPC) de Bou Ismail au microscope électronique à balayage de la marque Quanta FEG 250 (Figure II-14).



Figure II.14 : Microscope à balayage électronique de marque Quanta FEG 250.

#### ***II.4.7. L'analyse par microscopie à force atomique (AFM)***

Les microscopes à balayage ont joué un rôle important dans les études de physique des surfaces au cours des 30 dernières années. Le microscope à effet tunnel permet de visualiser les atomes à la surface des échantillons conducteurs. En 1986, Binnig, Quate et Gerber ont inventé une nouvelle technique, le microscope à force atomique [13]. Alors que le MEB montre la densité d'état des atomes proches de l'énergie de Fermi à la surface,

L'AFM donne des informations sur la densité électronique totale jusqu'au niveau d'énergie de Fermi. Étant donné que cette technique mesure la force d'interaction entre l'aiguille et la surface, les échantillons isolants et les surfaces d'échantillons peuvent être imagés. Les problèmes d'imagerie et le désir d'obtenir des informations complémentaires de la surface sont les facteurs qui ont joué un rôle dans l'évolution du microscope à force atomique. Récemment, l'AFM fait face à une nouvelle évolution, passant d'une fréquence mono-driver à une fréquence multi-drivers. Il existe de nombreuses publications récentes dans la littérature sur l'utilisation de cette technique dans les argiles et les nanocomposites [14-19]. Un schéma d'un appareil de l'AFM est représenté dans la figure II.15.

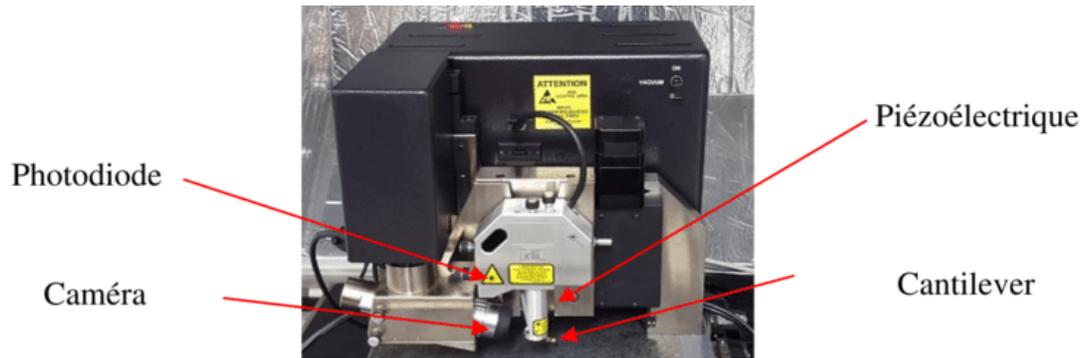


Figure II.15 : Schéma d'un l'appareil AFM [20].

La microscopie à force atomique (AFM) a été développée lorsque les chercheurs ont tenté d'étendre la technique STM (Scanning Tunneling Microscope) pour étudier les matériaux électriquement non conducteurs, comme les protéines et les argiles.

#### ***II.4.7.1. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique***

La microscopie à force atomique (AFM) est sans doute la technologie de microscopie la plus polyvalente et la plus puissante pour l'examen d'échantillons à l'échelle nanométrique. L'AFM est un outil très polyvalent car l'AFM crée non seulement des images sur une surface tridimensionnelle, mais permet également aux scientifiques et aux ingénieurs d'effectuer diverses mesures de surface en fonction de leurs besoins. La microscopie à force atomique est très puissante car elle peut produire des images à résolution atomique avec des informations de hauteur de résolution à l'échelle de l'angström. La figure II.16 illustre un schéma simplifié de la microscopie à force atomique.

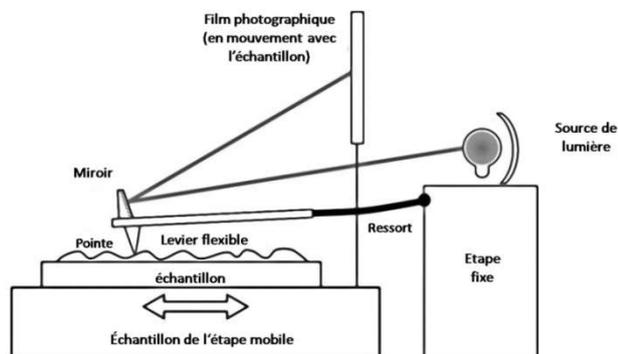


Figure II.16 : Schéma simplifié de la microscopie à force atomique.

Les forces d'attraction entre la pointe et l'échantillon peuvent être décrites au moyen de l'équation pour calculer les forces de Van der Waals entre une sphère et un plan [21].

$$F_{ts(Zc,Z)} = \frac{HR}{6d^2} \quad (\text{II.8})$$

où  $H$  est la constante de Hamaker,  $R$  est le rayon de la pointe et  $d$  est la distance entre la pointe et la surface,  $ZC$  est la distance entre la surface et la position d'équilibre du levier flexible,  $Z$  est la distance entre la surface et le porte-à-faux à un moment d'oscillation donné ( $d = Zc + Z$ ) (voir figure II.17)

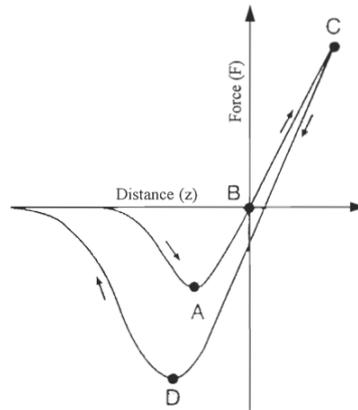


Figure II.17 : Courbe de la force ( $F$ ) en fonction de la distance de séparation ( $z$ ) entre la pointe et la surface de l'échantillon [22].

Pour décrire le mode d'opération de l'AFM, voir la figure II.17. Cette figure montre la force ( $F$ ) en fonction de la distance de séparation ( $z$ ) entre le sommet de la courbe et l'échantillon. La partie de la courbe située en dessous de l'axe des distances est due aux forces d'attraction de Van Der Waals. En revanche, la partie supérieure est due aux forces répulsives.

## II.5. Etude de l'adsorption

La méthode d'analyse sélectionnée pour repérer les contaminants présents dans les solutions aqueuses est la spectrophotométrie UV-Vis.

### II.5.1. Spectrométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique analytique clé dans presque tous les laboratoires du monde en raison de sa polyvalence et de sa simplicité. Elle consiste à mesurer l'intensité de la lumière qui traverse un échantillon par rapport à l'intensité de la lumière à travers un échantillon de référence ou un blanc.

### II.5.1.1 Principe

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur l'absorption de la lumière ultraviolette ou de la lumière visible par des composés chimiques, aboutissant à différents spectres. La spectroscopie est basée sur l'interaction de la lumière et de la matière. Lorsqu'une substance absorbe la lumière, elle est excitée et désactivée, entraînant la formation d'un spectre.

### II.5.1.2. Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer-Lambert)

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur L

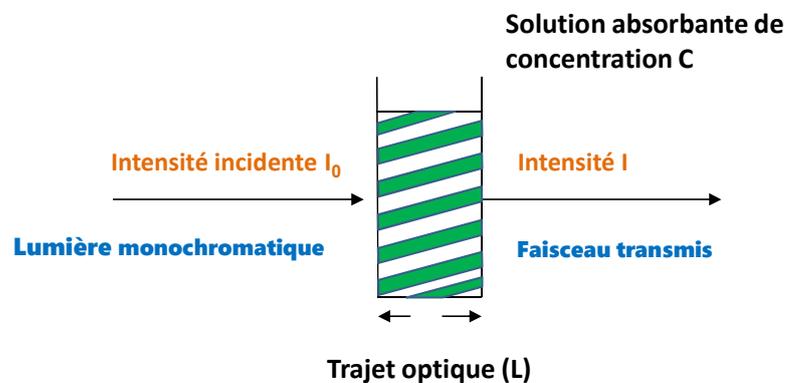


Figure II.18 : Notion d'absorbance de la Loi de Beer-Lambert.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise comme le montre la figure II.13. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée diminue de façon exponentielle :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.9})$$

Avec

\*  $I_0$  intensité de la lumière incidente.

\*  $I$  intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

\*  $\log (I_0/I)$  est appelé absorbance (A)  $A = -\log T$  (II.10)

\*  $I/I_0 = T$  est la transmission

\* % T est la transmittance

Cette équation peut se réécrire sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{II.11})$$

\* C est la concentration des espèces absorbantes.

\*  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée, exprimée en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

\* L est la largeur de la cuve en cm.

Les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre de marque spectrum 2005 (voire figure II.19).



Figure II.19 : Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible.

Les longueurs d'onde maximales des adsorbats sont obtenues par balayage automatique de 800 à 190 nm. L'eau distillée est utilisée comme solvant, et les mesures ont été réalisées en utilisant des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

### ***II.5.2. Matériel utilisés dans les tests d'adsorption***

Le matériel employé pour l'analyse de l'adsorption des polluants est :

#### ***II.5.2.1. Dispositif pour adsorption***

Le dispositif utilisé pour les tests d'adsorption est un agitateur (mouvement va et viens) multiposte (9 postes) à bain thermostaté avec une oscillation horizontale régulée (300 cps/mn), de marque « Memmert IPP200-500 ».



Figure II.20 : Dispositif d'adsorption

### II.5.2.2. Centrifugeuse

La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type L500 à vitesse de rotation max=5000t/min pour assurer la séparation de la solution hétérogène du polluant avant de faire les analyses UV-Vis.



Figure II.21 : Centrifugeuse.

### II.5.2.3 .pH métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pHmètre de marque « Inolab » muni d'une électrode de verre combinée. L'étalonnage de l'appareil est réalisé au préalable avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10). Pour ajuster le pH des solutions, on utilise soit :

- Une solution d'acide chlorhydrique HCl.
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH.



Figure II.22 : pH mètre

#### ***II.5.2.4. Agitateur magnétique***

On utilise un appareil de marque "VELP" équipé d'un moteur électrique à vitesse électroniquement régulée pour effectuer l'agitation magnétique, lequel fait tourner un disque ou un cylindre magnétique qui, à son tour entraîne un barreau aimanté.



Figure II.23:Agitateur magnétique

#### ***II.5.2.5. Etuve***

Le processus de séchage des supports solides et liquides employés dans cette étude a été effectué dans une étuve de marque « memmert », modèle INB 200.



Figure II.24 : Etuve de séchage

### II.5.2.6 Sonificateur

Un sonificateur est un bain à ultrasons utilisé pour réduire la taille des particules de la sodalite et homogénéiser les solutions employés dans la synthèse du composite (voire Figure II.25 et Figure II.26).



Figure II.25 : Sonificateur utilisé dans la synthèse du NC



Figure II.26 : Sodalite, NC, kaolin

### II.5.3. Préparation des adsorbats

Notre choix s'est porté sur deux herbicides largement utilisés en Algérie : le glyphosate et la métribuzine.

#### II.5.3.1. Préparation de la solution de glyphosate

Le glyphosate, la molécule chimique aux puissantes propriétés herbicides et l'imbattable sur le plan de la rentabilité économique. Nous avons opté pour cet herbicide en raison de son spectre d'activité très large dans le secteur agricole. La solution mère du glyphosate a été préparée en dissolvant directement le standard pur dans l'eau distillée, et à partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées.

#### II.5.3.2. Préparation de la solution de métribuzine

Comme deuxième adsorbat, nous avons choisi la métribuzine, produit d'origine allemand, largement utilisé en Algérie notamment pour la protection des cultures des

pommes de terre et des tomates. La métribuzine est la substance active de l'herbicide SENCOR, elle représente 70% du poids total du produit commercial et se présente sous forme d'un solide cristallin avec une légère odeur de soufre.

La solution mère de métribuzine est préparée en faisant dissoudre une masse bien définie de cette substance et à partir de la solution mère des étalons ont été préparés par des dilutions successives.

### ***II.5.3. La procédure d'adsorption***

Dans le cadre des essais d'adsorption, nous avons suivi la procédure expérimentale décrite ci-dessous :

- La préparation des solutions de différentes concentrations en polluant.
- L'introduction du support adsorbant dans les différents erlenmeyers.
- La mise en agitation va et viens à température ambiante et aux temps de réactions voulus.
- La centrifugation des échantillons prélevés pour permettre la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du substrat par spectrophotomètre UV/ visible.

*Références*

- [1] C. Belviso; F. Cavalcante, A. Lettino, S. Fiore, (2013) “A and X-type zeolites synthesised from kaolinite at low temperature”, *Applied Clay Science*, 80–81, 162-168.
- [2] H .Ghirous, (2011) “Synthèse et caractérisation de la polycaprolactone“, thèse de doctorat, Université de Boumerdès. Algérie.
- [3] S. P. Bao, S. C. Tjong, C. Y. Tang, (2010) “Crystallization behavior of semicrystalline polymer–clay nanocomposites”, *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, 280-314.
- [4] <https://www.jove.com/science-education/10446/x-ray-diffraction> consulté le 22/03/2023.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Tellet, (1938) ”Application des procédés de précipitation chimique et d’adsorption”, Edition Presses Académiques. J. Amer. Chem. Soc. 60, 306-319.
- [6] C. Zapatta-Massot, (2004)”Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d’usage des matériaux”. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France
- [7] M. Creangă, (2007) ”Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ”. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France
- [8] M. Soustelle, (1975)”Cours de cinétique hétérogène fascicule (1)” . Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France.
- [9] J. Hammer, J. Seidt, A. Gilat, (2013)”Strain measurement at temperatures up to 800 °c utilizing digital image correlation”. In SEM XIII International Congress & Exposition on Experimental and Applied Mechanics. Lombard, IL.
- [10] <http://physique.unice.fr/sem6/2007-2008/PagesWeb/MEB/historique.html> consulté le 27/05/2023
- [11] [https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique\\_abalayage/le-microscope/](https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique_abalayage/le-microscope/). Consulté le 26/05/2023.
- [12] <https://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-meb>. Consulté le 26/05/2023.
- [13] G. binning, C.F. Quate, Ch.Gerber. (1986) “Atomic Force Microscope”. *Physical review letters*, 56(9).

- [14] C. Paul, C. Hackley, J. Kus, J. Graciano M. Filho, D. Andrew D. Czaja, A. G. Borrego, D. Zivoti, B. J. Valentine, J. J. Hatcherian, (2022) “Characterization of bituminite in Kimmeridge Clay by confocal laser scanning and atomic force microscopy”, *International Journal of Coal Geology*. 351.
- [15] Y. E. Bulbul, T. Uzunoglu, N. Dilsiz, E. Yildirim, H. Ates. (2020) “Investigation of nanomechanical and morphological properties of silane-modified halloysite clay nanotubes reinforced polycaprolactone bio-composite nanofibers by atomic force microscopy”. *Polymer Testing*. 92. 106877
- [16] H. Hansma, (2022) “DNA and the origins of life in micaceous clay“, *Biophysical Journal*. 11 (24).
- [17] M. Nueraji, Z. Toktarbay, A. Ardakkyzy, D. Sridhar , H. Algadi, B. Bin Xu, J. T. Althakafy. (2023) “Mechanically-robust electrospun nanocomposite fiber membranes for oil and water separation”, *Environmental Research*. 220. 115212.
- [18] N. Vidakis, M. Petousis, N. Mountakis, S. Grammatikos, V. Papadakis , J.D. Kechagias, S.C. Das. (2022) “On the thermal and mechanical performance of Polycarbonate / Titanium Nitride nanocomposites in material extrusion additive manufacturing”, *Composites Part C: Open Access*. 8. 100291.
- [19] N. Vidakis , M. Petousis, E. Velidakis, N. Mountakis, P. E. Fischer-Griffiths, S. A. Grammatikos, Lazaros Tzounis,(2022) “Fused Filament Fabrication 3D printed polypropylene/ alumina nanocomposites: Effect of filler loading on the mechanical reinforcement”, *Polymer Testing*. 109. 107545.
- [20] B Béucia , (2016)“Étude des liens entre écrouissage/restauration et croissance de grains dans les polycristaux métalliques thermomécaniquement transformés“, thèse de doctorat, Université Paris 13 Nord.
- [21] R. García, Pérez R. (2002) “Dynamic atomic force microscopy methods”. *Surface Science Reports*, 47, 197-301.
- [22] S. Boussaad (1997) “Mise au point d'un microscope à force atomique et examen de la structure de films électrodéposés et Langmuir-Blodgett de chlorophylle a microcristalline” Thèse de doctorat. 'Université du Québec à Trois-Rivières.

**CHAPITRE III**  
**CARACTERISATION**  
**DES MATERIAUX**  
**SYNTHETISES**

### ***III.1 Introduction***

Dans le but de déterminer la structure des matériaux synthésés (sodalite et nanocomposite), prévoir leur comportement ultérieur comme adsorbants et décrire leurs propriétés, il est nécessaire de procéder à une caractérisation complète et précise. Les techniques d'analyses utilisées dans cette thèse pour la caractérisation de ces matériaux sont: la Spectrométrie par fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote (BET), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

### ***III.2 Caractérisations des matrices adsorbantes***

#### ***III.2.1 Spectrométrie par fluorescence des rayons X (XRF)***

La préparation d'un échantillon pour une analyse de fluorescence X (XRF) implique plusieurs étapes essentielles pour obtenir des résultats précis et fiables. Les échantillons (kaolin, sodalite et nanocomposite) sont préparés selon la procédure suivante :

Le matériau analysé doit être réduit en poudre fine et bien mélangé pour assurer une distribution uniforme des composants, ensuite il est pressé avec l'acide borique en une pastille solide à l'aide d'une pastilleuse. Cela permet une meilleure stabilité et reproductibilité des mesures. Enfin soumettre l'échantillon préparé à l'analyse. Les résultats obtenus dans des conditions de température ambiante sont regroupés dans le tableau III.1.

L'analyse chimique du kaolin, de la sodalite synthésée et du nanocomposite PCL/SOD, compilés dans le tableau 1 montrent que les composants prédominants dans les matériaux étudiés sont  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La synthèse de la sodalite a été favorisée par la valeur 1.91 du rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui convient à la synthèse de cette zéolite, ce rapport peut être utilisé pour déterminer les propriétés et les applications potentielle d'un matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature, qui rapportaient que les zéolites tels que la sodalite sont formés dans le rapport Si/Al supérieur à 1 [1-2].

D'après le tableau ci-dessous, les teneurs en oxydes de nickel, zinc, cuivre et cobalt sont en état de traces, ils peuvent être attribués aux impuretés présentes dans le kaolin brut.

De plus, il est aussi important de noter que le chlore est présent comme l'un des principaux composants de la sodalite, puisqu'il est associé aux atomes de sodium pour former un composé stable.

Tableau III.1 : Composition élémentaire du kaolin, sodalite et PCL/SOD synthésée.

Éléments	Kaolin	Sodalite	PCL/SOD
SiO <sub>2</sub>	58.76	47.02	46.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.31	24.55	23.81
Na <sub>2</sub> O	-	18.54	18.56
K <sub>2</sub> O	3.34	1.29	3.03
CaO	1.98	1.6	1.24
TiO <sub>2</sub>	2.08	1.48	1.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.13	1.35	1.25
NiO	0.56	0.25	0.14
ZnO	0.08	0.04	0.11
CuO	0.16	0.07	0.06
CoO	0.06	0.03	0.07
SO <sub>3</sub>	5.13	1.68	1.5
Cl	3.41	2.1	1.97
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.63	1.91	1.97

### III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les collectes de données de l'analyse par diffraction des rayons X sont effectuées dans la plage  $2\theta$ ,  $5^\circ$ – $60^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$ . Ces données ont été identifiées et interprétées à l'aide du progiciel PROFEX V 4.3.6 GUI pour BGMN [3] et du logiciel Match3. La phase cristalline du kaolin illustrée sur la figure III.1 est observée à partir des pics à  $2\theta = 12,4^\circ$ ,  $20,43^\circ$ ,  $24,94^\circ$ ,  $26,58^\circ$  et  $45,8^\circ$  [4]. Elle illustre le diagramme de diffraction du kaolin, où l'on observe deux pics très marqués à des angles  $2\theta$  de  $26,4^\circ$  et  $20,43^\circ$ . En outre, des pics de moindre intensité apparaissent à un angle  $2\theta$  de  $24,94^\circ$ ,  $35,3^\circ$ ,  $51,2^\circ$ . Les valeurs d'angle  $2\theta$  à  $12,45^\circ$ ,  $19,3^\circ$ ,  $39,2^\circ$ , et  $54,8^\circ$  sont clairement associées à la kaolinite (K). De plus, des pics de diffraction correspondant au quartz (Q) sont détectables à un angle  $2\theta$  de  $21,3^\circ$  et  $45,7^\circ$ .

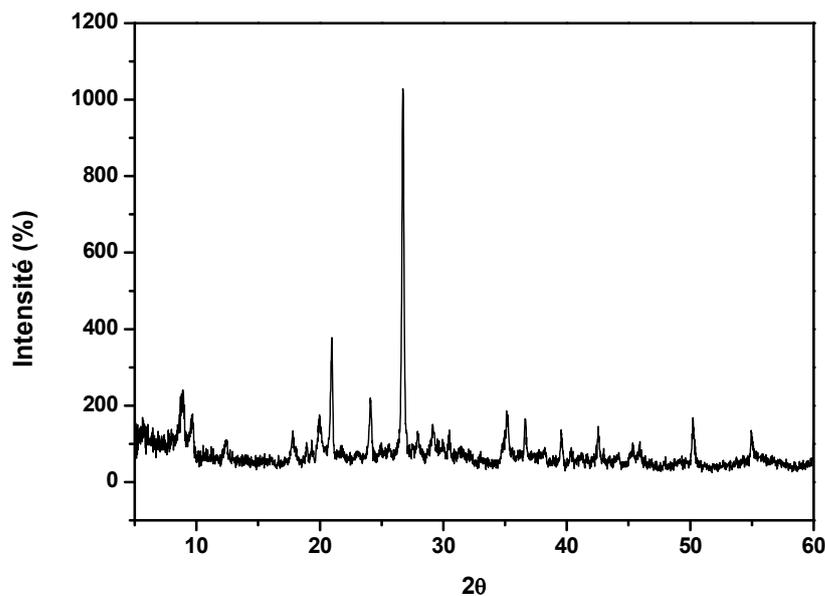


Figure III.1 : Analyse par DRX de Kaolin

D'après la figure III.2 les pics DRX à  $2\theta = 19^\circ$ ,  $24,4^\circ$ ,  $27,6^\circ$  et  $30,1^\circ$  sont caractéristiques de la zéolithe Y, une autre phase de zéolithe nommée sodalite identifiée aux pics  $2\theta = 14,2^\circ$ ,  $34,72^\circ$ ,  $32,8^\circ$  et  $42,8^\circ$  correspondant à la (110), (310), (222) et (330) plans cristallins [5-8]. Du fait de la présence de Cl dans le kaolin et la zéolithe prouvée par analyse XRF confirme l'existence de cette phase.

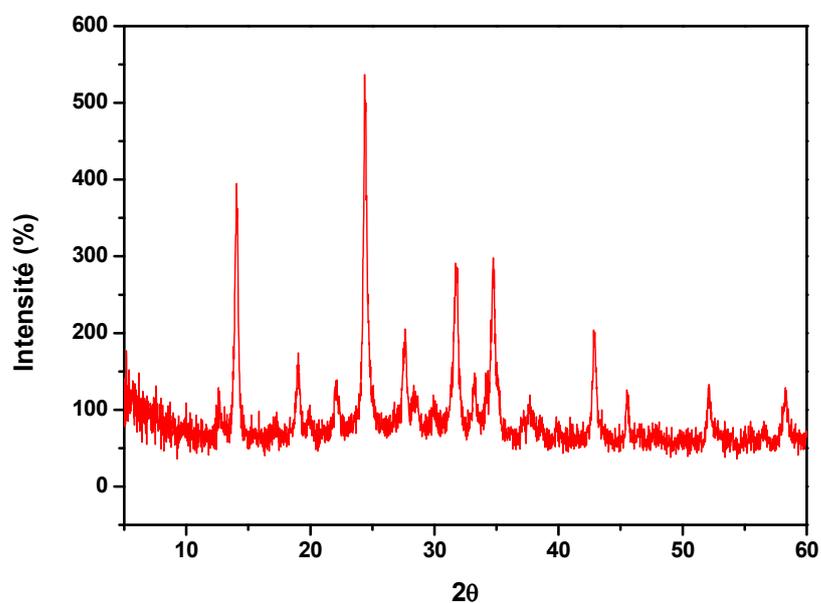


Figure III.2 : Analyse par DRX de sodalite

L'analyse par diffraction des rayons X de sodalite a révélé une phase cristalline composite constituée de sodalite (46,66 %) et de zéolithe Y (26,66 %), d'halite (13,33 %) et de mullite (13,33 %).

Le diffractogramme du nanocomposite (figure III.3) PCL/SOD montrent deux pics de diffraction caractéristiques à  $2\theta = 21,3^\circ$  et  $23,8^\circ$  correspondant respectivement aux plans hkl (110) et (200) caractéristiques de la structure cristalline orthorhombique de PCL [9-10]. On voit sur ce diffractogramme, l'impossibilité d'observer le pic caractéristique de la zéolithe, ce qui prouve une bonne dispersion de cette zéolithe dans le nanocomposite fabriqué, les mêmes observations ont été évoquées dans Mariana Sato et al. [11] et Yanping Huang et al [12].

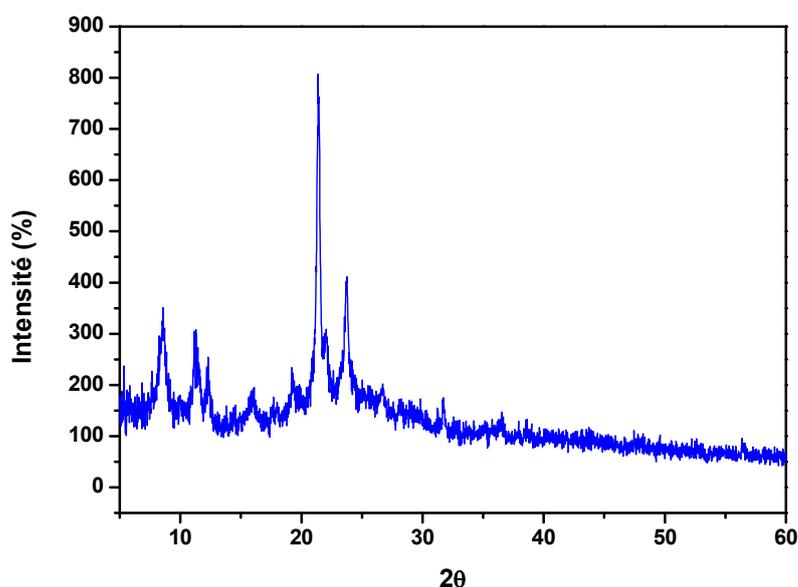


Figure III.3 : Analyse par DRX du PCL\_Sodalite

Le diffractogramme du nanocomposite illustré dans cette figure montre une disparition de quelques raies caractéristiques des phases cristallines et l'apparition de nouveaux pics à  $2\theta = 8,56^\circ$ ,  $11,28^\circ$ ,  $12,3^\circ$  et  $16,1^\circ$  pour le nanomatériau par rapport au spectre de la zéolithe, ce qui peut être indicatif d'une modification du motif de cette zéolithe.

De plus, l'absence de la plupart des pics cristallins dans ce diffractogramme indique que la cristallinité de la zéolithe a été réduite, et la disparition presque complète des raies caractéristiques de la sodalite indique une dispersion complète dans le nanocomposite [13] (voir figure III.4).

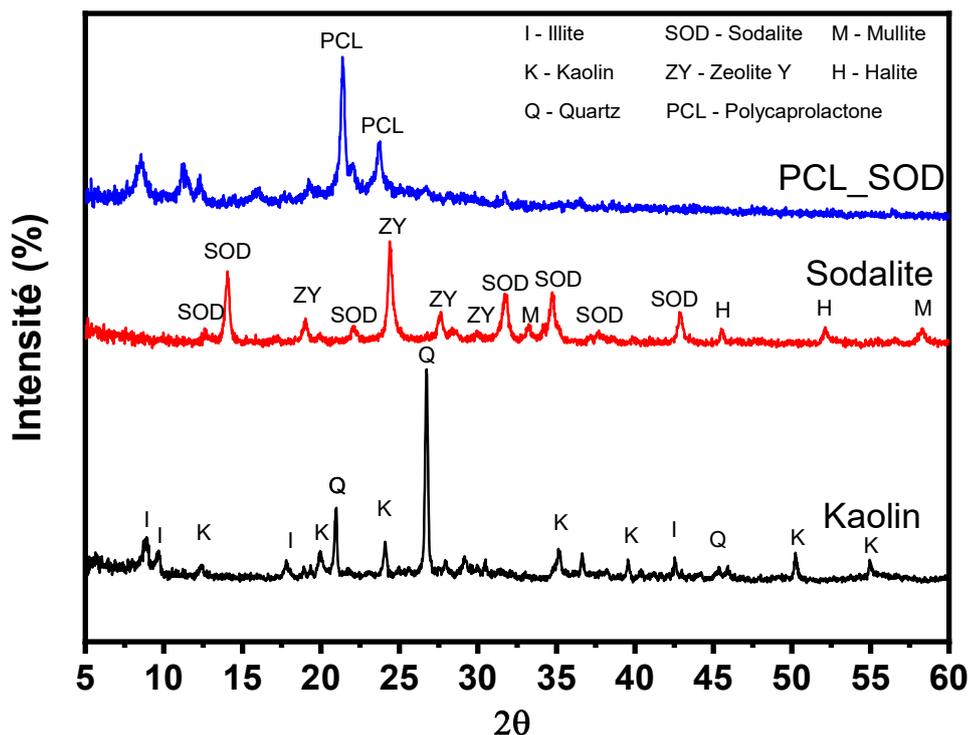


Figure III.4 : Analyse par DRX des composés Kaolin, sodalite et nanocomposite (PCL\_SOD).

### III.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées dans le laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux de l'université de Mascara, dans un domaine spectral de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes infrarouges (IR) sont connues pour être sensibles aux changements dans la conformation de la chaîne des polymères cristallins. À cet égard, la spectroscopie FTIR peut donner des informations pratiques concernant les changements dans les modes vibrationnels des molécules de polymère en présence d'argile [14]. Les spectres FTIR du kaolin, de la sodalite, du PCL et du nanocomposite synthésé PCL/SOD sont représentés dans la Figure III.9.

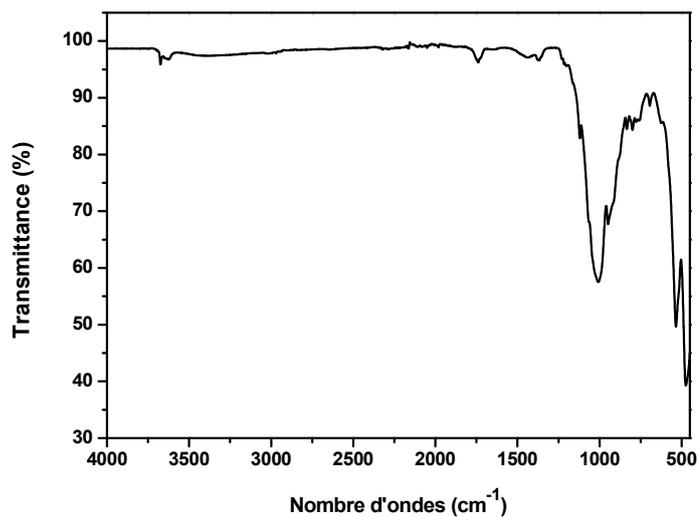


Figure III.5. Spectroscopies infrarouge de kaolin

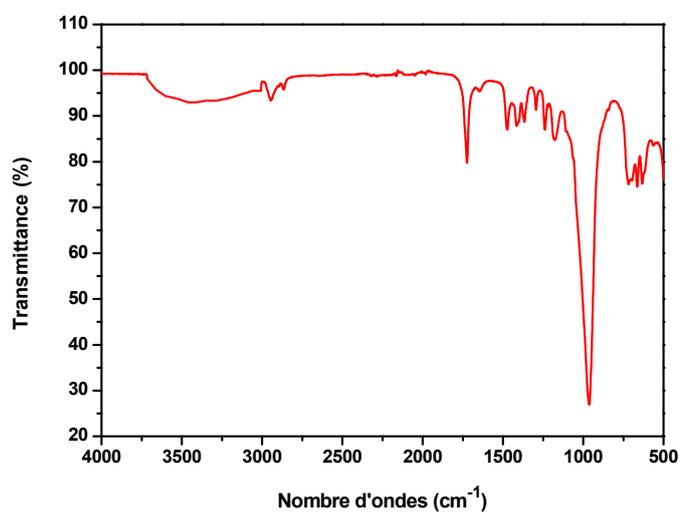


Figure III.6. Spectroscopie infrarouge de sodalite.

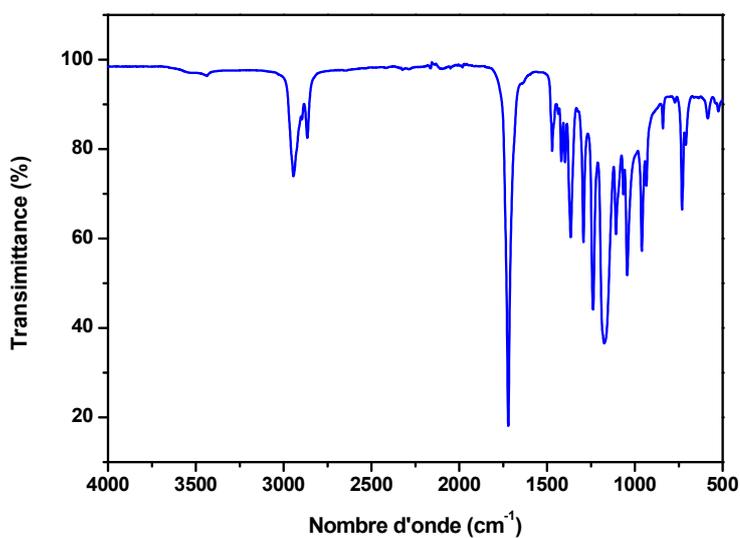


Figure III.7. Spectroscopie infrarouge de PCL

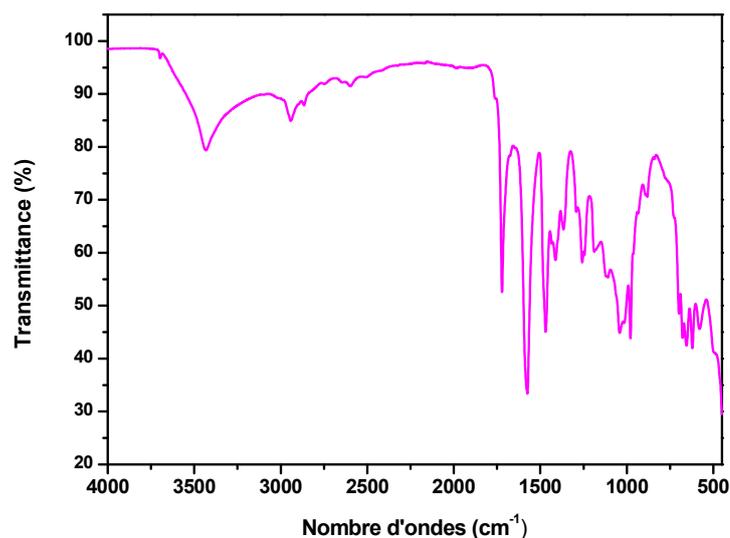


Figure III.8. Spectroscopie infrarouge de PCL\_Sodalite

On remarque dans la figure III.7 que le spectre infra-rouge de la PCL a montré un pic à  $1721\text{ cm}^{-1}$  [15], relatif au mode d'étirement de C=O dans le polymère, tandis que les pics à  $2944$  et  $2868\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux liaisons C–H du polymère. Pour ce qui est des vibrations C-O, nous constatons l'apparition des pics dans la plage de  $1100$  à  $1298\text{ cm}^{-1}$ , qui s'appuient et qui approuvent la présence de la fonction ester. Le spectre infrarouge (FT-IR) de la nano-sodalite est montré dans la figure III.8. Selon cette figure la vibration la plus forte à  $\sim 990\text{ cm}^{-1}$  est due au mode d'étirement asymétrique du Si coordonné tétraédriquement [16-17]. Les autres absorptions d'empreintes digitales ont également été observées entre  $700$  et  $490\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent respectivement au mode d'étirement symétrique des tétraèdres internes de  $\text{SiO}_2$  et au mode de flexion T-O (T = Al et Si).

Les vibrations d'étirement et de flexion des groupes OH sont observées entre  $3700$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$  [18], cette vibration est située à  $3640\text{ cm}^{-1}$  dans la sodalite, ainsi qu'un pic à  $3434\text{ cm}^{-1}$  observé dans le nanocomposite (figure III.8) qui pourrait être attribuée à la même vibration. Sur cette figure, on peut voir qu'il existe des pics communs entre ces matériaux comme :

- Les bandes d'absorption à  $2945$ ,  $1721$ ,  $1471$ ,  $1174$  et  $960\text{ cm}^{-1}$  en particulier dans les spectres de la zéolithe, la PCL et le nanocomposite synthésés.

- D'autres pics sont communs comme la bande à  $1044\text{ cm}^{-1}$  dans les deux spectres (PCL et nanocomposite), cette bande est attribuée à l'étirement des liaisons C–O [19]. De plus, les bandes qui s'étalent entre  $1200$  et  $450\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation Si–O–Al, Si–O–Si, Si–O, Si–Al [20].

Les différences entre les formes du spectre IR du nanocomposite et ses constituants sont dues aux interactions physiques à l'interphase entre la sodalite et la PCL (voir figure III.9).

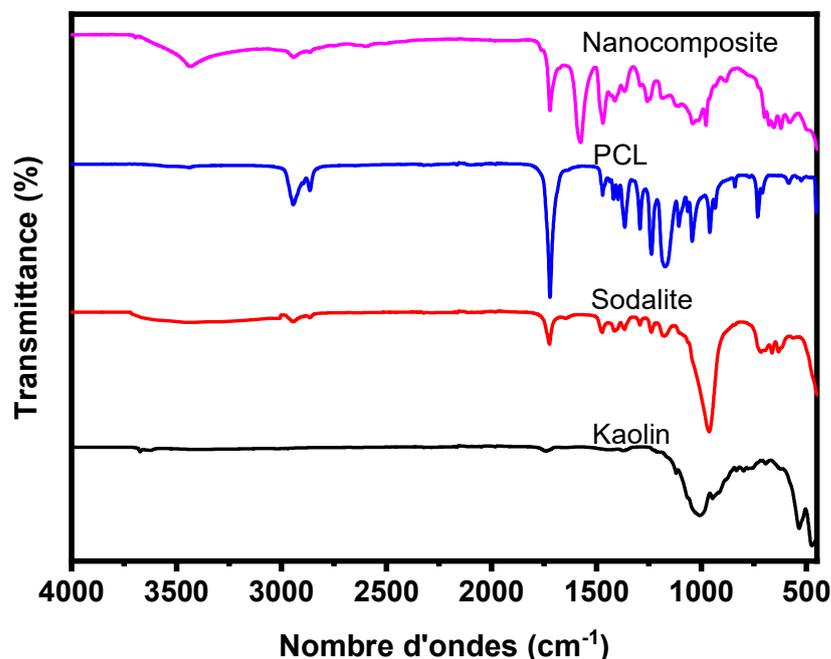


Figure III.9 : Spectroscopies infrarouge du kaolin, sodalite, PCL et nanocomposite synthésés.

#### III.2.4 Mesure de la surface par adsorption d'azote (BET)

Brunauer-Emmett-Teller (BET) [21] est l'une des méthodes les plus importantes et les plus précises pour calculer la surface spécifique d'une large gamme de matériaux en poudre, y compris le kaolin, la zéolite et le nanocomposite. Dans notre travail, la surface a été mesurée à l'aide de la méthode d'adsorption d'azote avec un dégazage des échantillons à 105°C. De plus, le tableau III.2 présente l'évaluation BET-N<sub>2</sub> du kaolin, de la sodalite et du nanocomposite synthésé. Comme constaté à partir de ce tableau, la surface BET du nanocomposite est supérieure à celle de la sodalite. Il est communément connu que la surface de la sodalite synthétique varie entre 8 et 75 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> [22-25], ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus dans cette étude. En plus on a constaté que la taille des pores a diminué à travers les trois matériaux étudiés indiquant l'existence d'une mésoporosité.

Tableau III.2 : Les propriétés d'adsorption/désorption d'azote du kaolin, de la sodalite et du nanocomposite.

Propriétés	Kaolin	Sodalite	Nanocomposite
BET surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	13.02	32.79	64.26
Langmuir surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	21.03	44.49	70.18
t-Plot micropore volume (cm <sup>3</sup> /g)	2.36× 10 <sup>-2</sup>	8.54× 10 <sup>-4</sup>	1.45× 10 <sup>-4</sup>
Taille des pores (nm)	44.75	34.38	3.83

Les figures III.10 et III.11 montrent l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la sodalite et du nanocomposite. Sur les courbes isothermes des solides examinés, on observe une augmentation graduelle de la quantité adsorbée en relation avec la pression relative, pour des valeurs de P/P0 inférieures à 0,8. La surface a été recouverte de molécules d'azote dans cette gamme pour former une absorption monocouche unique. A une pression relative, P/P0 supérieur à 0,8 une augmentation considérable de l'absorption de N2 indique l'apparition d'un remplissage mésoporeux. L'observation d'une hystérésis à une pression relative de 0,6 indique l'existence d'une mésoporosité à la surface de la sodalite. La boucle d'hystérésis du nanocomposite se déclenche à une pression relative P/P0 =0.7 relativement plus élevé que celle de la sodalite. L'hystérésis se produit en raison des différences dans le nombre de molécules d'azote résorbées et de molécules d'azote adsorbées à P/P0 similaire.

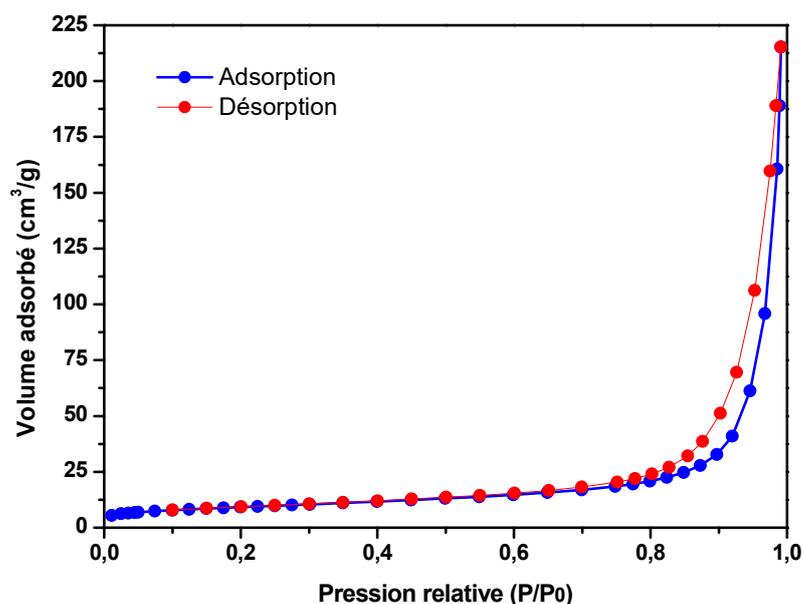


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption-désorption de la sodalite

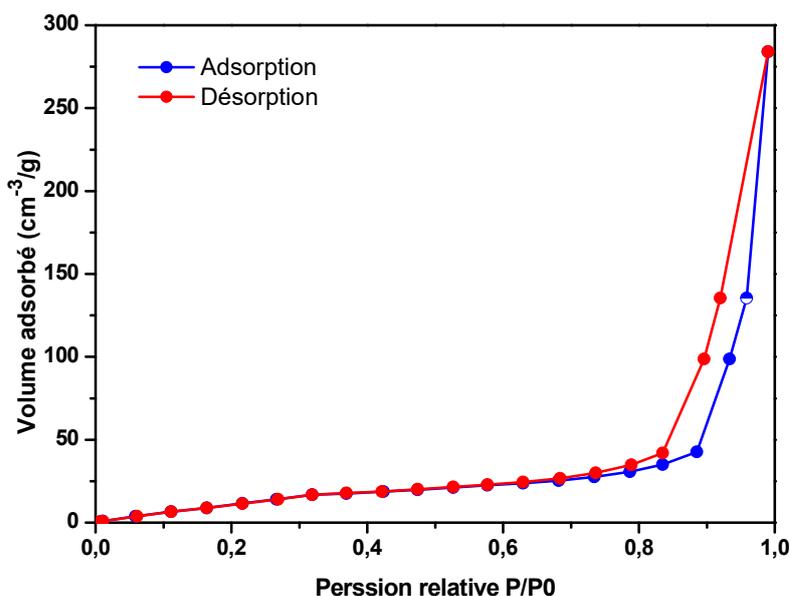


Figure III.11: Isotherme d'adsorption-désorption du nanocomposite.

### III.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée au laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux de l'université de Mascara. L'ATG est une technique qui mesure les changements de poids en fonction des changements de température. La courbe de perte de poids mesurée donne des informations sur les changements dans la composition de l'échantillon et la stabilité thermique.

La plage de température pour l'analyse était de 50 à 1000 °C pour le kaolin, la sodalite et le nanocomposite. Cependant, cette analyse était de 25 à 550 °C pour la PCL. Le processus de traitement thermique du kaolin brut provoque la suppression des composés organiques, la décomposition de certains minéraux couramment présents, ainsi que l'élimination de l'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement (déshydroxylation). Il apparaît que la déshydroxylation de la kaolinite est un phénomène complexe qui est régulé par des mécanismes de diffusion à la fois bidimensionnels et tridimensionnels, comme indiqué dans une référence précédente [26].

La figure III.12 montre la perte de masse de PCL en fonction de la température, et on peut voir que le polymère synthésés se dégrade entre 350 et 450°C, le début de la décomposition thermique est d'environ 353,64 °C, ce qui est en accord avec la littérature.

Ensuite, le thermogramme tel que présenté sur la figure III.13 montre une perte de poids de 9,55% de sodalite jusqu'à 367 °C causée par le processus de déshydratation, ce résultat montre que la sodalite synthétisée est stable à des températures plus élevées car il y a très peu de perte de poids.

L'analyse ATG du nanocomposite PCL/SOD sur la figure III.13 montre une diminution de poids relativement élevée de 28,22 %, ce changement de poids du PCL/SOD peut être divisé en trois étapes. La première perte de poids commence à 50 °C, approximativement au point de fusion du PCL ( $T_f = 52$  °C) jusqu'à 80 °C. Immédiatement après, le second changement se produit plus rapidement que le premier, s'étendant de 80 à 260 °C, de sorte que le nanocomposite perd 9% de son poids, cela représente la deuxième étape. Quant à la troisième étape, elle se produit entre 280 et 1000 °C, durant laquelle le nanocomposite perd 19,22% de son poids initial. Dans ces circonstances, la dégradation thermique des nanocomposites PCL/SOD se produit à des températures beaucoup plus basses par rapport au PCL, cette observation a été remarquée par d'autres auteurs [27-28].

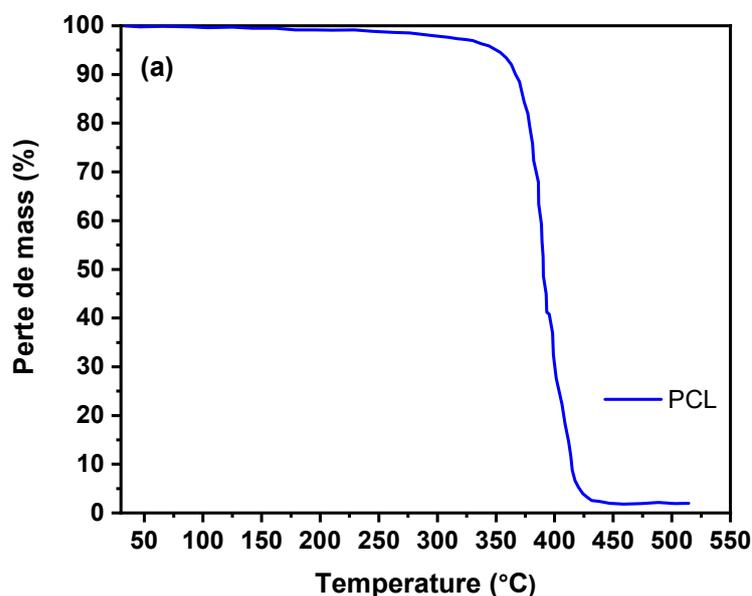


Figure III.12 : courbe thermogravimétrique de la PCL

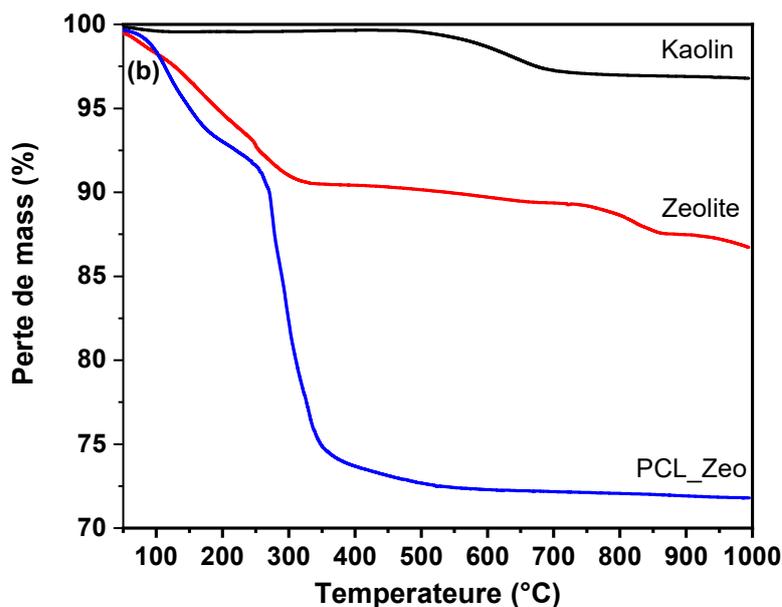


Figure III.13. Courbes thermogravimétriques des 3 matériaux (kaolin, zéolite et PCL/SOD).

### III.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude qualitative de la composition des différents matériaux a été effectuée au moyen d'un microscope électronique à balayage. Par souci de clarté, chaque photographie est présentée en deux grossissements. Les images MEB sont regroupées dans la figure III.14. Les clichés du kaolin (a) et (b) montrent des particules d'argile sous forme de grappes. Ils ont un aspect des plaquettes fines et empilées, aux bords irréguliers, ayant une taille à l'échelle du micron, ce qui est caractéristique de cette argile.

Concernant le polymère les images MEB (e) et (f) révèlent que la PCL est sous forme de fibres entremêlées. Ils ont une apparence allongée et semblent être réparties de manière chaotique sur la surface, ce qui suggère une structure fibrillaire typique de la PCL. L'observation des espaces entre les fibres pourrait donner des indications sur la porosité de la structure, ce qui est essentiel pour des applications telles que l'encapsulation de médicaments. Les figures de la sodalite (c) et (d) mettent en évidence une surface rugueuse plissée avec une morphologie plus fine et uniforme qui se caractérise par des cristaux cubiques ou tétraédriques. L'observation des vides entre les cristaux pourrait donner des informations sur la nature poreuse de la structure, bien que la surface puisse sembler peu poreuse, il peut y avoir des canaux internes ou des structures cristallines distinctes à

l'intérieur des cristaux. Une analyse approfondie peut révéler des détails sur la structure interne.

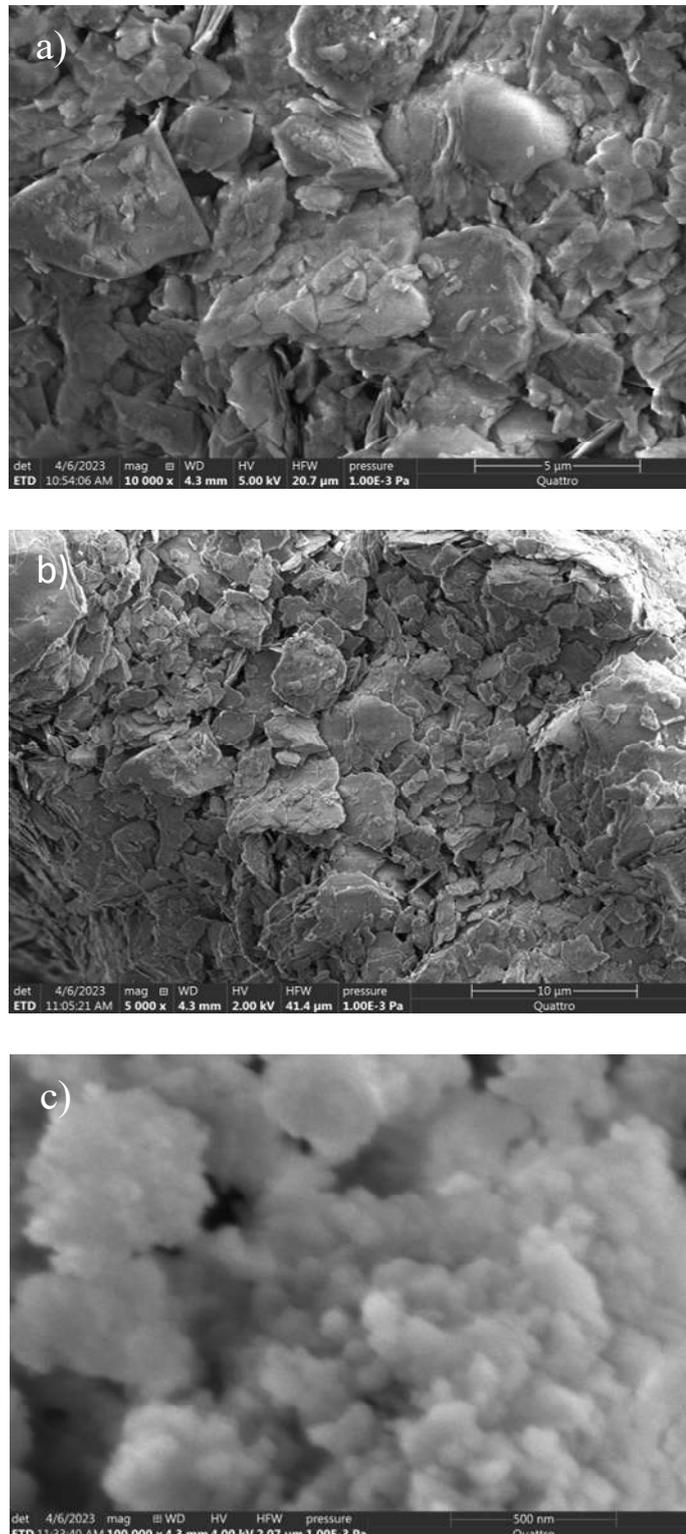


Figure III.14: Micrographies MEB a) grossissement du kaolin X 10000, b) grossissement du kaolin X 5000, c) grossissement de la sodalite X 100000

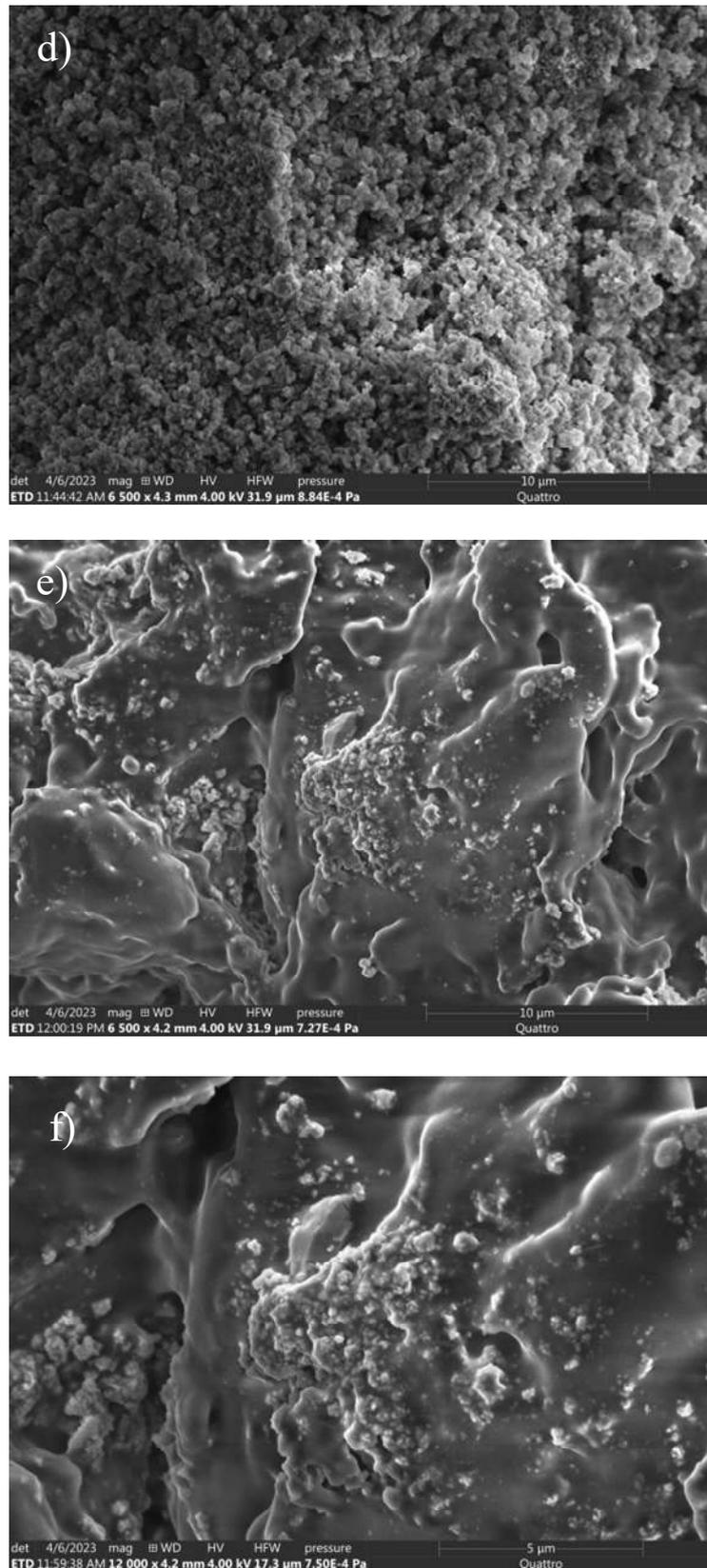


Figure III.15: Micrographies MEB d) grossissement de la sodalite X 6500, e) grossissement de la PCL X 6500, f) grossissement de la PCL X 12000

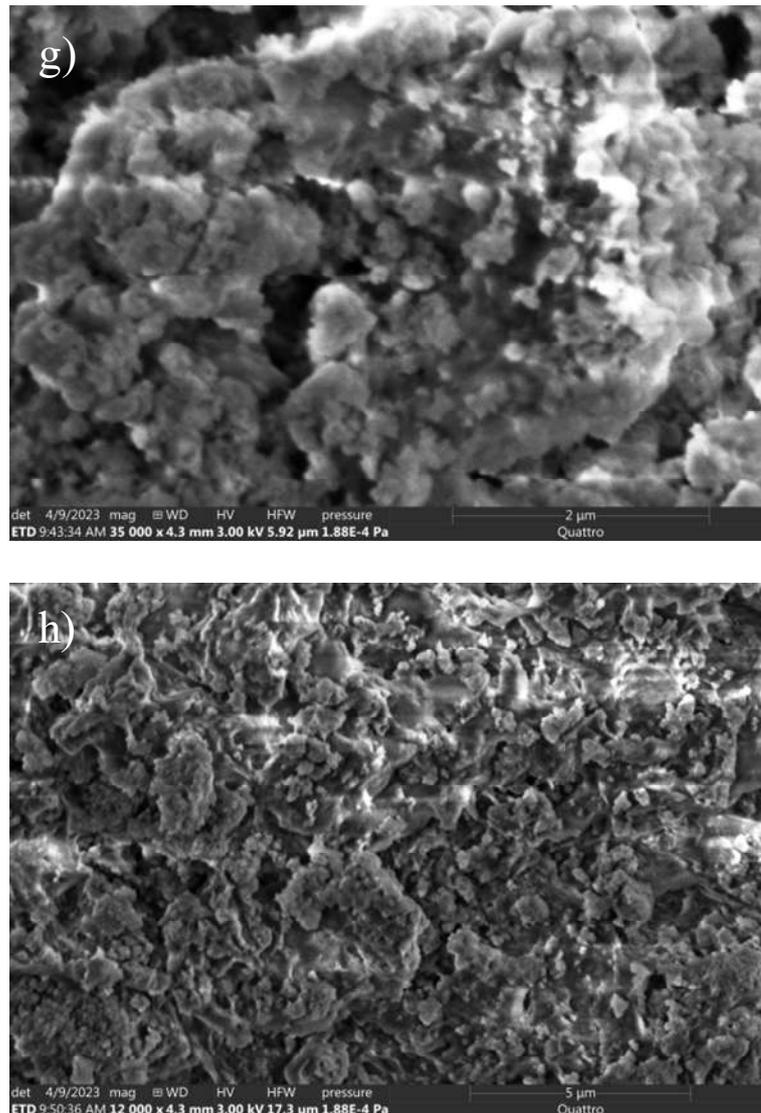


Figure III.16: Micrographies MEB g) grossissement du nanocomposite X 35000, h) grossissement du nanocomposite X 12000.

Nous observons également la présence de cristaux mal formés de taille significative, qui pourraient être attribués aux conditions opératoires de la synthèse. Les images du nanocomposite préparé ont été montrées respectivement sur la figure III.16 (g) et (h), qui affiche une microstructure où les particules sont agglomérées. La figure montre bien une surface modifiée et différente des précédentes, la sodalite est complètement dispersée de manière aléatoire dans la matrice PCL et clairement visible dans les images MEB. Par conséquent, certains pores inférieurs à 2  $\mu$ m avec des cols interconnectés sont

observés sur la figure III.16 (g). La morphologie externe des nanocomposites révèle de petits flocons et des pores dans la surface extérieure.

### ***III.2.7 Microscopie à force atomique (AFM)***

La surface des poudres est scannée atomiquement à l'aide de la technique AFM qui utilise une pointe microscopique très fine et sensible générant ainsi une image topographique détaillée. L'utilisation de cette méthode pour l'exploration des surfaces des particules en poudre est rendue particulièrement ardue en raison des défis associés à la préparation des échantillons. Des morceaux de fer sous forme d'une puce et d'une taille de 1 cm x 1 cm avec une surface noire ont été utilisés et la poudre a été pulvérisée sur ces surfaces à l'aide d'un tamis à mailles fines (0,15 mm), puis de l'air est soufflé sur les surfaces préparées pour éliminer les particules libres. Cependant, les images ont été acquises avec des tailles de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  et analysées avec le logiciel spécifique Nanosurf C3000. La figure III.15 décrit les images AFM 3D des surfaces de kaolin, de sodalite et de nanocomposite. Cette figure met en évidence une série de changements dans la morphologie de surface après la synthèse des matériaux, du kaolin au nanocomposite en passant par la sodalite.

Le nanocomposite a une surface très lisse et homogène, tandis que la surface du kaolin présentait une surface gravement endommagée et rugueuse, comme le montre la figure III.17 (a). Les valeurs moyennes de rugosité de surface ( $S_a$ ) obtenues par AFM pour le kaolin, la sodalite et le nanocomposite sont respectivement de 14,11, 9,50 et 3,692 nm. La diminution de ces valeurs prouve que les méthodes choisies dans la fabrication des matériaux précités sont efficaces et donnent des résultats satisfaisants.

Les profils de coupe transversale le long de la ligne horizontale ont été représentés sur la Figure III.19 (a, b et c) pour le kaolin, la sodalite et le nanocomposite respectivement. On a constaté à partir de ces figures, comment les profils de section ont changé dans les différentes surfaces de matériaux synthétisés. Ils indiquaient que le kaolin, la sodalite et le nanocomposite avaient une distance verticale maximale moyenne de 297, 280,42 et 245,1 nm respectivement.

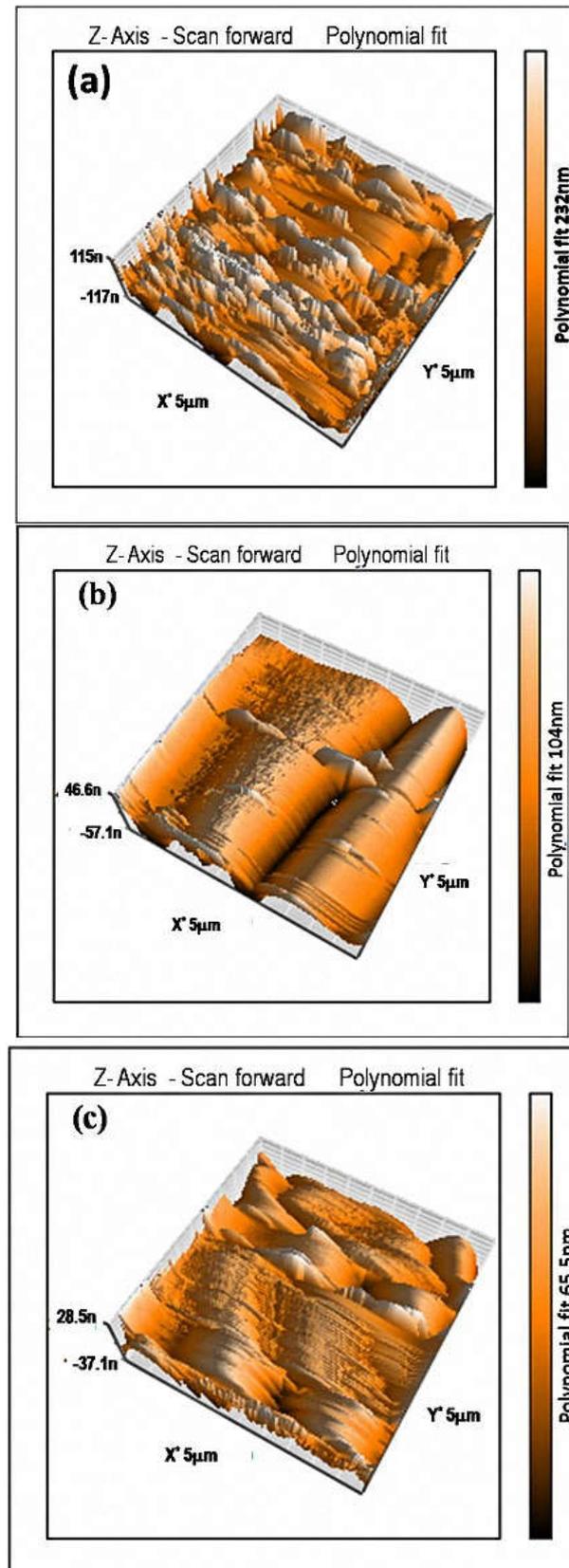


Figure III.17 : Représentation d'images topographiques AFM 3D (a) kaolin,  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ; (b) sodalite,  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  ; (c) PCL/SOD,  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ .

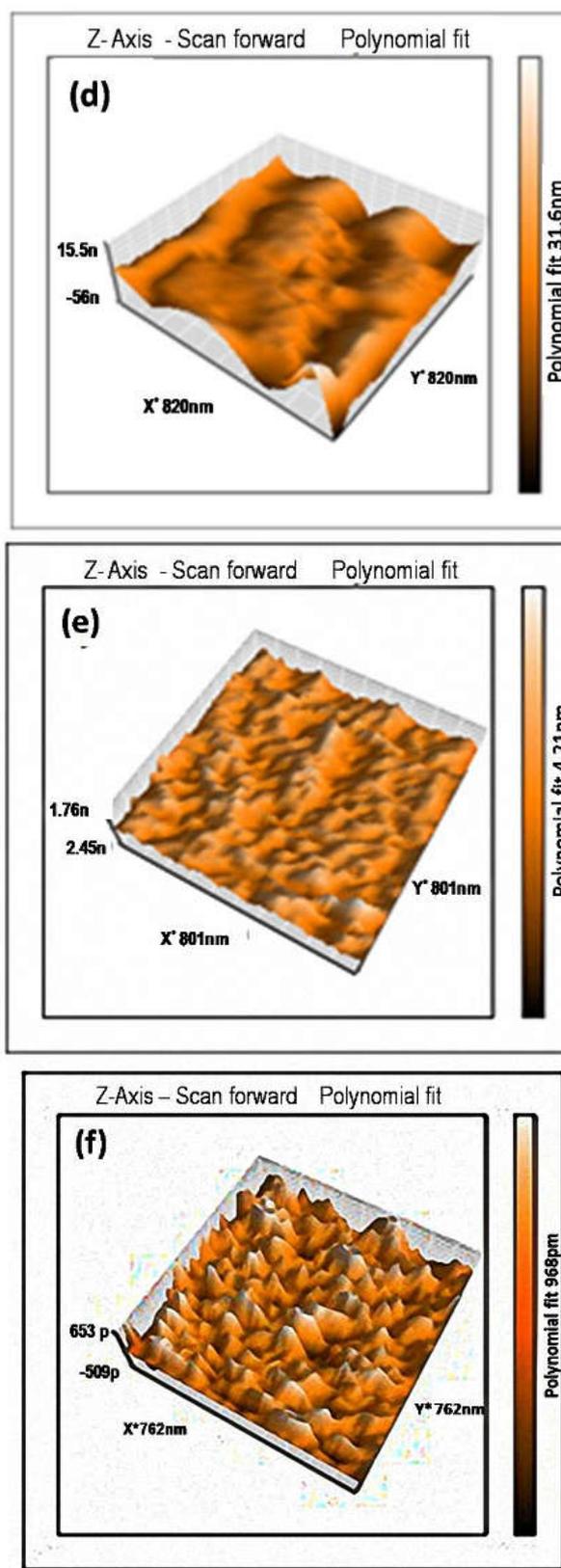


Figure III.18 : Représentation d'images topographiques AFM 3D (d) kaolin, 820 nm × 820 nm ; (e) sodalite, 801 nm × 801 nm ; et (f) PCL\_SOD, 762 nm × 762 nm.

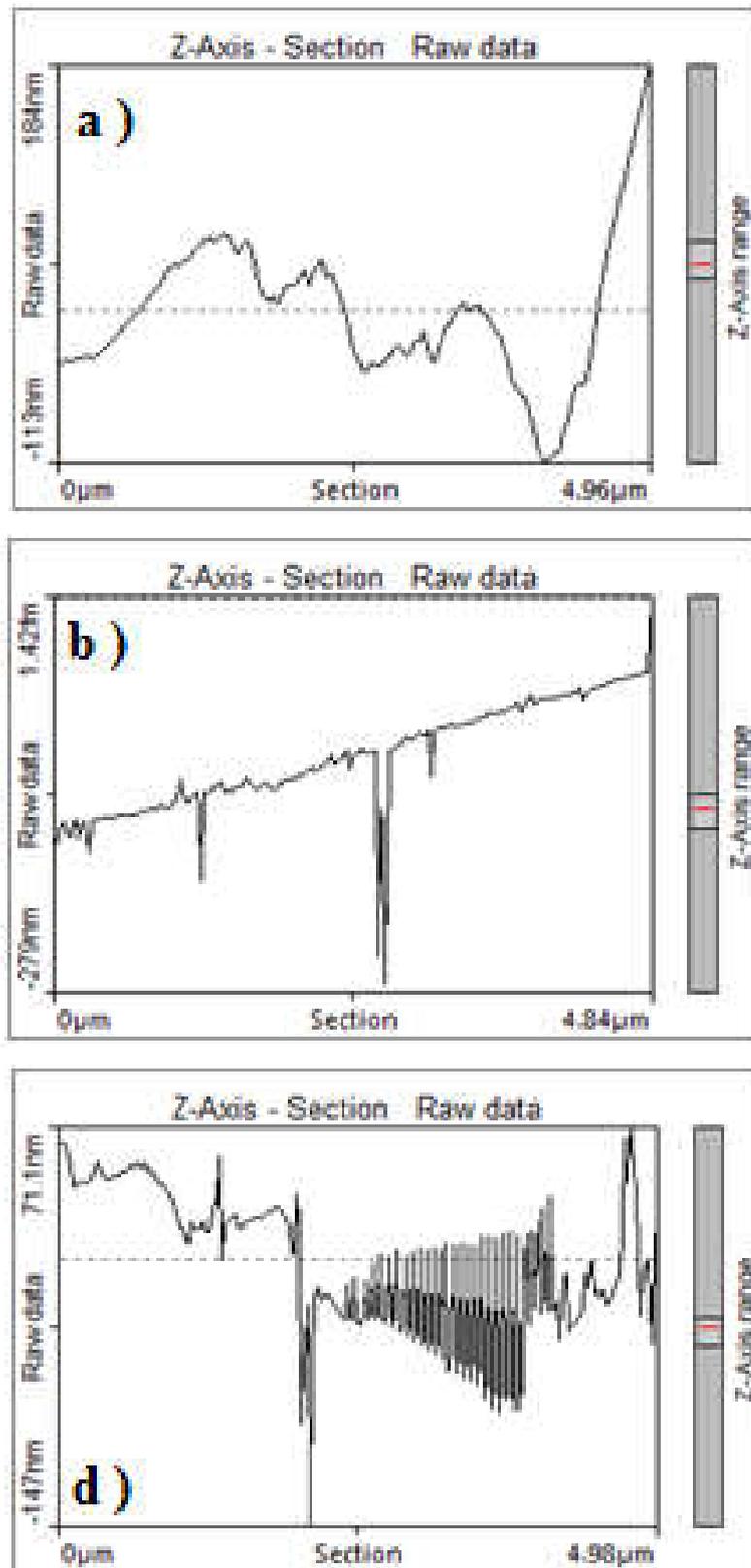


Figure III.19 : Coupe transversale en relief obtenue par AFM, (a) kaolin, (b) sodalite et (c) nanocomposite.

L'AFM a permis une observation détaillée à l'échelle nanométrique des surfaces des échantillons. D'après des travaux précédents, dans une image AFM de hauteur typique, les points sombres présentent des zones relativement basses et les points lumineux présentent des zones relativement élevées.

On a observé des fluctuations, des pics et des creux dans les courbes de profil. Celles-ci correspondent à des variations de rugosité de surface. Comme le montre les profilogrammes correspondant à chaque matériau, (figure III.19. a, b, c), la courbe descend pour mesurer la profondeur maximale de la vallée de la surface et monte pour donner la hauteur maximale des aspérités.

### ***III.3. Conclusion***

La nouveauté de cette étude est la confirmation de la synthèse de la sodalite à l'aide d'une bouteille en polyéthylène dans la phase de cristallisation contrairement à de nombreuses recherches qui utilisent un autoclave en acier doublé de téflon. En outre, le développement d'un nanocomposite PCL/sodalite respectueux de l'environnement a été démontré avec succès. La caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que la sodalite est bien dispersée dans la matrice polycaprolactone PCL. Selon les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisations, on peut conclure que la méthodologie employée a été efficace, rapide et pratique pour obtenir une meilleure compréhension du comportement des nanocomposites PCL/sodalite. Cette thèse s'est concentrée sur le développement d'une méthode simple de préparation des échantillons pour étudier les propriétés de surface de la sodalite et du nanocomposite avec l'AFM. Aussi, il faut souligner que la sodalite a été synthétisée à partir de matières premières locales. Les échantillons synthétisés ont montré une surface BET assez considérable et une distribution des pores en raison de la différence de leur structure.

*Référence*

- [1] H. Tanaka, Y. Sakai, and R. Hino, (2002) (Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites(. Mater. Res. Bull. 37: 1873–1884.
- [2] B. Liu, H. Sun, T. Peng and Q. He, (2018) “One-Step Synthesis of Hydroxysodalite Using Natural Bentonite at Moderate Temperatures”, Minerals, 8(11), 521.
- [3] N. Doebelin and R. Kleeberg, (2015) “Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN », J. Appl. Crystallogr, 48, 1573.
- [4] N.A. Sholeha, L. Jannah, N. H. Rohma, N. Widiastuti, D. Prasetyoko, A. A. Jalil and H. Bahruji, (2020) “Synthesis of zeolite nay from dealuminated metakaolin as ni support for co2 hydrogenation to methane” ,Clays Clay Miner., 68, 513..
- [5] S. Otieno, C. Kowenje, F. Kengara and R. Mokaya, (2021) “Effect of kaolin pre-treatment method and NaOH levels on the structure and properties of kaolin-derived faujasite zeolites”. Mater. Adv, 2, 5997.
- [6] I. Hassan, S. M. Antao, and J. B. Parise, (2004)“Sodalite: High-temperature structures obtained from synchrotron radiation and rietveld refinements”,Am. Mineral, 89, 359.
- [7] N.M Musyoka, Ph. D. Thesis, “Hydrothermal Synthesis and Optimisation of Zeolite Na-P1 from South African Coal Fly Ash”. (2009) University of the Western Cape; Cape Town, South Africa.
- [8] L. Cui, R. Han, L. Yang, Y. Wu, R. Pei, and F. Li, (2020) “Synthesis and characterization of mesoporous sodalite and investigation of the effects of inorganic salts on its structure and properties”, ,Microporous Mesoporous Mater, 306, 110385.
- [9] H. Y. Kim, B. H. Kim and M. S. Kim, (2022) “Amine plasma-polymerization of 3d polycaprolactone/ $\beta$ -tricalcium phosphate scaffold to improving osteogenic differentiation in vitro, Materials, 15, 366.
- [10] A. Baji, S. C. Wong, T. Liu, T. Li and T. S. Srivatsan, (2017) “Morphological and X-ray diffraction studies of crystalline hydroxyapatite-reinforced polycaprolactone”, ,J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater, 81, 343.
- [11] M. S. de S. de B. Monteiro, C. L. Rodrigues, Ed. Miguez and M. I. B. Tavares, (2016) Development of Polycaprolactone/Poly(Vinyl Alcohol)/Clay Microparticles by Spray Drying, Mater. Sci. Appl, 7, 575.
- [12] Y. Huang, N. Dan, W. Dan, and W. Zhao, (2019) “Reinforcement of Polycaprolactone/Chitosan with Nanoclay and Controlled Release of Curcumin for Wound Dressing”, ACS Omega, 4, 22292.

- [13] R. Balan, and V. Gayathri, (2022) “In-vitro and antibacterial activities of novel POT/TiO<sub>2</sub>/PCL composites for tissue engineering and biomedical applications”. *Polym. Bull*, 79, 4269.
- [14] S. P. Bao, S. C. Tjong, and C. Y. Tang, (2010) “Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites”, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Ed. by Tjong and Y.W. Mai (Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 280–314.
- [15] R. Augustine, H. N. Malik, D. K. Singhal, D.K. A Mukherjee, D. Malakar, N. Kalarikkal, and S. Thomas, (2014) “Electrospun polycaprolactone/ZnO nanocomposite membranes as biomaterials with antibacterial and cell adhesion properties”, *J. Polym. Res.* 21, 347.
- [16] S.R. Lee, M. Park, Y.S. Han, J.H. Choy, (2005) “Trivalent Atom Contribution on Solid–Solid Transformation of Ga<sup>3+</sup> Polycation Intercalated Clay into Sodalite Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy” *J. Phys. Chem. Solids* 109(19) 9432–9436.
- [17] B. Herreros, J. Klinowski, (1995) “Influence of the source of silicon and aluminium in the hydrothermal synthesis of sodalite” *J. Chem. Soc. Faraday* 91, 147.
- [18] B. Jaleh and P. Fakhri, (2016) “Infrared and Fourier transform infrared spectroscopy for nanofillers and their nanocomposites”, Chapter 5 of *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, Ed. by Sabu Thomas, Didier Rouxel, and Deepalekshmi Ponnamma (William Andrew Publishing, pp. 112–129.
- [19] A. Hejna, Ł. Zedler, M. Pomatowska, J. Cañavate, X. Colom and K. Formela. (2020) “Reclaimed Rubber/Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends: Structure, Mechanical, and Thermal Properties”, *Polymers*, 12, 1204.
- [20] G. Anbalagan, A. R. Prabakaran, and S. Gunasekaran, (2010) “Spectroscopic characterization of indian standard sand”, *J. Appl. Spectrosc.* 77, 86.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, (1938) “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Amer. Chem. Soc.* 60, 309.
- [22] Z. Tauanov, P. E. Tsakiridis, D. Shah and V. J. Inglezakis, (2019) “Synthetic sodalite doped with silver nanoparticles: Characterization and mercury (II) removal from aqueous solutions” *J. Environ. Sci. Health A*, 54, 95.

- [23] M. C. Manique, L. V. Lacerda, A. K. Alves and C. P. Bergmann, (2017) “Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst“ ,*Fuel*, 190, 268.
- [24] S. Zeng, R. Wang, Z0 Zhang and S. Qiu, Solventless green synthesis of sodalite zeolite using diatomite as silica source by a microwave heating technique, *Inorg. Chem. Commun.* 70, 168 (2016).
- [25] J. Li, X. Zeng, X. Yang, C. Wang and X. Luo, (2015)“Synthesis of pure sodalite with wool ball morphology from alkali fusion kaolin”, *Mater. Lett.* 161, 157.
- [26] A. Astruc, R. Joliff, J. F. Chailan, E. Aragon, P. O. Petter, C. H. Sampaio. (2009) “Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings”. *Progress in Organic Coatings.* 65,158–168.
- [27] W. Sas, M. J. Delaporte, P. Czaja, P. M. Z. Nski and M. Fitta, (2021)” Magnetic Properties Study of Iron Oxide Nanoparticles-Loaded Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nanofibres”, *Magnetochemistry*, 7, 61.
- [28] A. S. Hadj-Hamou, F.Metref and F. Yahiaoui, (2017) “Thermal stability and decomposition kinetic studies of antimicrobial PCL/nanoclay packaging films“ *Polym. Bull*, 74, 3833,

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE D'ADSORPTION**

### IV.1. Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'élimination de deux polluants organiques toxiques largement utilisés en Algérie et spécialement dans la zone de Mascara selon les agriculteurs et les vendeurs de produits phytosanitaires. Dans ce but, on a choisi le procédé d'adsorption comme technique d'élimination de ces contaminants. Ce chapitre comporte également une analyse approfondie du processus d'adsorption et une description des protocoles expérimentaux utilisés pour les différents tests et les principaux paramètres influençant le processus d'adsorption de la métribuzine et du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisés.

### IV.2. Etude de l'adsorption sur la métribuzine

#### IV.2.1 Etude spectrale de la métribuzine

L'analyse spectrale de la métribuzine a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis piloté par ordinateur. La longueur d'onde maximale est obtenue par balayage automatique du domaine spectral 200-800nm, une cuve en verre est utilisée de 1cm de trajet optique. Le résultat a permis la détermination de la valeur de la longueur d'onde maximale qui se situe à 293 nm représenté dans le spectre suivant (figure IV.1).

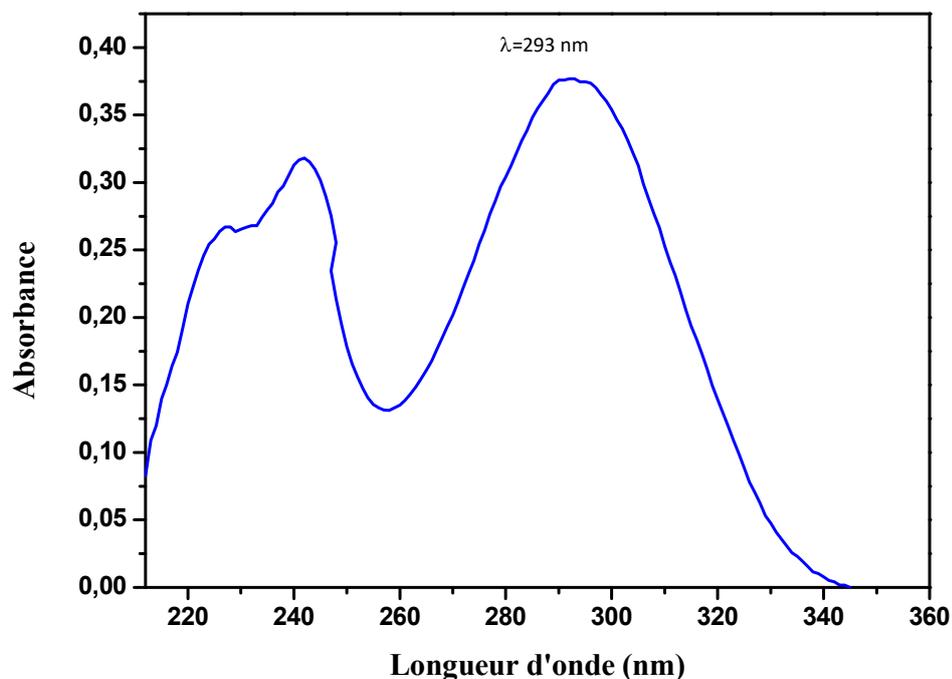


Figure IV.1 : spectre UV-vis de la métribuzine.

### IV.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, des solutions étalons ont été préparés à partir de la solution mère de la métribuzine. Les lectures des absorbances de chaque solution sont faites sur le spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde 293 nm. Les densités optiques sont représentées graphiquement sur la figure IV.2.

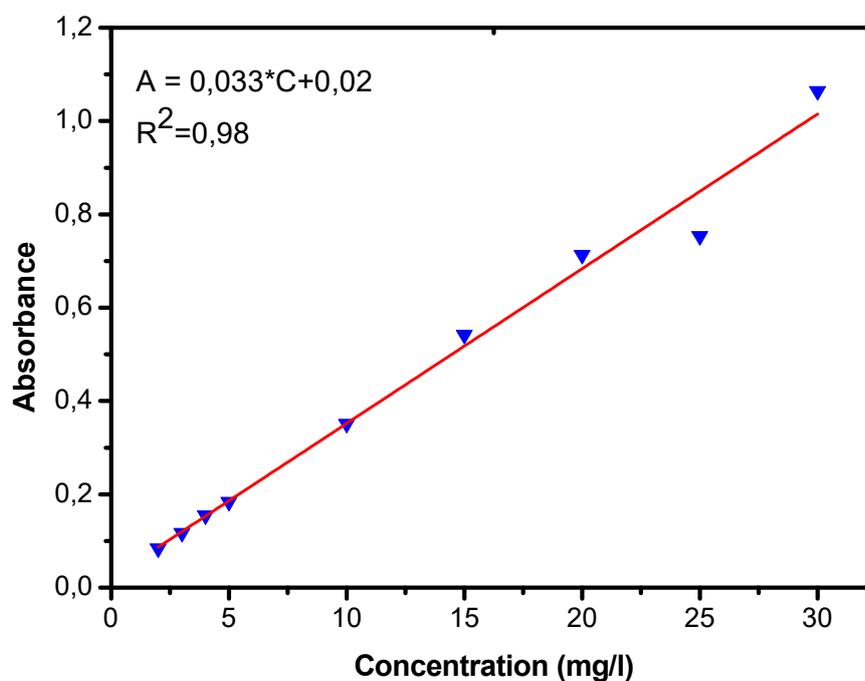


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de la métribuzine.

L'établissement de la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration nous fournit une droite qui suit de manière cohérente la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de corrélation égal à 0.98 indiquant un ajustement linéaire. L'équation utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée en métribuzine est exprimé par la relation suivante :

$$\text{Abs} = 0.0033 * C + 0.02 \quad (\text{IV.1})$$

### IV.2.3 Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption

L'application à l'adsorption est réalisée sur la sodalite et le nanocomposite synthétisés. Divers paramètres sont étudiés en vue de suivre leur influence sur l'adsorption. En premier lieu, nous avons étudié l'adsorption en fonction du temps, de la concentration initiale en polluant, de la masse de l'adsorbant, de la température et finalement du pH. Pour les différentes expériences, la masse de l'adsorbant a été fixée à 0.05 g, le volume de la

solution de l'herbicide à 50 ml et sa concentration initiale à 50ppm. Les analyses d'adsorption ont été appliquées à température ambiante. La quantité adsorbée en (mg/g) est calculée suivant la relation :

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} v \quad (IV.2)$$

#### IV.2.3.1 Effet du temps de contact

L'étude d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite au cours du temps, implique la détermination de la cinétique de ces adsorbants sur le polluant. La méthodologie suivie pour les essais d'adsorption est expliqué précédemment dans le chapitre II. Des échantillons de 50 ml de métribuzine à des concentrations initiales de 50 ppm ont été mélangés avec une dose de 0.05g d'adsorbant. Les solutions avec chaque adsorbant ont été maintenues à 30, 60, 90, 120, 180, 240 et 300 min pour mesurer le taux d'adsorption du polluant sur les surfaces des adsorbants. Les courbes cinétiques de l'adsorption de métribuzine sur les matériaux synthétisés (sodalite et le nanocomposite) sont illustrées sur la figure IV.3.

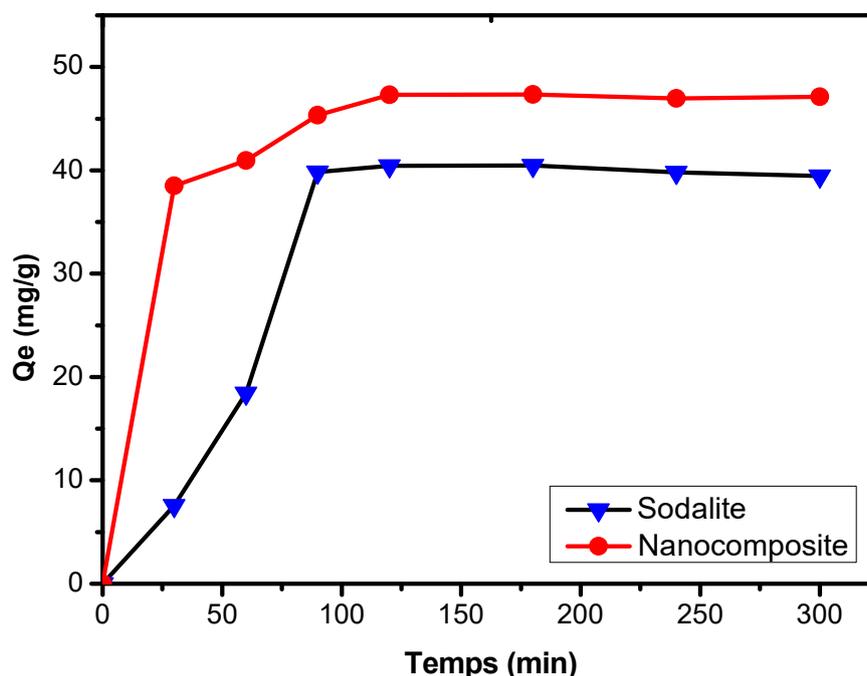


Figure IV.3 : Influence du temps de contact sur l'adsorption de la Métribuzine.

Cette figure met en évidence une augmentation de la capacité d'adsorption au fil du temps, atteignant finalement une valeur maximale  $Q_m$  de 47.13 mg/g pour le nanocomposite qui ne change pratiquement pas avec le temps. Les courbes cinétiques

présentent un profil caractéristique de saturation. Les sites d'adsorption sont progressivement occupés par des molécules de la métribuzine jusqu'à leur saturation. Les résultats acquis à l'issue de ces expériences ont montré que le temps d'équilibre a été atteint à 90 minutes pour la sodalite et à 120 min pour le nanocomposite. La figure IV.3 dévoile que la cinétique d'adsorption du polluant par les deux matériaux se distingue par la présence de deux phases clairement définies, l'une des phases se caractérise par une réaction rapide qui implique le transfert de masse depuis l'extérieur [1], tandis que la seconde phase est plus lente et est associée au processus de diffusion vers les sites d'adsorption, atteignant un état d'équilibre où tous les sites disponibles sont occupés. Il nous apparaît de façon évidente que les capacités d'adsorption du nanocomposite sont plus grandes que celles de la sodalite.

#### IV.2.3.2 Effet de la masse des adsorbants

Afin d'examiner l'influence de la quantité d'adsorbant (sodalite et nanocomposite) sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de la métribuzine, une séquence d'essais a été menée en utilisant différentes masses d'adsorbant (de 0.01 à 0.07), chaque masse est introduite dans l'adsorbat tout en gardant les autres paramètres constants. Les courbes illustrées dans la figure IV.4 exprime le résultat de cette analyse. Le nanocomposite révèle des capacités d'adsorption supérieures à celles de la sodalite.

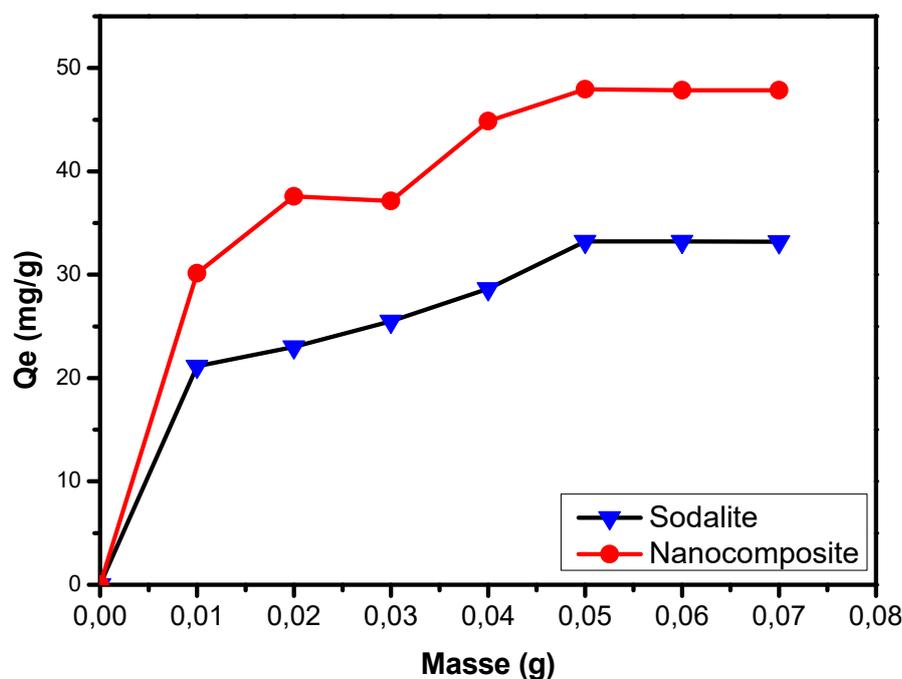


Figure IV.4 : Effet de la masse des adsorbants (sodalite et nanocomposite) sur l'adsorption de la métribuzine.

D'après les résultats, il est clair que la quantité de polluant adsorbée augmente significativement à mesure que la masse de l'adsorbant passe de 0,01 g à 0,05 g puis l'équilibre est atteint à une masse optimale de 0,05 g pour les deux adsorbants avec une quantité adsorbée de 49,02 mg/g pour le nanomatériau. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence accrue des sites actifs et l'augmentation de la porosité de la surface disponible lorsque des doses plus élevées d'adsorbant sont appliquées [2].

#### IV.2.3.3 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'herbicide a été étudié en faisant varier la concentration du polluant de 10 à 75 ppm. Selon les résultats présentés dans la figure IV.5, la capacité d'adsorption croît avec l'augmentation des concentrations initiales de la métribuzine et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées, la valeur la plus élevée est de 75 mg/l. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que les adsorbants peuvent adsorber de plus grandes quantités de polluant. Pour déterminer le seuil de saturation, il faudrait augmenter la concentration du polluant. La même chose s'est produite avec Emna [3] et Khelifi et al [4].

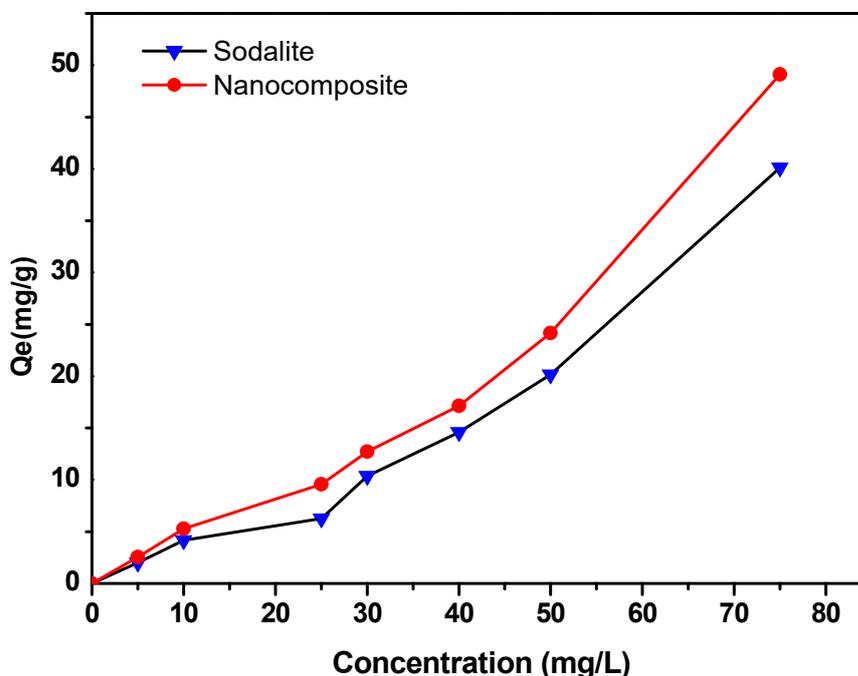


Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la métribuzine.

#### IV.2.3.4 Effet de la température

La température a une influence significative sur le processus d'adsorption, car son élévation facilite la diffusion des molécules qui traverse la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation de température peut également avoir un impact sur la capacité d'adsorption [5].

L'effet de la température sur l'élimination de la métribuzine par la sodalite et le nanocomposite synthétisé a été étudié en variant la température dans la plage de 25 à 50°C (figure IV.6). L'adsorption a été effectuée dans les mêmes conditions. Dans ce graphique l'adsorption de la métribuzine sur les deux matériaux a augmenté en réponse à une hausse de température. Il est bien connu que cette dernière joue un rôle important et peut affecter plusieurs aspects de l'adsorption des polluants. En effet, elle a une influence positive en augmentant la capacité de gonflement d'un adsorbant comme les argiles, elle a un effet sur la mobilité des molécules de la métribuzine, sur le nombre de sites actifs et l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [6].

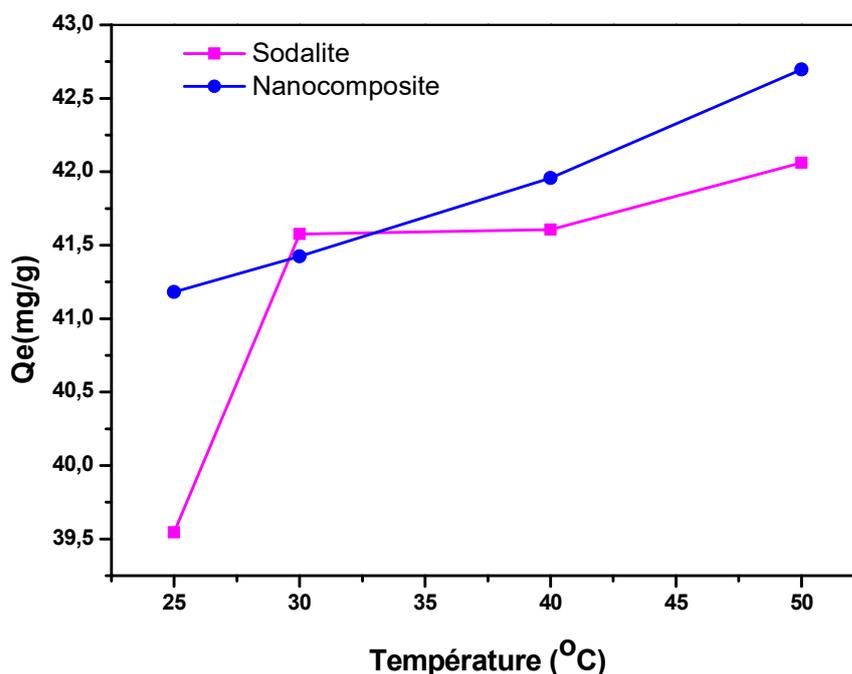


Figure IV.6 : Effet de la température sur l'adsorption de la métribuzine.

Une augmentation de la quantité adsorbée de 39 à 42 mg/g pour la sodalite et de 41 à 43 mg/g pour le nanocomposite a été observée lorsque la température a été augmentée de 25 à 50 °C. Ce phénomène a été observé par A. Bettayeb [7] et Zou et al [8]. Ce dernier a

expliqué que l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'accroissement de la température pourrait être due à une élévation des sites actifs disponibles en raison d'une diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant l'adsorbant. Par conséquent, la résistance au transfert de masse de l'adsorbant dans la couche limite est réduite [8].

#### IV.2.3.5 Effet de pH

Le pH d'une solution est un facteur très important qui contrôle la sorption des ions, Des modifications de pH de 2 à 12 ont été réalisées afin de déterminer les conditions de pH optimales pour le processus d'adsorption, avec des paramètres identiques appliquées aux deux matériaux. La figure IV.7 illustre clairement que la capacité d'adsorption de la métribuzine augmente graduellement à mesure que le pH évolue de 2 à 6 qui représente la valeur optimale pour la sodalite [9]. Cependant, un décroissement de la quantité adsorbée a été observé lorsque le pH augmente. Les caractéristiques alcalines de la métribuzine résultent de la présence de fonctions amines et d'atomes d'azote intégrés dans sa structure aromatique. À mesure que le pH diminue, l'ionisation des bases faibles augmente, ce qui entraîne un mécanisme d'échange de cations. Pour les herbicides ionisables, le type de mécanisme d'adsorption est influencé par le pH, et il peut y avoir la coexistence de plusieurs mécanismes dans des conditions particulières [10]. Les résultats obtenus sont affermis par les travaux de Fatemeh et al [11].

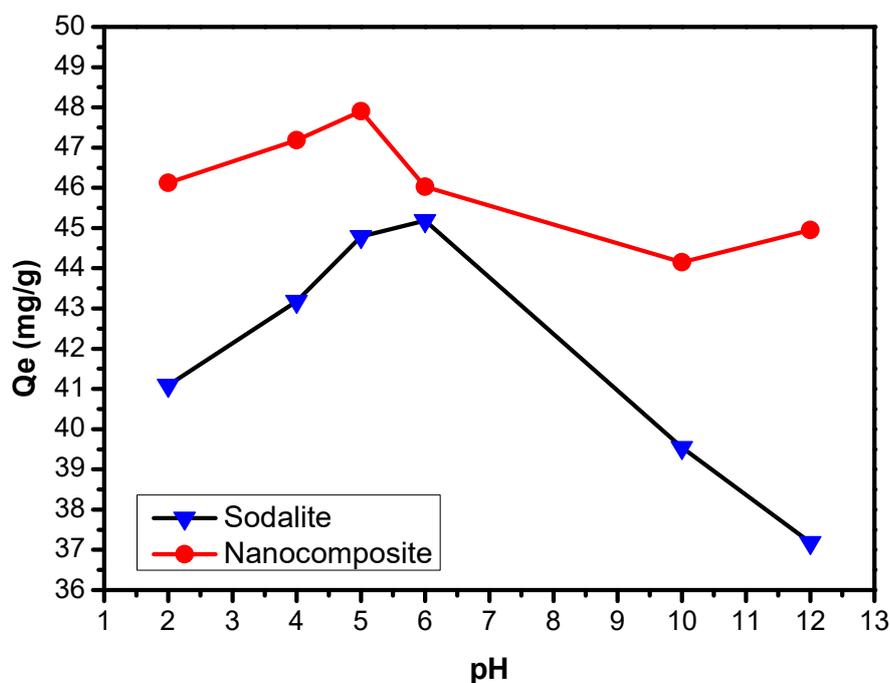


Figure IV.7 : Effet de pH sur l'adsorption de la métribuzine.

#### IV.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes ont été présentés pour comprendre le comportement des adsorbants et étudier les mécanismes contrôlant l'adsorption. Dans cette thèse, les résultats expérimentales d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite sont examinées par les modèles cinétiques de Langmuir, Freundlich et Temkin.

##### IV.2.4.1 Isotherme de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite dans le chapitre I. Le modèle isotherme de Langmuir est applicable lorsqu'une adsorption monocouche se produit sur une surface avec un nombre limité de sites de sorption identiques, comme décrit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.1})$$

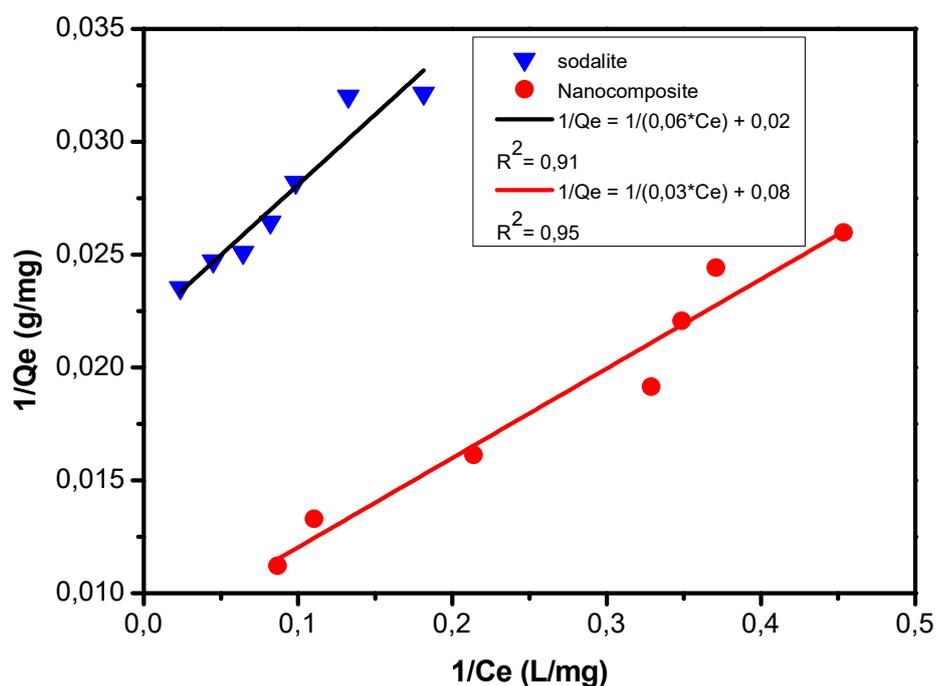


Figure IV.8 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

Dans l'équation ci-dessus,  $q_e$  représente la métribuzine adsorbée dans une quantité d'adsorbant en (mg/g),  $C_e$ , représente la concentration restante de la solution (mg/L),  $K_L$

est la constante de Langmuir ( $L \cdot \text{mg}^{-1}$ ) et  $q_m$  est la quantité maximale de polluant nécessaire pour former une couche en ( $\text{mg/g}$ ). La droite est obtenue en traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . Les capacités d'adsorption optimale et les constantes d'équilibre de ce modèle peuvent être calculées à partir de l'interception et de la pente, respectivement. Les valeurs sont indiquées dans le Tableau IV.1. A partir de ce tableau on remarque que  $Q_{\max}$  de l'adsorbant nanocomposite est nettement supérieure à l'adsorbant sodalite. Le tracé linéaire de  $1/Q_e$  par rapport à  $1/C_e$  avec un coefficient de corrélation  $R^2$  égale à 0,91 et  $R^2$  égale à 0,95 pour la sodalite et le nanocomposite respectivement montre que le processus étudié obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure IV.8).

#### IV.2.4.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle de nature empirique, ce modèle est décrit dans le chapitre I, les paramètres de cette isotherme d'adsorption du métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé sont représentés dans la figure IV.9 et regroupé dans le tableau IV.2 selon l'équation:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.2})$$

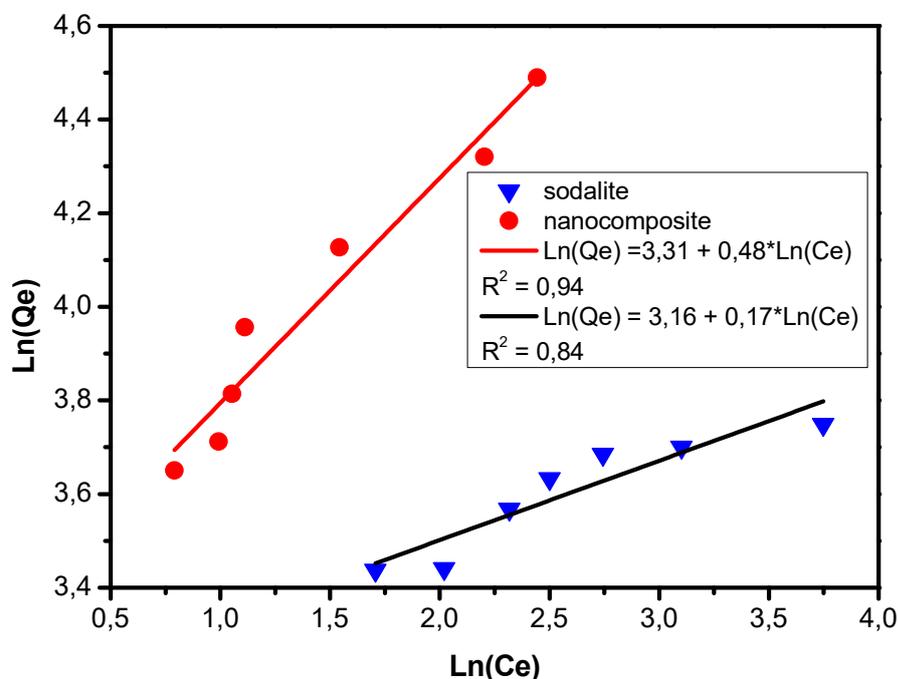


Figure IV.9 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

### IV.2.4.3 Isotherme de Temkin

Le modèle de l'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture de la couche en raison des interactions adsorbant-adsorbat. L'expression de l'isotherme est :

$$q = c_1 Lnc_2 + c_1 LnC$$

Où  $c_1$  est une constante d'équilibre de liaison et  $c_2$  est une constante de chaleur d'adsorption.

Tableau IV.1 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

Adsorbant	Isotherme de Langmuir		
Sodalite	$Q_{\max} = 50 \text{ mg/g}$	$K_l = 0.33 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.91$
Nanocomposite	$Q_{\max} = 125 \text{ mg/g}$	$K_l = 0.27 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.96$

Tableau IV.2 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

Adsorbant	Isotherme de Freundlich		
Sodalite	$n = 5.88$	$K_f = 23.57 \text{ (mg/g)}$	$R^2 = 0.84$
Nanocomposite	$n = 2.08$	$K_f = 27.38 \text{ (mg/g)}$	$R^2 = 0.94$

Tableau IV.3 : Paramètres de l'isotherme de Temkin d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

Adsorbant	Isotherme de Temkin		
Sodalite	$B_T = 16.13 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$K_t = 0.39 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.87$
Nanocomposite	$B_T = 20.23 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$K_t = 1.08 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.91$

Le tableau IV.3 présente les différents paramètres du modèle de Temkin d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite obtenus à partir du tracé illustré dans la figure I.V.10.

Dans cette isotherme,  $K_t$  est la constante de liaison qui représente l'énergie de liaison maximale. La quantité de  $K_t$  pour la sodalite et le nanocomposite est de  $0,39 \text{ L mg}^{-1}$  et  $1,08 \text{ L.mg}^{-1}$  respectivement. L'indice  $B_T$  est lié à la chaleur d'adsorption de ces adsorbants, est de  $16,13$  pour la sodalite et  $20,23 \text{ J.mole}^{-1}$  pour le nanocomposite.

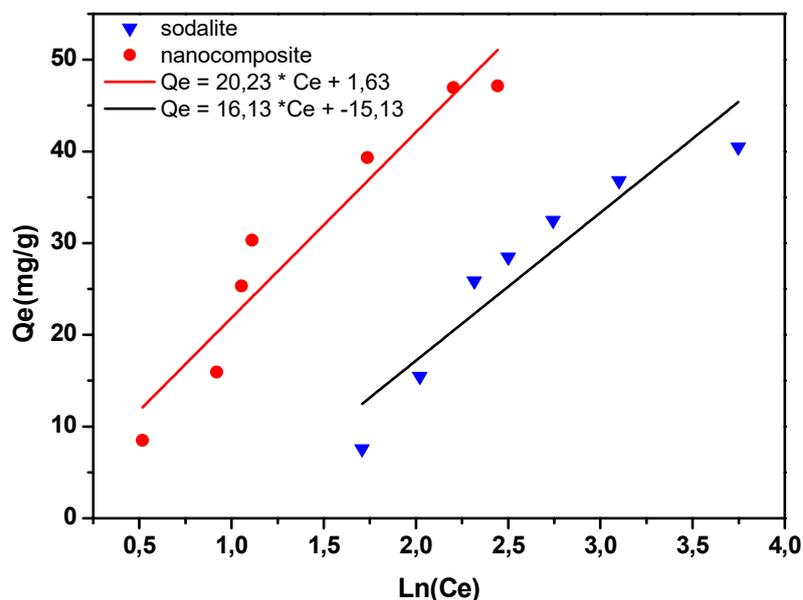


Figure IV.10 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

#### IV.2.4.4 Interprétation des résultats

Dans cette étude, notre attention s'est portée sur les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin parce qu'ils sont les plus répandus et les plus simples. Leur application nous a permis d'extraire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Selon Langmuir, l'adsorption a lieu sur les sites homogènes tandis que Freundlich décrit ce phénomène à l'interface solide-solution sur des surfaces hétérogènes contenant une variété de sites d'adsorption [12]. Les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  dépassent 0,9 et les valeurs  $K_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui signifie qu'il y a une adsorption favorable selon les isothermes de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de  $50 \text{ mg/g}$  pour la sodalite et  $125 \text{ mg/g}$  pour le nanocomposite. Dans l'isotherme de Freundlich les valeurs de  $1/n$  inférieures à 1 indiquent une adsorption favorable et une affinité du nanocomposite et de la sodalite envers la métribuzine. Selon les valeurs des  $R^2$  le modèle de Langmuir a mieux interprété l'adsorption de la métribuzine

sur le nanocomposite et la sodalite. Cela indique que l'adsorption monocouche a joué un rôle crucial dans la rétention de ce polluant.

#### *IV.2.5 Cinétique d'adsorption*

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et d'Elovich sont couramment utilisés pour décrire la cinétique de l'adsorption des solutés dans divers matrices. Le choix entre le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre dépend de la nature des données expérimentales, de la complexité du système et de l'objectif de l'étude. Le modèle pseudo-premier ordre est rapide et simple, mais le modèle pseudo-deuxième ordre est généralement plus précis et offre une meilleure capacité de prédiction.

##### *IV.2.5.1 Cinétique du pseudo-premier ordre*

Le modèle du pseudo-premier ordre est donné par l'équation

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{IV.3})$$

Où  $q_e$  (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre et  $q_t$  (mg/g) est la capacité d'adsorption à différents instants.  $K_1$  est la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) [13].

Les constantes de vitesse d'adsorption de la Métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite pour le pseudo-premier ordre, sont calculées à partir du tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps présenté dans la figure IV.11, et regroupées dans le tableau IV.4

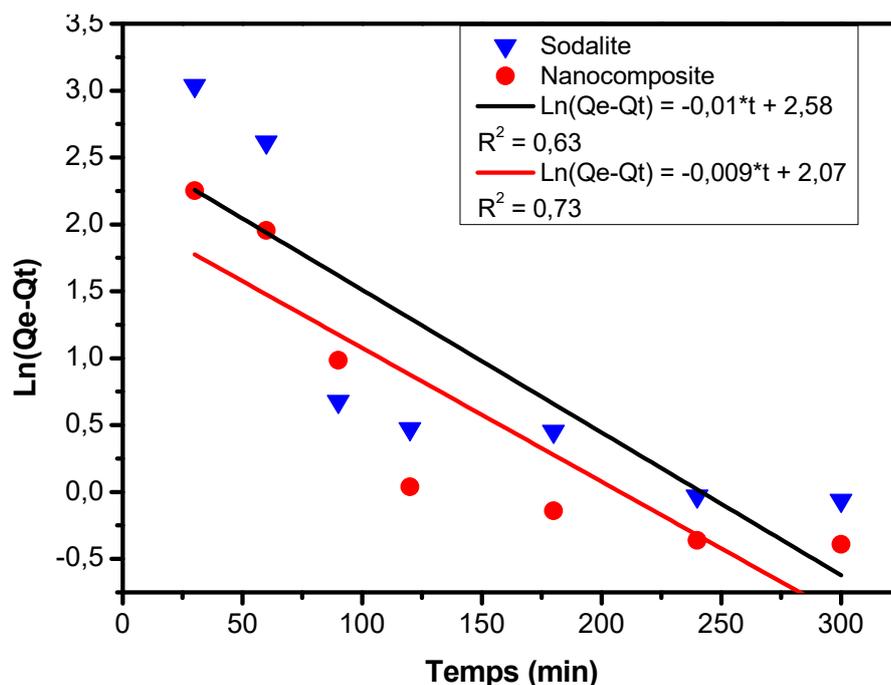


Figure IV.11 : Cinétique d’adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-premier ordre.

Tableau IV.4 : Paramètres cinétique du pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Cinétique du pseudo-premier ordre		
Sodalite	Qe = 13.2 mg/g	K <sub>1</sub> = 3.33*10 <sup>-5</sup>	R <sup>2</sup> =0.63
Nanocomposite	Qe = 7.92 mg/g	K <sub>1</sub> = 3*10 <sup>-5</sup>	R <sup>2</sup> =0.73

#### IV.2.5.2 Cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est donné par l’équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{IV.4}$$

Où K<sub>2</sub> (g/mg min) est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre et q<sub>e</sub> (mg/g) et q<sub>t</sub> (mg/g) sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité d'adsorption à différents moments [14]. La constante K<sub>2</sub> du second ordre est calculée graphiquement à partir du tracé (t/q<sub>t</sub>) en fonction de t (figure IV.12). Les paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre sont résumés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du pseudo-second ordre.

Adsorbant	Cinétique du pseudo-deuxième ordre		
Sodalite	$Q_e = 43.48 \text{ mg/g}$	$K_2 = 0.001$	$R^2 = 0.98$
Nanocomposite	$Q_e = 50 \text{ mg/g}$	$K_2 = 0.0026$	$R^2 = 0.99$

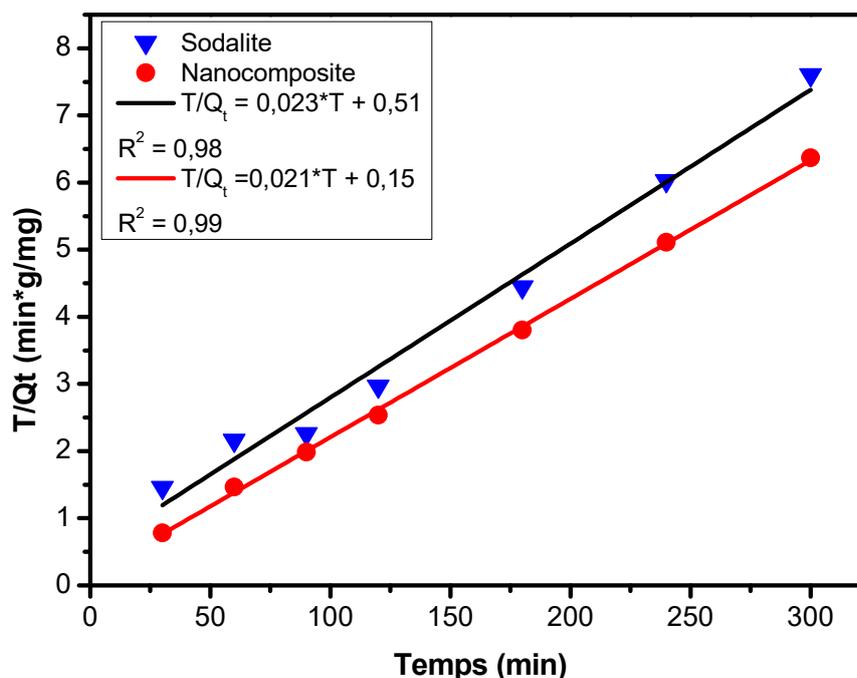


Figure IV.12 : Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-second ordre.

#### IV.5.2.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich suppose que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes et que ni la désorption ni les interactions entre les espèces adsorbées ne pourraient affecter substantiellement la cinétique d'adsorption à faible couverture de surface. L'effet crucial de l'hétérogénéité énergétique de surface sur l'équilibre d'adsorption dans les systèmes gaz/solide a été démontré, mais son extension à un système liquide/solide n'est pas connue. L'équation d'Elovich est généralement exprimée sous la forme :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{IV.5})$$

Où :

$q_t$  est la capacité de sorption au temps  $t$ .

$\alpha$ : Taux de sorption initial dans le modèle d'Elovich ( $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

$\beta$ : Constante liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption dans le modèle d'Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ )

Les paramètres utilisés pour ce modèle sont indiqués dans le tableau IV.6 et montré dans la figure IV.13, Les valeurs de  $R^2$  pour le modèle d'Elovich variaient entre 0,79 et 0,65 ce qui suggère que le modèle d'Elovich offre une meilleure description de la cinétique d'adsorption de la métribuzine par la sodalite.

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

Adsorbant	Modèle d'Elovich		
Sodalite	$\alpha = 0.25 \text{ (mg g}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\beta = 1.55$	$R^2=0.79$
Nanocomposite	$\alpha = 0.08 \text{ (mg g}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\beta = 2358,96$	$R^2=0.65$

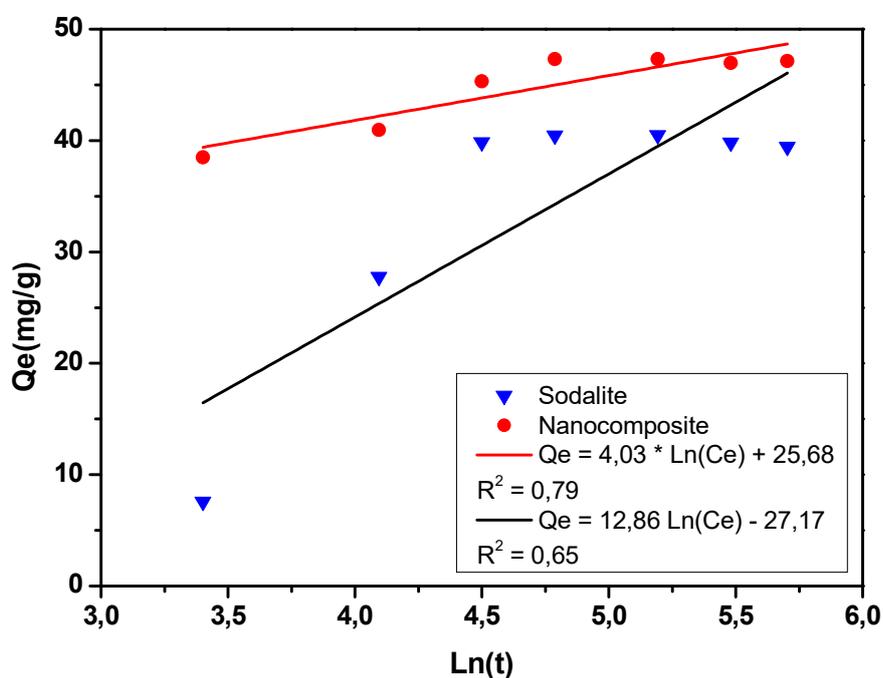


Figure IV.13 : Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle d'Elovich.

#### IV.2.5.4 Interprétation des résultats

Le bilan de l'analyse cinétique de l'adsorption du polluant par les deux adsorbants, en utilisant les modèles linéaires du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre, ont révélé que :

Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre présente des coefficients de corrélation de 0,99 pour le nanocomposite et de 0,98 pour la sodalite, indiquant ainsi une bonne adéquation aux données expérimentales pour les deux matériaux, ces valeurs sont nettement supérieures à celles du pseudo-premier ordre ( $R^2= 0.73$  pour PCL/SOD,  $R^2=0.63$  pour la SOD).

En se basant sur les tableaux précédents, on peut déduire que la rétention de la métribuzine suit effectivement une cinétique de type second ordre. Ces résultats sont cohérents avec d'autres études sur l'adsorption de la métribuzine. [7,11].

#### IV.2.6 Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est associé systématiquement au processus thermique, soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), seront calculés selon les lois de la thermodynamique [15]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{IV.6})$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{IV.7})$$

$$K_C = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{IV.8})$$

L'effet de la température sur l'absorption de la métribuzine par le nanocomposite et la sodalite a été étudié en calculant les paramètres thermodynamiques pouvant expliquer la nature des interactions adsorbat-adsorbant. Selon l'équation de Van't Hoff (équation IV.8), les valeurs  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour la sorption de la métribuzine peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $\ln K_L$  en fonction de  $1/T$ . Les paramètres thermodynamiques sont résumés dans le tableau IV.7 et illustrés dans la figure IV.14.

$$\ln k_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{IV.9})$$

Tableau IV.7: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite

Paramètre	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 30 °C	R <sup>2</sup>
Sodalite	5.90	0.92	-0.23	0.68
Nanocomposite	4.74	1.07	-0.97	0.71

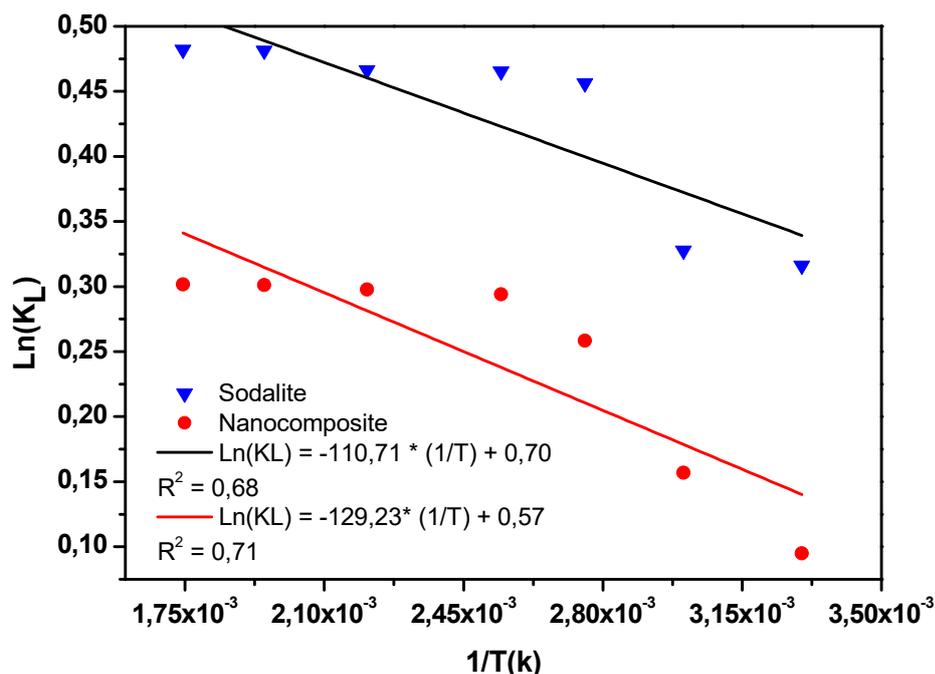


Figure IV.14 : Courbe des données thermodynamiques de l'adsorption de la métribuzine sur la sodalite et le nanocomposite.

Les valeurs de la variation d'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ) des réactions d'adsorptions métribuzine-sodalite et métribuzine-nanocomposite à 30 °C étaient respectivement de -0.23 et -0.97 kJ/mol, ces résultats indiquent un processus d'adsorption physique et spontanée. La valeur positive obtenue pour  $\Delta H^\circ$  indique un processus de sorption endothermique. Ce processus pourrait être dû à l'augmentation du taux de diffusion et de la mobilité de la métribuzine depuis la couche limite externe vers les pores des adsorbants en raison de l'augmentation de la température [16]. La valeur positive de  $\Delta S$  a montré l'affinité de l'herbicide pour la sodalite et le nanocomposite.

### IV.3. Etude de l'adsorption sur le glyphosate

#### IV.3.1 Etude spectrale du glyphosate

Pour identifier la longueur d'onde d'absorption optimale ( $\lambda_{\max}$ ) du polluant testé, une solution diluée de plusieurs concentrations a été soumise à une analyse au spectromètre UV-Visible. La longueur d'onde maximale est obtenue par balayage automatique du domaine spectral 190-800nm. La figure IV.15 montre clairement l'existence d'un pic à une longueur d'onde de 210 nm avec un maximum d'absorbance.

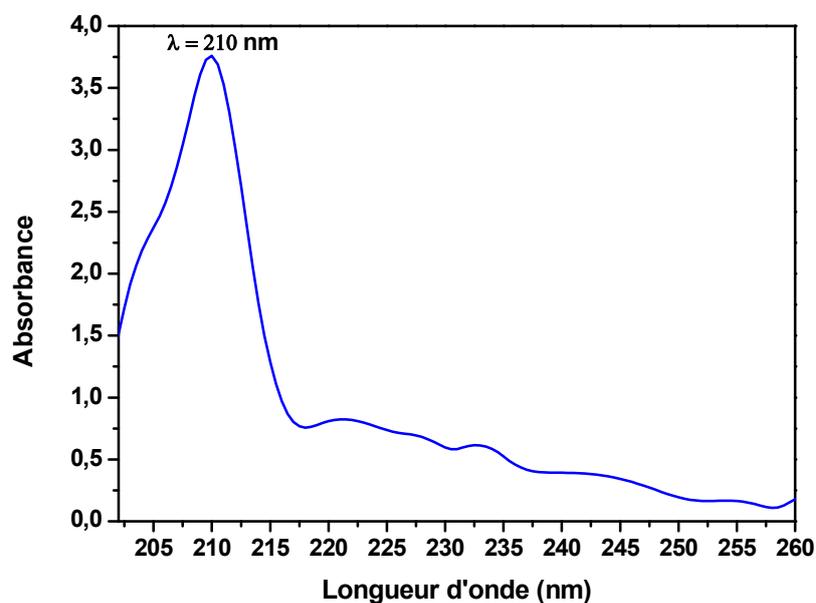


Figure IV.15 : spectre UV-Vis du glyphosate.

#### IV.3.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

Afin de calculer la concentration du polluant correspondante à chaque absorbance mesurée, nous avons créé une série d'échantillons pour construire une courbe d'étalonnage qui est représentée en traçant la densité optique DO en fonction de la concentration (voire figure IV.16).

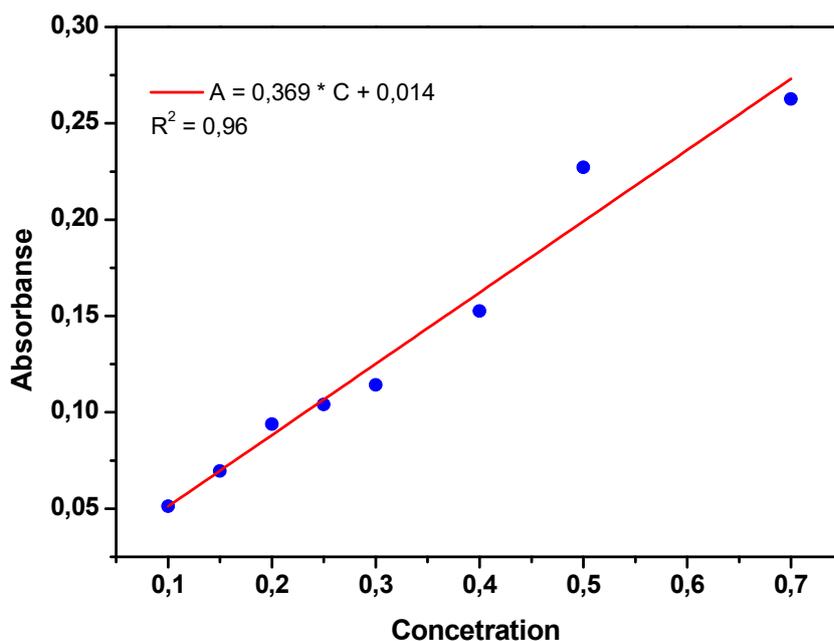


Figure IV.16 : Courbe d'étalonnage du glyphosate.

### ***IV.3.3 Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption***

L'adsorption du glyphosate est effectuée sur la sodalite et le nanocomposite. Différents paramètres affectent le processus de fonctionnement d'adsorption. Les principaux facteurs étudiés dans ce travail affectant l'élimination du glyphosate comprennent le pH, la concentration initiale de glyphosate, la température, la dose d'adsorbant et le temps de contact.

#### ***IV.3.3.1 Effet du temps de contact***

La capacité d'élimination du glyphosate par les adsorbants étudiés dépend du laps de temps entre l'adsorbant et l'adsorbat. Par conséquent, les solutions ont été agitées pendant 30 à 300 minutes pour l'évaluation du temps d'équilibre pour l'adsorption. Comme illustré dans la figure IV.17, la quantité de glyphosate adsorbée par les deux matériaux a augmenté à mesure que le temps de contact augmente de manière constante jusqu'à 180 minutes. Au début l'adsorption du glyphosate s'effectuait de manière assez rapide, mais elle ralentissait après 120 minutes de contact. Cependant, l'équilibre de processus d'adsorption est atteint au bout de 180 minutes et aucune variation significative n'a ensuite été observée dans l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

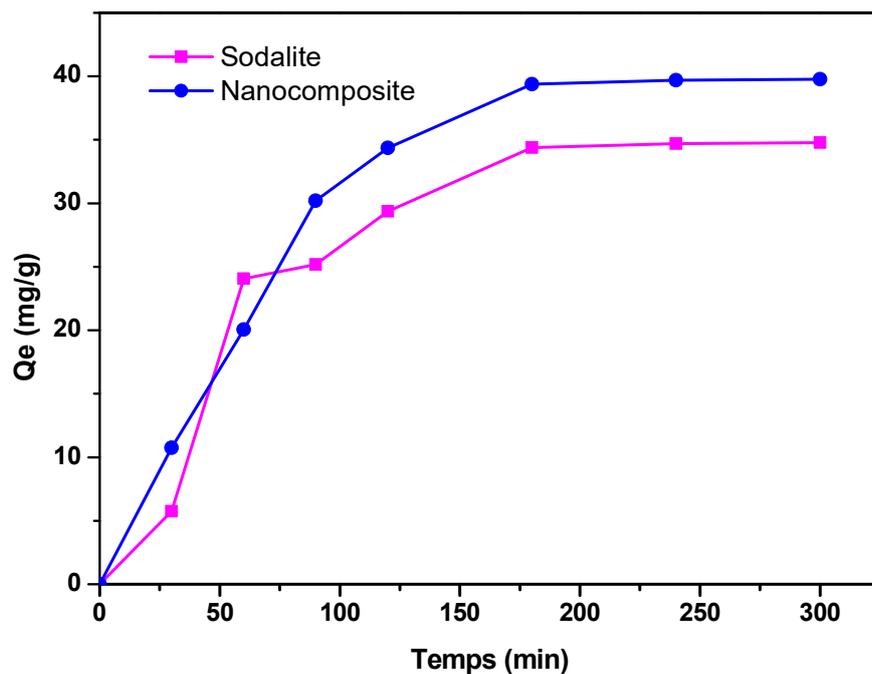


Figure IV.17 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du glyphosate.

#### IV.3.3.2 Effet de la masse des adsorbants

L'effet d'une dose d'adsorbant allant de 10 à 50 mg sur la rétention du glyphosate est présenté sur la figure IV.18. La méthode consiste à faire varier la masse tout en gardant le reste constant.

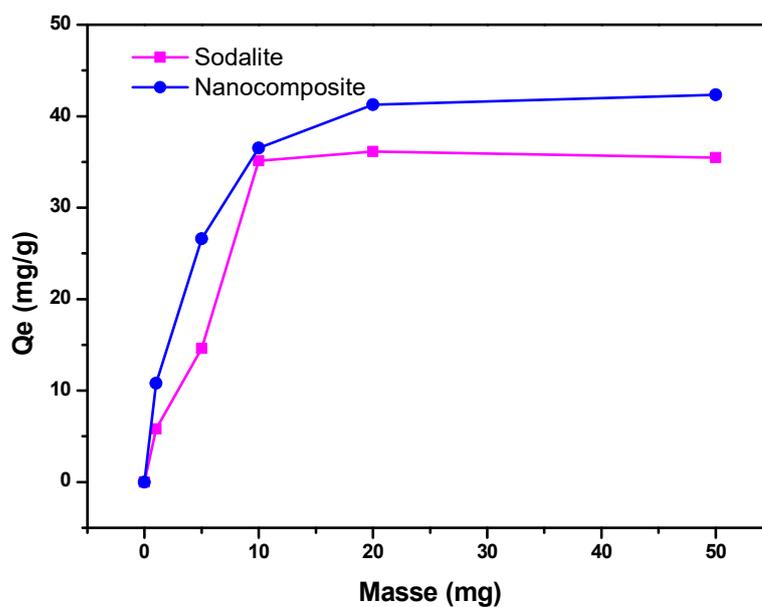


Figure IV.18 : Effet de la masse des adsorbants sur la rétention du glyphosate.

On constate que l'élimination du glyphosate augmente progressivement à mesure que la quantité d'adsorbant dans la dispersion augmente. Cela est dû à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles, et à l'augmentation de la nouvelle surface avec l'accroissement de la quantité d'adsorbant. A partir de ce point, la capacité d'adsorption du glyphosate (42.12 mg/g) avec une masse supérieure à 20 mg est quasiment constante et atteint l'équilibre d'adsorption [17].

#### IV.3.3.3 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du glyphosate sur les adsorbants préparés est illustré sur la figure IV.19. L'expérience a été faite à différentes concentrations (20 à 100 mg/L) à une masse fixe d'adsorbant de 0,02 g et à pH initial de la solution avec le temps d'équilibre à température ambiante. Comme illustré par ce graphique, la capacité d'adsorption ( $Q_e$ ) des deux matériaux augmente à mesure que la concentration initiale du glyphosate augmente. L'élévation de cette concentration entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. ( $Q_e$  de 9,94 à 40,86 mg/g et de 10,9 mg/l à 49,82 mg/l).

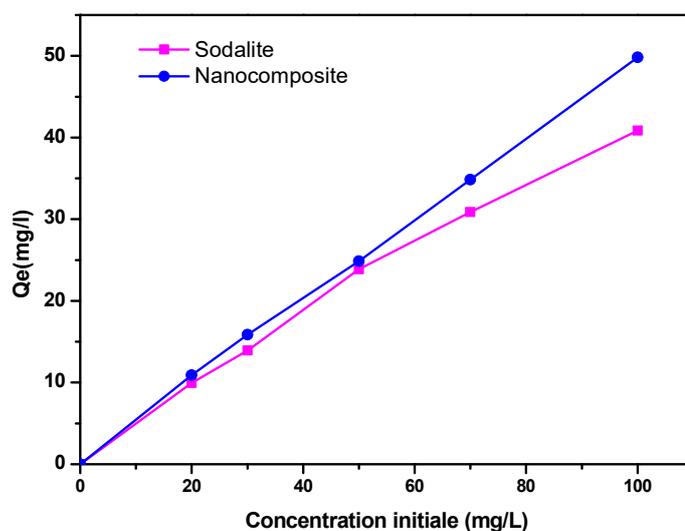


Figure IV.19 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du glyphosate.

La concentration initiale élevée du polluant améliore l'interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [18]. Ces résultats sont constatés auprès de différents chercheurs et rapportés dans différentes littératures [19-22].

#### IV.3.3.4 Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du glyphosate et la prédiction des capacités d'adsorption maximales des deux adsorbants sont réalisées par l'analyse des données de la quantité adsorbée en fonction de la température représentées dans la figure IV.20.

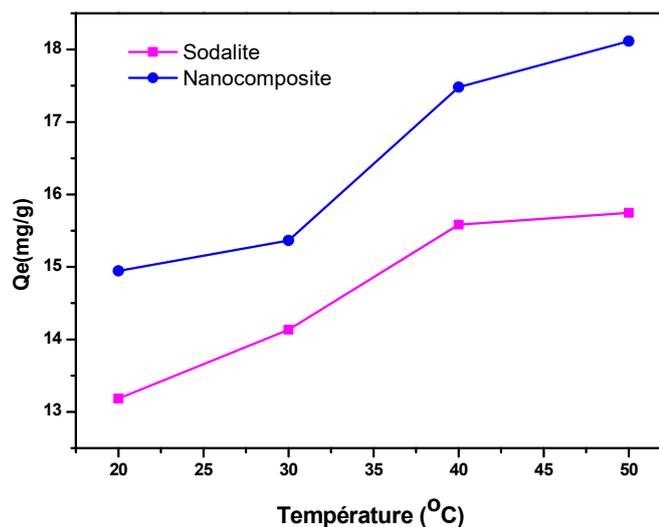


Figure IV.20 : Effet de la température sur l'adsorption du glyphosate.

On remarque sur cette figure que la quantité adsorbée augmente lorsque la température augmente pour les deux adsorbants, ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Lu et al [23].

#### IV.3.3.5 Effet de pH

Le pH de la solution est un paramètre essentiel lors du processus d'adsorption. L'effet du pH initial sur l'élimination du glyphosate a été étudié dans la plage de pH de 2 à 12 avec une concentration initiale de 2 g/L et une masse d'adsorbant de 0,05 g, les résultats sont présentés sur la figure IV.21. L'élimination maximale a été enregistrée à pH acide, avec une capacité d'adsorption de 48 mg/g. À pH acide, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, tandis que le glyphosate est chargé négativement. Ainsi, des interactions électrostatiques entre la charge nette de l'adsorbant et la charge négative du glyphosate se sont produites. Le pH plus bas a provoqué la déprotonation des groupes amine ( $\text{NH}^-$ ), phosphate ( $\text{PO}_3^-$ ) et carboxyle ( $\text{COOH}^-$ ) dans les molécules de glyphosate [24-27].

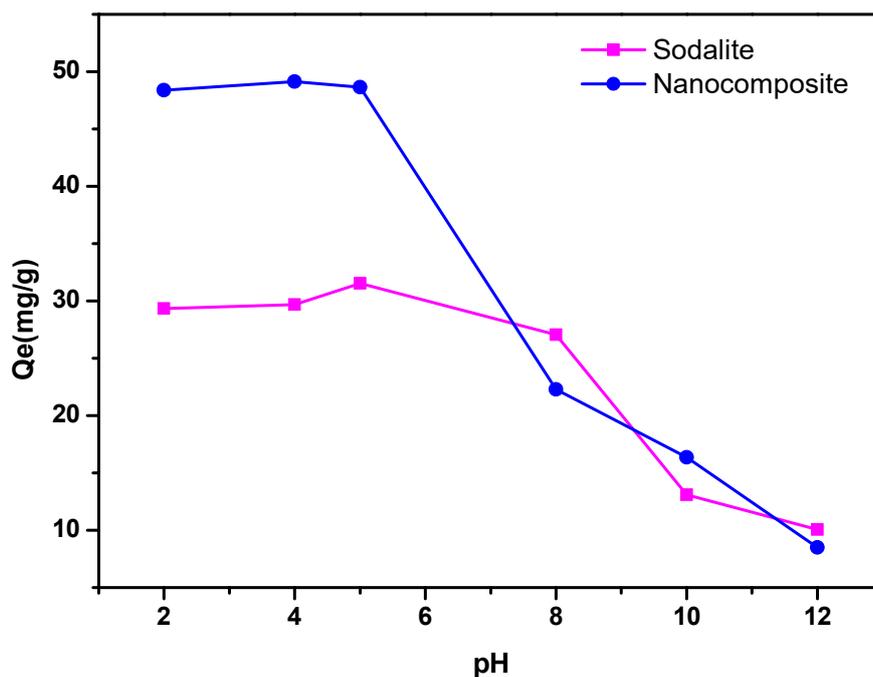


Figure IV.21 : Effet de PH sur l'adsorption du glyphosate.

#### *IV.3.4 Modélisation des isothermes d'adsorption*

Les données d'équilibre étaient analysés par les isothermes les plus couramment utilisés; le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

##### *IV.3.4.1 Isotherme de Langmuir*

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption de l'adsorbant se produit sur une surface homogène par adsorption monocouche. De plus tous les sites de liaison de la surface ont la même énergie de sorption. Les données de l'isotherme de Langmuir d'adsorption du glyphosate sur les deux adsorbants sont déterminées à partir de la courbe (figure IV.22), et les paramètres de l'isotherme sont représentés dans le tableau IV.8.

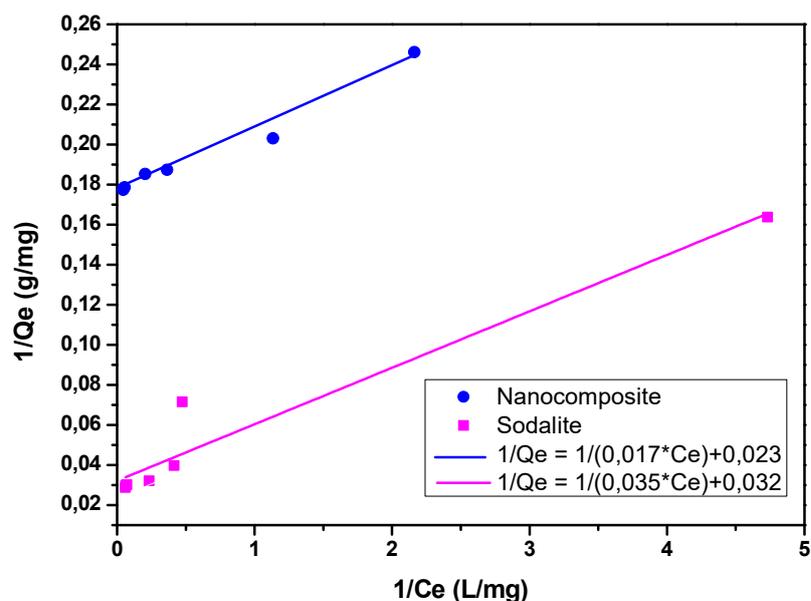


Figure IV.22 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

#### IV.3.4.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, admis une surface de sorption hétérogène avec des sites possédant des énergies d'adsorption différentes. Les valeurs de l'isotherme de Freundlich d'adsorption du glyphosate sur les deux adsorbants sont représentées dans le tableau IV.9 et illustrées sur le tracé de la figure IV.23.

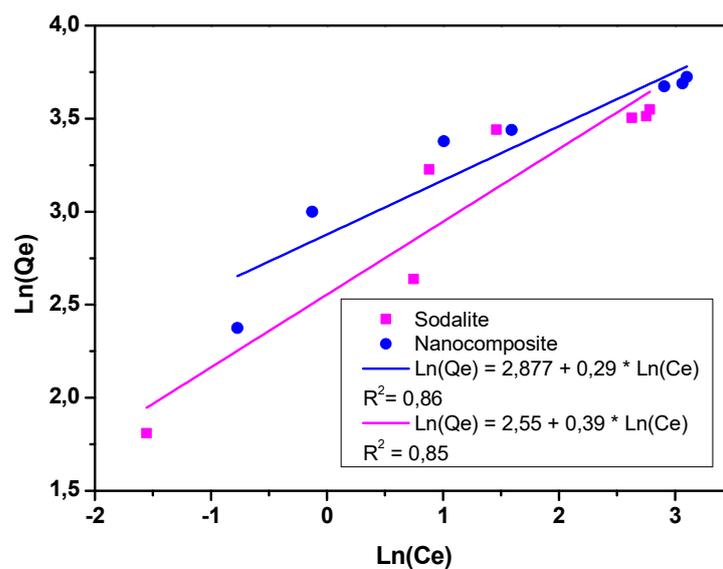


Figure IV.23 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

A partir des isothermes présentés dans la figure IV.23 et sur la base des paramètres mesurés pour les deux modèles, le coefficient de corrélation de Langmuir ( $R^2 = 0,97$ ) du nanocomposite était supérieur à celui du modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,86$ ), ce qui montre que le modèle de Langmuir est plus approprié pour conclure à l'adsorption équilibrée du glyphosate sur nos matériaux.

#### IV.2.4.2 Isotherme de Temkin

A partir du tracé de l'isotherme Temkin présenté sur la figure IV.24 et le tableau IV.10, les valeurs suivantes ont été estimées :  $K_t = 0,33 \text{ L mg}^{-1}$ ,  $B_T = 15,73 \text{ J mol}^{-1}$  pour la sodalite et  $K_t = 0,19 \text{ L mg}^{-1}$ ,  $B_T = 22,73 \text{ J mol}^{-1}$  pour le nanocomposite, ce qui est une indication que le processus d'adsorption est physique.

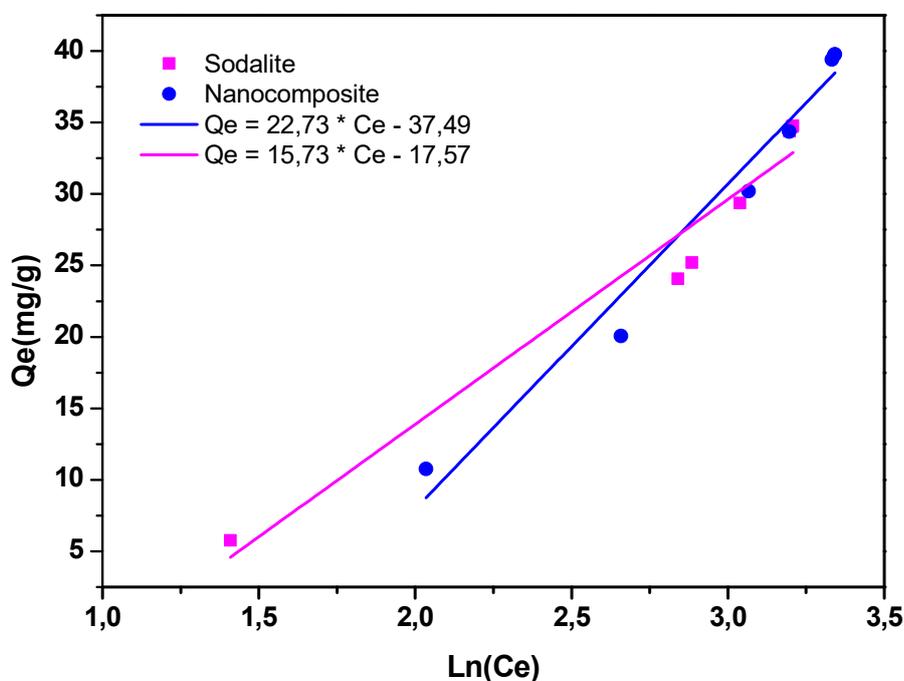


Figure IV.24: Isotherme de Temkin pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

Les coefficients de corrélation ( $R^2=0.97$  pour la sodalite et  $R^2=0.94$  pour la sodalite) permet de conclure que d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé suit l'isotherme de Temkin.

Tableau IV.8 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

Adsorbant	Isotherme de Langmuir		
Sodalite	$Q_{\max} = 31.25 \text{ mg/g}$	$K_1 = 1.107$	$R^2 = 0.94$
Nanocomposite	$Q_{\max} = 43.47 \text{ mg/g}$	$K_1 = 0.767$	$R^2 = 0.97$

Tableau IV.9 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

Adsorbant	Isotherme de Freundlich		
Sodalite	$n = 2.56$	$K_f = 12.81 \text{ (mg/g)}$	$R^2 = 0.85$
Nanocomposite	$n = 3.45$	$K_f = 31.44 \text{ (mg/g)}$	$R^2 = 0.86$

Tableau IV.10 : Paramètres de l'isotherme de Temkin d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite synthétisé.

Adsorbant	Isotherme de Temkin		
Sodalite	$B_T = 15.73 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$K_t = 0.33 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.97$
Nanocomposite	$B_T = 22.73 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$K_t = 0.19 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.94$

### IV.3.5 Cinétique d'adsorption

Pour mieux prédire la cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite, les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été utilisés.

#### IV.3.5.1 Cinétique du pseudo-premier ordre

Les profils cinétiques du glyphosate dans la sodalite et le nanocomposite sont montrés sur la figure IV.25 et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.11. Le nanocomposite affiche une capacité d'adsorption plus grande à celle de la sodalite.

Tableau IV.11: Paramètres cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption du glyphosate.

Adsorbant	Cinétique du pseudo-premier ordre		
Sodalite	$Q_e = 30,88 \text{ mg/g}$	$K_1 = -1.66 \cdot 10^{-5}$	$R^2 = 0.81$
Nanocomposite	$Q_e = 38.86 \text{ mg/g}$	$K_1 = -2 \cdot 10^{-5}$	$R^2 = 0.91$

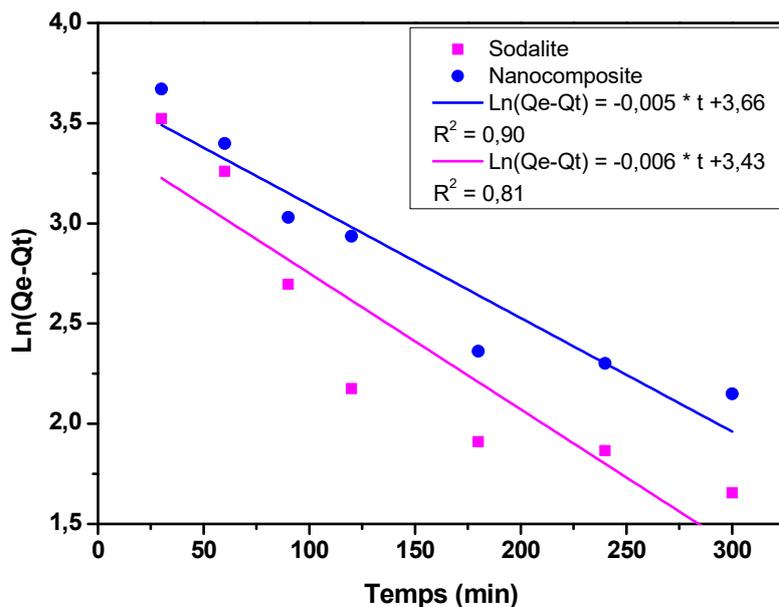


Figure IV.25 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-premier ordre.

**IV.3.5.2 Cinétique du pseudo-deuxième ordre**

La cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du glyphosate sur les deux adsorbants est présentée dans le tableau IV.12 et tracée sur la figure IV.26.

Tableau IV.12 : Paramètres cinétique du pseudo-deuxième ordre du glyphosate pour la sodalite et le nanocomposite

Adsorbant	Cinétique du pseudo-deuxième ordre		
	Sodalite	Qe =62.5 mg/g	K <sub>2</sub> = 8.51*10 <sup>-5</sup>
Nanocomposite	Qe = 58.82 mg/g	K <sub>2</sub> = 1.55*10 <sup>-5</sup>	R <sup>2</sup> =0.96

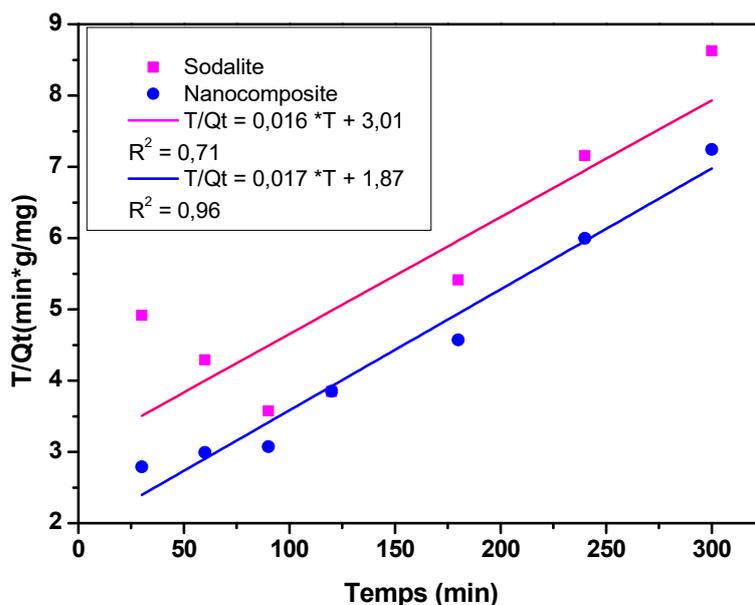


Figure IV.26 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle pseudo-second ordre.

Les résultats constatés dans les deux figures précédentes indiquent que le modèle de pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0,91$ ) est plus approprié pour décrire les données de l'étude cinétique de l'adsorption du glyphosate par le nanocomposite avec une quantité d'adsorption de 38.86 mg/g. Cependant, le modèle de pseudo- deuxième ordre ( $R = 0,96$ ) décrit mieux cette cinétique avec une capacité d'adsorption de 58.82 mg/g. Ces résultats sont conformes à ceux rapportés par une étude précédente [22].

#### IV.3.5.3 Modèle d'Elovich

La figure IV.27 présente le modèle d'Elovich pour l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite. Les paramètres du modèle associés ont été calculés et sont présentés dans le tableau IV.13.

Comme le montre cette figure, on peut noter que le modèle d'Elovich pour l'adsorption du glyphosate sur les adsorbants synthétisés a donné un bon ajustement avec des valeurs de  $R^2$  égale à 0.93 et 0.86. Ces résultats montrent que l'adsorption du glyphosate sur ces adsorbants pourrait être décrite à l'aide de ce modèle. Ceci confirme l'existence d'interactions chimiques entre les sites actifs à la surface des adsorbants et les ions de polluant dans la solution.

Tableau IV.13 : Paramètres cinétique de modèle d'Elovich du glyphosate pour la sodalite et le nanocomposite

Adsorbant	Modèle d'Elovich		
Sodalite	$\alpha = 0.08 \text{ (mg g}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\beta = 0.99$	$R^2=0.93$
Nanocomposite	$\alpha = 0.07 \text{ (mg g}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\beta = 1.14$	$R^2=0.86$

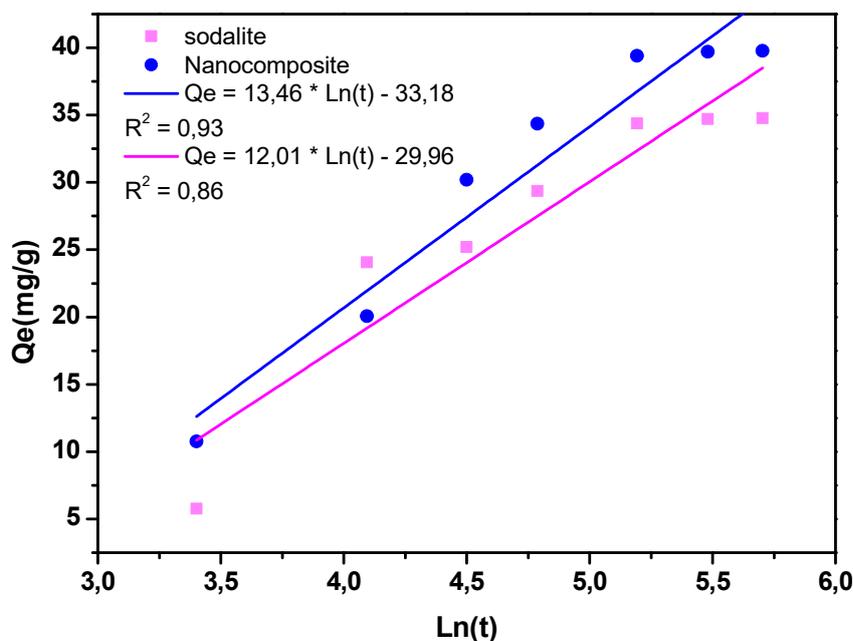


Figure IV. 27 : Cinétique d'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite par le modèle d'Elovich.

### IV.3.6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont essentiels pour évaluer le processus d'adsorption car ils fournissent des informations détaillées sur les changements énergétiques inhérents, ces paramètres sont illustrées dans la figure IV.28 et regroupées dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du glyphosate sur la sodalite et le nanocomposite.

Paramètre	$\Delta S^{\circ}$ (J/mol. K)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) pour 30 °C	$R^2$
Sodalite	10.56	3.13	-0.18	0.88
Nanocomposite	13.88	4.14	-0.04	0.87

Ce tableau affirme que l'adsorption est un processus endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) et que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. Le  $\Delta H^\circ > 0$ , il est de  $3.13 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la sodalite et  $4.14 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour le nanocomposite. Lorsque la valeur de  $\Delta H^\circ > 0$  est inclus entre (5 et 10)  $\text{kJ mol}^{-1}$ , le mécanisme d'adsorption est la physiosorption.  $\Delta S^\circ$  est également positif pour les deux adsorbants, donc le degré de liberté augmente à l'interface solide-liquide pendant le processus d'adsorption. La valeur négative de  $\Delta G^\circ$  du système glyphosate indique que la réaction est spontanée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de S. Besghaier et al [17].

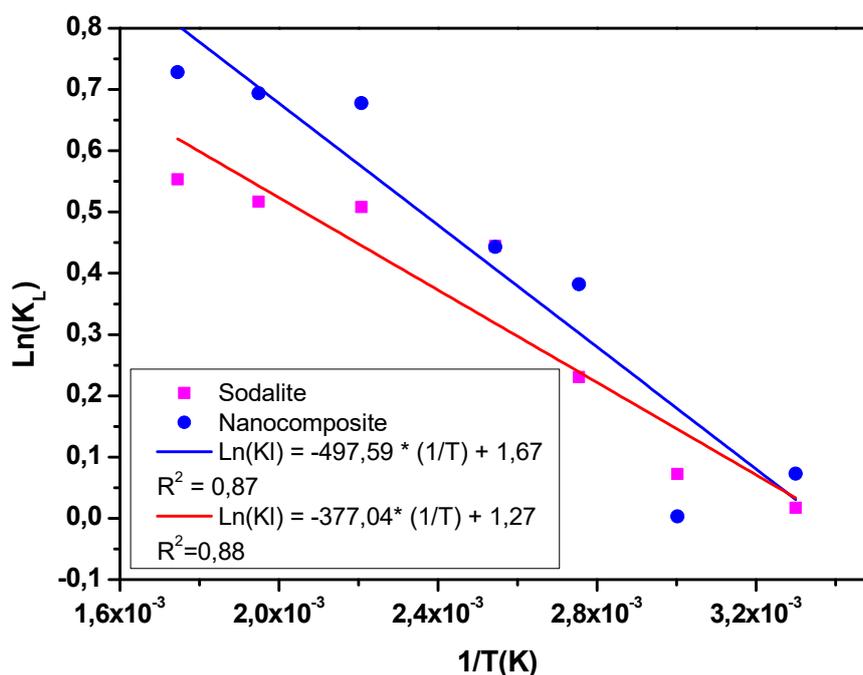


Figure IV.28 : Données thermodynamiques pour l'adsorption.

#### IV.4. Conclusion

Notre étude expérimentale était axée sur l'élimination de la Métribuzine et du glyphosate sur des matériaux synthétiques par le processus d'adsorption. L'analyse UV-Visible révèle que la métribuzine présente une absorption maximale à une longueur d'onde de 293 nm et le glyphosate à 210 nm. La recherche des paramètres influençant le processus d'adsorption, tels que le pH de la solution de polluant, la durée de contact, la quantité d'adsorbant, et la concentration initiale, a révélé que les conditions optimales pour l'adsorption de la métribuzine et du glyphosate par l'adsorbant sodalite et nanocomposite sont les suivants : le temps d'équilibre de la métribuzine était de 90 min pour la sodalite et

120 min pour le nanocomposite ; et pour le glyphosate l'équilibre est atteint au bout de 180 min sur les deux adsorbants.

Les résultats d'analyse ont montré qu'avec une masse optimum de 0.05g le nanocomposite présentait une capacité d'adsorption de la métribuzine supérieure à celle de la sodalite, la même remarque a été faite pour le glyphosate mais à 0.02 g d'adsorbant. Dans l'effet de concentration, on n'a pas constaté de palier de saturation et la capacité d'adsorption croit avec l'augmentation de la concentration initiale des polluants étudiés. La température influence positivement le processus d'adsorption des herbicides sur les deux adsorbants, une quantité élevée a été observée à une température dépassant 40°C. Dans la mesure du pH, on a repéré un maximum d'adsorption de métribuzine sur la sodalite à pH 6, et à pH 5 sur le nanocomposite. En revanche l'adsorption du glyphosate a enregistré une valeur élevée et stable à pH acide. L'isotherme de Langmuir linéaire a été remarquablement bien ajustée pour décrire l'adsorption des polluants par rapport au modèle de Freundlich.

L'étude cinétique a indiqué que l'adsorption était régie par plusieurs mécanismes avec divers processus dominant les différentes étapes de l'adsorption.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre représente mieux le processus d'adsorption des polluants étudiés.

L'étude thermodynamique a montré que le phénomène d'adsorption de la métribuzine et du glyphosate est spontané et endothermique.

*Références*

- [1] B. Belkacem, "Valorisation des argiles algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution" Thèse De Doctorat (2009), Abou Baker Belkaid-Tlemcen.
- [2] M.S. Derakhshan, O. Moradi, "The study of thermodynamics and kinetics methyl orange and malachite green by SWCNTs, SWCNT-COOH and SWCNT-NH<sub>2</sub> as adsorbents from aqueous solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3186-3194.
- [3] E. Emna, "Reactive de Surface d'argiles naturelles étude de L'adsorption de colorants anioniques." Thèse De Doctorat(2011), Université De Strasbourg, France.
- [4] O. Khelifi, I. Mehrez, W. Ben Salah, F. Ben Salah, M. Younsi, M. Nacef, A.M. Affoune, "étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne" ; *Larhyss Journal*, 28 (2016) 135-148.
- [5] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO<sub>2</sub>". Thèse de doctorat (2008). Université - Constantine 1.
- [6] M. Constantin, I. Asmarandei, V. Harabagiu, L. Ghimici, P. Ascenzi, P., & G. Fundueanu, (2013). "Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres". *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 74– 84.
- [7] A. Bettayeb, "Adsorption d'un herbicide (Métribuzine) sur différents matériaux poreux", Thèse de doctorat (2020), Université de Mascara.
- [8] Q. Zou, Y. Pu, Z. Han, N. Fu, S. Li, M. Liu, L. Hang, A. Lu, J. Mo, S. Chan, (2012) "Ultrasonic degradation of aqueous dextran: Effect of initial molecular weight and concentration", *Carbohydrate Polymers*, 90(1), 447–451.
- [9] O. Ou. Haouchine, E. Barriuso , Y. Mayata , K. M. Moussaoui, "Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination", *Environ Monit Assess* (2013) 185:4107–4115
- [10] R. Calvet, E. Barriuso, C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay et Y. Coquet. (2005) "Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales". Édition France Agricole. France.

- [11] E. Fatemeh, M. D. Farshid M. and M. TShokrollahzadeh, (2020) "Kinetic and Isotherm Studies of Adsorption of the Metribuzin Herbicide on an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT@PDA Hybrid Magnetic Nanocomposite in Wastewater", *Ind. Eng. Chem. Res.* 59(20) 9604–9610
- [12] W. C. S. Huang, Y. G. Hsieh, T. H. Huang, P.T. Hsiehi, B. H. Han, Y. K et al, (2008) "Studies on the conducting nano \_composite prepared by in situ polymirisation of aniline monomers in a neat (aqueous) synthetic mica clay", *J. poly. Sci*, 46, 1800-1809.
- [13] P. H. Y. Li, R. L. Bruce, M. D. Hobday, (1999) "Pseudo First Order Rate Model for the Adsorption of an Organic Adsorbate in Aqueous Solution". *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 74, 55–59.
- [14] Y. S. Ho, G. McKay, (1999) "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes". *Process Biochem*, 34, 451–465.
- [15] E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J.C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, (2019) "A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption", *Journal of molecular liquids*, 273, 425-434.
- [16] B. Ara, J. Shah , M. R. Jan, S. Aslam, (2013) "Removal of metribuzin herbicide from aqueous solution using corn cob", *International Journal of Science, Environment and Technology*, 2(2) 146 – 161
- [17] S. Besghaier, J. A. Cecilia, N. Chouikhi<sup>1</sup>, E. V.García<sup>3</sup> · E. R. Castellón · M. Chlendi<sup>1</sup>, M.Bagane, (2021) "Glyphosate adsorption onto porous clay heterostructure (PCH): kinetic and thermodynamic studies", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*,
- [18] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang (2011) "Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis". *J Hazard Mater* 198:282–290.
- [19] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia (2013) "Comparatvie study of methylene blue dye adsorption onto actviated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes". *Chem Eng Res Des* 91:361–368
- [20] N. K. Mondal, S. Kar(2018) "Potentiality of banana peel for removal of congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies". *Appl Water Sci* 8:157

- [21] N.P. Raval, P. U. Shah, N. K. Shah (2016) "Nanoparticles loaded biopolymer as effective adsorbent for adsorptive removal of malachite green from aqueous solution". *Water Conserv Sci Eng* 1:69–81
- [22] A. L. Lita, E. Hidayat, N. M. M. Sarbani, Hi. Harada, S. Yonemura., Y. Mitoma, (2023) "Glyphosate Removal from Water Using Biochar Based Coffee Husk Loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Water*, 15, 2945.
- [23] J. Lu, S. Yang Liu and N. Xu, (2017) "Treatment of Glyphosate Mother Liquor by Catalytic Wet Oxidation", *Asian Journal of Chemistry*; 29(8) 1817-1820.
- [24] A. Serra-Clusellas, L. De Angelis, M. Beltramo, M. Bava, J. De Frankenberg, J. Vigliarolo, N. Di Giovanni, J. D. Stripeikis, J. A. Rengifo-Herrera, M. M. F. de Cortalezzi, (2019) "Glyphosate and AMPA removal from water by solar induced processes using low Fe(III) or Fe(II) concentrations". *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 1932–1942.
- [25] A. L. Valle, F. C. C. Mello, R. P. Alves-Balvedi, L. P. Rodrigues, L. R. Goulart, (2019) "Glyphosate detection: Methods, needs and challenges". *Environ. Chem. Lett*, 17, 291–317.
- [26] M.M. Nourouzi, T.G. Chuah, T.S.Y. Choong, F. Rabiei, (2012) "Modeling biodegradation and kinetics of glyphosate by artificial neural network". *J. Environ. Sci. Health-Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, 47, 455–465.
- [27] N. Hosseini, M. R. Toosi, (2019) "Removal of 2,4-D, glyphosate, trifluralin, and butachlor herbicides from water by polysulfone membranes mixed by graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Study of filtration and batch adsorption". *J. Environ. Health Sci. Eng*, 17, 247–258.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de trois thématiques : chimie des matériaux (synthèse des adsorbants), génie des procédés (processus d'adsorption) et l'environnement (traitement des eaux).

Le travail mené dans cette recherche a été consacré à la synthèse de trois matériaux, en premier lieu, le choix est porté sur le kaolin et un biopolymère. Nous avons procédé à la synthèse de la polycaprolactone à partir de son monomère puis à la sodalite à partir d'une argile de type kaolin et ensuite l'élaboration du nanocomposite sodalite/polycaprolactone.

Le choix de ce polymère n'est pas fortuit car notre objectif était la mise au point d'un dépolluant biodégradable. La caractérisation de ces matériaux est faite par différentes méthodes (FTIR, DRX, XRF, MEB, ATG, BET et AFM), ces mesures ont montré une différence dans la composition chimique, la morphologie structurale et texturale et la surface spécifique.

Ce travail nous a également permis d'étudier l'élimination de deux polluants organiques, cas du glyphosate et de la métribuzine, susceptible d'être présent dans les eaux souterraines ou superficielles.

L'étude du phénomène d'adsorption de ces herbicides sur nos adsorbants selon les différents paramètres a montré que l'utilisation de la sodalite et du nanocomposite a donné des résultats très satisfaisants, le nanocomposite s'est avéré un meilleur adsorbant que la sodalite, mais d'une façon générale, les matériaux préparés aboutissent à un rendement important et cela est bien démontré à travers les quantités adsorbées dans l'étude des différents facteurs influents l'adsorption ainsi la masse d'adsorbant, le temps de contact, la température, la concentration initiale du polluant, et enfin le pH qui est le facteur dominant dans les procédés d'adsorption. La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle est en parfaite corrélation dans presque tous les cas étudiés avec le modèles de Langmuir.

La modélisation de la cinétique de l'élimination des polluants a montré son accord avec un modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux types de matériaux étudiés.

Sur la base de l'ensemble de nos résultats, nous constatons que les nanocomposites sont des matériaux qui, par leurs propriétés physico-chimiques, sont capables d'éliminées les POP's. Selon le caractère basique ou acide de différentes surfaces des adsorbants à base d'argile, ces derniers enferment les polluants (glyphosate et métribuzine) en solution et leur cinétique d'adsorption permet l'accélération de la fixation.

## Conclusion générale

---

L'étude thermodynamique a dévoilé que ce processus est spontané et endothermique.

Il ressort de cette étude que le nanomatériau conçu par association de constituants de diverses natures se révèle être un adsorbant efficace, il dispose d'un potentiel adsorbant important envers les polluants organiques.

En termes de perspectives, nous encourageons l'application pratique de ces matériaux pour le traitement d'effluents réels. Par ailleurs, la caractérisation des matériaux pourrait être approfondie en utilisant d'autres méthodes, notamment l'analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons (XPS), l'analyse par microscopie MET-EDX et la mesure du potentiel électrocinétique pour évaluer la charge de surface des particules. Une piste d'amélioration consisterait également à modifier les propriétés des matériaux synthétisés afin d'accroître leur capacité de rétention respective et envisager l'utilisation de ces matériaux pour traiter d'autres polluants.