



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : D/ 2021

Thèse pour l'obtention du
DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES
SPECIALITE : GENIE DES PROCÉDES

Présentée par

Mme Zohra MEKIBES

**Fixation de polluants émergents par des supports
ligno-cellulosiques**

Date de soutenance : Le 27 /07/2021 à l'Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Devant le Jury :

Président	Mr Mostefa BELHAKEM	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	Mr Abdelaziz BENDRAOUA	Pr.	U.S.T.O.M.B - Oran
Examineur	Mr Mohamed HADJEL	Pr.	U.S.T.O.M.B- Oran
Examineur	Mr Ahmed BOUCHERDOUD	M.C.A	Université de Relizane
Directeur de thèse	Mr. Benaouda BESTANI	Pr.	Université de Mostaganem
Co-directrice de thèse	Mme Nadia DOUARA	M.C.B	Université de Mostaganem
Invité	Mr Nouredine BENDERDOUCHE	Pr.	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2020/2021

A la mémoire de mon défunt mari

A ma mère

A mes frères et sœurs

A mes adorables filles

REMERCIEMENTS

Je remercie, en premier lieu, Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toute ces années.

Mes sincères remerciement vont à mon directeur de thèse Monsieur Benaouda BESTANI d'avoir accepté d'être mon conseil, mon soutien et de m'avoir guidé durant ces longue années .Sa sincérité, sa passion du travail et sa gentillesse m'ont permis d'aboutir à ce modeste travail.

Je tiens à remercier aussi mon co-directeur de thèse Docteur Nadia DOUARA pour tous les efforts qu'elle a porté pour la réalisation de ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à monsieur Mostefa BELHAKEM Professeur à l'université de Mostaganem de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je remercie Monsieur Abdelaziz BENDRAOUA et Monsieur Mohamed HADJAL professeurs à l'Université des Sciences et de Technologie d'Oran (USTO-MB) d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Un remerciement à Monsieur Ahmed BOUCHERDOUDE Maître de conférences à l'Université à Relizane pour avoir fait l'honneur de faire partie de membre des jurys.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Noureddine BENDERDOUCHE Professeur à l'université de Mostaganem de m'avoir enseigné en graduation et en post-graduation. Son aide dans la réalisation de ce travail a été considérable.

Je tiens à remercier aussi tous les responsables du laboratoire de recherche : Structure, Elaboration et Application Matériaux Moléculaires (SEAMM) pour leur chaleureux accueil et orientations que pour l'esprit de recherche.

Je n'oublierai pas non plus l'ensemble des membres du laboratoire, de leur disponibilité et compétence qui ont contribué à faire avancer ce travail, plus particulièrement Dr. Mokhtar Benzekri Benallou, Mr Oukacha Douinat, Dr. Mohamed Hamzaoui, M^{me} Imane Gouaich, M^{elle} Halima Delali et M^{me} Nawal Moussa.

J'adresse mes vifs remerciements à ma famille et mes amis(es). Finalement, je remercie tous les enseignants du département de Génie des Procèdes.

Résumé

Une biomasse ligno-cellulosique, les feuilles de figuier dont l'abondance est importante dans notre pays ont été utilisées comme précurseur pour la préparation des charbons actifs à différents rapports (activant/biomasse) en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme agent d'activation. Les caractéristiques physiques (surface et porosité) ont été déterminées par l'adsorption de l'azote gazeux à 77 K (d'après la méthode de BET), et a montré la présence d'une surface spécifique de $658 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le FF-CR₁. La caractérisation chimique (fonctions de surface) a été effectuée par la méthode de Boehm et le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}), ce qui a confirmé le caractère acide des matériaux préparés. Les charbons actifs obtenus (FF-CR₁, FF-CR₂, FF-CR₃) ont fait l'objet d'une application en milieu aqueux pour des tests d'élimination de deux polluants émergents (Paracétamol et Amoxicilline) à partir des solutions préparées synthétiquement puis leurs capacités d'adsorption ont été comparées. Plusieurs paramètres sont étudiés afin d'optimiser les conditions opératoires pour une bonne adsorption de ces deux polluants; notamment, la cinétique d'adsorption, la dose de l'adsorbant et l'effet du pH de la solution. Les résultats sont adaptés aux modèles des isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption simulées sont très correctement décrites par le modèle de Langmuir que celles de Freundlich et de Temkin. La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle du pseudo second ordre. Les capacités d'adsorption atteintes sont respectivement de 53,28 et 44,67 mg g^{-1} pour l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le charbon actif préparé FF-CR₁. Cependant, cette étude a démontré que les feuilles de figuier activées chimiquement peuvent être utilisées comme nouvel adsorbant pour le traitement des eaux contaminées ou chargées en micropolluants émergents.

Mots clés: Feuilles de Figuier, activation, Charbons actifs, Caractérisation, Polluants émergents, Adsorption.

Summary

Lingo cellulosic biomasses, fig leaves, which are abundant in our country, were used as a precursor for activated carbons preparation using different ratio (activator/biomass) using phosphoric acid (H_3PO_4) as a chemical activator agent. Physical characterizations (surface and porosity) were determined by the adsorption of nitrogen gas at 77 K (described by BET method), and showed the presence of a specific surface of $658 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for FF-CR₁. The activated carbons obtained (FF-CR₁, FF-CR₂, FF-CR₃) were applied in an aqueous medium for tests on the elimination of two emerging pollutants (Paracetamol and Amoxicillin) from synthetic solutions and their adsorption capacities were then compared. Several parameters affecting adsorption rates were studied in order to optimize the operating conditions for a good adsorption of the studied pollutants; in particular, the adsorption kinetics, the adsorbent dose and the solution pH effect. The results are adapted to the adsorption isotherm models. The simulated adsorption isotherms are more correctly described by the Langmuir model than those of Freundlich and Temkin. The adsorption kinetics is well described by the pseudo second order model. The adsorption capacities reached are respectively 53.28 and 44.67 mg g^{-1} for Paracetamol and Amoxicillin FF-CR₁ activated carbon. However, this study demonstrated that chemically activated fig leaves can be used as a new adsorbent for the treatment of contaminated waters or waters loaded with emerging micro-pollutants.

Key words: Fig leaves, Activation, Activated Carbon, Characterizations, Emerging pollutants, Adsorption.

ملخص

تم استخدام الكتلة الحيوية lignocellulosic، أوراق التين التي تعتبر وفرتها مهمة في بلدنا بمثابة مقدمة لتحضير الكربون المنشط بنسب مختلفة (تنشيط / الكتلة الحيوية) باستخدام حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) للتنشيط الكيميائي. تم تحديد الخصائص الفيزيائية (السطحية والمسامية) عن طريق امتزاز غاز النيتروجين عند 77 كلفن (BET)، وأظهر وجود سطح محدد قدره 658 م² جم⁻¹. تم إجراء التوصيف الكيميائي (وظيفة السطح) من خلال طريقة Boehm ودرجة الحموضة عند نقطة الشحن الصفيرية (pH_{PZC})، مما يؤكد الطابع الحمضي للمواد. كان الكربون المنشط الذي تم الحصول عليه FF-CR₁، FF-CR₂، FF-CR₃ موضوع تطبيق في وسط مائي لاختبارات التخلص من ملوثين ناشئين (باراسيتامول وأموكسيسيلين) تم تحضيرهما صناعياً. تمت دراسة العديد من المعلمات من أجل تحسين ظروف التشغيل الامتزاز الجيد للملوثات المدروسة؛ على وجه الخصوص، حركية الامتزاز، جرعة الممتزات وتأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول. النتائج مناسبة لنماذج متساوية الامتزاز. تم وصف متساويات الامتزاز المحاكية بشكل صحيح للغاية بواسطة نموذج لانجمير أكثر من نظرائهم في Freundlich و Temkin. يتم وصف حركيات الامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج الدرجة الثانية الزائف. بلغت سعات الامتزاز المحققة 53.28 مجم / جم و 44.67 مجم / جم على التوالي الامتزاز الباراسيتامول والأموكسيسيلين بواسطة الكربون المنشط المحضر C-FFR₁ ومع ذلك، فقد أظهرت هذه الدراسة أنه يمكن استخدام أوراق التين المنشط كيميائياً كمتزاز جديد لمعالجة المياه الملوثة أو المحملة بالملوثات الدقيقة الناشئة.

الكلمات المفتاحية: أوراق التين، التنشيط، الكربون النشط، التوصيف، الملوثات الناشئة، الامتزاز

Table des matières

Introduction	1
I Polluant émergents	3
I.1 Effets des émergents sur la faune et la flore	5
I.2 Effets potentiels sur l'homme	5
I.2.1 L'Amoxicilline.....	6
I.2.2 Le Paracétamol.....	6
I.3 Les techniques d'élimination des polluants émergents	7
II Les charbons actifs et l'adsorption	8
II.1 Généralités sur les charbons actifs	8
II.1.1 Structure des pores du charbon actif	8
II.1.2 Préparation des carbones	9
II.1.3 L'activation.....	10
II.1.4 Structure poreuse.....	10
II.2 Charbon actif en poudre(CAP)	11
II.3 Charbon actif en grain	11
II.4 Techniques de caractérisations utilisées	12
II.4.1 L'indice d'iode.....	12
II.4.2 Indice de bleu de méthylène	12
II.4.3 Surface spécifique	12
II.4.4 Méthode de Boehm	12
II.4.5 La spectrométrie infrarouge.....	13
II.4.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	13
II.5 Généralitéssurl'adsorption	14
II.5.1 Définition de l'adsorption.....	14
II.5.2 Types d'adsorption	15
II.5.3 Adsorption physique (physisorption)	15
II.5.4 Adsorption chimique (chimisorption)	16
II.6 Description du mécanisme d'adsorption	16
II.7 Facteurs influençant l'adsorption.....	17
II.7.1 Vitesse d'adsorption	17
II.7.2 Nature de l'adsorbant	17

II.7.3	Nature du solvant	18
II.8	Isothermes d'adsorption en phase gazeuse selon IUPAC.....	18
II.9	Isothermes d'adsorption dans la phase liquide	19
III	Matériel et méthodes.....	21
III.1	Les adsorbats.....	21
III.2	Méthode de préparation des charbons actifs (FF-CR).....	21
III.3	Caractérisation du matériau obtenu	24
III.4	Protocole expérimental	24
III.4.1	Isotherme de Langmuir.....	26
III.4.2	Isotherme de Freundlich	26
III.4.3	Isotherme de Temkin.....	27
III.5	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	27
III.5.1	Modèle pseudo- premier ordre.....	27
III.5.2	Modèle pseudo – second ordre	27
III.5.3	Modèle de diffusion intra-particulaire.....	28
III.6	Paramètres thermodynamiques	28
IV	Résultats et Discussions	30
IV.1	Charbon actif rapport (rapport : 1/1)	30
IV.1.1	Caractérisation du matériau	30
IV.1.2	Application de l'adsorption	36
IV.2	Charbon actif rapport : 1/2.....	45
IV.2.1	Caractérisation du matériau (rapport ½).....	45
IV.2.2	Adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline.....	48
IV.2.3	Effet de température sur l'adsorption.....	52
IV.2.4	Cinétique d'adsorption	54
IV.3	Charbon actif de rapport 1/3	57
IV.3.1	Caractérisation du matériau	57
IV.3.2	Application de l'adsorption rapport 1/3	60
IV.3.3	Etude thermodynamique d'adsorption	66
IV.3.4	Etude cinétique.....	68
IV.4	Désorption.....	70
IV.4.1	Matériels et Méthodes	70
IV.5	Etude comparative.....	71

IV.5.1	Comparaison paramétrique de l'élimination des deux polluants émergents	72
IV.5.2	Comparaison des performances des FF-CR ₁ avec d'autres adsorbants	72
IV.5.3	Analyse par MEB	73
IV.5.4	Analyse par FTIR	74
IV.5.5	Performances des charbons actifs préparés	75
Conclusion	77
Références	79
Annexe	89

Liste des tableaux

Tableau I.1: Polluants émergents généralement trouvés dans les eaux usées.....	4
Tableau II.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ..	16
Tableau III.1: Structure et propriétés physico-chimiques du paracétamol et de l'Amoxicilline	21
Tableau IV.1: Caractéristiques des adsorbants préparés	30
Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.	31
Tableau IV.3:Analyse élémentaire des échantillons de FF et C-FF ₁	33
Tableau IV.4: Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les FF et FF-CR ₁	33
Tableau IV.5:Constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₁	41
Tableau IV.6:Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₁	42
Tableau IV.7: Paramètres cinétiques de l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR ₁	44
Tableau IV.8 : Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les FF et FF-CR ₂	45
Tableau IV.9:Valeurs de l'indice d'iode et de l'indice du bleu de méthylène	46
Tableau IV.10: Constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₂	51
Tableau IV.11: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₂	54
Tableau IV.12:Cinétiques d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₂	55
Tableau IV.13 : Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les FF et FF-CR ₃	58
Tableau IV.14: Paramètres de la structure poreuse des adsorbants utilisés.....	58
Tableau IV.15: Constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₃	65
Tableau IV.16: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₃	66
Tableau IV.17:Paramètres cinétiques d'adsorption des deux polluants par FF-CR ₃	68
Tableau IV.18: Etude comparative des capacités d'adsorption du charbon activé étudié avec d'autres adsorbants puisés de la littérature	73
Tableau IV.19: Etude comparative des capacités d'adsorption des charbons actifs étudiés	76
Tableau IV.20: Données des courbes d'étalonnage pour le Paracétamol et l'Amoxicilline	89
Tableau IV.21: pH _{ZPC} du charbon actif rapport 1/1	89
Tableau IV.22: Effet du temps sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1	89
Tableau IV.23: Effet de la dose sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1.....	89
Tableau IV.24: Effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1.....	90
Tableau IV.25: Isotherme d'adsorption par le charbon actif rapport 1/1	90
Tableau IV.26: Cinétique d'adsorption pour le charbon actif rapport 1/1	90
Tableau IV.27: Effet de la température sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1	90

Tableau IV.28: Effet du temps sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$	91
Tableau IV.29: Effet de la dose sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$	91
Tableau IV.30: Effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$	91
Tableau IV.31: Isotherme d'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$	92
Tableau IV.32: Cinétique d'adsorption pour le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$	92
Tableau IV.33: Effet de la température sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$	92
Tableau IV.34: Effet du temps sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{3}$	93
Tableau IV.35: Effet de la dose sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{3}$	93
Tableau IV.36: Effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif rapport $\frac{1}{3}$	93
Tableau IV.37: Isotherme pour le charbon actif rapport $\frac{1}{3}$	94
Tableau IV.38: cinétique d'adsorption pour le charbon actif rapport $\frac{1}{3}$	94
Tableau IV.39: Effet de la température sur la régénération du charbon actif rapport $\frac{1}{3}$	94
Tableau IV.40: Régénération du charbon actif rapport $\frac{1}{1}$	95

Leste des figures

Figure I.1: Structure chimique l'Amoxicilline.....	6
Figure I.2: Structure chimique de Paracétamol.....	6
Figure II.1: Schéma de la structure poreuse du charbon actif.....	11
Figure II.2: Charbon actif en poudre	11
Figure II.3: Charbon actif en grain	11
Figure II.4: Phénomène d'adsorption	15
Figure II.5: Mécanisme d'adsorption	17
Figure II.6: Classification des isothermes d'adsorption physique selon IUPAC.....	18
Figure II.7: Classification des allures des isothermes d'adsorption selon Giles.....	20
Figure III.1: Structure chimique de la molécule de cellulose	22
Figure III.25 : Structure moléculaire des hémicelluloses	22
Figure III.3: Structure d'une molécule de la lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques	23
Figure III.4 : Etapes de préparation de charbon actif	24
Figure III.5: Courbes d'étalonnages des deux polluants.	26
Figure IV.1: Distribution de la taille des pores pour FF et FF-CR ₁ selon la méthode DFT, adsorption de N ₂ à 77 K.....	30
Figure IV.2: Isothermes d'adsorption /désorption de N ₂ / 77 K sur le FF et FF-CR ₁	31
Figure IV.3: Point de charge nulle (pH _{PZC}) pour le FF-CR ₁	31
Figure IV.4:Micrographes MEB pour FF et C-FF	32
Figure IV.5: Spectres IRTF des adsorbants FF et FF-CR ₁	34
Figure IV.6: Analyse XPS pour le FF et FF-CR ₁	36
Figure IV.7: Effet du temps du contact sur le pourcentage d'élimination du.....	37
Figure IV.8: Effet de la dose sur le taux d'élimination du Paracétamol et Amoxicilline par le FF-CR ₁	38
Figure IV.9: Effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR ₁	39
Figure IV.10: Isotherme d'adsorption de Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₁	40
Figure IV.11: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_d$) et la température d'adsorption de Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₁	41
Figure IV.12: Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₁	43
Figure IV.13: Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR ₁	43
Figure IV.14:Cinétique d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline suivant le modèle de diffusion intra particulaire pour le FF-CR ₁	44
Figure IV.15:pH _{ZPC} pour charbon actif rapport 1/2	45
Figure IV.16: Spectres IRTF pour charbon actif rapport 1/2.....	46
Figure IV.17: Cliché du MEB pour le charbon actif rapport 1/2.....	47
Figure IV.18: Effet du temps du contact sur le taux d'élimination du Paracétamol	48
Figure IV.19: Effet de la dose sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR ₂	49
Figure IV.20:Effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination des deux polluants ..	50

Figure IV.21: Isotherme d'adsorption des deux polluants sur FF-CR ₂	51
Figure IV.22: Effet de la température sur l'adsorption des deux polluants émergents par FF-CR ₂	53
Figure IV.23: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_d$) et la température d'adsorption des deux polluants émergents sur FF-CR ₂	54
Figure IV.24: Cinétique d'adsorption de pseudo 1 ^{er} ordre des deux polluants sur FF-CR ₂	55
Figure IV.25: Cinétique d'adsorption de pseudo 2 ^{eme} ordre des deux polluants sur FF-CR ₂	56
Figure IV.26: Diffusion intra particulaire de l'adsorption des deux polluants par FF-CR ₂	56
Figure IV.27: pH _{ZPC} pour le charbon actif FF-CR ₃	57
Figure IV.28 : Spectres IRFT pour le charbon actif : cas du rapport 1/3	58
Figure IV.29: Clichés MEB du charbon actif cas du rapport 1/3	59
Figure IV.30: Isothermes d'adsorption /désorption de N ₂ / 77 K sur charbon actif : rapport 1/3	60
Figure IV.31: Effet du temps du contact sur le taux d'élimination des polluants par le FF-CR ₃	61
Figure IV.32: Effet de la dose sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR ₃	62
Figure IV.33: Effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR ₃	64
Figure IV.34: Isotherme d'adsorption des deux polluants sur FF-CR ₃	65
Figure IV.35 : Effet de la température sur l'adsorption des deux polluants sur FF-CR ₃	67
Figure IV.36: Relation entre ($\ln K_d$) et la T pour l'adsorption des deux polluants sur FF-CR ₃	67
le Paracétamol s'adsorbe beaucoup mieux que l'Amoxicilline sur le support considéré.	68
Figure IV.37: Cinétique d'adsorption de pseudo 1 ^{er} ordre des deux polluants sur FF-CR ₃	68
Figure IV.38: Cinétique d'adsorption de Pseudo 2 ^{eme} ordre des deux polluants sur FF-CR ₃	69
Figure IV.39: Cinétique d'adsorption des deux polluants selon le modèle de diffusion intra particulaire pour le FF-CR ₃	69
Figure IV.40: Cinétique de désorption de l'Amoxicilline et du Paracétamol sur FF-CR ₁ à pH 5,58 (pH de la solution)	71
Figure IV.41: Comparaison de la morphologie des trois charbons	74
Figure IV.42: Spectres FTIR pour les trois charbons étudiés	75

Liste des abréviations

EDC : Endocrine Disrupting Chemicals

PPSP : Produits pharmaceutiques et de soin personnel

FF : Feuilles de figuier

FF-CR₁ : Charbon actif à base de feuille de figuier rapport 1:1

FF-CR₂ : Charbon actif à base de feuille de figuier rapport 1:2

FF-CR₃ : Charbon actif à base de feuille de figuier rapport 1: 3

EDX : Microanalyse à Rayons X.

UV: Ultra-violet

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

IRTF : Spectres Infrarouges par Transformée de Fourier

pH_{pzc}: Potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.

C₀: Concentration initiale d'adsorbat (mg L⁻¹)

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg L⁻¹)

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg L⁻¹)

q_e : quantité du polluant émergent adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹),

K_L: Constante de Langmuir (relative a l'énergie d'adsorption) (L.mg⁻¹)

K_F: Constante de Freundlich (L g⁻¹)

K₁: Constante de vitesse du modèle de Lagergren (min⁻¹)

K₂: Constante de vitesse du modèle du 2^{eme} ordre (g mg⁻¹ min⁻¹)

pH: Potentiel d'hydrogène.

t: Temps (min)

T : Température (K)

R : est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹),

T : température absolue (K),

B_T : chaleur d'adsorption de Temkin (kJ mol⁻¹),

K_T : constante de Temkin (L mg⁻¹).

INTRODUCTION

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Des études récentes font état de la présence d'une grande variété de polluants émergents généralement sans statut réglementaire dans l'environnement [1, 2]. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés certains médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits détergents et les désinfectants [1, 3, 4].

La plupart de ces substances identifiées sont suspectées pour avoir des effets sur les fonctions endocriniennes et posent des problèmes à la santé humaine et à l'écosystème [3, 5]. Des molécules pharmaceutiques ont été détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80, mais ce n'est que récemment que des études ont mis en relief à la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux [6]. Ceci a eu pour conséquence un intérêt plus accru pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement et la santé de ces produits [7]. Les molécules retrouvées en concentrations les plus élevées figurent les antibiotiques et une large gamme d'analgésiques, antiseptiques, anti-inflammatoires et antidépresseurs [2, 4]. Le Paracétamol et l'Amoxicilline sont les deux molécules sélectionnées comme adsorbant modèle dans le cadre de ce travail. Du fait, qu'elles appartiennent à la famille des produits chimiques qui sont considérés comme des polluants émergents, leur utilisation représente des risques environnementaux et nécessite leur élimination par des méthodes efficaces existantes.

Parmi ces méthodes, la technique de l'adsorption est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation, son principe est de piéger une variété de polluants en général et les micropolluants en particulier [8-10] par un matériau solide appelé adsorbant tels que les argiles, les zéolites, les alumines activées, les charbons actifs...etc. qui peuvent être utilisés efficacement dans des procédés de traitement des eaux usées [11].

Due aux coûts très élevés des charbons actifs commerciaux, différentes études ont été consacrées à leurs productions à partir de résidus ligno-cellulosiques tels que: les coques de d'amande [12], de noix de coco [13], les noyaux d'olive [14-17], les noyaux de fruits [18, 19], sciure de bois [20], les gousses de flamboyant *Delonix regia* [21]. C'est dans cette perspective que s'inscrit notre travail dont le but est de valoriser les feuilles de figuier en charbon actif [22]. Ce dernier est obtenu par activation chimique suivie d'une activation thermique. Parmi les oxydants chimiques, l'acide phosphorique et le chlorure de zinc sont les plus utilisés [23]. Les charbons actifs préparés sont peu onéreux et peuvent être largement utilisés comme matériaux adsorbants pour éliminer les composés indésirables des effluents gazeux et

liquides. Leur surface spécifique, leurs fonctions de surface, et leur répartition de taille de pore leur permettent d'adsorber une large gamme de polluants toxiques. Cette thèse est répartie en quatre chapitres

Les deux premiers chapitres présentent une étude bibliographique relative aux polluants émergents en général, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse et aux applications des charbons actifs comme adsorbants dans la dépollution des eaux, notamment l'élimination de ces polluants émergents. Aussi leurs modes de fabrication ainsi qu'un répertoire sur les différentes techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre annonce un aperçu sur le matériel et les méthodes empiriques actives à la concrétisation de cette recherche. Aussi les modes opératoires, les réactifs chimiques utilisés, les appareils de mesure d'analyse sont données, ainsi que les procédures pratiques mises en œuvre pour valoriser la biomasse ligno-cellulosique au laboratoire et les techniques de caractérisation des charbons actifs obtenus en plus les modèles d'adsorption appliqués.

Le dernier chapitre concerne l'illustration du mode d'activation de trois rapports activant/matière solide (1/1,1/2,1/3) avec un agent chimique déshydratant tel que l'acide phosphorique à la température de 110 °C, ensuite la carbonisation des précurseurs obtenus à une température élevée de 600°C et enfin leurs caractérisations et leurs applications dans l'élimination de deux produits pharmaceutiques choisis en l'occurrence Paracétamol et Amoxicilline. L'influence de certains paramètres sur leur élimination tels que le temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH et la température, les études cinétique et thermodynamique, en plus les différentes isothermes d'adsorption ainsi que la détermination des capacités d'adsorption par la mise en contact des charbons actifs préparés avec des solutions synthétisées en mode discontinu (batch).

Nous avons étudié aussi l'effet du rapport d'imprégnation sur la capacité d'adsorption et comparer l'efficacité d'adsorption des différents charbons actifs préparés.

Finalement, Nous avons achevés le manuscrit par une conclusion générale exposant les résultats notables de cette recherche.

I Polluant émergents

Les contaminants émergents du milieu aquatique sont des produits chimiques sans statut réglementaire, qui peuvent avoir un impact sur l'environnement et sur la santé humaine [24, 25]. Ces polluants émergents dans l'eau comprennent principalement les pesticides, les produits pharmaceutiques, les produits de soins (PPSP) et les perturbateurs endocriniens (EDC). La pollution pharmaceutique comprend des éléments partiellement métabolisés et excrétés dans l'urine et les matières fécales, qui vont dans la collecte des eaux usées [26, 27].

Ces médicaments sont pratiquement non biodégradables et peuvent être rejetés à la surface de l'eau ou être soumis à l'eau souterraine, et par conséquent, ils pénètrent dans le milieu aquatique. Certains inconvénients des effets causés par la pollution des produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique incluent la toxicité aquatique, le développement de la résistance dans les bactéries pathogènes, la génotoxicité et les perturbations endocriniennes [28-30]. De plus, la présence de traces de PPSP dans l'eau finie est un autre problème de santé publique, car on en sait peu sur les effets chroniques potentiels sur la santé associés à l'ingestion de mélanges de ces composés en buvant l'eau [31]. Pour un grand nombre de polluants émergents, il y a peu de données relatives à l'estimation des risques pour la faune et l'être humain. Les voies d'entrée de ces contaminants dans l'environnement, le palier de concentration rencontrée dans les milieux récepteurs, ainsi que les effets envisageables que ces substances peuvent avoir sur les êtres vivants reste mystères et leur devenir dans l'environnement aquatique est difficile à prédire [32] résultant à une certitude de persistance de ces polluants dans les milieux terrestres et aquatiques. Toutefois, l'accroissement des recherches sur les agissements et les effets de ces molécules sur l'environnement sont devenus accrus. Donc, pour limiter le rejet des polluants émergents, il en est indispensable d'identifier et quantifier les polluants dans l'environnement afin d'estimer le niveau de contamination, ou d'être en mesure d'évaluer l'impact sur la faune et la flore ainsi que sur l'homme.

L'adsorption comme technique de purification s'impose car elle présente à cause de ses nombreux avantages, tels que la facilité de sa mise en œuvre et son coût relativement faible [33, 34]. Dans la littérature, une diversité d'adsorbants ont été utilisés, dont des argiles [35], des zéolithes [36] mais surtout, les matériaux carbonés qui ont été les plus largement étudiés [37, 38]. La préparation d'adsorbants carbonés à partir de déchets de biomasse a trouvé des considérations importantes.

Tableau I.1: Polluants émergents généralement trouvés dans les eaux usées [39]

<i>Catégories</i>	<i>Famille</i>	<i>Exemple représentatif</i>
<i>Produits pharmaceutiques</i>	Antibiotiques antibactériens	Tétracycline, amoxicilline, sulfaméthoxazole, ofloxacine
	stéroïdes	17 β -estradiol, testostérone
	β -bloquant	propranolol, salbutamol, atémolol
	Anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS)	ibuprofène, naproxène, kétoprofène, diclofène
	Antiépileptique anticonvulsivant	Gabapentine, carbamazépine
	antidépresseur	diazépam hypnotique, venlafaxine, amitriptyline, méprobanate
	Analgésique hypertension Régulation lipidique,	Morphine, antipyrine, paracétamol, valsarta bezafibrate, simvastatine
<i>Stimulant et Drogues généralement illégales</i>	Hallucinogène	3,4-méthylènedioxyamphétamine 3,4-méthylènediox-N-éthylamphétamine 3,4-méthylènedioxyamphétamine
	Stimulant indicateur humain	Amphétamine, cocaïne, Benzylpipérazine caféine, nicotine
<i>Produits de soins personnels</i>	Protecteur protecteur solaire	Méthylparabène, propylparabène 1-benzophénone, homosalate
	désinfectants / antiseptiques	Chloramines, chlore, dioxyde de chlore, digluconate de chlorhexidine, triclosan
<i>Pesticides/ herbicides,</i>	composés organo-halogénés nitrogène, Contenant	Dichlorodiphényltrichloroétha (DDT), lindane, vinclozoline, clopyralidne simazine, phenylurea, atrazine, glyphosate, diuron
<i>Plastifiants [40]</i>	à usage général	Phtalates
	à faible volatilité	Trimétallites
	résistant aux flammes	Epoxydes

I.1 Effets des émergents sur la faune et la flore

La présence de ces transmutants dans le biotope entraîne des épreuves particulières sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème [41]. Cependant, multiples études sont appliquées pour clarifier les impacts possibles sur la flore et la faune. L'expérimentale in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées a évalué leur toxicité aiguë. Néanmoins, à part la perturbation endocrinienne, aucune information profonde des impacts toxiques des produits pharmaceutiques sur la physiologie de différents organismes vivants [42].

I.2 Effets potentiels sur l'homme

Les conséquences des polluants sur l'être Humain sont mises en évidence par des recherches épidémiologiques sur les cellules et les animaux pour estimer en fonction des résultats trouvés. Les effets de ces transmutants sur l'homme dont l'expérimentation est très limitée et reste difficile à étudier. Par exemple, la baisse de la reproduction chez les animaux vu leur exposition aux substances à action endocrine est également suspecte de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains [43]. Les perturbateurs endocriniens sont redoutés de prendre part à la croissance du cancer du sein, du cancer des testicules et de la prostate [44]. Cependant, durant ces dernières années, de nombreuses recherches manifestant le déclin spermatique ont été publiées. Effectivement, Carlsen [45] a réalisé une statistique des études faites entre 1940 et 1991 s'occupant des caractéristiques du sperme d'environ 15000 hommes normaux. Les résultats ont montré une baisse globale d'environ 50 % du chiffre spermatique.

Deux produits pharmaceutiques tels que le Paracétamol et l'Amoxicilline font partis de la classe des polluants émergents ont fait l'objet de cette étude.

Le paracétamol est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un composé chimique utilisé comme antalgique (antidouleur) et antipyrétique (anti-fièvre), qui figure parmi les médicaments les plus communs utilisés et prescrits au monde. Il est indiqué dans le traitement des symptômes d'intensité faible à modérée [46].

L'Amoxicilline est un antibiotique de la famille β -lactamines de groupe des pénicillines, il est fréquemment utilisé en médecine, qui agit contre de multiples infections bactériennes en raison de son large spectre d'activité antimicrobienne et sa faible toxicité [47, 48]. Il possède trois groupements ionisables : groupement acide carboxylique $-\text{COOH}$, groupement hydroxyle $-\text{OH}$ et le groupement amine [49]. Ils proviennent principalement des rejets des stations d'épuration résultant de la consommation humaine, des rejets d'élevage, du

ruissellement d'eaux sur des sols ayant subi des traitements, des lisiers, des rejets de l'industrie pharmaceutique (humaine ou animale) et des rejets d'hôpitaux.

I.2.1 L'Amoxicilline

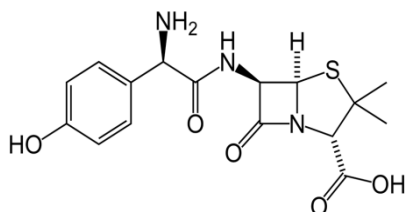


Figure I.1: Structure chimique l'Amoxicilline

La présence d'antibiotiques d'Amoxicilline dans l'environnement est associée à la toxicité chronique et prédomine de la résistance aux antibiotiques chez les bactéries [50]. Des études récentes ont montré que de nombreux antibiotiques ont une nature toxique envers les algues et autres organismes qui peuvent avoir un effet indirect à long terme sur la durabilité écologique [51]. Amoxicilline est un antibiotique β -lactame à large spectre appartenant à classe de pénicilline utilisée dans la médecine vétérinaire pour le traitement des infections bactériennes rencontrées dans les infections gastro-intestinales [51, 52]. Il est également couramment utilisé pour la prescription humaine contre les infections causées par des bactéries [53]. Des études récentes ont montré la présence d'Amoxicilline à des concentrations dans la gamme de ng L^{-1} à mg L^{-1} sur les eaux usées domestiques [54-56], industrielles et eaux usées [57]. En raison de sa persistance et sa bioaccumulation dans l'environnement, cet antibiotique peut, modifier l'équilibre naturel des écosystèmes.

I.2.2 Le Paracétamol

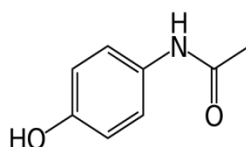


Figure I.2: Structure chimique de Paracétamol

Le paracétamol, composé très utilisé également, s'est trouvé dans tous les milieux aquatiques [58, 59], que ce soient les effluents de stations d'épuration urbaines, où dans les entrées de STEP à des concentrations élevées et plus particulièrement de 32 ng L^{-1} jusqu'à $127 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en Europe[59] et jusqu'à $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aux Etats Unis. Des études de toxicité, ont

suggéré que le paracétamol à faible concentration inférieure à quelques ng L^{-1} peut perturber les systèmes vitaux tels que le système endocrinien (réduction/augmentation de la fertilité, augmentation de l'incidence des cas de perturbations du métabolisme stéroïdien) dans les organismes aquatiques, des tests ont été effectués sur les algues, les flocons d'eau, les embryons de poisson, les bactéries luminescentes et les ciliés, l'espèce la plus sensible est de crustacés (*Daphnia magna*) pour laquelle les valeurs de la Dose Létale 50 % (DL50) (C'est la concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes exposée de $30,1 \text{ mg L}^{-1}$ [60], de 50 mg L^{-1} [61] et de $11,85 \text{ mg L}^{-1}$ [62]. Aussi une étude Coréenne confirme les risques écologiques potentiels du paracétamol après des tests effectués sur *Vibrio fischeri* et *Daphnia magna*[63].

I.3 Les techniques d'élimination des polluants émergents

Différents procédés sont utilisés pour l'élimination des polluants émergents, dont les procédés de séparation membranaires, les procédés d'adsorption sur charbon actif, les procédés d'oxydation avancée ...etc.

Parmi les procédés de séparation membranaires

- **La microfiltration** est une technique de séparation utilisant des membranes poreuses dont la taille moyenne des pores est de l'ordre du micromètre (généralement entre $0,1$ et $10 \mu\text{m}$) alors que l'ultrafiltration permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm . Les filtres d'ultrafiltration sont les plus performants, ils ont des capacités d'élimination des polluants plus importantes que les membranes de microfiltration. Les composés pharmaceutiques anti-inflammatoires et antibiotiques sont faiblement éliminés par ces techniques de filtration. Snyder *et al.* [64] ont étudié l'élimination de 13 substances pharmaceutiques par microfiltration et ultrafiltration. Le taux d'élimination était inférieur à 5%.

- **La nano filtration** se base sur des membranes ayant des pores de l'ordre du nanomètre. Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ $200 - 250 \text{ g mol}^{-1}$ ne sont pas retenus par ce type de membranes. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g mol^{-1} sont, par contre, fortement retenus [65].

- **Le phénomène d'osmose** est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. C'est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires. La membrane semi-

perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique.

Les procédés membranaires, notamment la nano filtration et l'osmose inverse, semblent plus efficaces face aux micropolluants [66]. Les pesticides, les antibiotiques, le diclofénac, bisphénol peuvent être éliminés à plus de 90 % par osmose inverse [67, 68]. Cependant, ces technologies sont plus coûteuses. Acero *et al.* [69] ont comparé l'efficacité de l'ultrafiltration et de la nano filtration pour traiter des polluants émergents comme les bêtabloquants, les antibiotiques et les anti-inflammatoire non stéroïdien. Ils ont montré que la nano filtration est la méthode la plus efficace avec un taux d'élimination de 80 %. Par contre, Yoon *et al.* [70] ont montré que la nano filtration permet d'éliminer seulement 40 % de l'ibuprofène se trouvant dans les eaux de surface. On note aussi que l'osmose inverse et la nano filtration sont les plus efficaces pour le traitement des pesticides et des herbicides. Le taux d'élimination dépasse les 80% [71].

● **Procédés d'oxydation avancée** (POAs) permettent également une élimination efficace des polluants émergents : 32 % photo catalyse hétérogène, 30 % ozonation, 13% fenton, photo fenton Klavarioti *et al.* [72] ont donné un aperçu sur ces travaux de recherches.

II Les charbons actifs et l'adsorption

II.1 Généralités sur les charbons actifs

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis des décennies, ils caractérisent par sa grande surface de contact, sa structure poreuse et ses propriétés remarquables. Il peut être préparé à partir de biomasses riches en carbone [73]. Il est actuellement utilisé dans un grand nombre de procédés tels que la purification des gaz l'épuration des eaux comme fixateurs des composés indésirables [74]. La préservation de l'environnement a soulevé une recherche approfondie dans la préparation des charbons activés à partir des déchets durs et mous contenant un pourcentage élevé de carbone

II.1.1 Structure des pores du charbon actif

La constitution interne du charbon actif est faite d'un amalgame plus ou moins aléatoire de feuillets élémentaires aromatiques. La distance entre ces feuillets valorise la microporosité du charbon [75]. L'aspect aléatoire de la distribution de taille des pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible.

II.1.2 Préparation des carbones

L'expansion de la pollution dans les milieux aquatique a soulevé une recherche profonde quant à des procédés de purifications des eaux pour préserver la faune et la flore, parmi lesquelles l'adsorption sur des supports solides ce qui engendre la fabrication des charbons actifs pouvant être élaborés à partir des déchets végétaux, des biomasses et de toutes matières riches en carbone telles que le bois et les coques de noix [76] et les déchets végétaux [77]. Parmi les matières principales (précurseurs) utilisées récemment pour la préparation du charbon actif, figurent la tourbe, le lignite, la houille et la cellulose [78]. Ces activités scientifiques sont devenues rentables du point de vue économique, suivant les différentes études réalisées [79-81]. Comme étape importante pour la fabrication des charbons actifs, on peut citer:

- **Calcination** ou carbonisation (ou pyrolyse), c'est une étape importante pour transformer la matière première en charbon carbonisé riche en composition organique qui est l'origine pour la transformation en charbon activé, cette matière doit être débarrassée de tous les produits organiques volatils. Pour cela, on chauffe à haute température (300 à 500°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisât) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans un processus d'activation [82]. Afin d'estimer la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolisât; certains paramètres sont à déterminer ou à connaître au préalable [75]:

- **La vitesse du chauffage du four ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)** : Influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on garde dans une certaine mesure, la structure originale.

- **La température finale de pyrolyse ($^{\circ}\text{C}$)** : Détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le carbonisât présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais adéquat pour chaque matériau.

- **Le temps de séjour dans le four (h ou min)**: Correspond à la durée de stabilisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur du matériau.

- **La nature du matériau:**

Le choix d'un traitement préalable à chaque matériau est d'obtenir un précurseur avec des propriétés caractéristiques des groupes fonctionnels à la surface.

II.1.3 L'activation

L'activation est en générale une opération qui nécessite l'intervention d'un agent oxydant et d'une température élevée, de manière à produire un produit hautement poreux. Les divers procédés de préparation des charbons actifs se relient à l'un ou l'autre des modes d'activation : activation physique ou activation chimique. L'activation physique est réalisée en deux étapes. La première, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement basse (400 à 500 °C) [82]. Elle est réalisée pour l'élimination de composés organiques volatils et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le carbonisât obtenu est soumis à une activation profonde par traitement à la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone de (800 à 1000 °C) [83]. Cette dernière phase permet l'ouverture des pores et l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 600 et 3000 m² g⁻¹), alors que le carbonisât original n'a en général qu'une surface spécifique rudimentaire (de 50 à 250 m² g⁻¹) [84]. Par contre, l'activation chimique, des matières brutes riches en carbone telles que les matériaux durs (noyaux d'olive et sciures de bois) ou matériaux mous (déchets végétaux, tourbe et mélasse) sont imprégnées à des produits chimiques comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, l'hydroxyde de potassium pour un traitement chimique après une carbonisation (400 à 800 °C), le précurseur est séparé de la substance activante en l'éliminant par un lavage abondant à l'eau chaude. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents chimiques activant les plus couramment utilisés.

II.1.4 Structure poreuse

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la porosité des charbons actifs est regroupée en trois classes [85]: (a) les macropores sont de diamètres supérieurs à 50 nm, (b) les mésopores, dont les diamètres sont compris entre 2 et 50 nm, (c) les micropores de diamètres inférieurs à 2 nm. Les micropores sont sélectionnés en deux catégories: les super micropores dont les pores sont de diamètre compris entre 0,7 et 2 nm et les ultra micropores de diamètres inférieure à 0,7 nm [86].

Le volume poreux total peut être déduit à partir du volume de substances fluides adsorbées, nécessaires pour saturer tous les pores ouverts d'une gramme de ce solide et par définition un pore est une cavité plus profonde que large. Ce volume poreux total est donc une caractéristique de la surface ouverte.

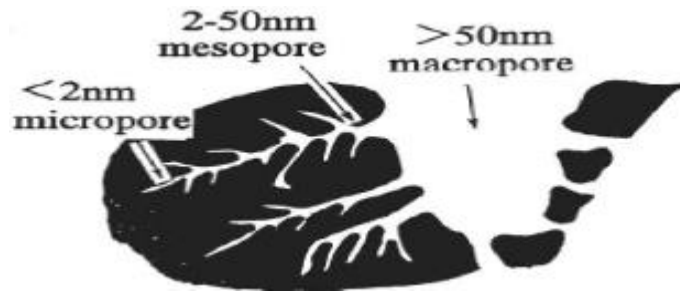


Figure II.1: Schéma de la structure poreuse du charbon actif

II.2 Charbon actif en poudre(CAP)

Les charbons actifs en poudre ont un diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm. Ils sont la forme de particules très fines. Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. La surface externe du CAP est importante, avec une faible profondeur de diffusion, la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type de charbon actif est très utilisé pour le traitement des effluents liquides. Par contre ils sont difficiles à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération.



Figure II.2: Charbon actif en poudre

II.3 Charbon actif en grain

Les charbons actifs peuvent aussi se trouver sous forme de grains avec un diamètre supérieur à 1 mm. Ils possèdent une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Cependant les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une prédominance dans les processus d'adsorption et le mécanisme d'adsorption est beaucoup plus lent que dans le cas d'un charbon actif en poudre.



Figure II.3: Charbon actif en grain

II.4 Techniques de caractérisations utilisées

II.4.1 L'indice d'iode

C'est un paramètre qui mesure le volume poreux et caractérise un domaine de diamètre allant de 10 à 28 Å. Cet indice se rapporte à la quantité en milligrammes d'iode adsorbée par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale selon la norme américaine ASTM D4607, LAS2752 [87]. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs vu qu'il donne un concept fondamental sur la surface disponible pour fixer les substances de petite taille afin d'estimer les sites actifs (microporosité) à la surface du charbon activé.

II.4.2 Indice de bleu de méthylène

C'est une grandeur qui donne une idée sur la surface disponible en micro et mésopores des adsorbants. La surface occupée par une molécule du Bleu de Méthylène est de 119 Å² [88]. Les valeurs de cet indice peuvent atteindre 300 mg g⁻¹ [88], valeur définie comme étant le nombre de milligrammes du Bleu de Méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 mg L⁻¹ [89].

II.4.3 Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est définie comme étant, une surface par unité de masse, généralement exprimée en m² g⁻¹, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour le charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 2500 m² g⁻¹. Ce sont surtout les micros et méso-pores qui contribuent largement à cette surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, dite méthode BET [90], à partir des mesures effectuées par d'adsorption-désorption d'azote à 77 K.

II.4.4 Méthode de Boehm

Un aperçu sur la nature de chimie de la surface du charbon actif est important pour élucider la fixation de certains composés en solutions aqueuses, à la surface du charbon activé [91]. La méthode de Boehm [92] permet la détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif. Les types des groupements fonctionnels ainsi que leurs propriétés (acidité, basicité, ou neutralité) sont dépendantes de la constitution du matériau et de la procédure de sa conversion (carbonisation et activation) en adsorbants efficaces. Les plus souvent identifiés sont les groupements oxygénés présents à la surface [93].

Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 ($\text{pK}_a = 6,37$), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 ($\text{pK}_a = 10,25$), l'hydroxyde de sodium, NaOH ($\text{pK}_a = 15,74$) et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 ($\text{pK}_a = 20,58$) [94]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques, l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de $\text{pK}_a < 20,58$ acide extrêmement faible).

II.4.5 La spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, fondée sur l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon à de longueurs d'ondes comprises entre 1 et 1000 μm . La découverte du domaine d'infrarouge proche est attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [95]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il constate une élévation de température dans la zone proche du rouge, il quantifie par la suite cette radiation absorbée par différentes substances, eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

L'absorption dans ce domaine engendre une sorte d'empreint spectral des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui les constituent. Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont majoritairement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule, de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [94].

II.4.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est un dispositif, qui donne rapidement des données sur la morphologie et la composition chimique d'un support solide. Son emploi est fréquent en biologie, chimie, médecine, géologie...etc. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air à l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par

évaporation ou pulvérisation cathodique «sputtering» sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache, déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [96].

II.5 Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui a été observé pour la première fois par C.W Scheele pour les gaz et par Lowitz en 1785 et Kramer en 1930 pour les solutions. Aujourd'hui, elle est reconnue comme un phénomène significatif dans la majorité des processus physiques, biologiques et chimiques. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenu une opération très utilisée pour la purification des eaux douces, des eaux usées et dans une gamme très variée de problèmes environnementaux. Le développement de procédés d'adsorption sur charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, en subissant un traitement adapté, des modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques.

II.5.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (absorbant) selon divers processus plus ou moins intenses.

Toute surface de solide ou liquide possède des forces d'attraction. Une molécule frappant une surface est attirée par celle-ci et trouve une position énergétiquement plus favorable à la surface.

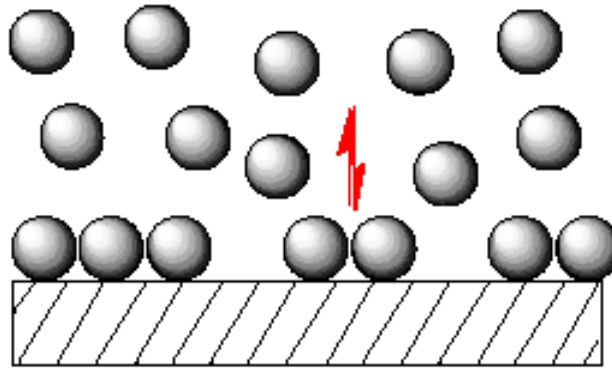


Figure II.4: Phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un corps déterminé dépend des paramètres suivants :

- La surface développée du matériau,
- La composition de la substance en solution,
- Les caractéristiques hydrodynamiques,
- L'énergie de liaison, qui dépend de l'affinité de la surface pour les substances choisies, cette dernière est souvent en fonction du pH.

Le phénomène d'adsorption a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

Principe : L'adsorption qui est un phénomène de fixation, est utilisée pour récupérer les molécules indésirables des fluides dispersées dans le solvant par l'établissement entre le solide et les molécules des liaisons de Van der Waals ou covalentes. L'efficacité se mesure en pourcentage de la masse de produit adsorbé par rapport à la masse de l'adsorbant, elle est exprimée en mg g^{-1} [8-10].

II.5.2 Types d'adsorption

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbant est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption ou physisorption.

II.5.3 Adsorption physique (physisorption)

Dans l'adsorption physique, les liaisons mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbant font intervenir des forces d'attraction secondaire dites de Van Der Waals. La physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structurel sur la surface (les énergies associées à ces liaisons de Van Der Waals sont relativement faibles, et ne dépassent guère 21 kJ mol^{-1} (5 kcal mol^{-1})).

Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales.

II.5.4 Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de la chimisorption, il y a création de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celles-ci peuvent être covalentes ou ioniques. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et engendre une couche mono-moléculaire. Elle se caractérise par des énergies d'adsorption élevées, généralement supérieures à 10 kcal mol^{-1} . Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau II.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
Energie d'adsorption	$\leq 5 \text{ kcal mol}^{-1}$	$> 10 \text{ kcal mol}^{-1}$
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche

II.6 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure II.5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peut se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

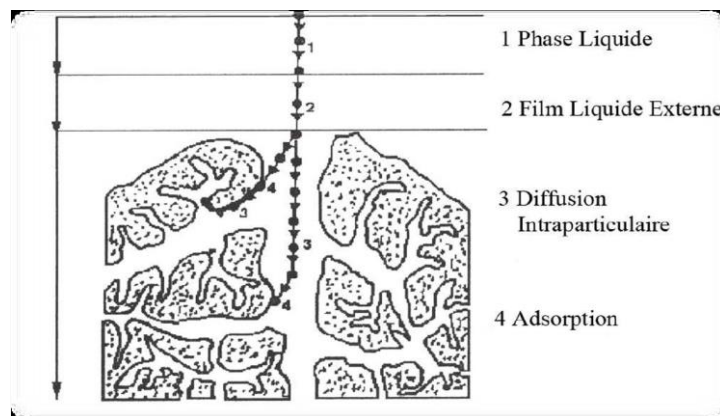


Figure II.5: Mécanisme d'adsorption

- (1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- (2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- (3) Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- (4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.7 Facteurs influençant l'adsorption

On observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative.

II.7.1 Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est rapide, celle en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, ou accroît la vitesse, c'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par adsorbant solides.

II.7.2 Nature de l'adsorbant

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase gazeuse a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase liquide. Dans ce dernier cas, les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée, le gel de silice, par exemple est un adsorbant énergique de l'eau et des

alcools, le charbon actif au contraire est un adsorbant médiocre de l'eau et est souvent classé comme hydrophobe.

II.7.3 Nature du solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorption est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension inter faciale solide-liquide et avec une approximation suffisante, par la tension superficielle du solvant, dans l'air que l'on utilise le plus souvent, car l'on ne possède que peu de données sur la tension inter faciale.

II.8 Isothermes d'adsorption en phase gazeuse selon IUPAC

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

Selon le couple adsorbat- adsorbant étudié, l'allure de la courbe de l'isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classée en six types selon leurs allures.

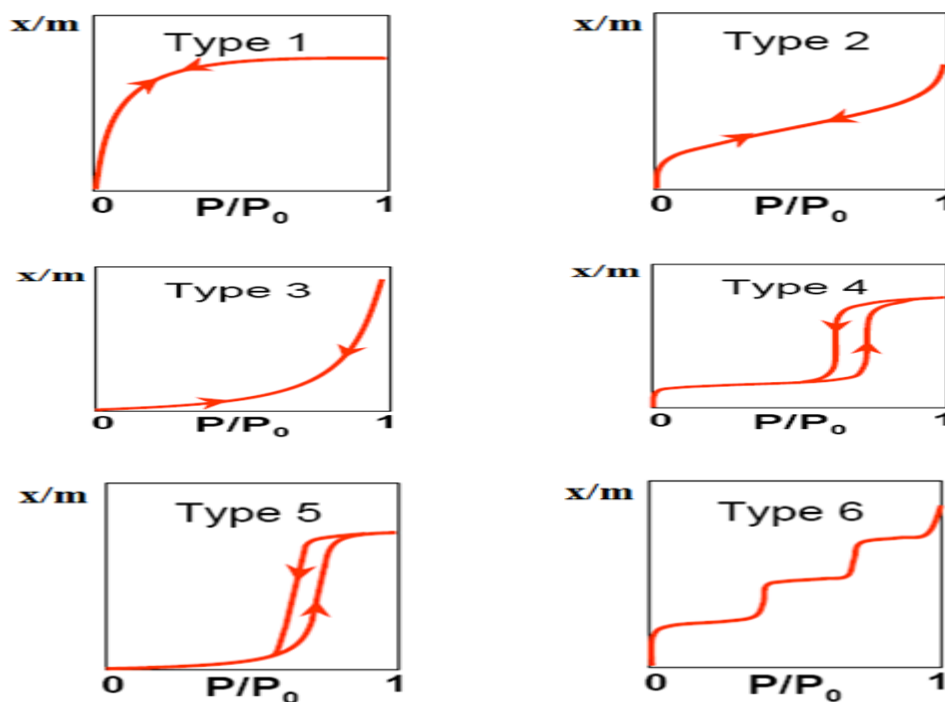


Figure II.6: Classification des isothermes d'adsorption physique selon IUPAC[97].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- *L'isotherme de type I* : correspond à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

- *Les isothermes de type II et III* : correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.

- *Les isothermes de type IV et V* : correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

- *Les isothermes de type VI* présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

II.9 Isothermes d'adsorption dans la phase liquide

Une isotherme d'adsorption des molécules dans les liquides est la représentation à température constante de la quantité q_e des substrats adsorbés à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e . Différents modèles sont mis en place pour illustrer la relation entre q_e et C_e depuis des modèles les plus simples élaborés par Langmuir et Freundlich, jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte de conditions spécifiques telles que des variations de force ionique ou des effets électrostatiques, ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat afin de trouver le modèle adéquat. Gilles et Smith en ont trouvé quatre dans le cas d'adsorption des molécules en phase liquide : S (sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité), C (partition constante) [98]. Les isothermes les plus répandus sont les isothermes de Langmuir et Freundlich. Ces modèles sont représentés sur la figure II.7.

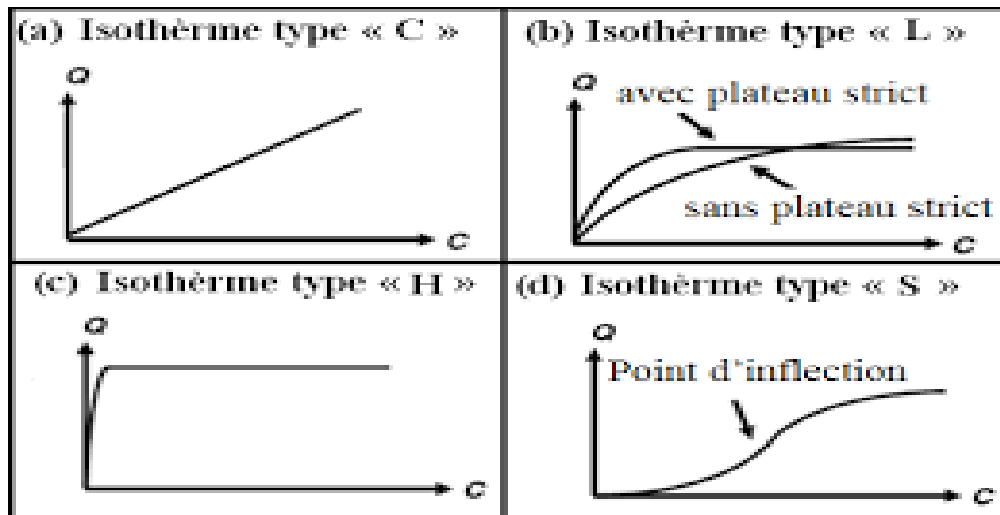


Figure II.7: Classification des allures des isothermes d'adsorption selon Giles [98].

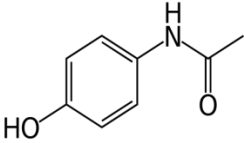
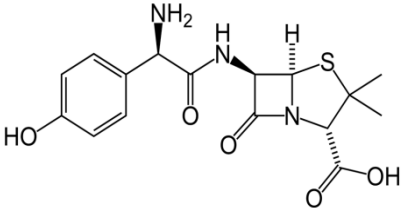
III Matériel et méthodes

III.1 Les adsorbats

Notre choix s'est porté sur deux polluants émergents en l'occurrence le Paracétamol et l'Amoxicilline. Le paracétamol est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un composé chimique utilisé comme antalgique (antidouleur) et antipyrétique (anti-fièvre), il figure parmi les médicaments les plus communs utilisés et prescrits. Il est indiqué dans le traitement des symptômes d'intensité faible à modérée [99].

L'amoxicilline est un antibiotique de la famille β -lactamines de groupe des pénicillines, il est fréquemment utilisé en médecine, qui agit contre de multiples infections bactériennes en raison de son large spectre d'activité antimicrobienne et sa faible toxicité [100, 101]. Elle possède trois groupements ionisables : groupement acide carboxylique -COOH, groupement hydroxyle -OH et le groupement amine comme le montre le tableau III.1 [49] dans lequel est résumé les principales propriétés physico-chimiques des deux polluants émergents.

Tableau III.1: Structure et propriétés physico-chimiques du paracétamol et de l'Amoxicilline

	Paracétamol	Amoxicilline
Structure chimique		
Nom chimique	<i>N</i> -(4-hydroxyphénol)acétamide	Acide 7-, amino-3,3-diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo, heptane-4- carboxylique
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Masse molaire (g mol⁻¹)	151,2 [102]	365,4
pKa	9,5 [102]	2,4 ; 7,4 ; 9,6 [101, 103]
Température de fusion (°C)	170	194
Densité à 20 °C	1,293[102]	1,293
Solubilité dans l'eau(g L⁻¹ à 25°C)	14	3,430

III.2 Méthode de préparation des charbons actifs (FF-CR)

Les feuilles de figuier très abondantes dans notre pays appartiennent à la famille des biomasses ligno-cellulosiques dont les principaux constituants chimiques, sont :

La cellulose : qui est un glucide, polymère linéaire de glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) ; c'est le principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an [104].

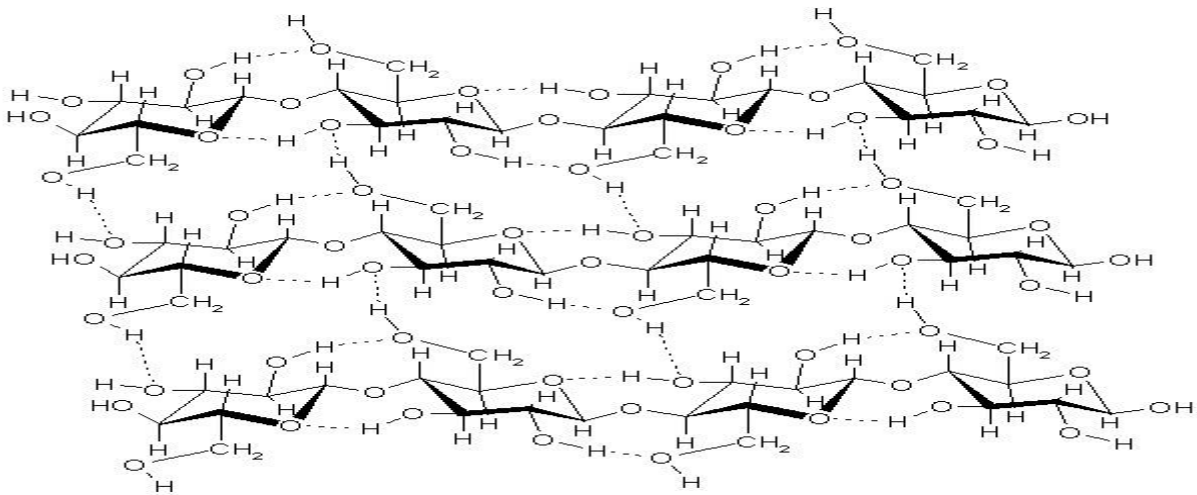


Figure III.1: Structure chimique de la molécule de cellulose[105]

Les hémicelluloses : qui sont des polysaccharides plus complexes que la cellulose, se retrouvent également dans le tissu de certains végétaux, c'est aussi un constituant majeur dans la paroi cellulaire. L'hémicellulose est un polyholoside ramifié dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose [106].

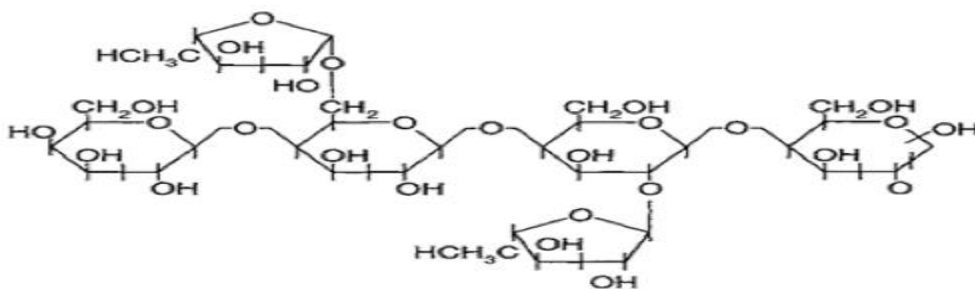


Figure III.25 : Structure moléculaire des hémicelluloses[106]

La lignine : (ou plutôt les lignines comme l'indiquent plusieurs chercheurs) est un polymère poly-phénolique. Il joue le rôle de liant intercellulaire permettant de rendre rigide la structure des végétaux. La lignine est constituée par trois types de monomères: le coniféryle, les alcools sinapiques et le p-coumaryle. Ces monomères sont associés de façon complexe et encore mal définie. La structure d'une molécule de lignine représentée dans la Figure III.3représente le

obtenus ont été activés à une température de 600 °C pendant 2 heures dans un four à moufle (NABERTHERM).

Les charbons actifs obtenus ont été lavés avec de l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M), rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée dans un Soxhlet jusqu'à l'obtention d'un pH au voisinage de 7. Les charbons actifs préparés sont ensuite séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures, broyés à l'aide d'un broyeur (RETSCH) et tamisés à un diamètre <0,071 mm, prêt à être utilisés pour des tests d'adsorption.



Figure III.4 :Etapes de préparation de charbon actif

III.3 Caractérisation du matériau obtenu

Il est donc nécessaire de caractériser les échantillons préparés avant leurs utilisations pour le piégeage des polluants choisis dans cette étude. Parmi les caractérisations effectuées :

Le Burn-off : Qui représente la perte du matériau imprégné par l'acide phosphorique due au traitement thermique durant l'étape d'activation :

$$\text{Burnoff}(\%) = \frac{\text{masse}_i - \text{masse}_f}{\text{masse}_i} \times 100 \quad (\text{éq.1})$$

Le rendement du charbon actif préparé est estimé à partir de l'équation suivante:

$$R(\%) = \frac{\text{masse du CA}}{\text{masse des feuilles de figuiers}} \times 100 \quad (\text{éq.2})$$

Les propriétés physico-chimiques de surface des feuilles de figuier aux états brut et activé (FF et FF-CR) obtenues sont étudiées. La porosité fine est effectuée par la détermination de l'indice d'iode [87] et la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) basée sur l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote N₂ à une température de 77K (Quadasorb SI-KR/MP, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL), le volume et le diamètre des pores sont déterminés par la méthode DFT. Les fonctions chimiques de surface sont déterminées par la méthode de Boehm, le pH_{zpc} et par méthode FTIR (SHEMADZU - Pristige21) et par XPS.

III.4 Protocole expérimental

Les solutions des deux polluants émergents ont été préparées en dissolvant séparément 0,5 g de Paracétamol et 0,5 g d'Amoxicilline dans l'eau distillée, afin de préparer des

solutions mères de concentrations égales à 500 mg L⁻¹ à partir desquelles des solutions de concentrations plus faibles allant de 20 mg L⁻¹ à 400 mg L⁻¹ par simples dilutions ont été obtenues pour les différents tests d'adsorption réalisés. Les produits pharmaceutiques utilisés dans cette étude sont d'une pureté de 99 % fournis par Saidal (Algérie).

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus de leur adsorption, nous avons étudié :

- Le temps de contact optimum pour les deux polluants émergents : en mettant en contact (de 5 min à 180 min), séparément un volume d'adsorbant de 25 mL de chacune des deux solutions de concentrations de 20 et 50 mg L⁻¹, avec une masse de 0,1 g charbon préparé FF-CR).
- La dose d'adsorbant : (de 1 à 8 g L⁻¹ d'adsorbant, solution de concentration 50 mg L⁻¹ pour chacune des solutions avec un temps de contact 60 min),
- Le pH initial de la solution : (pH de 2 à 12, une solution concentration 50 mg L⁻¹ avec un temps de contact de 60 min et une dose d'adsorbant de 4 g L⁻¹),
- La température : (25, 35, 40 et 45 °C, avec une dose d'adsorbant 4 g L⁻¹ et un temps de contact 60 min).

Après agitation et une fois l'équilibre est atteint, les échantillons sont filtrés par une centrifugeuse (Hettich EBA 8) à 6000 tr min⁻¹, l'ensemble est analysé par un spectrophotomètre UV-Vis (SHEMADZU UV mini - 1240) en mesurant l'absorbance (A) aux longueurs d'ondes maximales étudiées (242 nm pour le Paracétamol et 227 nm pour l'Amoxicilline). La quantité de Paracétamol et de l'Amoxicilline adsorbée par le FF-CR (q_e : mg g⁻¹) est calculée par l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \text{ (éq.3)}$$

Où :

q_e : La quantité de Paracétamol ou d'Amoxicilline adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg g⁻¹) ; C_0 : La concentration initiale (mg L⁻¹) ; C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg L⁻¹) ; V : Le volume de l'adsorbant (L) ; m : La masse de l'adsorbant (g).

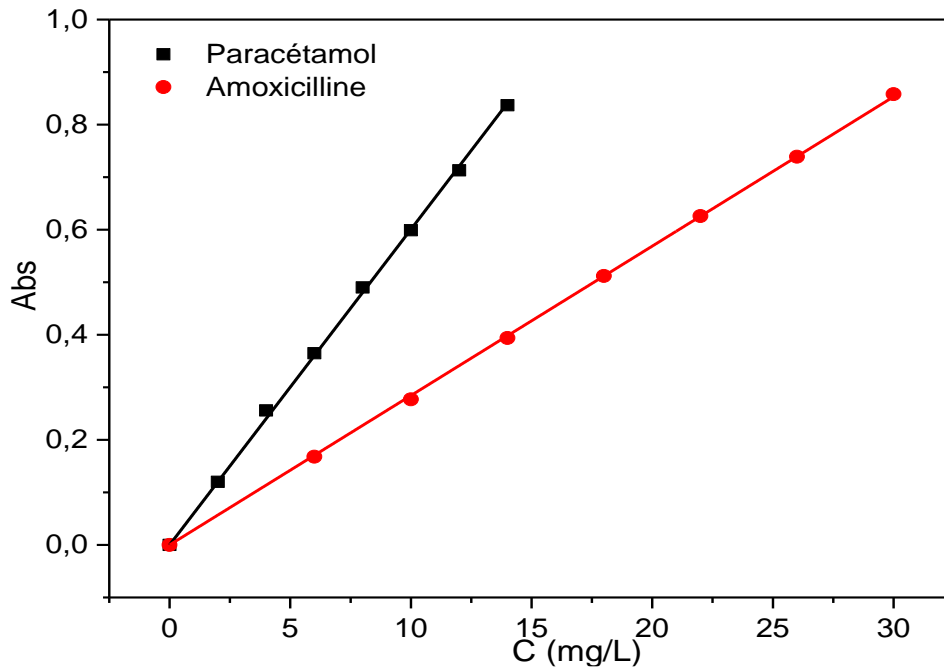


Figure III.5: Courbes d'étalonnages des deux polluants.

III.4.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, à une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption b , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'adsorption K_L par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{b \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{éq.4})$$

La viabilité d'une adsorption R_L est définie par Hall et al [109]: peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{éq.5})$$

III.4.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption. L'équation de Freundlich est écrite sous la forme [110] :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{éq.6})$$

q_e : La quantité adsorbée par gramme du solide ; C_e : La concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_F : constante de Freundlich qui donne une indication sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($L \text{ mg}^{-1}$). Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

n : constante qui donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

III.4.3 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique très utilisé dans le cas de l'adsorption chimique. Dans ce modèle on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement [111]. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [20, 112] :

$$q_e = \left(\frac{R \times T}{b_T} \right) \ln(K_T \times C_e) \quad (\text{éq.7})$$

Où :

b_T et K_T sont des constantes d'isotherme de Temkin ; B_T : chaleur d'adsorption (kJ mol^{-1}),

K_T : Constante de Temkin (L mg^{-1}) ; R : constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1}) ; T : la température absolue (K).

III.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de donner des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des adsorbats de la phase liquide à la phase solide. En effet, plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption. Parmi ces modèles nous citons ci-dessous les modèles les plus couramment employés dans la littérature.

III.5.1 Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [113]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre le soluté et le site actif. La loi de vitesse s'écrit [20]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 \times t) \quad (\text{éq.8})$$

Avec q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg g^{-1} à l'équilibre et à l'instant t ; k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

III.5.2 Modèle pseudo – second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption[110], un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante[20, 114]:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2} \right) q_e^2 + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (\text{éq.9})$$

k_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

III.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Puisque les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire avec exactitude le mécanisme de diffusion, celui proposé par Weber et Morris [115], basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par l'équation suivante [20]:

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{éq.10})$$

k_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg g^{-1}).

III.6 Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption (ΔH , ΔS et ΔG) du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR peuvent être liés au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide par la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz suivante [116, 117] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{éq.11})$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (kJ mol^{-1}); ΔS : Entropie (kJ mol^{-1}); ΔG : Energie libre (kJ mol^{-1}); T : température (K).

Cette relation est associée à celle obtenue par intégration de l'équation de Van'tHoff :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{éq.12})$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution ; R : constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et peut se traduire par l'expression suivante [118, 119] :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} = \frac{(C_0 - c_e) \times V}{c_e \times m} \quad (\text{éq.13})$$

Avec :

c_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg L^{-1}); C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg.L^{-1}); V : volume de l'adsorbant (L); m : masse de l'adsorbant (g).

L'enthalpie peut être déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{éq.14})$$

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ donne une droite permettant de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

IV Résultats et Discussions

IV.1 Charbon actif rapport (rapport : 1/1)

IV.1.1 Caractérisation du matériau

Les conditions du rapport massique d'imprégnation avec l'acide phosphorique (1/1) pendant 90 min à 110 °C (temps d'imprégnation) et 600 °C pendant 2 heures (température d'activation) a développé une structure mixte microporeuse et mésoporeuse. L'échantillon ayant un indice d'iode de 615,68 mg g⁻¹, un indice de bleu de méthylène de 142,79 mg g⁻¹ et un burn-off de 50,4 % (Tableau IV.1) préfigurant de bonnes propriétés adsorbantes.

Tableau IV.1: Caractéristiques des adsorbants préparés

Adsorbants	FF	FF-CR ₁
Indice d'iode (mg g ⁻¹)	161,42	615,68
Indice BM (mg g ⁻¹)	48,95	142,79
Rendement (%)	/	49,6
Burn-off (%)	/	50,4
pHzpc	/	2,95

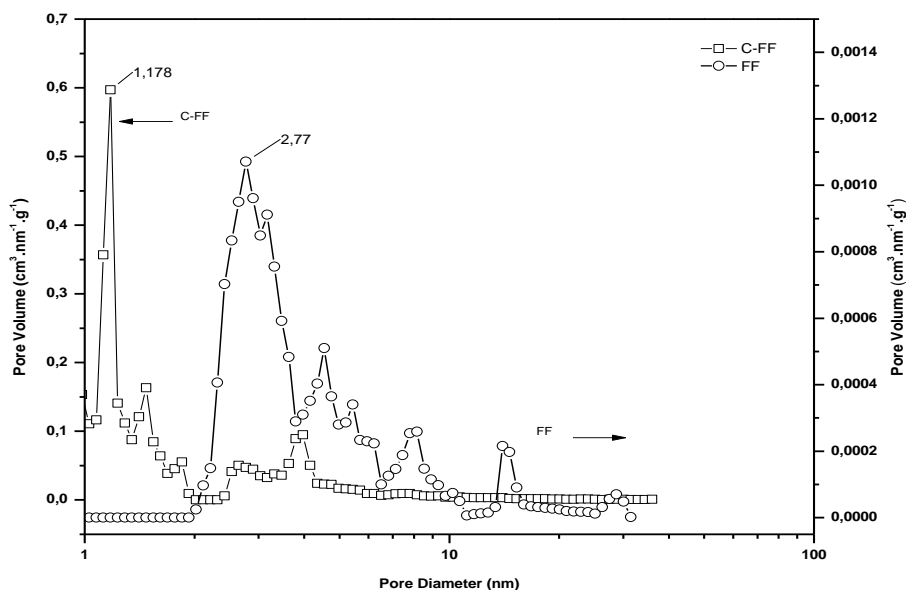


Figure IV.1: Distribution de la taille des pores pour FF et FF-CR₁ selon la méthode DFT, adsorption de N₂ à 77 K

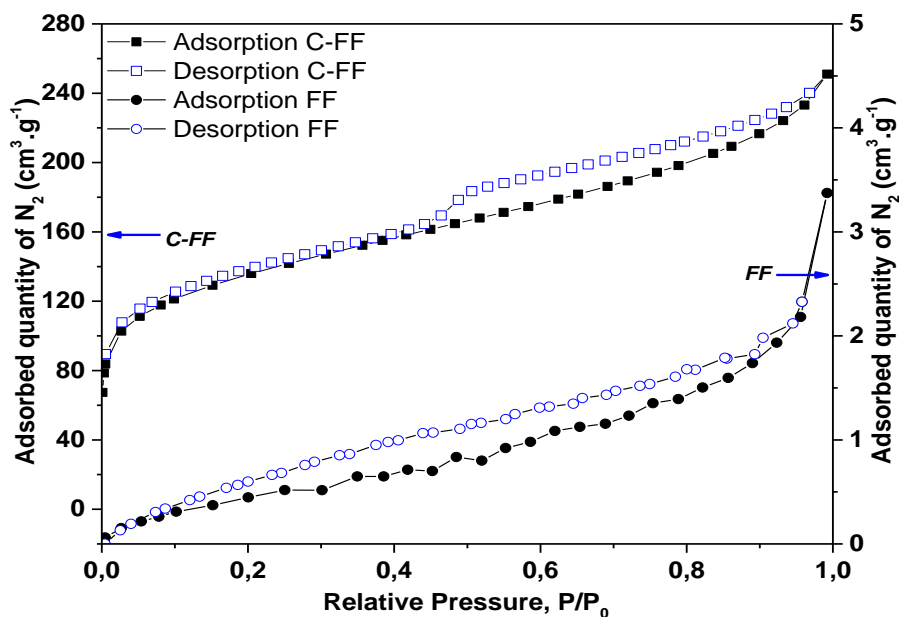


Figure IV.2: Isothermes d'adsorption / désorption de N_2 / 77 K sur le FF et FF-CR₁

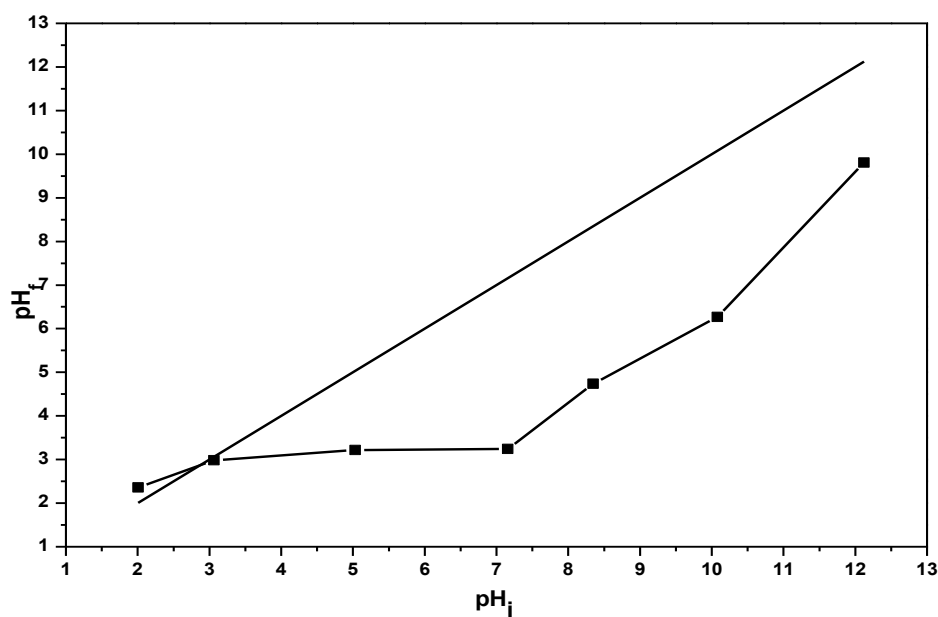


Figure IV.3: Point de charge nulle (pH_{PZC}) pour le FF-CR₁

Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.

Adsorbant	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	surface micro -pore ($m^2 g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3 g^{-1}$)	Diamètre du pore (nm)
FF	2,99	1,93	0,003	2,769
FF-CR ₁	658,4	564,3	0,342	1,178

A partir du Tableau IV.2, on peut conclure qu'il y a un effet significatif de l'activation chimique et de la température de traitement sur la surface spécifique du charbon, on remarque une croissance de la surface du précurseur de figuier en passant du brut à l'activé chimiquement et thermiquement à 600 °C, la surface spécifique passe de 2,99 m² g⁻¹ à 658,4 m² g⁻¹ et le volume des pores augmente de 0,003 cm³ g⁻¹ à 0,342 cm³ g⁻¹ représentant ainsi une nette amélioration avoisinant les 300 %.

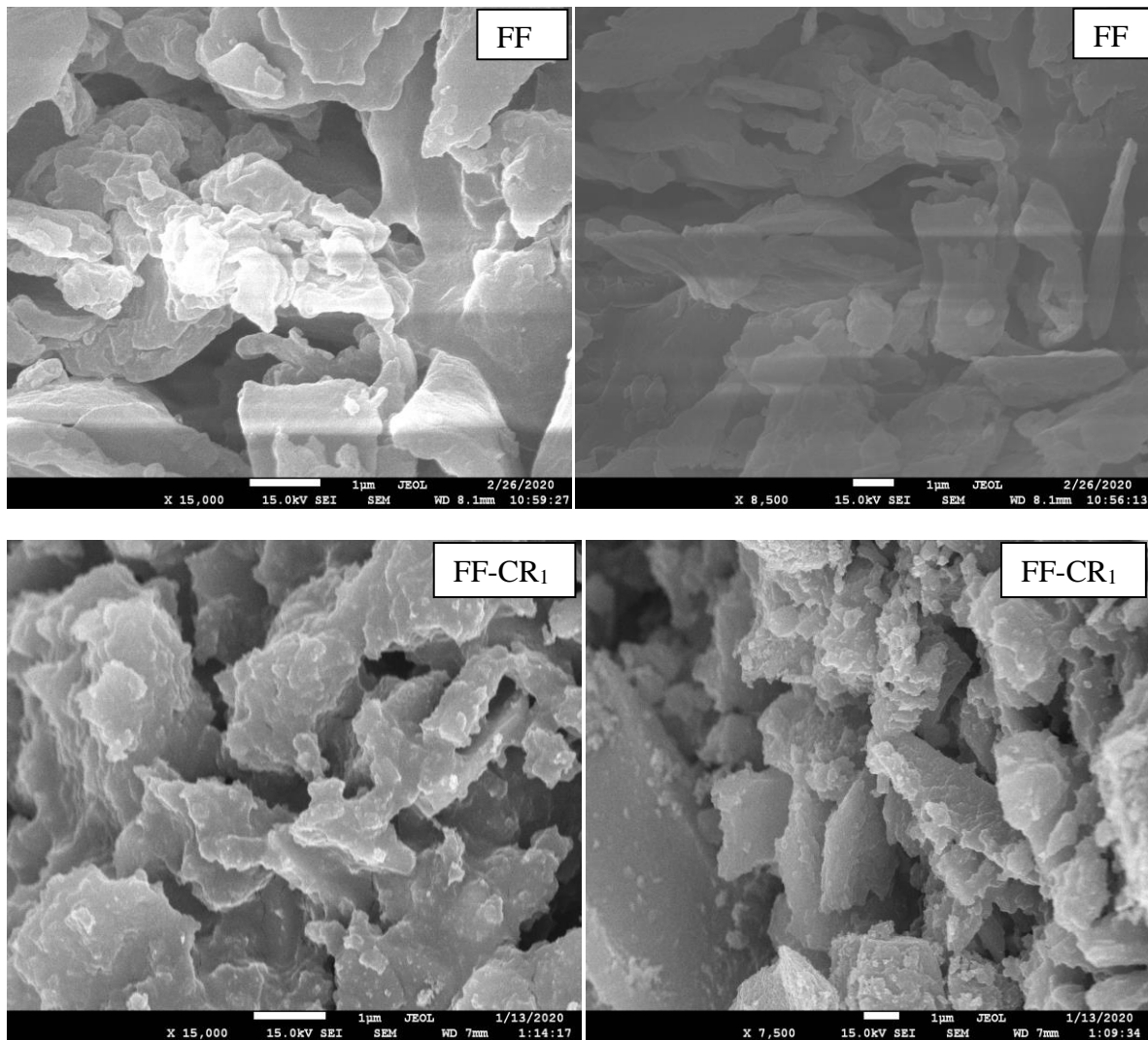


Figure IV.4:Micrographes MEB pour FF et C-FF

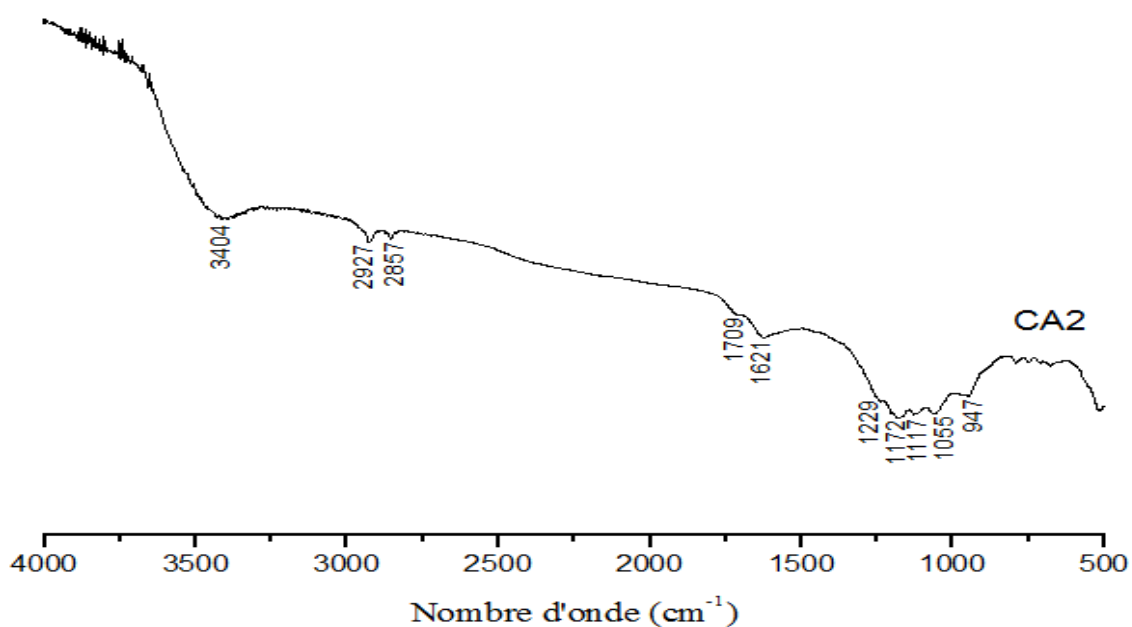
Les images de la microscopie électronique à balayage de la surface de charbon actif FF-CR₁ montrent une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités résultantes de la réaction de l'agent activant sur la surface de l'adsorbant à l'état brut qui a modifié la texture externe et interne en développant la surface spécifique (Tableau IV.2).

Tableau IV.3: Analyse élémentaire des échantillons de FF et C-FF₁

Eléments	C	O	AL	Si	S	Cl	Ca	Zn	Total
FF (%)	53,58	38,25	0,11	6,37	0,09	/	1,60	/	100,0
FF-CR ₁ (%)	88,01	10,36	/	0,12	0,40	0,34	0,32	0,45	100,0

Tableau IV.4: Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les FF et FF-CR₁

Groupements	Basiques (méqg g ⁻¹)	Acides carboxyliques (méqg g ⁻¹)	Lactoniques (méqg g ⁻¹)	Phénoliques (méqg g ⁻¹)
FF	0,75	0,15	0,08	0,60
FF-C	0	1,25	0,75	0,25



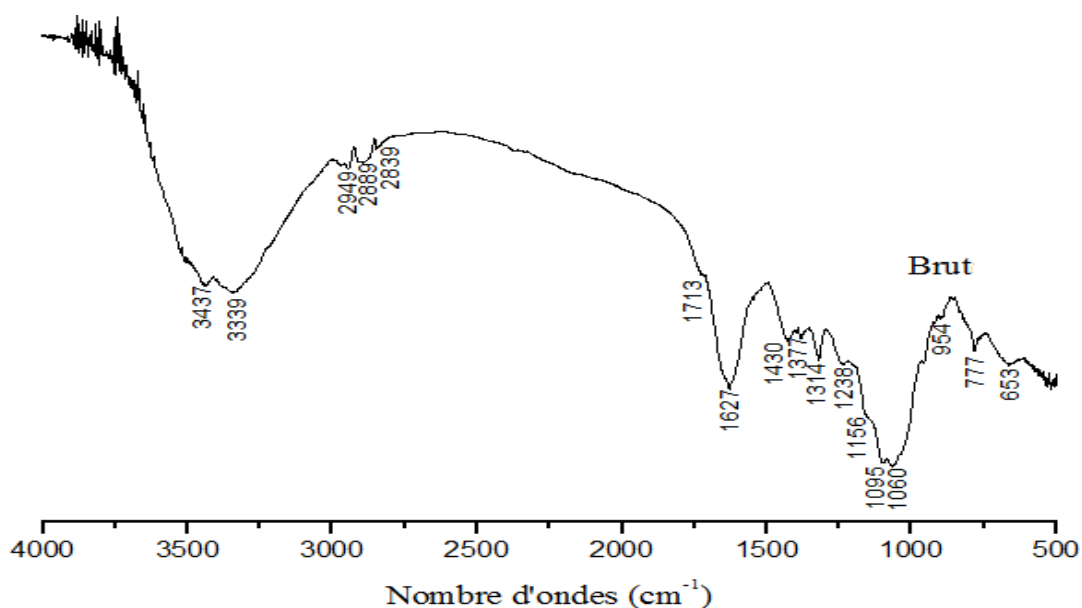
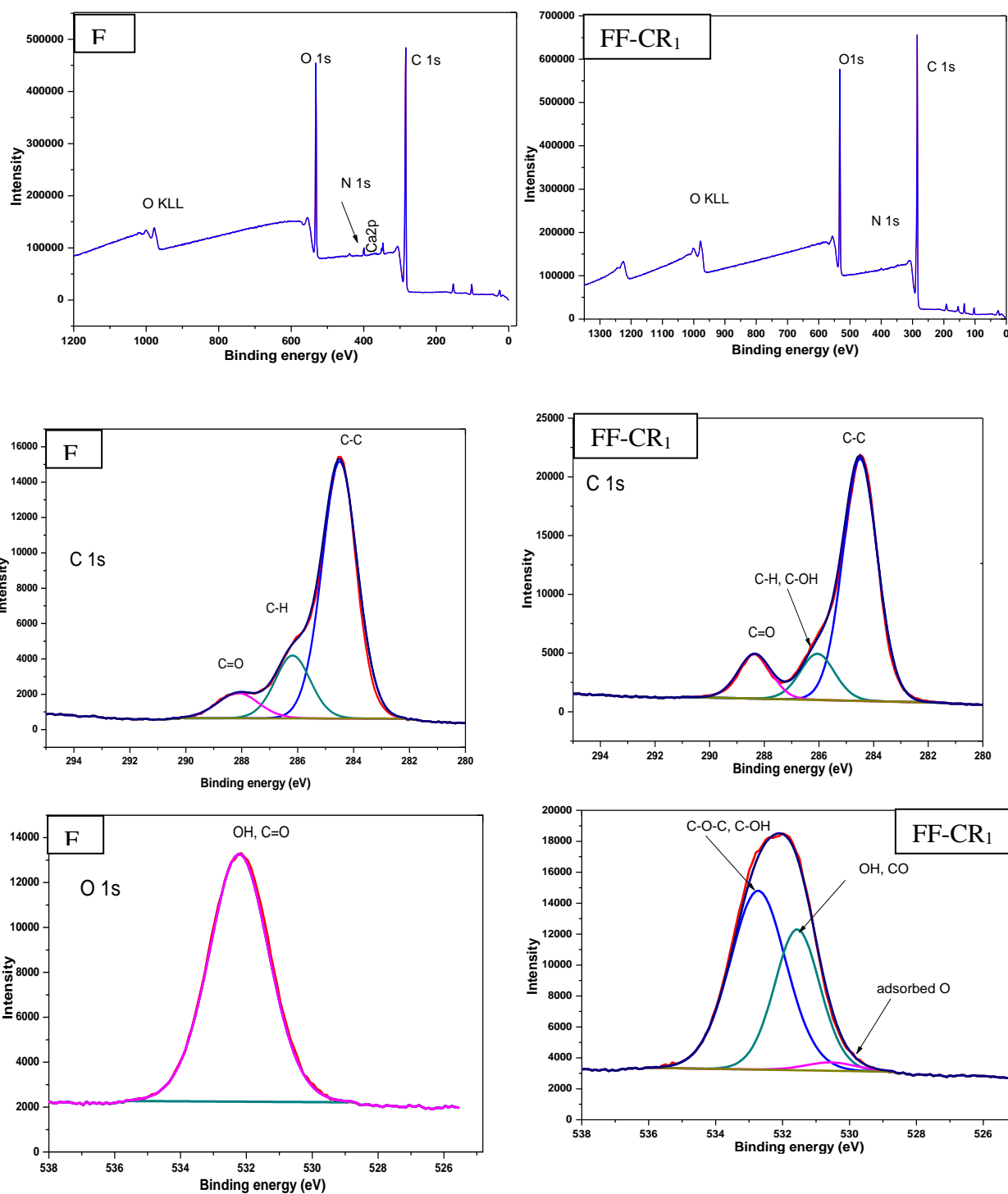


Figure IV.5: Spectres IRTF des adsorbants FF et FF-CR₁

Les bandes à environ 3437 cm^{-1} à 3339 cm^{-1} peuvent être attribuées à des vibrations de groupes hydroxyles O-H [120, 121]. Le spectre des fréquences comprises entre 2949 cm^{-1} et 2839 cm^{-1} peut être attribué à des vibrations d'élongation de groupement C-H /OH et C-H de CHO [112, 113]. Le spectre des fréquences comprises entre 1713 cm^{-1} et 1627 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement symétrique de C=C et de C=O des groupements pyrone, aldéhyde ou carboxylique [122, 123]. Les Signaux 1430 à 1060 cm^{-1} correspondent à la liaison C-O des phénols, acide carboxylique, ester et/ou à la liaison P =O des phosphates d'ester, ou à la liaison O-C de P-O-C, ou à la liaison P=OOH [124]. Les Signaux 965 et 664 cm^{-1} correspondent aux composés phosphoreux [124]. Pour les charbons activés à l'acide phosphorique, cependant, les pics sont plus forts pour l'échantillon naturel et diminue pour échantillon C-FF, ce qui est dû au traitement thermique. La présence des groupes hydroxyles, carbonyles et des composés aromatiques est une preuve de la structure ligno-cellulosique de feuilles de figuier conformément aux résultats des travaux de préparation et de caractérisation des charbons actifs obtenus par activation chimique à l'acide phosphorique des noix de coco et des pépins de raisin puisés de la littérature [125].

L'interprétation des spectres FTIR obtenus, indique la présence de groupes acide carboxylique, phénolique et de pyrone. La dominance du groupe fonctionnel carboxylique à la surface à partir des résultats obtenus en utilisant la méthode de Boehm justifierait la valeur de pH_{ZPC} . Ce résultat est conforme à celui obtenu par Khelifi *et al* [126]. Le H_3PO_4 , en tant qu'oxydant fort, peut oxyder les atomes de surface et leur fait perdre des électrons pour être

chargés positivement. L'oxygène au même moment captant ces électrons serait chargé négativement et pourrait se fixer sur les oxydes de surface [127]. La majorité des bandes du spectre des feuilles de figuier ont disparues après le traitement thermique à 600°C telles que les bandes à 1430 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} , d'autres se sont légèrement déplacées ou leur intensité a diminué.



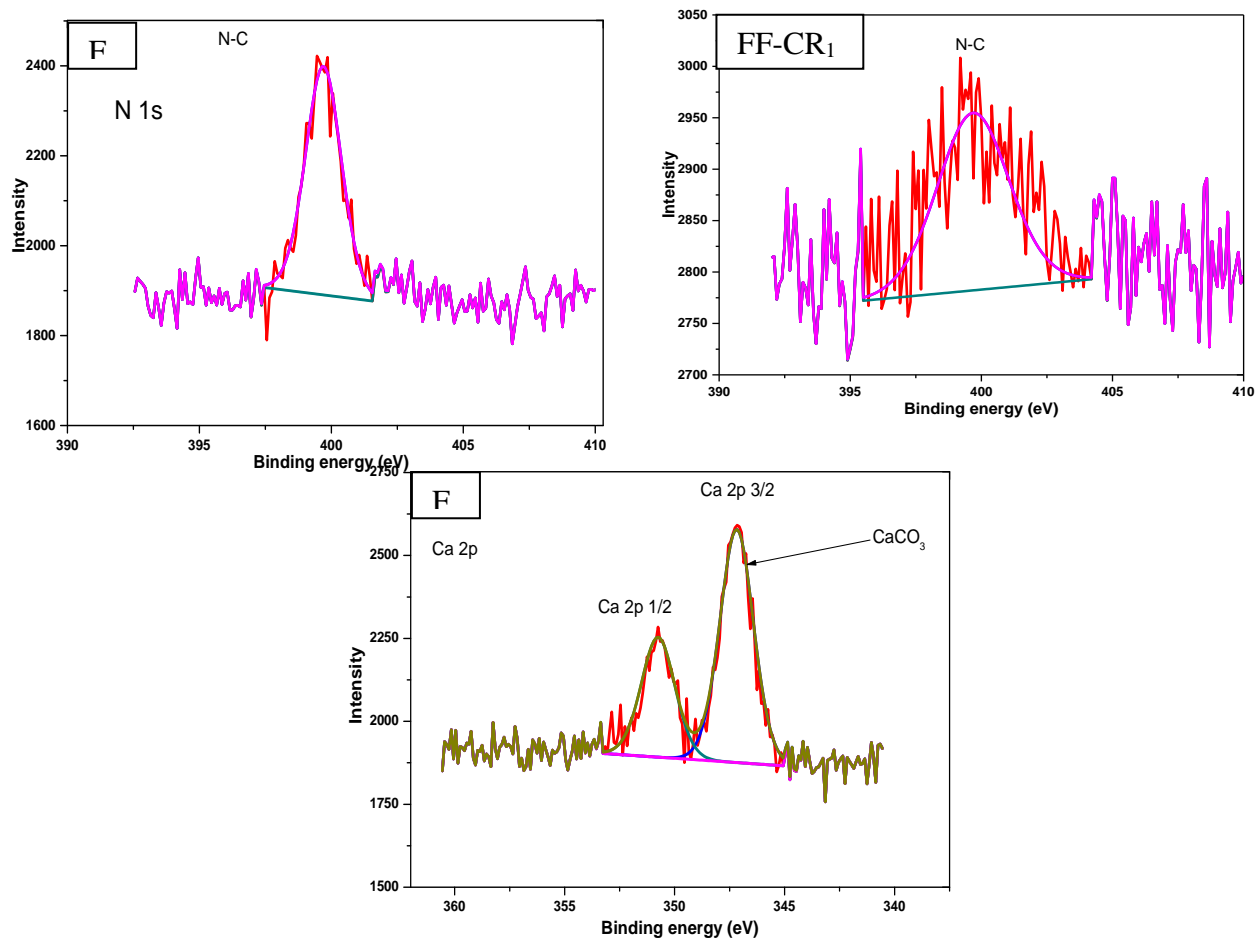


Figure IV.6: Analyse XPS pour le FF et FF-CR₁

Les échantillons de FF et FF-CR₁ ont été analysés par XPS. Les résultats montrent que les spectres des pics à 532 eV et 284 eV indiquent la présence de O et C, respectivement [128]. Les pics C1s peuvent être intégrés dans trois sous-bandes indépendantes qui sont attribués au carbone dans les liaisons C-C (284,4 eV), C-O-C (285,3 eV) et O-C = O (288,6 eV) [129]. De plus, les pics d'O1s à 532,5 eV et 533,4 eV pourraient être dus à la présence des états de liaison C-O et C=O dans les échantillons [130]. Selon les résultats de l'analyse élémentaire, la surface de FF-CR₁ contient 88,01 et 10,36 % d'éléments C et O, respectivement, indiquant que tous les groupes fonctionnels sont composés uniquement d'atomes C, O et éventuellement H tout en confirmant les résultats obtenus par l'IRTF.

IV.1.2 Application de l'adsorption

Avant d'entamer les tests de fixation de l'Amoxicilline et le Paracétamol sur les supports adsorbants préparés, il est très utile d'étudier l'effet de certains paramètres pouvant influencer directement l'efficacité de l'adsorption tels que :

IV.1.2.1 Effet du temps

L'étude cinétique a été effectuée pour deux concentrations initiales de 20 mg L⁻¹ et 50 mg L⁻¹ à 25 °C avec un pH des solutions.

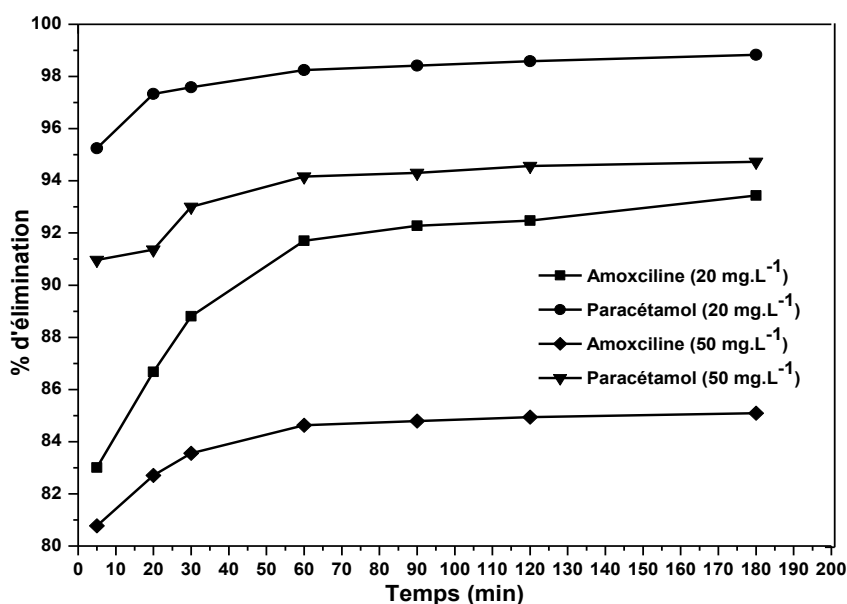


Figure IV.7: Effet du temps du contact sur le pourcentage d'élimination du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR₁.

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline a été étudié en variant le temps de 0 à 180 min. On remarque d'après la Figure IV.7 que durant les étapes initiales, la capacité est très élevée, cela est due au nombre de sites vacants élevé ; ensuite, elle se stabilise progressivement avec l'augmentation du temps jusqu'à l'équilibre. Il en ressort de la figure que la réaction d'adsorption a atteint l'équilibre en 60 minutes. Il n'y avait pas de changement significatif de la concentration après ce temps, correspondant à une capacité d'adsorption de 91,69 % et 98,25 % pour l'Amoxicilline et le Paracétamol respectivement avec une concentration initiale de 20 mg L⁻¹. Par contre, pour une concentration initiale de 50 mg L⁻¹, les capacités sont de 84,63 % et 94,16 % pour les deux substances respectivement. Ceci peut s'expliquer par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites, ce qui indique que l'adsorption était contrôlée par le processus de diffusion des molécules des polluants émergents à la surface de l'adsorbant [131]. De 60 min à 180 min, l'adsorption devient presque constante impliquant que la totalité des sites sont saturés.

IV.1.2.2 Effet de la dose

L'effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de chaque polluant émergent a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de 1 à 8 g L⁻¹ pour une concentration initiale en suspension de 50 mg L⁻¹ à 25 °C et un pH libre.

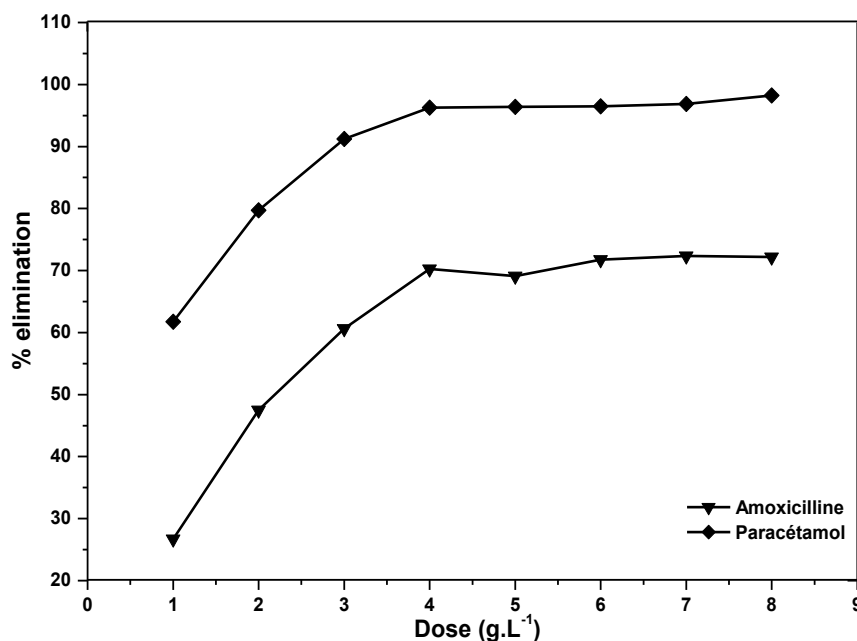


Figure IV.8: Effet de la dose sur le taux d'élimination du Paracétamol et Amoxicilline par le FF-CR₁

L'évolution du taux d'adsorption en fonction de la concentration de la suspension de chaque polluant émergent augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs donc l'augmentation de la surface de contact [132].

Le phénomène d'adsorption tend à se stabiliser avec l'apparition d'un palier de saturation représentatif d'un taux maximal de 96,26 % pour Paracétamol, alors que celui de l'Amoxicilline, il est de 70,27 % pour une concentration d'adsorbant de 4 g L⁻¹, à partir de cette valeur le taux d'adsorption reste presque constant pour les deux polluants. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la concentration de la masse optimale prise pour le reste de l'expérimentation est de 4 g L⁻¹.

IV.1.2.3 Effet du pH de la solution

Le pH de la solution affecte non seulement la charge de surface de l'adsorbant [133] mais également le degré d'ionisation des polluants émergents choisis [134, 135].

La capacité d'adsorption du Paracétamol sur FF-CR₁ en fonction du pH initial de 2 à 12, montre qu'elle n'a pas changé d'une manière significative en alternant vers les valeurs de pH alcalin, elle diminue de 95,1 % à 86,80 %.

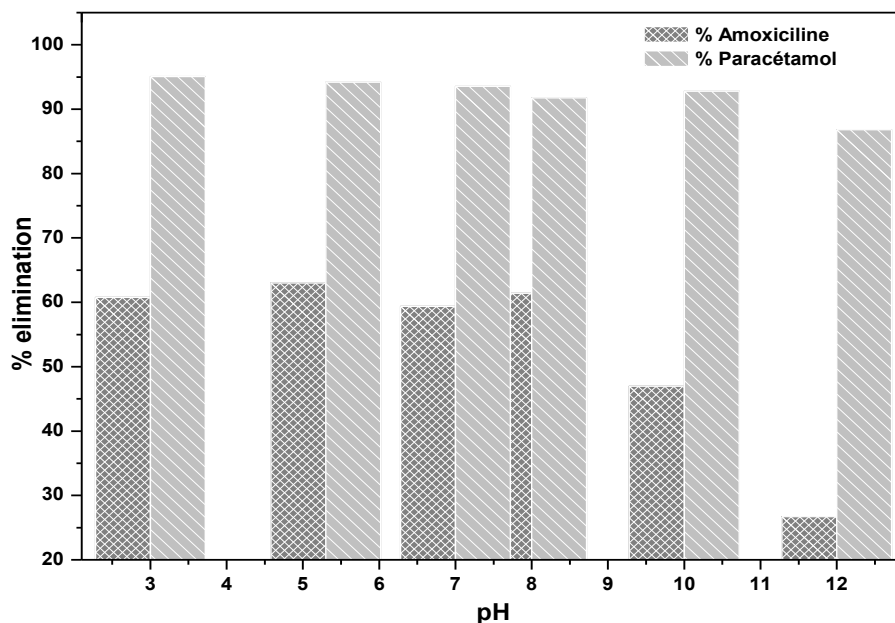


Figure IV.9: Effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR₁

Les quantités de Paracétamol adsorbées aux pH allant de 2 à 8 sont légèrement supérieures à celles adsorbées aux pH de 10 à 12. Le Paracétamol possède un $pK_a = 9,38$ et donc dans la plage de pH étudiée, il est principalement sous sa forme moléculaire [136]. Une observation similaire a été rapportée par Villaescusa *et al* [137], où l'adsorption du Paracétamol sur l'écorce de liège, l'écorce de Yohimbe et la tige de raisin n'était pas dépendante du pH, car il y a eu un changement minimal dans la capacité d'adsorption, il est clair que les interactions électrostatiques ne sont pas responsables de l'adsorption du paracétamol par l'absorbant. Les interactions entre le charbon actif FF-CR₁ et le Paracétamol sont de type dispersives et éventuellement de liaisons hydrogène [137]. Contrairement à la molécule de Paracétamol, le pH de la solution a une grande influence sur l'élimination de l'Amoxicilline. Cette influence est probablement due à la nature de cette molécule, qui possède trois pK_a (2,4 ; 7,4 ; 9,6) [101, 103], donc la charge de cette molécule dépend du pH de la solution dans laquelle elle se trouve. D'après la Figure IV.9, la fixation de l'Amoxicilline sur le charbon FF-CR₁ est meilleure lorsque le pH de la solution est fixé à celui de la solution. Ce résultat est le même que celui rapporté pour l'adsorption de la tétracycline sur du charbon actif préparé à partir de coke de pétrole par Duanyi *et al* [138].

José Rivera-Utrilla *et al* [139] ont également étudié l'élimination de la Tétracycline par adsorption sur des charbons actifs. Leur étude a montré que la quantité adsorbée reste constante pour des pH compris entre 2 et 7 avant d'entamer une diminution pour des valeurs de pH plus élevé. Pour un pH de solution (5,3), $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ l'Amoxicilline est sous sa forme moléculaire, forme qui domine d'autre part, le pH de la solution étant supérieur au pH_{PCZ} de 3,2, la surface du FF-CR₁ est chargée négativement. Ceci indique que l'Amoxicilline s'adsorbe mieux sous sa forme moléculaire. Pour un $pK_{a2} < pH < pK_{a3}$ et $pH > pK_{a3}$ l'Amoxicilline et la surface du charbon sont toutes les deux chargées négativement ce qui a pour effet d'engendrer une répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces résultats indiquent que les interactions adsorbant - adsorbat sont fonction du pH dans le cas de l'adsorption de l'Amoxicilline, la diminution de la capacité d'adsorption est observée après un pH initial supérieur à ou égal à 8.

IV.1.2.4 Isotherme d'adsorption

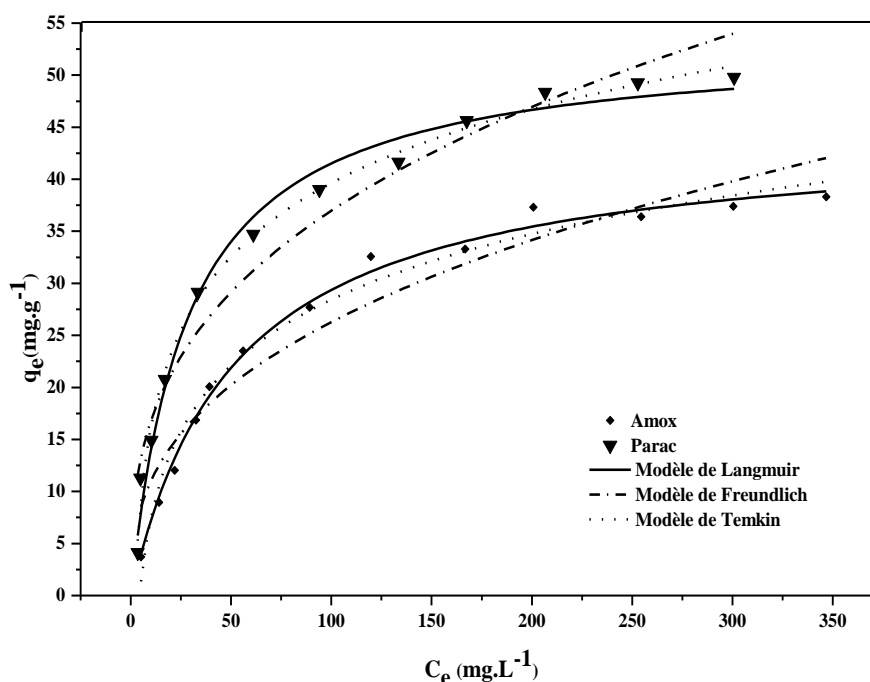


Figure IV.10: Isotherme d'adsorption de Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₁

Pour mieux décrire le phénomène d'adsorption étudié, nous avons représenté les isothermes théoriques en utilisant les équations non linéaires des trois modèles, de Freundlich et de Temkin, qui sont ceux qui décrivent d'une manière satisfaisante l'adsorption des deux polluants émergents par le charbon actif C-FF₁. Selon le modèle de Langmuir, nous pouvons donc en conclure que le Paracétamol et l'Amoxicilline se fixent sur un site bien défini du

solide susceptible de prendre en charge qu'une seule molécule d'adsorbat et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface énergétiquement homogène).

Les paramètres des isothermes obtenus à partir des courbes par les différents modèles sont représentés dans le Tableau IV.5. Nous pouvons voir que la capacité d'adsorption maximale obtenue par le FF-CR₁ à 600 °C est de 44,67 mg g⁻¹ pour l'Amoxicilline et 53,28 mg g⁻¹ pour le Paracétamol, les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1 pour les deux polluants émergents, indiquant ainsi que leurs adsorptions sont des processus favorables [140].

Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 seuls sont insuffisants pour déterminer le meilleur modèle représentant les données expérimentales car ils sont généralement supérieurs à 0,92 pour les trois modèles, mais le modèle de Langmuir correspond mieux aux données expérimentales, ceci indique que l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline se déroule comme une adsorption en monocouche. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption de Paracétamol sur charbon actif [141].

Tableau IV.5: Constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₁

Modèles	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	b	K_L	R^2	n	K_F	R^2	B_T	K_T	R^2
Amoxicilline	44,67	0,0192	0,9934	2,6453	4,6068	0,9294	9,1145	0,2260	0,9791
Paracétamol	53,28	0,0352	0,9870	2,9080	7,5906	0,9531	10,212	0,4848	0,9939

IV.1.2.5 Effet température

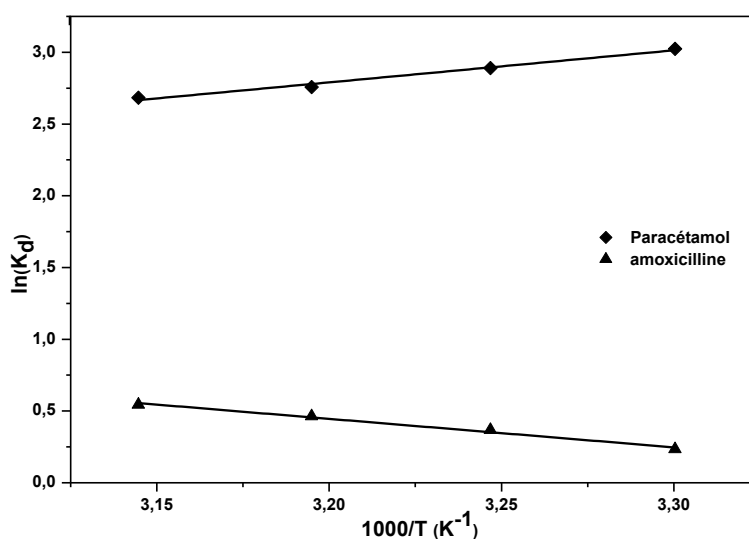


Figure IV.11: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_d$) et la température d'adsorption de Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₁

Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₁

Paramètre	Paracétamol				Amoxicilline			
	303	308	313	318	303	308	313	318
Température (K)	303	308	313	318	303	308	313	318
% élimination	95,37	94,73	94,03	93,60	83,47	85,25	86,41	87,34
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-7,62	-7,40	-7,17	-7,09	-0,59	-0,94	-1,21	-1,44
ΔH (kJ mol ⁻¹)	-18,57				16,61			
ΔS (kJ mol ⁻¹)	-36,22				56,54			

Les résultats présentés dans le Tableau IV.6 montrent que l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF traité chimiquement et thermiquement à 600 °C est un processus spontané vu que les valeurs de ΔG sont négatives, ce qui confirme l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. En général, une valeur de ΔG entre 0 et -20 kJ mol⁻¹ est compatible avec l'interaction électrostatique entre les sites d'adsorption et l'ion adsorbé résultant une adsorption physique [141-143].

La nature exothermique dans le cas du Paracétamol est également indiquée par la diminution de la quantité adsorbée à des températures élevées. Ceci peut être expliqué par l'affaiblissement des liaisons entre le polluant et les sites actifs de l'adsorbant. De plus, la solubilité augmente également, entraînant une interaction plus forte entre le soluté et le solvant que celle entre le soluté et l'adsorbant. Cela rend donc plus difficile l'adsorption du soluté (Paracétamol). En outre, ΔH inférieure à 40 kJ mol⁻¹, prouve que le procédé d'adsorption est physique et de la nature exothermique [131, 144, 145].

En ce qui concerne la valeur négative de ΔS ($\Delta S = -36,22$ J mol⁻¹ K⁻¹) suggère la diminution aléatoire à l'interface solide-solution lors de l'adsorption du Paracétamol. La valeur positive de ΔS dans le cas de l'Amoxicilline montre une augmentation de désordre à l'interface solide-liquide au cours de l'adsorption. La valeur positive de ΔH indique que le processus d'adsorption de l'Amoxicilline est endothermique.

IV.1.2.6 Cinétique d'adsorption

Il apparaît clairement que les données expérimentales, pseudo-second ordre sont en accord avec les données théoriques. Les facteurs de corrélations sont de 0,9998 et de 0,9940 pour le Paracétamol et l'Amoxicilline respectivement. Les valeurs théoriques des capacités de rétention à l'équilibre (q_e) sont égales à 11,08 mg g⁻¹ et de 9,20 mg g⁻¹ et sont proches des valeurs expérimentales qui sont de 11,02 mg g⁻¹ et 8,94 mg g⁻¹ pour le Paracétamol et

l'Amoxicilline respectivement. Donc, on conclut que la cinétique d'adsorption des deux polluants émergents peut être représentée par une cinétique du pseudo-second ordre.

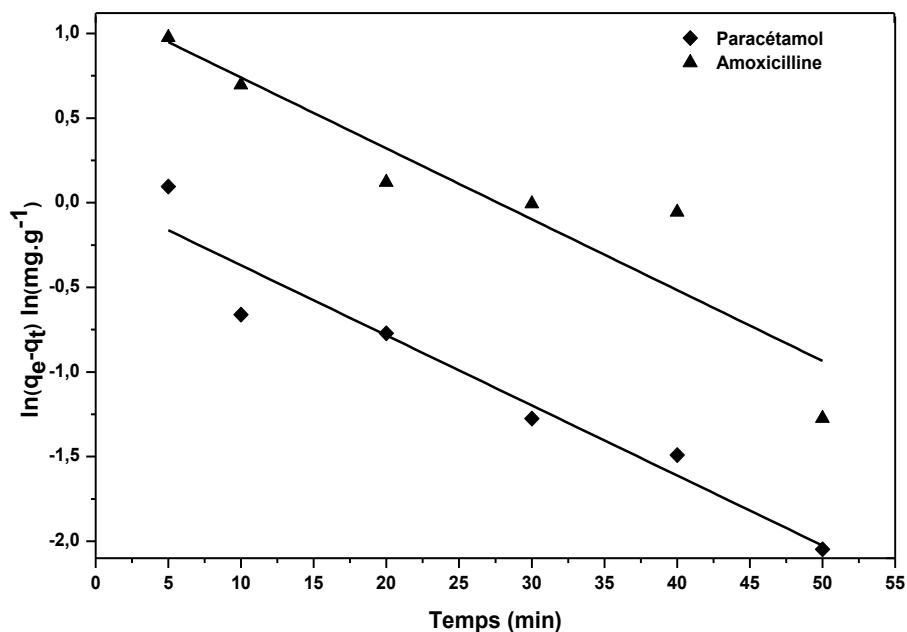


Figure IV.12: Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₁

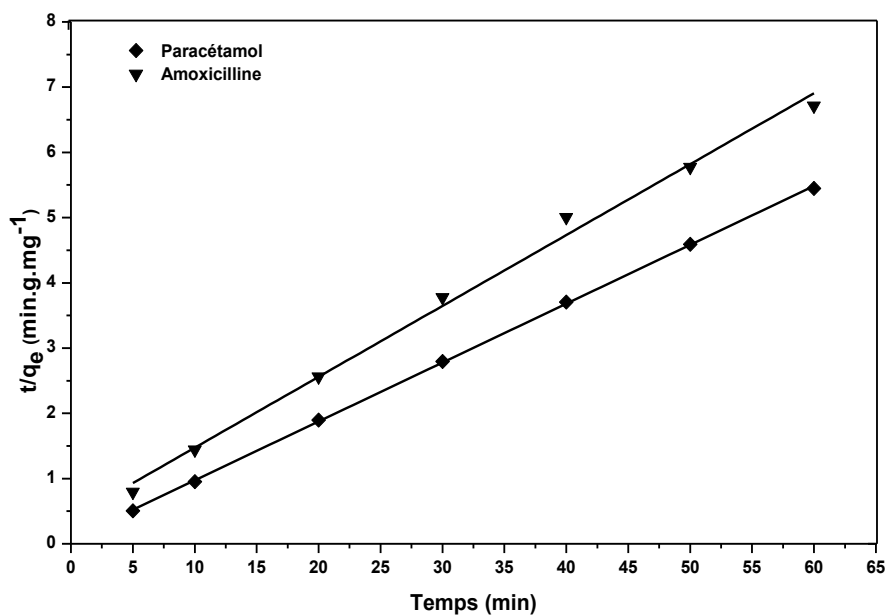


Figure IV.13: Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₁

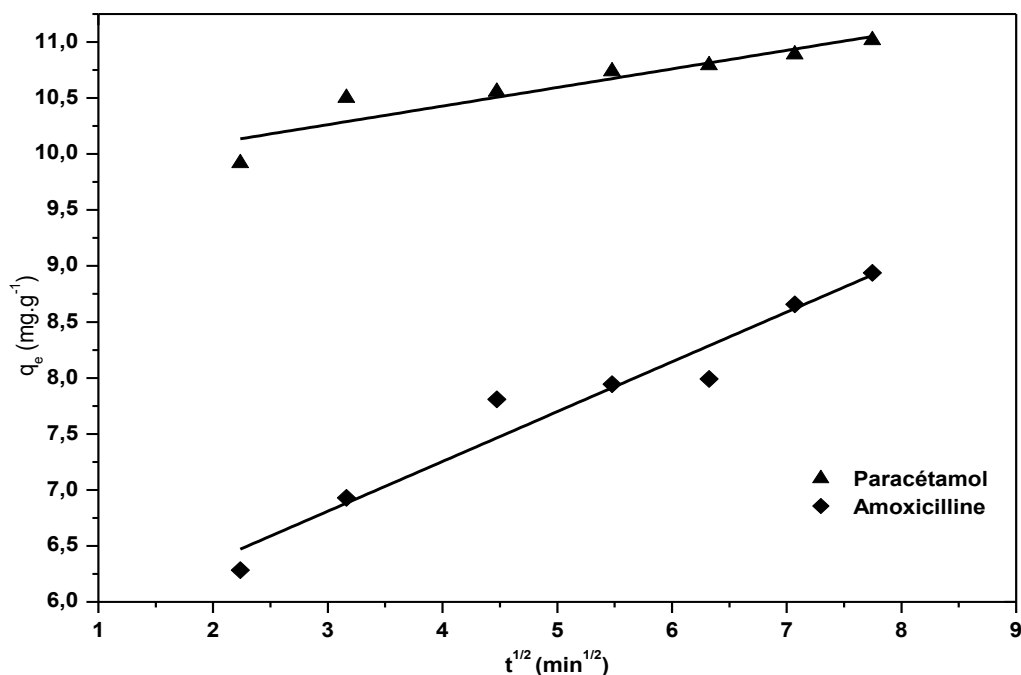


Figure IV.14: Cinétique d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline suivant le modèle de diffusion intra particulaire pour le FF-CR₁

Tableau IV.7: Paramètres cinétiques de l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR₁

Paramètre	q_{exp}	Diffusion intra part			Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{eme} ordre		
		C	K_{int}	R^2	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
Paracétamol	11,02	9,7645	0,1659	0,8428	1,05	0,8414	0,9225	11,08	0,1156	0,9998
Amoxicilline	8,94	5,4765	0,4445	0,9426	3,18	0,0419	0,8449	9,20	0,0305	0,9940

Le modèle de diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris (1963) [146] est également utilisé pour identifier l'étape limitante d'adsorption et les mécanismes de diffusion. La régression est presque linéaire, mais ne passe pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intra particulaire n'est pas le seul mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption des deux polluants émergents, mais également d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler la vitesse d'adsorption. Cela confirme également que l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline est un processus à plusieurs étapes (deux étapes différenciées sont détectées) impliquant une adsorption à la surface externe et la diffusion vers l'intérieur [111, 147].

Dans le but d'étudier l'influence du rapport d'imprégnation de l'acide phosphorique sur les caractéristiques des charbons actifs, nous avons préparé deux autres adsorbants (FF-CR) de rapports 1/2 et 1/3. Les charbons actifs obtenus, ont subi une caractérisation et une application à la fixation des deux polluants étudiées afin de pouvoir faire une comparaison de l'effet de l'imprégnation.

IV.2 Charbon actif rapport : 1/2

IV.2.1 Caractérisation du matériau (rapport 1/2)

Les conditions du rapport massique d'imprégnation avec l'acide phosphorique (1/2) à 110 °C pendant 90 min suivie d'une activation dans le four à une température de 600 °C pendant 2 heures ont développé une structure mixte microporeuse et mésoporeuse correspondante à un indice d'iode de 633,68 mg g⁻¹, un indice de bleu de méthylène de 188 mg g⁻¹ et un burn-off de 60 % comme le montre le Tableau IV.9, impliquant de bonnes propriétés adsorbantes.

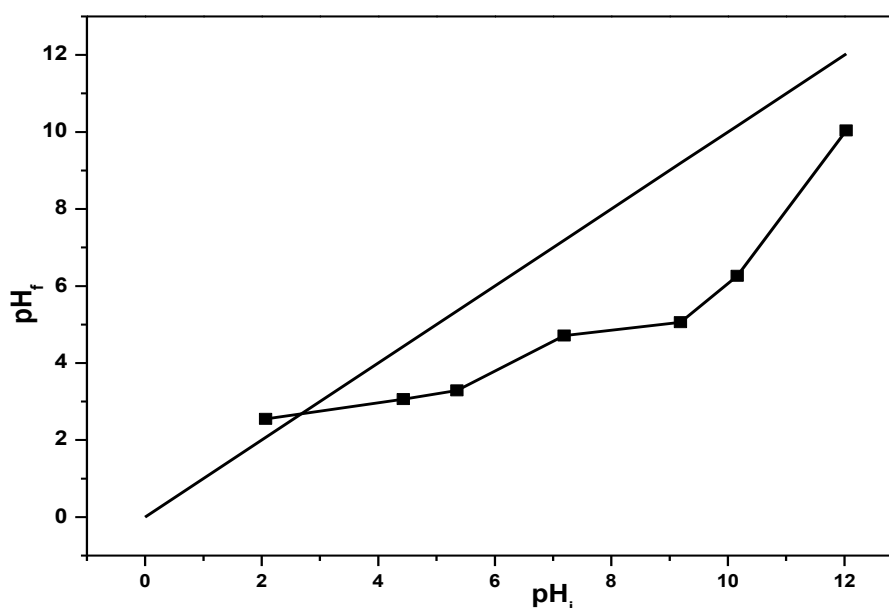


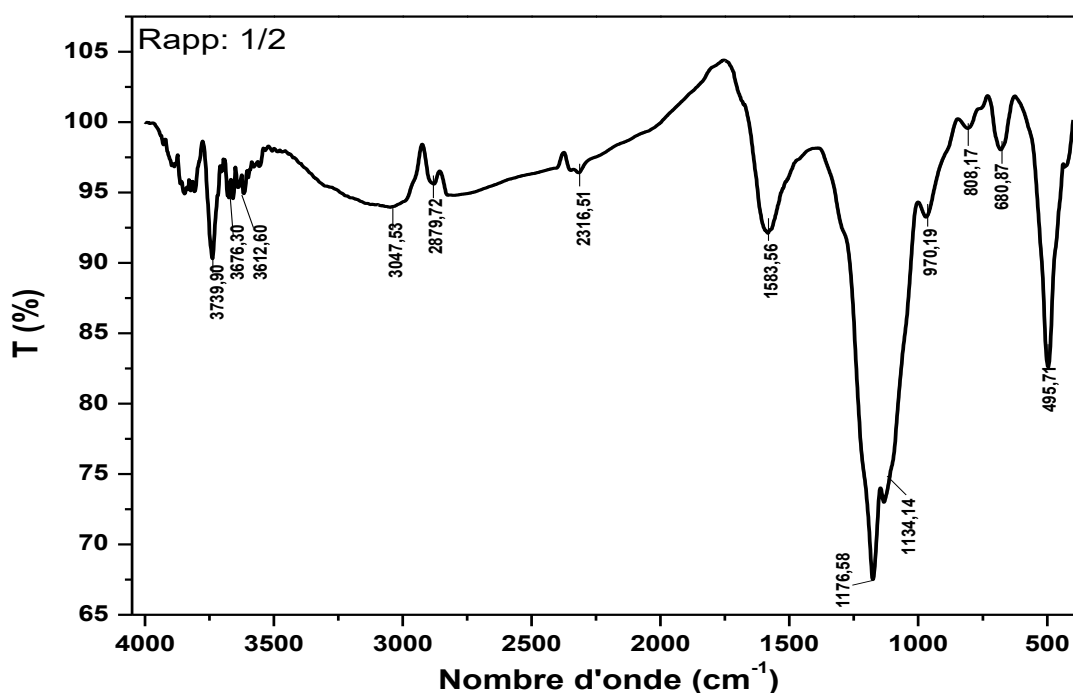
Figure IV.15: pH_{ZPC} pour charbon actif rapport 1/2

Tableau IV.8 : Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les FF et FF-CR₂

Groupements	Basiques (méqg g ⁻¹)	Acides carboxyliques (méqg g ⁻¹)	Lactonique (méqg g ⁻¹)	Phénoliques (méqg g ⁻¹)
FF	0,75	0,15	0,08	0,60
FF-CR ₂	0,02	1,50	1,05	0,80

Tableau IV.9: Valeurs de l'indice d'iode et de l'indice du bleu de méthylène

Adsorbants	FF	FF-CR ₂
Indice d'iode (mg g ⁻¹)	161,42	633,68
Indice BM (mg g ⁻¹)	48,95	188
Rendement (%)	/	40
Burnoff (%)	/	60
pH _{ZPC}	/	2,45

**Figure IV.16:** Spectres IRTF pour charbon actif rapport 1/2

L'interprétation des résultats IRTF indique la présence de groupes acide carboxylique, phénolique et de pyrone. A partir des résultats obtenus, on remarque qu'il y a une dominance du groupe fonctionnel acide à la surface, les principales bandes d'absorption pour le charbon actif rapport 1/2 sont observées autour de 3739 à 3612 et 3047 cm⁻¹ qui sont assignés à des groupes hydroxyles -OH libres et liés, ou à des groupes N-H tandis que le pic observé autour de 2879 cm⁻¹ peut être attribué à la vibration asymétrique du groupe -C-H. Aux environs de 1583-1176 cm⁻¹, on peut attribuer ces pics aux vibrations des carbonyles dans les esters et la bande dans le domaine 1134-900 cm⁻¹ aux vibrations du groupe C-O alors que les pics faibles enregistrés dans le domaine 900-600 cm⁻¹ peuvent être assignés aux composés phosphoreux [124]. Pour les charbons activés à l'acide phosphorique, ce résultat est en conformité avec celui obtenu par Khelifi et al [126]. Le H₃PO₄, en tant qu'oxydant fort, peut oxyder des

atomes de surface impliquant une apparition de nouvelles bandes disparues auparavant telles que celles à 1583 cm^{-1} , 1176 cm^{-1} , 3739 cm^{-1} , 3612 cm^{-1} , 3047 cm^{-1} et 2316 cm^{-1} et une augmentation d'intensité pour d'autres déjà existantes.

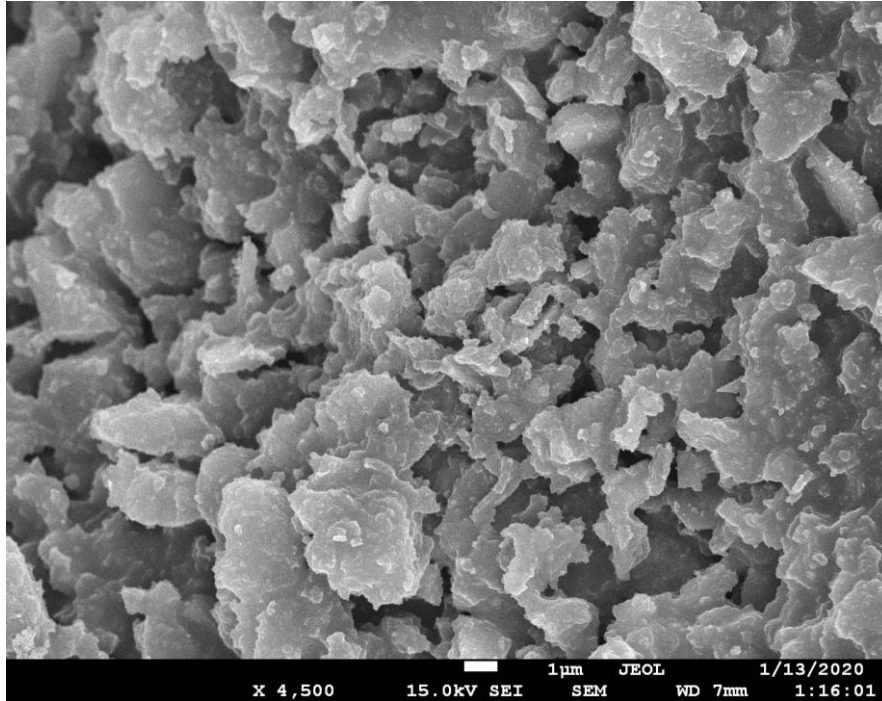


Figure IV.17: Cliché du MEB pour le charbon actif rapport $\frac{1}{2}$

On remarque d'après cette figure que la surface de FF-CR₂ a développée une porosité rugueuse, très compacte avec les grands espaces intercellulaires également compacte et hétérogènes. L'oxydation avec H₃PO₄ de rapport $\frac{1}{2}$ et une température 600 °C, ont modifié la surface de l'adsorbant.

IV.2.2 Adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline

IV.2.2.1 Effet du temps de contact

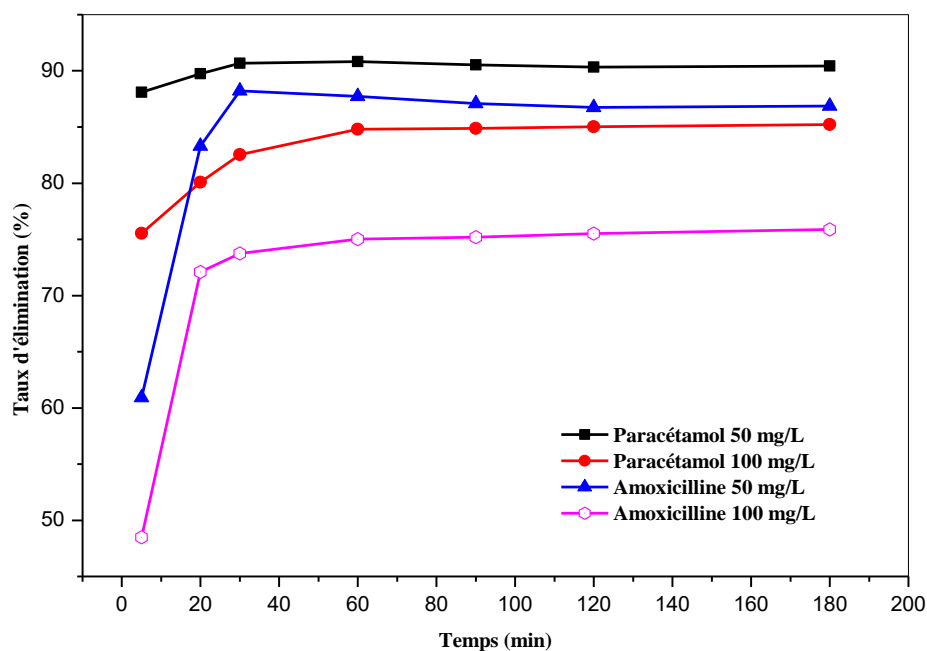


Figure IV.18: Effet du temps du contact sur le taux d'élimination du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR₂

L'optimisation du temps de contact (de 0 à 180 min) pour atteindre la saturation de la capacité d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₂ est représentée sur la Figure IV.18. Les taux d'élimination varient de 31,37 à 45,97 % et de 98,19 % à 78,69 % pour le Paracétamol et l'Amoxicilline respectivement. Cependant, on observe que l'adsorption des deux polluants émergents est rapide dans les périodes initiales de contact et devient stable progressivement avec le temps jusqu'à sa constance à l'équilibre. On en déduit de la Figure IV.18 que le processus d'adsorption a presque atteint l'équilibre en 60 minutes pour les deux concentrations choisies des polluants (50 mg L⁻¹ et 100 mg L⁻¹). Il est intéressant de signaler qu'à partir de 60 min, aucune amélioration significative du taux d'adsorption n'a été observée. Donc, un temps de 60 minutes a été opté pour toutes les expérimentations concernant l'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline.

IV.2.2.2 Effet de la dose

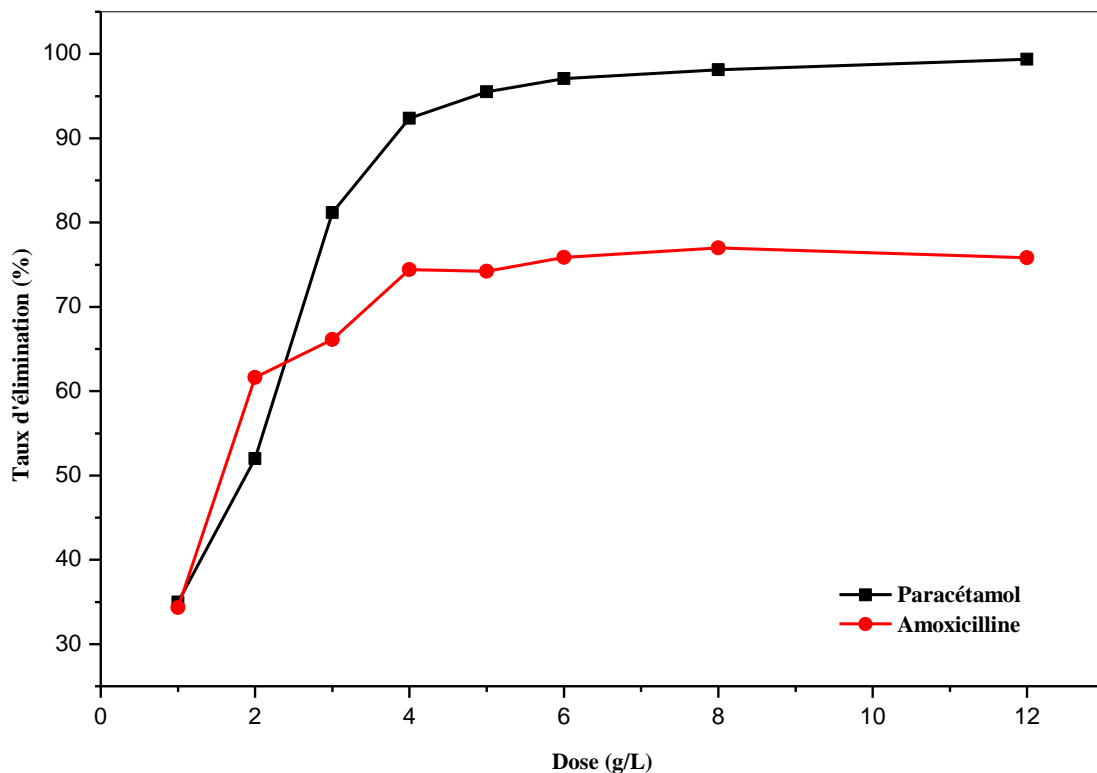


Figure IV.19: Effet de la dose sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR₂

L'incidence de la masse du charbon préparé (FF-CR₂) sur la capacité d'adsorption des deux polluants en variant les masses de 1 à 12 g.L⁻¹ est illustrée dans la Figure IV.19, où on peut voir la présence de deux parties d'avancement de la capacité d'adsorption bien distinctes pour les deux molécules étudiées. Le premier montre un accroissement du taux de rétention avec une augmentation considérable et rapide de la quantité d'adsorbant, cette montée est particulièrement dotée par le développement de la surface sorbante due à l'augmentation de la masse de l'adsorbant [131, 148] et donc à la disponibilité de sites d'adsorption plus actifs [149, 150]. Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement en raison de la croissance d'occupation et la saturation des sites d'adsorption, ce qui réduit donc son taux.

L'appauvrissement de l'adsorption peut également être réservé au fait que les pores sont presque remplis. La résistance à la diffusion des molécules pharmaceutiques agrégées dans le charbon préparé deviennent intensives et réduisent ainsi la vitesse du phénomène de l'adsorption [151]. La quantité adsorbée pour les deux polluants émergents atteint ensuite une valeur presque constante pour une dose optimale de 4 mg L⁻¹.

IV.2.2.3 Effet du pH de la solution

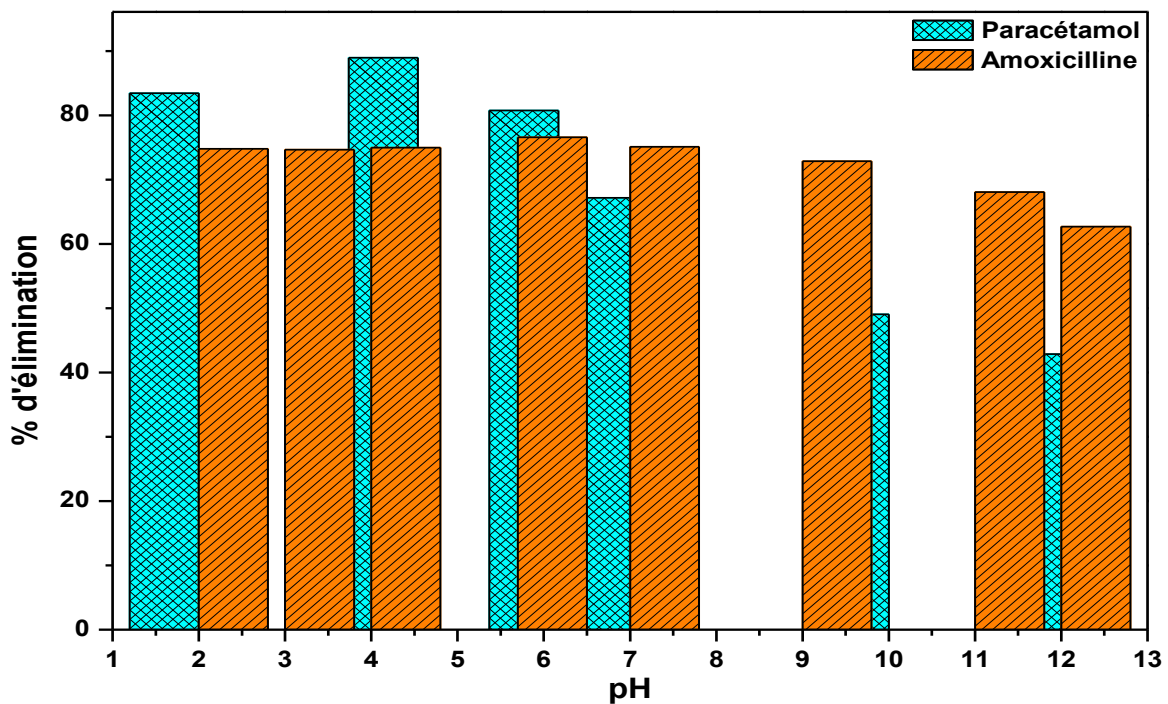


Figure IV.20: Effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR₂

La capacité de rétention du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur le charbon actif FF-CR₂ en fonction du pH initial est représentée sur la Figure VI.20. On observe que l'adsorption de paracétamol diminue très faiblement quand de pH passe de 2 à 9 mais l'augmentation du pH jusqu'à 12 a engendré une baisse soudaine du taux d'adsorption de 80 % à 62 % [152]. Les quantités de paracétamol adsorbées par le charbon actif préparé aux pH de 2 à 7 sont légèrement supérieures à celles adsorbées aux pH 8 et 10 avec aucune différence significative, ceci indique que l'adsorption du paracétamol n'est pas grandement affectée par les changements de pH de 2 à 10. Il a été reporté dans la littérature que l'adsorption du Paracétamol par différents adsorbants est presque constante dans la gamme de pH allant de 2 à 10 [153].

Dans le cas de l'Amoxicilline, l'optimum de la capacité d'adsorption a été observé à un pH initial entre $pka_1 < pH < pka_2$ (pH de solution). Les groupes fonctionnels des adsorbants peuvent être protonés ou déprotonés par l'addition ou la déléition de protons, par conséquent, en fonction du pH initial, les adsorbants sont partiellement chargés positivement ou

négativement et sont prêts à interagir électrostatiquement avec n'importe quel adsorbant déionisé [152].

IV.2.2.4 Isotherme d'adsorption

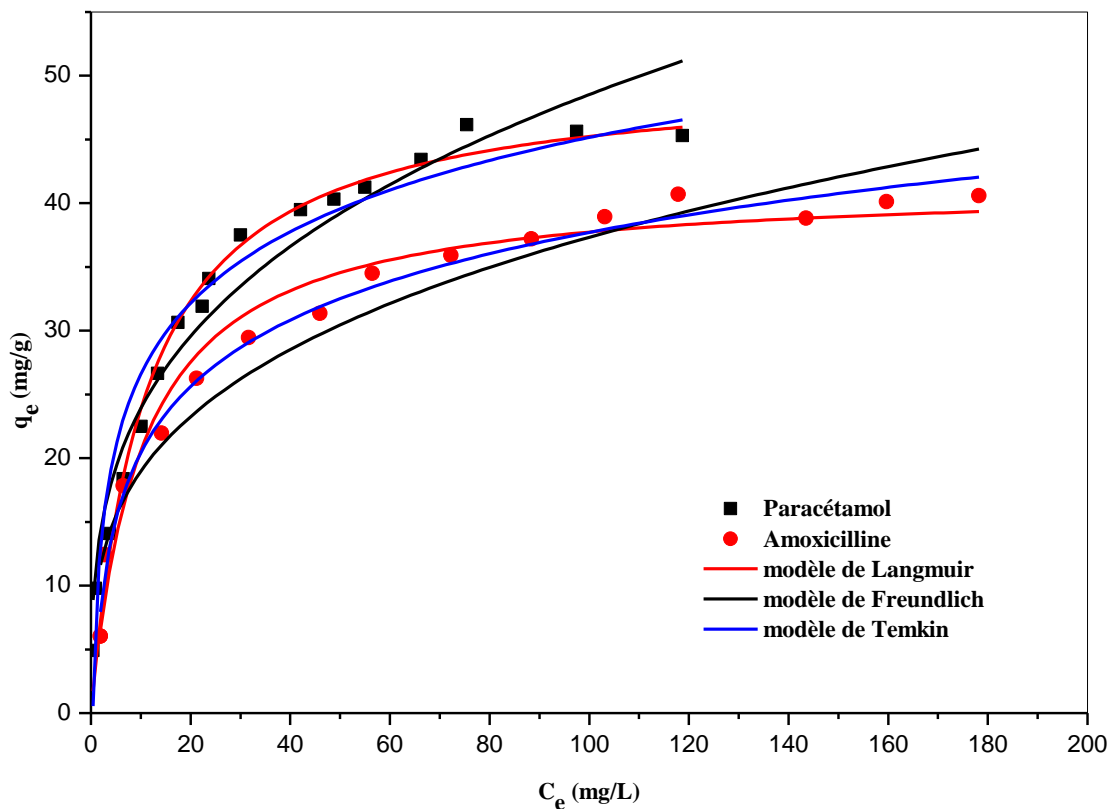


Figure IV.21: Isotherme d'adsorption des deux polluants sur FF-CR₂

Tableau IV.10: Constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline sur FF-CR₂

Modèles	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	b	K_L	R^2	n	K_F	R^2	β	K_T	R^2
Paracétamol	50,26	0,09017	0,9765	3,2483	11,756	0,9529	8,0794	2,6767	0,9559
Amoxicilline	41,59	0,09804	0,9746	3,4012	9,6399	0,9449	7,5104	1,5166	0,9885

Les isothermes d'adsorption des deux composés pharmaceutiques par le charbon actif FF-CR₂ sont établis à une température ambiante, un pH = (pH de la solution) et une dose de 4 g L⁻¹. La modélisation de l'isotherme est essentielle pour élucider le comportement d'adsorption et aussi pour trouver le mécanisme d'adsorption, cependant trois modèles d'isothermes sont ajustés aux données d'équilibres, en l'occurrence, Langmuir, Freundlich et Temkin. Selon le Tableau IV.10, les données expérimentales sont mieux ajustées par l'isotherme de Langmuir, l'adsorption des composés pharmaceutiques sur le FF-CR₂ a une

isotherme de Langmuir de type L suivant la classification de Giles [154], indiquant que l'adsorption se fait en une monocouche de soluté sur la surface de l'adsorbant. Les valeurs de n du modèle de Freundlich sont supérieures à 1 l'unité révélant ainsi que l'adsorption est favorable et qu'il y a une certaine affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le modèle de Temkin conduit au calcul de la variation de l'énergie d'interaction. Le comportement d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline est bien adapté aux trois modèles, ayant des valeurs de coefficient R^2 élevés. Néanmoins, les résultats augurés par le modèle de Langmuir sont en conformité avec les valeurs expérimentales d'où une bonne représentativité. Ces résultats suggèrent que l'adsorption des deux polluants émergents sur le FF-CR₂ est une adsorption monocouche ayant un mécanisme d'adsorption homogène [155]. Les coefficients du modèle de Langmuir, K_L sont de 0,09017 et 0,09804 L.mg⁻¹ pour le Paracétamol et l'Amoxicilline respectivement. L'intervalle des valeurs de R_L (0–1) suggère que l'adsorption des deux polluants sur l'adsorbant préparé est favorable [156]. La capacité d'adsorption maximale du FF-CR₂ est de 50,26 mg.g⁻¹ pour le Paracétamol et de 41,59 mg.g⁻¹ pour l'Amoxicilline. Le FF-CR₂ préparé à partir d'une biomasse beaucoup moins chère possède une capacité d'adsorption prometteuse pour l'élimination des polluants émergents des solutions aqueuses.

IV.2.3 Effet de température sur l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre standard (ΔG), l'enthalpie standard (ΔH) et entropie standard (ΔS) peuvent être calculés à partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction $1/T$. Le Tableau IV.11 récapitule les paramètres thermodynamiques à diverses températures pour l'adsorption de paracétamol et de l'Amoxicilline sur le FF-CR₂. Les résultats illustrés dans le Tableau IV.11 dictent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température pour l'Amoxicilline. La valeur d'enthalpie ΔH de 26,189 kJ mol⁻¹ indique que l'adsorption de l'Amoxicilline est endothermique à caractère physique ($\Delta H < 40$ kJ.mol⁻¹), et l'élévation de la température a favorisé l'adsorption. La valeur de ΔS de 102,12 J mol⁻¹ révèle un caractère aléatoire à l'interface solide / solution lors de l'adsorption de l'Amoxicilline [157].

Les valeurs d'enthalpie libre de Gibbs (ΔG) obtenues sont négatives pour dire que le processus est spontané et physique. Par contre pour le Paracétamol, il a été révélé à partir des résultats qu'une augmentation de la température diminue la capacité d'adsorption confirmant des résultats similaires obtenus par d'autres chercheurs [158, 159]. Cette diminution de la capacité d'adsorption peut être attribuée à deux facteurs: la solubilité du produit

pharmaceutique dans l'eau et l'échange d'énergie qui s'est produit pendant ce processus. Ainsi, l'augmentation de la température a éventuellement provoqué une augmentation dans la solubilité de l'adsorbat qui a gêné son adsorption car, le produit pharmaceutique aurait plus d'affinité avec le solvant qu'avec l'adsorbant. En plus, avec l'augmentation de la température, les forces d'attraction entre les la surface des adsorbants et le Paracétamol se sont affaiblies puis la sorption diminue. En ce concerne l'adsorption du Paracétamol sur le FF-CR₂ indique que le processus est spontané, car les valeurs de ΔG^0 sont négatives et confirment l'affinité du charbon actif préparé (FF-CR₂) pour l'adsorption de Paracétamol. En général, une valeur de ΔG_{ads} entre 0 et -20 kJ mol⁻¹ est cohérente avec les interactions électrostatiques entre les sites actifs et l'adsorption d'ions (adsorption physique) [160, 161]. La nature exothermique est également indiquée par la diminution de la quantité d'adsorption à des températures croissantes. En plus, ΔH°_{ads} était inférieure à 40 kJ mol⁻¹ suggérant un processus physique [162] et confirme la nature de l'exothermie.

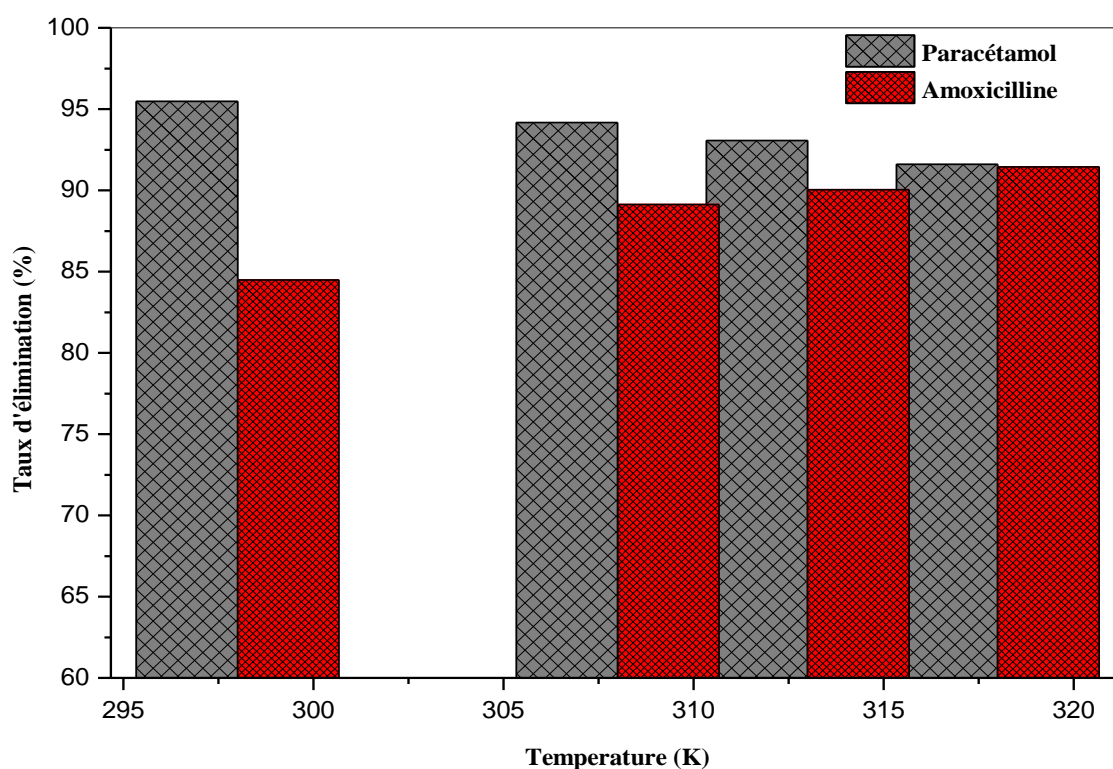


Figure IV.22: Effet de la température sur l'adsorption des deux polluants émergents par FF-CR₂

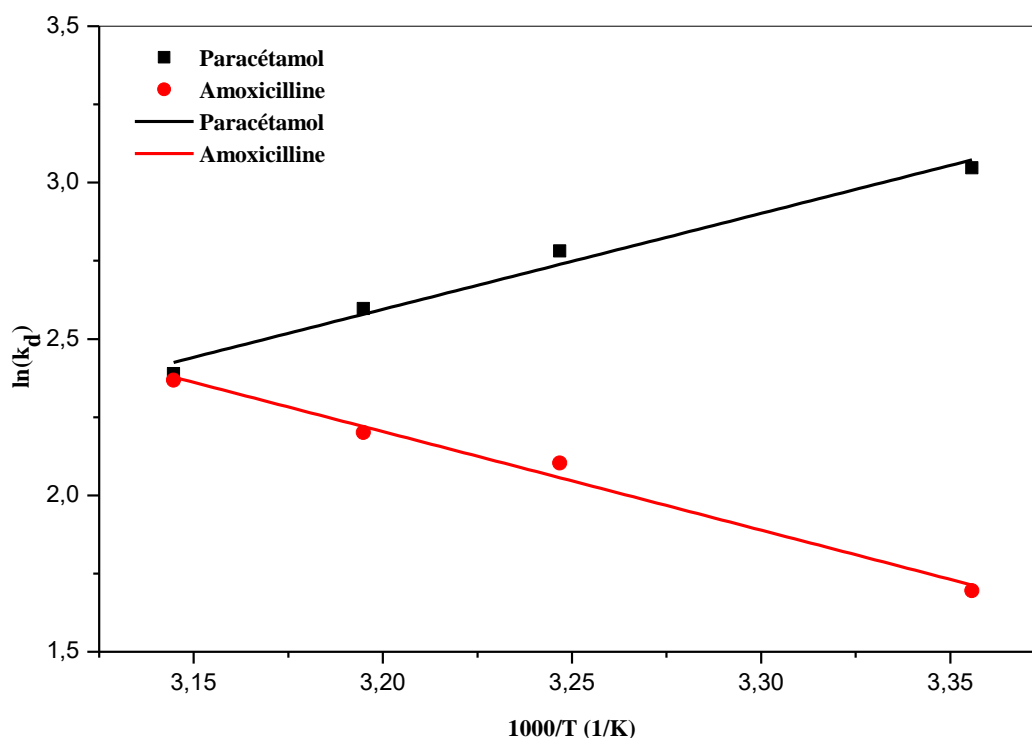


Figure IV.23: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_d$) et la température d'adsorption des deux polluants émergents sur FF-CR₂

Tableau IV.11: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₂

Paramètres	Paracétamol				Amoxicilline			
	298	308	313	318	298	308	313	318
Température (K)	298	308	313	318	298	308	313	318
% élimination	95,47	94,17	93,07	91,60	84,49	89,12	90,03	91,44
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-7,549	-7,122	-6,758	-6,317	-4,200	-5,386	-5,728	-6,262
ΔH (kJ mol ⁻¹)	-25,503				26,189			
ΔS (kJ mol ⁻¹)	-60,035				102,12			

IV.2.4 Cinétique d'adsorption

Les quantité adsorbées (mg g⁻¹) ont été ajusté au pseudo seconde ordre, au modèle pseudo-premier ordre [146, 163] et à la diffusion intra particulaire d'après Morrison-Weber. La cinétique du processus d'adsorption présente un meilleur ajustement global avec le modèle pseudo seconde pour les deux polluants émergents testés, avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,99. Le Tableau IV.12 rassemble les paramètres cinétiques d'adsorption pour l'ajustement des deux modèles aux données d'adsorption des deux produits pharmaceutiques

pour une concentration initiale de 50 mg L⁻¹ en accord avec la cinétique puisée de la littérature concernant l'Amoxicilline.

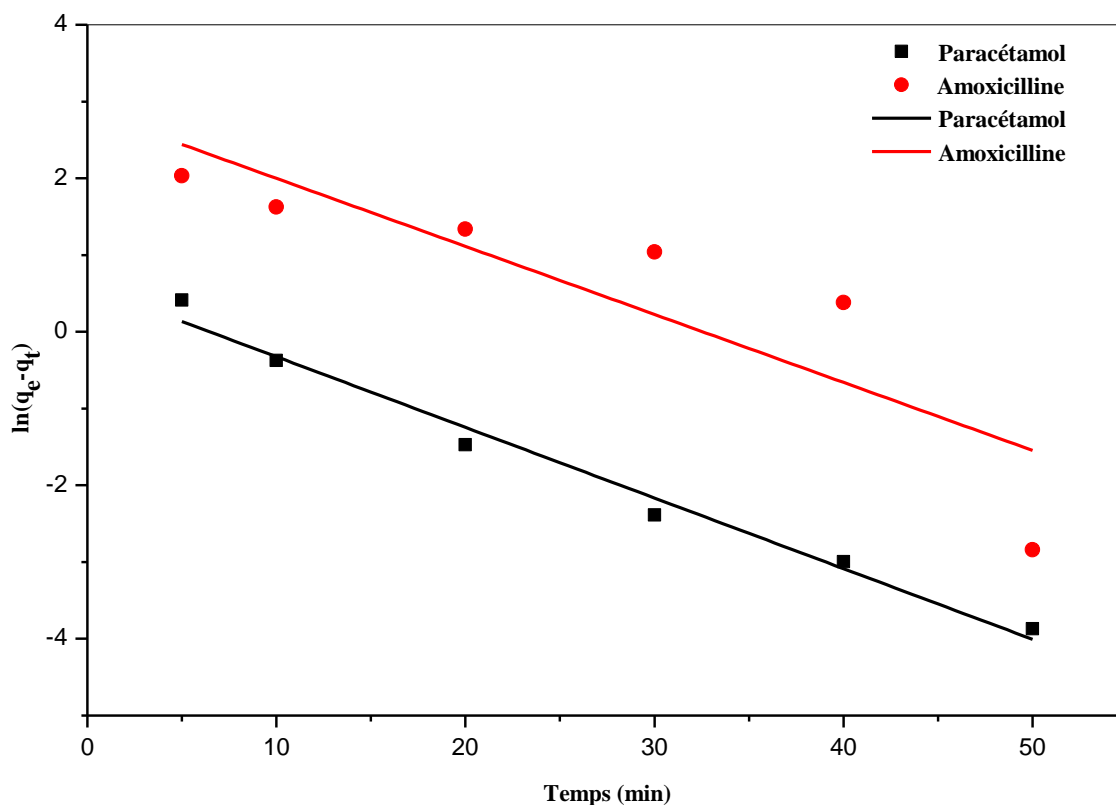


Figure IV.24: Cinétique d'adsorption de pseudo 1^{er} ordre des deux polluants sur FF-CR₂

Tableau IV.12: Cinétiques d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₂

Paramètres	q_{exp}	Diffusion intra part			Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{eme} ordre		
		C	K_{int}	R^2	q_e	K_l	R^2	q_e	K_2	R^2
Paracétamol	11,725	10,104	0,2400	0,7299	1,749	0,0920	0,9802	11,88	2284,4	0,9999
Amoxicilline	26,830	16,813	1,3499	0,9672	19,79	0,0886	0,6999	28,10	6365,8	0,9965

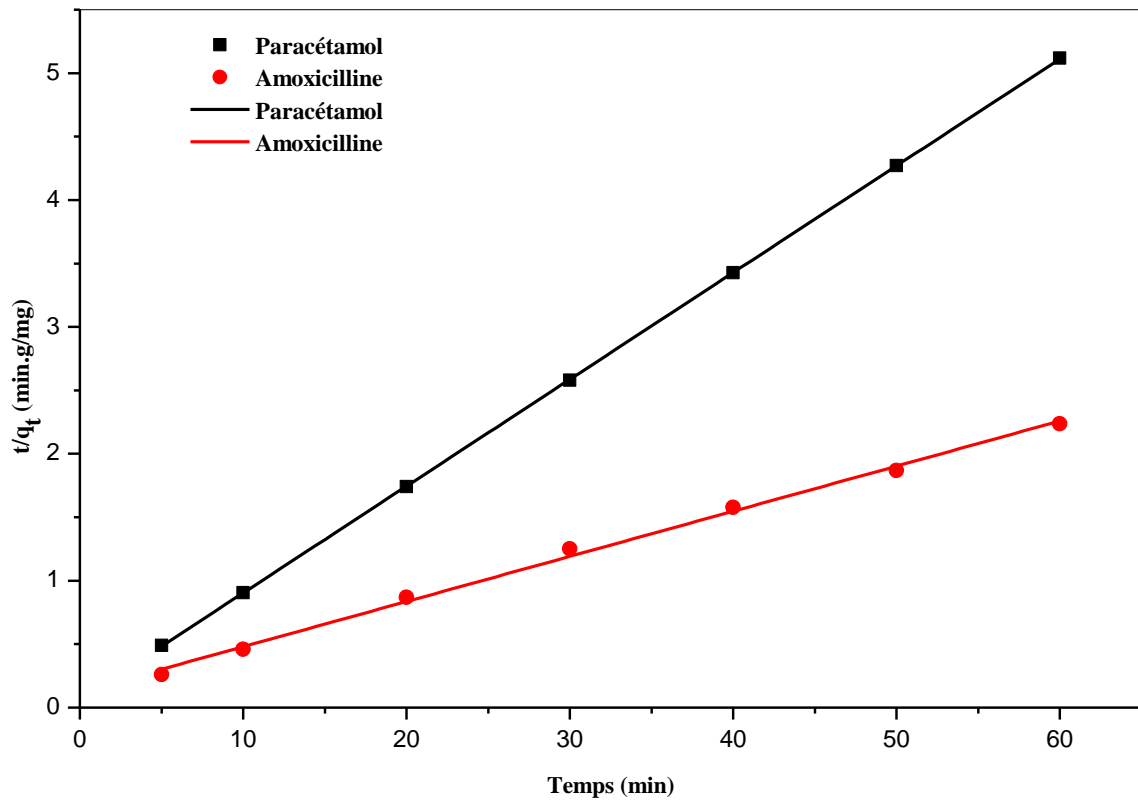


Figure IV.25: Cinétique d'adsorption de pseudo 2^{ème} ordre des deux polluants sur FF-CR₂.

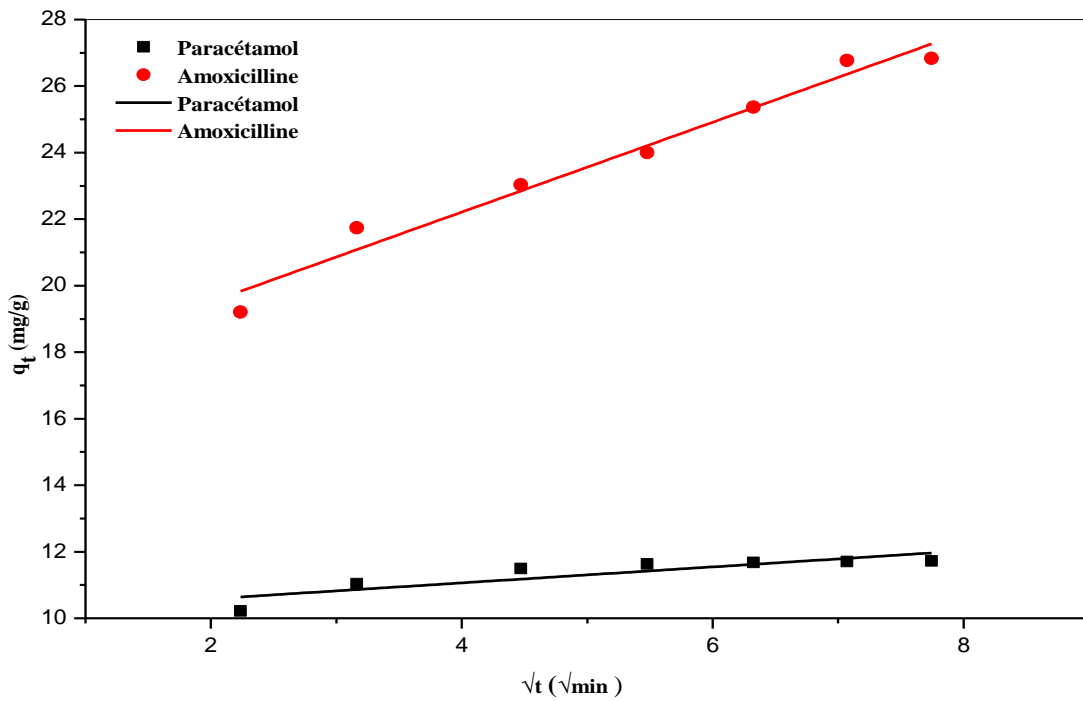


Figure IV.26: Diffusion intra particulaire de l'adsorption des deux polluants par FF-CR₂

La diffusion intra-particulaire a également été utilisée comme approche pour identifier l'étape d'adsorption limitante et les mécanismes de diffusion lors de l'adsorption des polluants pharmaceutiques. On observe d'après la Figure IV.26 que la droite ne passe pas par l'origine indiquant ainsi que la diffusion intra-particule n'est pas la seule étape de limitation de vitesse mais aussi d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler le taux d'adsorption [164]. Cela confirme également que l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur l'adsorbant est une réaction qui se déroule en plusieurs étapes. Deux paliers différenciés sont donc détectés pour l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₂. La partie initiale incurvée représente la diffusion de l'adsorbat dans la couche limite (transfert de masse externe) et la deuxième partie est la phase d'adsorption progressive où les molécules de l'adsorbat diffusent à travers les pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule) jusqu'au plateau d'équilibre [165].

IV.3 Charbon actif de rapport 1/3

IV.3.1 Caractérisation du matériau

Les conditions du rapport massique d'imprégnation avec l'acide phosphorique (1/3) avec agitation pendant 90 min à 110 °C suivi d'une activation pendant 2 heures à 600 °C a développé une structure mixte microporeuse et mésoporeuse confirmée par un indice d'iode de 603,18 mg g⁻¹, un indice de bleu de méthylène de 298 mg g⁻¹ et un burn-off de 75% (Tableau IV.14) préfigurant de bonnes propriétés adsorbantes.

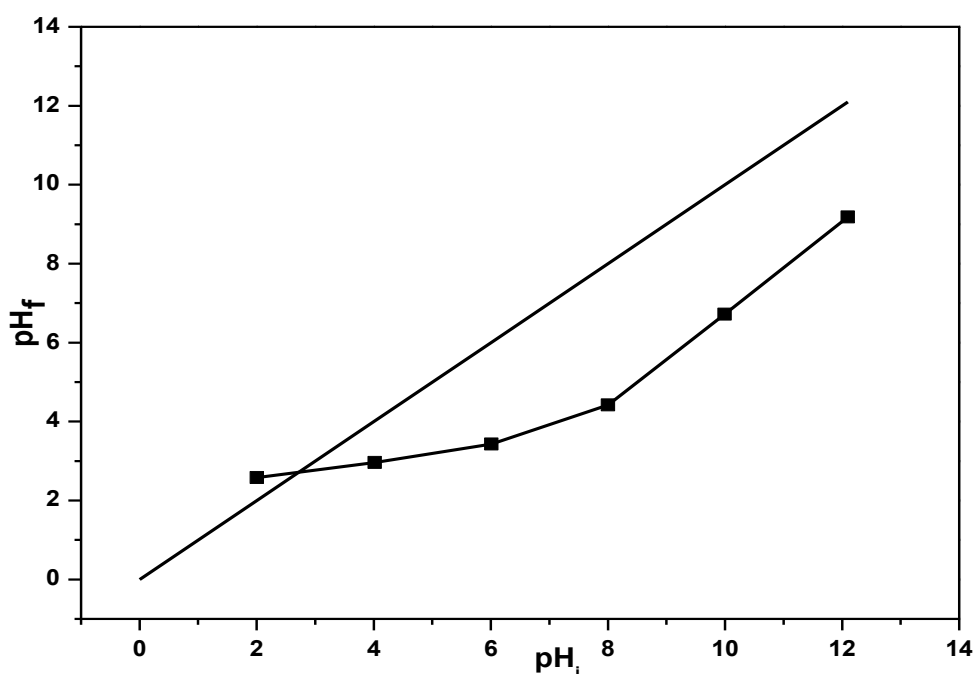


Figure IV.27: pH_{ZPC} pour le charbon actif FF-CR₃

Tableau IV.13 : Groupements chimiques à la surface de l'adsorbant (méthode de Boehm) pour les FF et FF-CR₃.

Groupements	Basiques (méqg g ⁻¹)	Acides carboxyliques (méqg g ⁻¹)	Lactonique (méqg g ⁻¹)	Phénoliques (méqg g ⁻¹)
FF	0,75	0,15	0,08	0,60
FF-CR ₃	0,02	1,80	1,25	0,50

Tableau IV.14: Paramètres de la structure poreuse des adsorbants utilisés

Adsorbants	FF	FF-CR ₃
Indice d'iode (mg g ⁻¹)	161,42	603,1 8
Indice BM (mg g ⁻¹)	48,95	298
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	2,99	526,05
Rendement (%)	/	25
Burnoff (%)	/	75
pH _{ZPC}	/	2,07

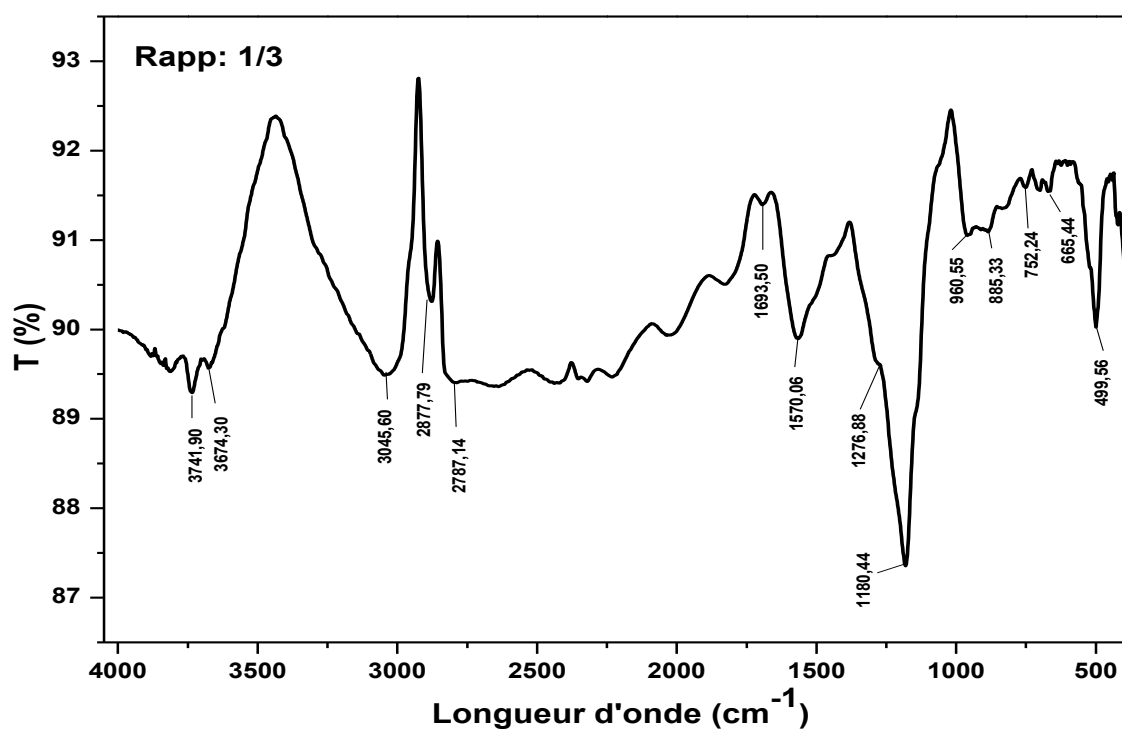


Figure IV.28 : Spectres IRFT pour le charbon actif cas du rapport 1/3

La Figure IV.28 montre les spectres FTIR de FF-CR₃ illustrant des bandes dans la région de 3741 et 3674 cm⁻¹ assignées à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles

OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). Dans la région, de 3045 cm^{-1} à 2787 cm^{-1} , des bandes sont observées sur le spectre de FF-CR₃ activé caractérisant généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques. La bande qui apparait à 1693 cm^{-1} a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO-), cétones, aldéhydes ou lactones [181]. En tenant compte du fait que le caractère acide de FF-CR₃, l'intensité des bandes de carbonyle (C=O) dans ce matériau diminue. Tous les spectres de la Figure IV.28 montrent également des pics dans la région spectrale entre 1180 et 1263 cm^{-1} , communément décrite dans les carbones oxydés et attribuée à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [154]. Le spectre de FF-CR₃ montre aussi apparition remarquable des bandes dans les régions 960 cm^{-1} à 469 cm^{-1} qui représente des élongations des liaisons P-O et P-O-C bien observées.

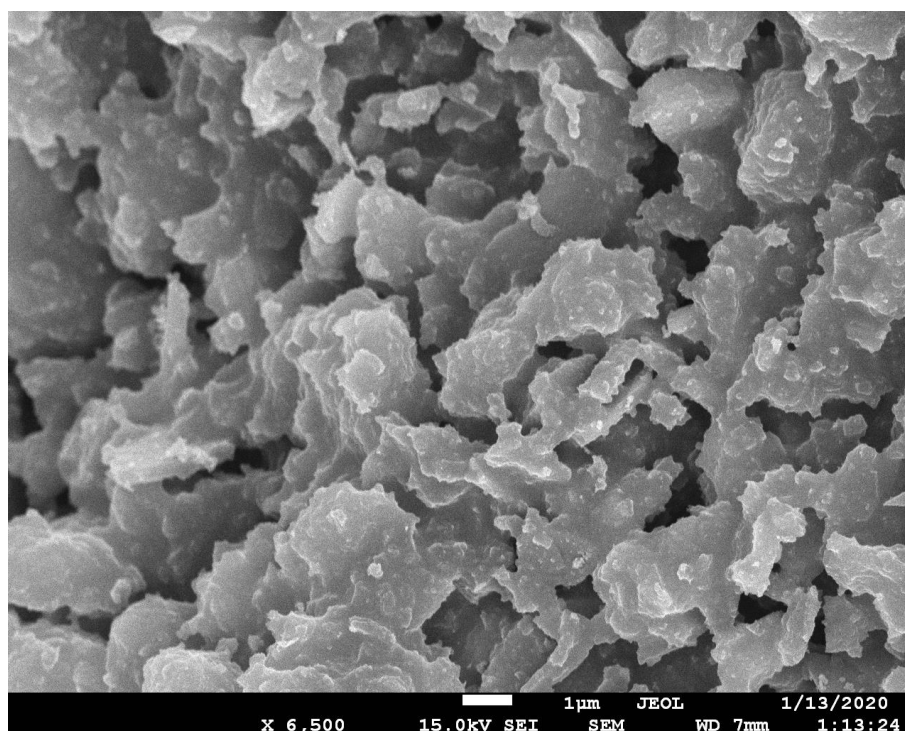


Figure IV.29: ClichésMEBducharbon actif cas du rapport 1/3

Les mêmes observations que pour le FF-CR₂, le prédit au microscope électronique à balayage prouve qu'il ya une poly dispersité en taille et une hétérogénéité de la structure poreuse. Si on observe un des bribes formés après la calcination, on peut affirmer qu'il présente une forme rigoureuse avec des cavités à géométrie diverse des pores qui existent entre les fragments. L'examen poussé sur les pores existant montre la continuité des cavités au sein despores. Ces cavités sont plus ou moins hétérogènes d'un pore à l'autre et d'un

fragment à l'autre. Cependant, la composition chimique de la surface de l'adsorbant diffère de manière significative de celle du C-FFR₁.

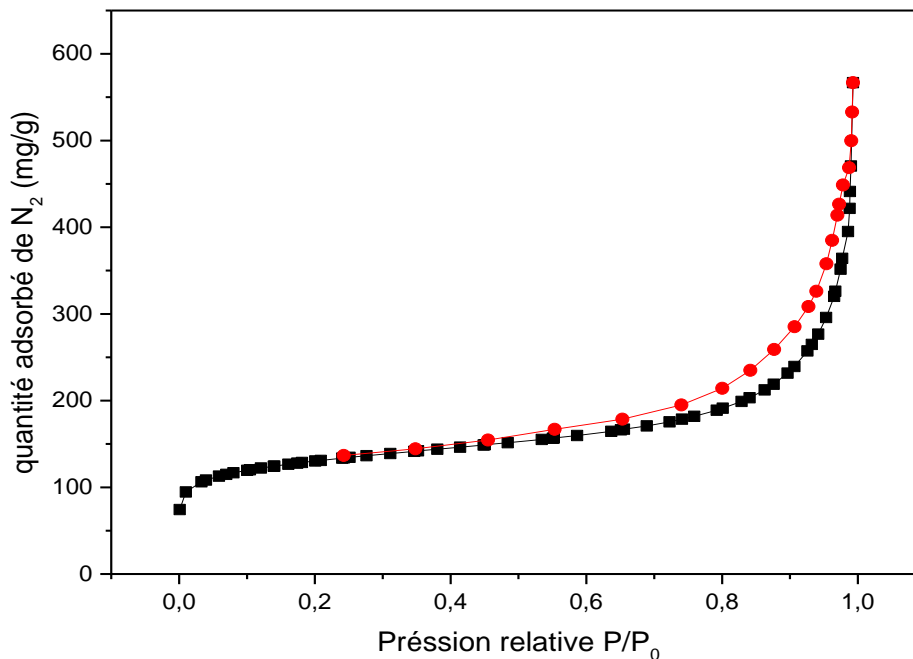


Figure IV.30: Isothermes d'adsorption /désorption de N₂/ 77 K sur charbon actif : rapport 1/3

La Figure ci-dessus montre que l'isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ pour le FF-CR₃ est microporeux-mésoporeux (types I et IV selon la classification IUPAC) [166] avec une boucle d'hystérésis (types H4) dans la branche de désorption à des pressions relatives supérieures à 0,5. L'hystérésis de désorption sur l'isotherme FF-CR₃ montre clairement que l'azote liquide s'est condensé dans des mésopores en forme de fente. On remarque qu'il y a une légère diminution de la surface BET (Tableau IV.15, $S_{BET} = 526,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La diminution de cette surface spécifique après oxydation est liée uniquement à la diminution de la microporosité [167].

IV.3.2 Application de l'adsorption rapport 1/3

IV.3.2.1 Effet du temps

L'effet du temps de contact (de 0 à 180 min) sur la capacité d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le FF-CR₃ a été rapporté sur la Figure IV.31. Les taux d'élimination varient de 80,65 % à 94,79 % pour le paracétamol et de 54,39 % à 93,07 % pour l'Amoxicilline respectivement.

La grande vitesse d'adsorption qui correspond au transfert de masse externe et qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface du matériau utilisé. La deuxième période, est caractérisée par une lente rétention d'adsorption due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première étape deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion qui apparaissent entre les réseaux de soluté en solution et de celles adsorbées. Cette adsorption lente signifie que l'adsorption est probablement liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne), en raison de la diminution du nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant. Il est intéressant de signaler qu'à partir de 60 minutes, aucune amélioration significative du taux d'adsorption n'a été observée. Donc, un temps de 60 minutes a été sélectionné pour assurer que l'équilibre soit atteint pour des tests d'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline.

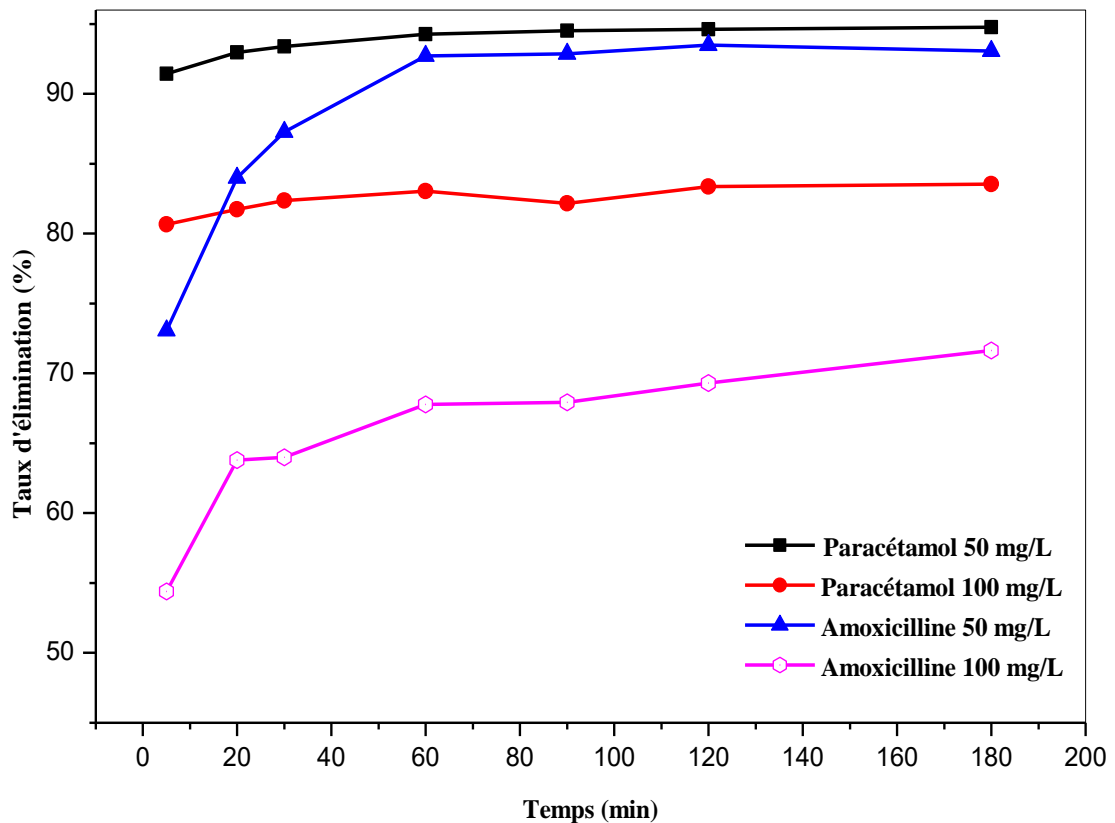


Figure IV.31: Effet du temps du contact sur le taux d'élimination des polluants par le FF-CR₃

IV.3.2.2 Effet de la dose

D'après la Figure IV.32 ci-dessous, nous remarquons l'existence de deux étapes d'évolution de la capacité d'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline. La première

montre une augmentation du taux de rétention des deux polluants émergents avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à atteindre une masse optimale de 4 mg L⁻¹ ou une quantité maximale du paracétamol et de l'Amoxicilline est adsorbée, cette tendance est principalement attribuée à l'augmentation de la surface d'adsorption due à l'effet de la dose de l'adsorbant [131, 168] et donc à la disponibilité des sites d'adsorption plus actifs. Une fois que le pallier de saturation est atteint, l'augmentation de la masse de l'adsorbant devient moins significative et s'atténue considérablement.

Dans tous les cas, on constate une amélioration de l'efficacité avec l'augmentation de la masse puis elle se stabilise. L'équilibre est atteint pour une dose optimale de 4 g L⁻¹ avec un taux d'élimination de 86,91 % pour le Paracétamol et de 71,39 % pour l'Amoxicilline. Si on compare les résultats des deux polluants, on trouve que le Paracétamol donne de meilleurs résultats. Ceci est dû à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat et à la capacité d'échange entre eux.

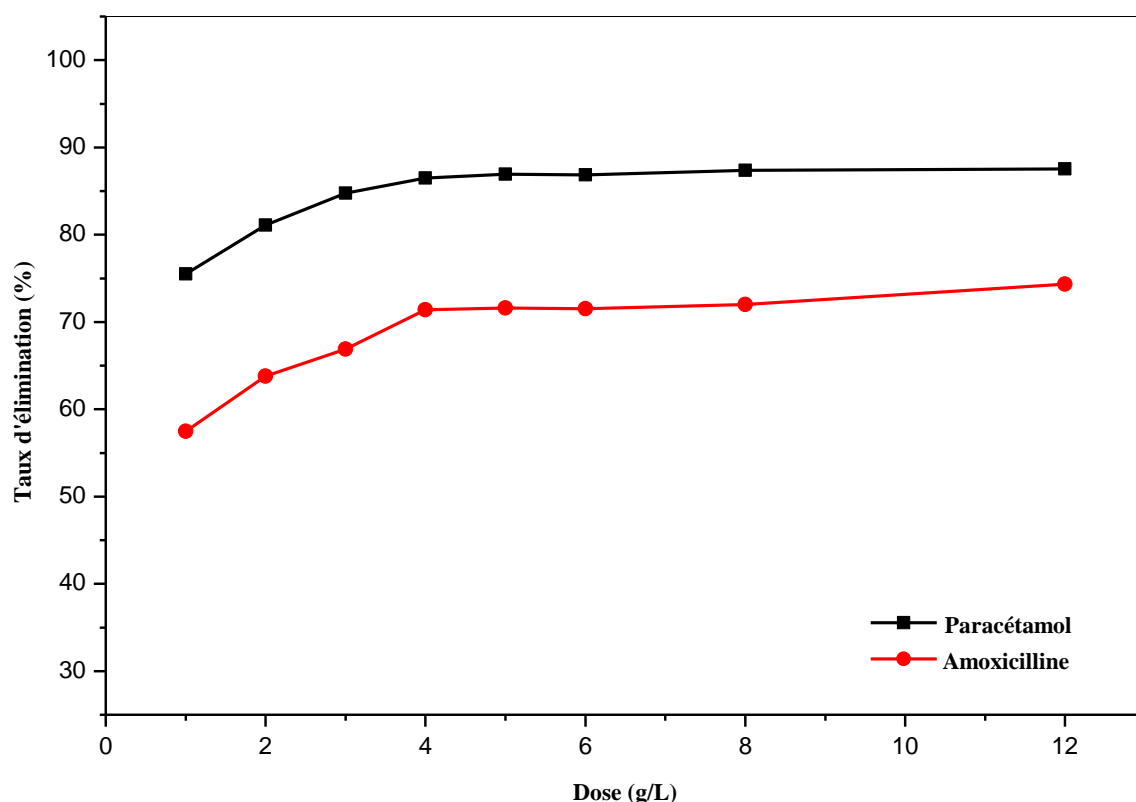


Figure IV.32: Effet de la dose sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR₃

IV.3.2.3 Effet du pH de la solution

Pour trouver le pH optimal d'adsorption maximale du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₃, la variation du pH de la solution allant de 2 à 12 a été étudié.

Selon la Figure **IV.33**, l'adsorption maximale de l'Amoxicilline a été obtenue à un pH de solution pH d'environ égal à 2 cependant le taux d'élimination de l'Amoxicilline a considérablement diminué avec l'augmentation du pH à partir de 7, entraînant sa réduction d'adsorption. De la relation entre l'effet de l'adsorbant FF-CR₃ sur l'adsorption d'Amoxicilline et le pH de solution acide (de 2 à 3), on en déduit que le groupe carboxyle (-COOH) présent dans la molécule d'Amoxicilline est dissocié en carboxylate (-COO⁻) [169]. La surface du charbon actif possédant une charge positive. A pH < p*H*_{pzc} (2,45), le mécanisme d'adsorption est prédominant [170]. Cependant une élimination réduite d'Amoxicilline avec un pH accru au-delà de 7 peut être justifiée par une augmentation de la formation des groupes hydroxyles(-OH⁻) dans la solution et par la suite, il se produit une compétition avec les anions (-COO⁻) d'Amoxicilline pour les sites actifs de FF-CR aussi un (pH > p*H*_{pzc}) peut être lié à une charge négative en surface du charbon activant d'où la répulsion électrostatique des anions à adsorber sur les sites actifs du FF-CR₃ [171]. Par contre, pour le Paracétamol p*K*_a=9,38 > p*H*_{pzc} se trouve sous la forme non dissocié et la surface du charbon activé est chargée négativement d'où les interactions électrostatiques seront minimisées et les interactions dispersives et éventuellement l'intervention majoritaire des liaisons hydrogène [172]. Les quantités de Paracétamol adsorbées aux pH allant de 2 à 6 sont légèrement supérieures à celles adsorbées aux pH allant 7 à 12. Le Paracétamol possédant un p*K*_a = 9,38 et donc dans la plage des pH étudiée, il est principalement sous sa forme moléculaire, donc son adsorption n'est pas dépendante du pH, ce qui est vérifié par l'absence d'un changement significatif dans la capacité d'adsorption.

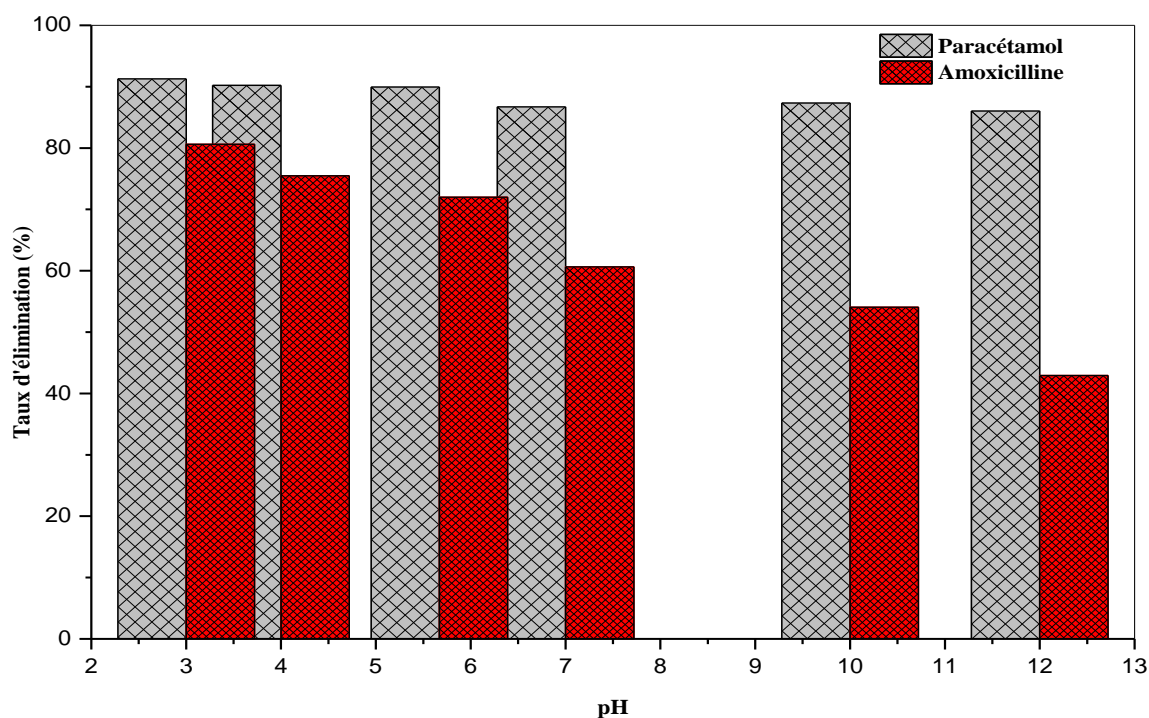


Figure IV.33: Effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination des deux polluants par le FF-CR₃

IV.3.2.4 Isotherme d'adsorption

Les expériences des isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de chacun des deux polluants de (20 à 400 mg L⁻¹) tout en tenant compte des conditions opératoires optimisées auparavant ; telles que le temps de contact de 60 minutes, la dose de 4 mg L⁻¹, le pH de 3 pour Amoxicilline et pH de la solution pour Paracétamol, et la température ambiante. L'ajustement des données d'adsorption à différents modèles d'isothermes est une étape principale pour trouver le modèle approprié à ce processus d'adsorption. Selon la Figure IV.34, les données expérimentales d'équilibre pour le paracétamol et l'Amoxicilline sont adaptées aux isothermes théoriques de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les trois modèles décrivent bien le processus d'adsorption avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,93$. On remarque que le modèle de Langmuir décrit bien ce processus avec des valeurs de R_L comprises entre 0 et 1 indiquant ainsi la favorabilité de l'adsorption de l'Amoxicilline et le Paracétamol [173] et prédisent que l'adsorption pourrait être un dépôt d'une monocouche de molécules de soluté sur la surface de l'adsorbant. La capacité d'adsorption maximale obtenue est de 31,51 mg g⁻¹ pour Amoxicilline et de 44,82 mg g⁻¹ pour Paracétamol [174].

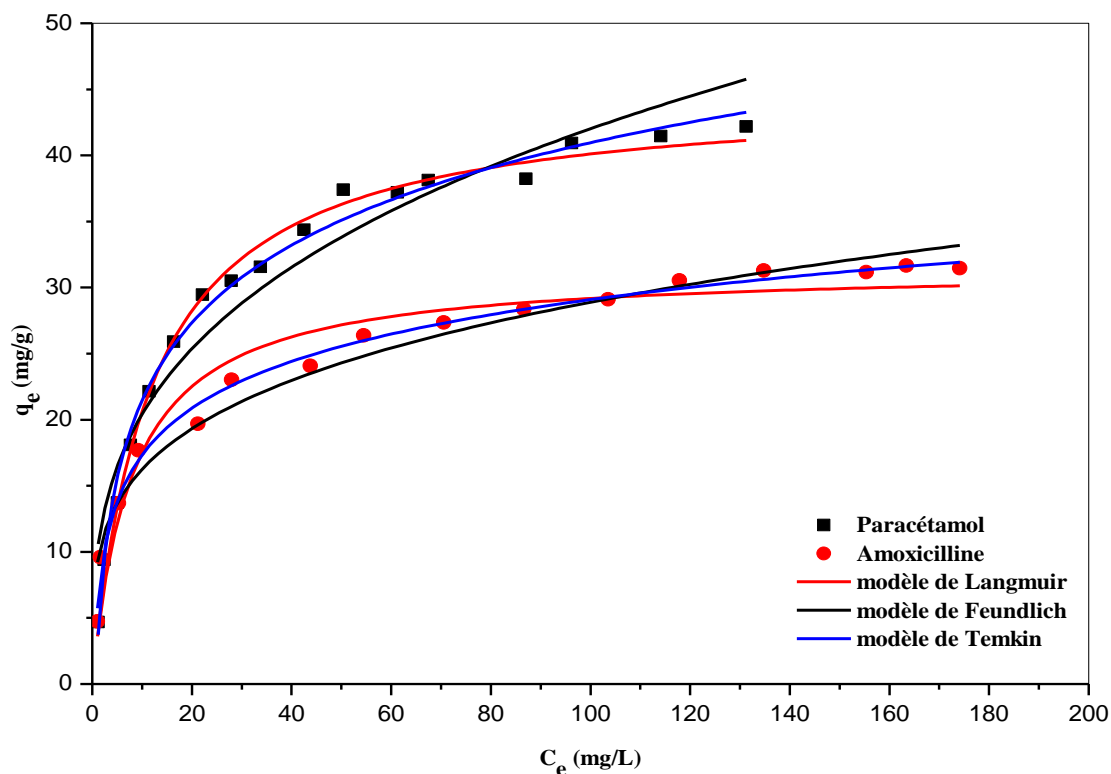


Figure IV.34: Isotherme d'adsorption des deux polluants sur FF-CR₃

Tableau IV.16: Constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₃

Modèles	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	b	K_L	R^2	n	K_F	R^2	β	K_T	R^2
Paracétamol	44,82	0,0851	0,9933	3,1899	9,9188	0,9406	8,4685	1,1608	0,9914
Amoxicilline	31,51	0,1259	0,9483	3,9969	9,1291	0,9629	5,1092	2,9687	0,9917

Cependant à partir du modèle de Langmuir, on peut trouver la capacité d'adsorption des deux polluants. Avec un coefficient de corrélation de 0,99 pour Paracétamol et 0,94 pour Amoxicilline, du modèle de Freundlich, on a déterminé la constante d'adsorption (K_F) et la constante (n) qui prédit l'intensité d'adsorption [165]. Les valeurs calculées de K_F sont de 9,91 pour Paracétamol et de 9,12 pour Amoxicilline respectivement, montrant ainsi l'affinité de notre charbon actif pour l'adsorption des deux polluants émergents, les valeurs de n pour l'adsorption des deux molécules émergentes sont de 3,18 et 3,99 pour Paracétamol et Amoxicilline respectivement ; ce qui indique que l'adsorption est bonne, favorable et physique et que le modèle de Freundlich est adéquat à cette adsorption [151]. Par contre, l'isotherme de Temkin avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99, caractérise une

distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [112, 175].

IV.3.3 Etude thermodynamique d'adsorption

Le tracé des valeurs $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ a permis de calculer ΔH° et ΔS° à partir de la pente de l'équation de droite afin d'évaluer thermodynamiquement le processus d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline par le charbon actif FF-CR₃. Les résultats obtenus à diverses températures de solution comprises entre 25 et 45 °C dans les conditions optimisées auparavant montrent que le taux d'élimination passe de 91,31 % à 96,73 % pour l'Amoxicilline et de 81,39 % à 88,35 % pour le Paracétamol avec l'augmentation de la température. Il a été trouvé que l'adsorption de Paracétamol à partir d'une solution aqueuse diluée augmente avec la température d'adsorption ceci est due à la modification de la forme cristalline de l'adsorbat [176].

Les valeurs ΔG° négatives indiquent que la nature et la faisabilité du processus d'adsorption des deux polluants par le charbon actif, sont principalement physiques et spontanées [177], de plus ΔG° décroît quand la température augmente montrant ainsi que la température favorise l'élimination des polluants considérés. Les valeurs positives de ΔH° révèlent que le processus de l'adsorption de l'Amoxicilline et le Paracétamol est endothermique, favorable et physique ($\Delta H^\circ < 40$) [178, 179]. De plus, la grande valeur positive de ΔS° pour les deux polluants indique la haute affinité entre l'adsorbant et les deux molécules étudiées et l'augmentation du caractère aléatoire (due à la désorption des molécules d'eau) à l'interface adsorbant-polluant lors de l'interaction des polluants émergents à des sites actives de l'adsorbant [180].

Tableau IV.17: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline sur FF-CR₃

Paramètres	Paracétamol				Amoxicilline			
Température (K)	298	308	313	318	298	308	313	318
% élimination	91,317	94,583	95,967	96,733	81,393	85,479	87,071	88,357
ΔG (kJmol ⁻¹)	-5,829	-7,324	-8,248	-8,958	-3,656	-4,478	-4,963	-5,358
ΔH (kJmol ⁻¹)	37,11				21,91			
ΔS (kJmol ⁻¹)	157,99				85,77			

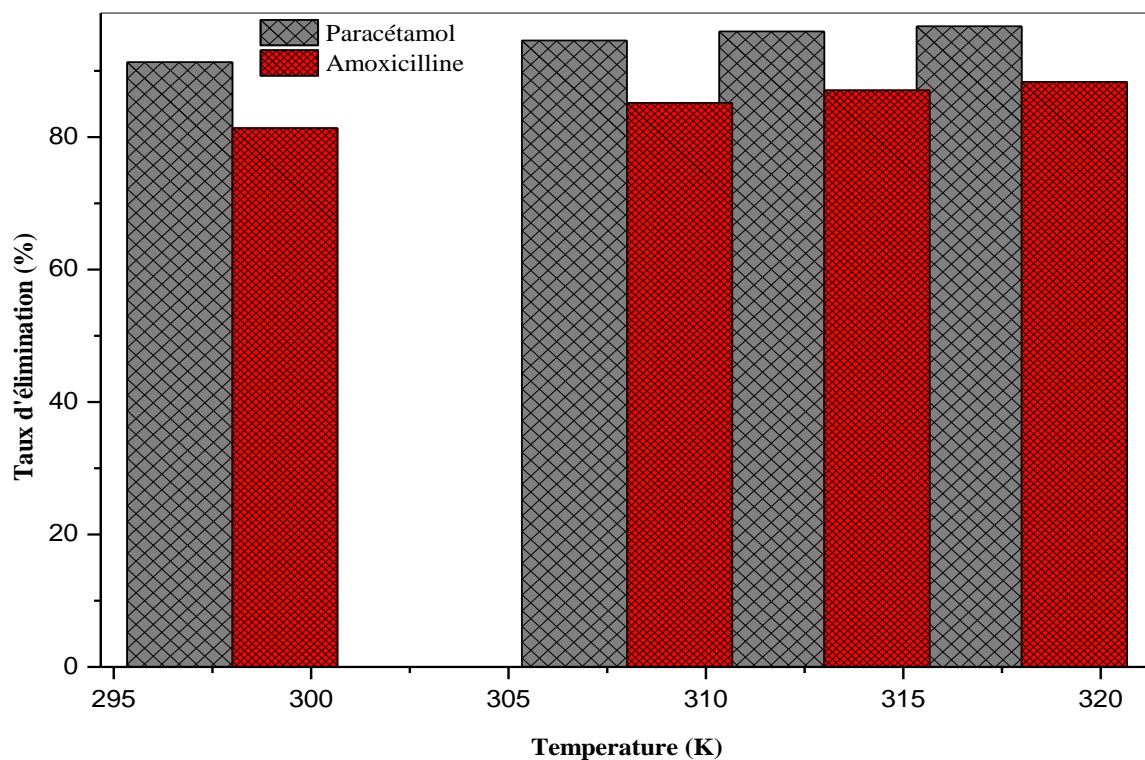


Figure IV.35 : Effet de la température sur l'adsorption des deux polluants sur FF-CR₃

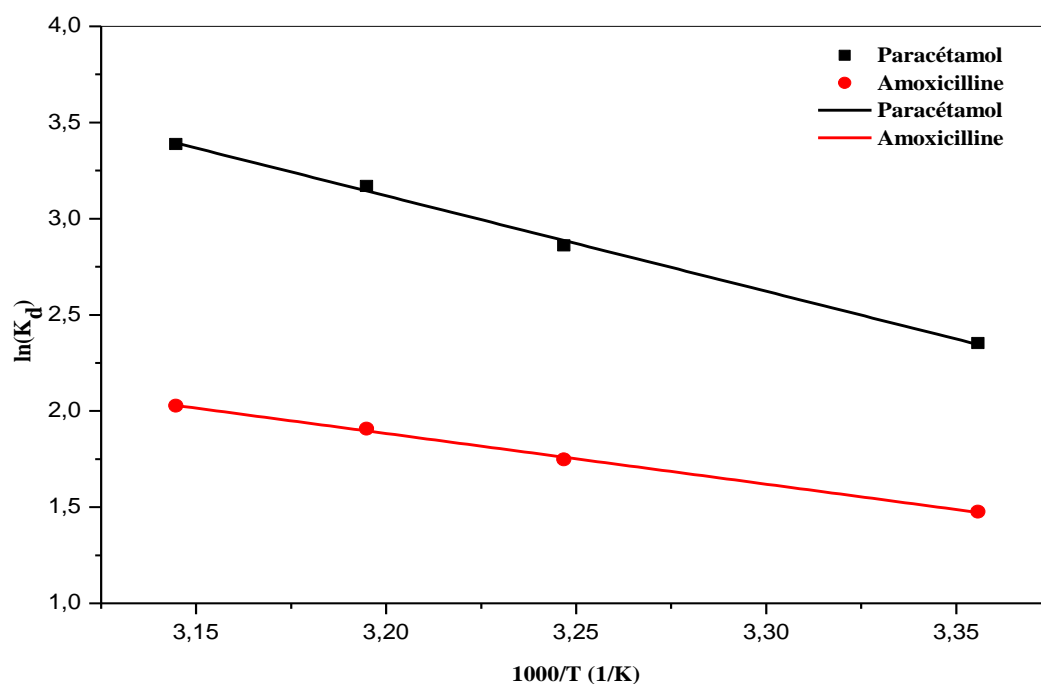


Figure IV.36: Relation entre ($\ln K_d$) et la T pour l'adsorption des deux polluants sur FF-CR₃

IV.3.4 Etude cinétique

On peut voir d'après les Figures IV.37, IV.38 et IV.39 des courbes cinétiques que le modèle pseudo-second ordre a donné un meilleur ajustement que le modèle pseudo-premier ordre avec un coefficient de corrélation $R^2=0,998$ pour Paracétamol et $0,999$ pour Amoxicilline. Les quantités d'adsorption calculées à partir du modèle pseudo-second ordre concordent bien avec les résultats trouvés expérimentalement, et d'après les résultats obtenus, on peut dire que le Paracétamol s'adsorbe beaucoup mieux que l'Amoxicilline sur le support considéré.

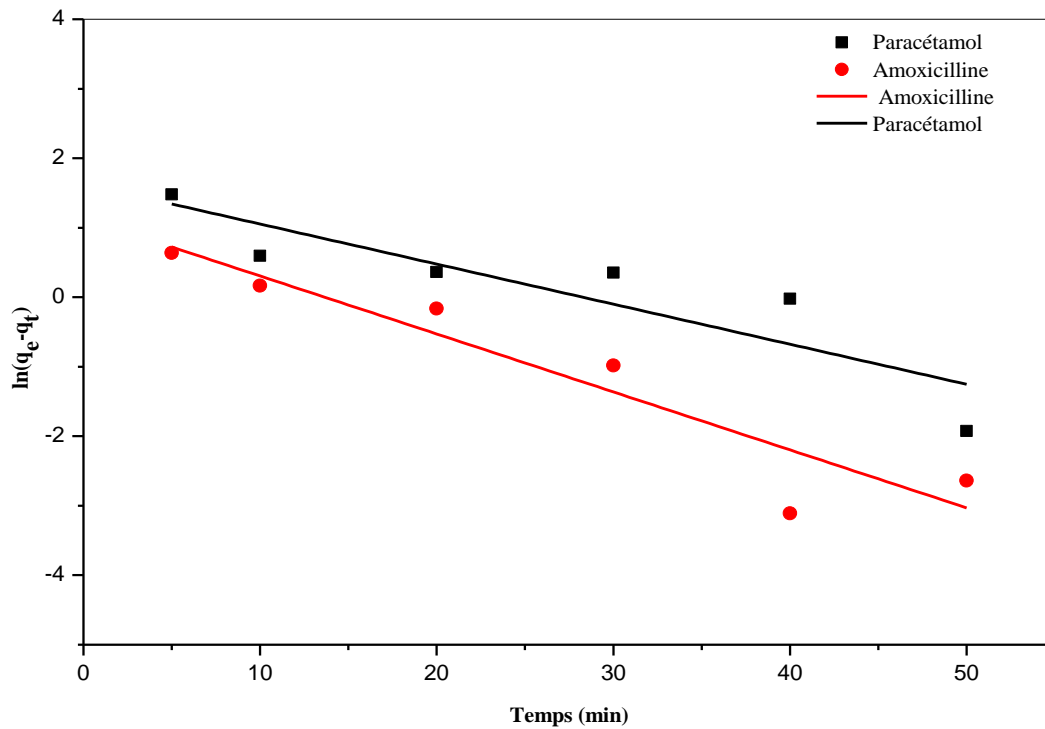


Figure IV.40: Cinétique d'adsorption de pseudo 1^{er} ordre des deux polluants sur FF-CR₃

Tableau IV.18: Paramètres cinétiques d'adsorption des deux polluants par FF-CR₃

Paramètres	q_{exp}	Diffusion intra part			Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{eme} ordre		
		C	K_{int}	R^2	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
Paracétamol	22,267	17,428	0,6491	0,7823	5,154	0,0576	0,7397	22,650	7044,14	0,9987
Amoxicilline	19,946	17,550	0,3387	0,9156	3,125	0,0834	0,8650	20,202	10134,6	0,9999

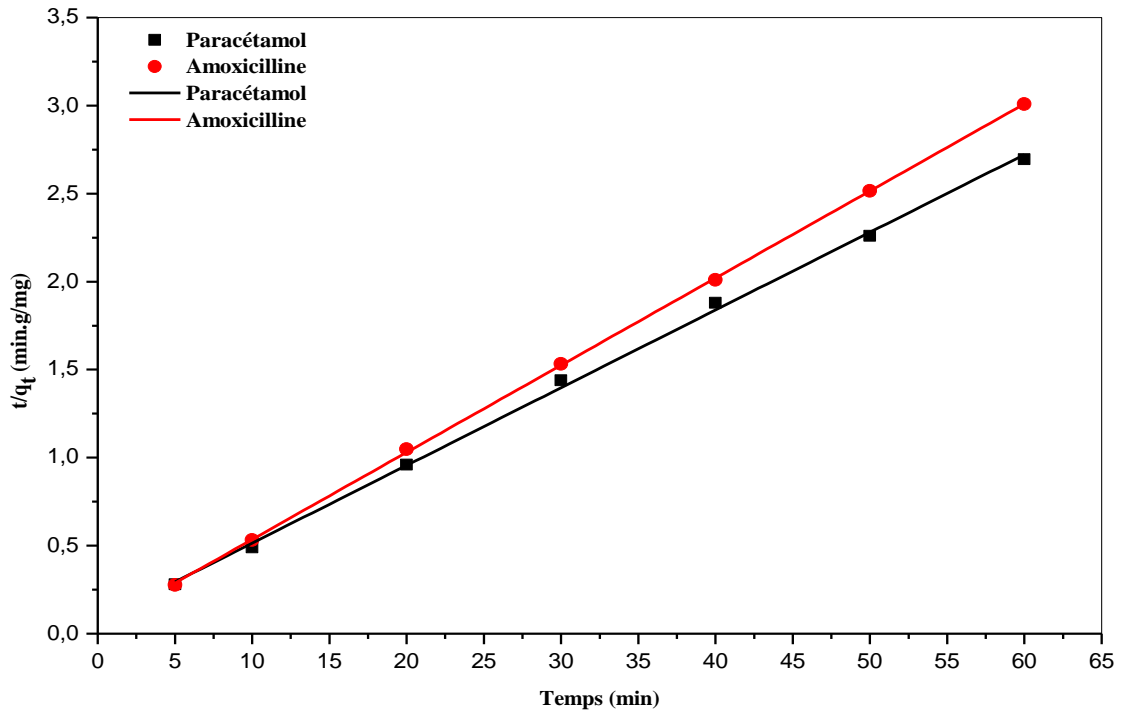


Figure IV.41: Cinétique d'adsorption de Pseudo 2^{ème} ordre des deux polluants sur FF-CR₃

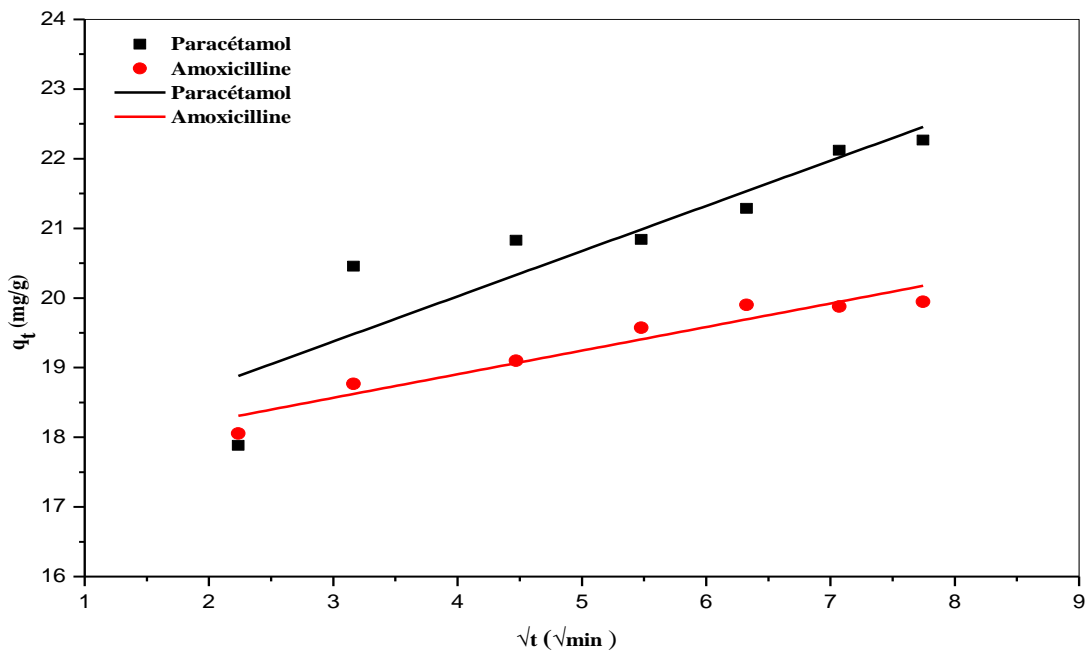


Figure IV.42: Cinétique d'adsorption des deux polluants selon le modèle de diffusion intraparticulaire pour le FF-CR₃

Selon la Figure IV.39, il existe trois étapes pour l'adsorption des deux molécules. La première portion plus nette est liée à l'adsorption immédiate qui se produit à la surface externe de l'adsorbant. La deuxième partie est l'étape d'adsorption où la diffusion intra particulaire et la troisième étape représente le moment où les sites d'activation de la surface adsorbante sont presque entièrement recouverts, ceci pour les deux polluants émergents. La diffusion intra particulaire commence à ralentir vu que les concentrations d'adsorbant extrêmement faibles restent dans la solution [181, 182]. Afin d'affirmer que l'étape de contrôle de la vitesse est la diffusion intra particulaire, le tracé de $q_t=f(t^{1/2})$ doit être linéaire et passe par l'origine. De la Figure IV.38, il peut être observé que la diffusion intra particulaire n'est pas le mécanisme dominant de cette adsorption sur du charbon actif FF-CR₃. Des études indiquent des résultats similaires tels que l'adsorption de l'Amoxicilline sur des nanoparticules de charbons préparées à partir de bois de vigne [183] et ceux préparées à partir de la biomasse [184, 185].

IV.4 Désorption

Lorsque le FF-CR₁ est utilisé dans le processus d'adsorption, les sites actifs adsorbants se saturent progressivement ce qui engendre une diminution du pouvoir de rétention des molécules indésirables à sa surface. L'adsorbant saturé devient un déchet qui peut nuire à l'environnement et à la santé humaine. Il est donc important de régénérer l'adsorbant par une désorption de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales.

La désorption est le processus inverse de l'adsorption, à travers lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat, cela permet une régénération de la porosité saturée en polluant. Ce phénomène contribue à clarifier le mécanisme d'élimination et de récupération des micropolluants et le recyclage des adsorbants usagés, qui peuvent à leur tour réduire le coût de l'adsorbant vierge tout en protégeant l'environnement.

IV.4.1 Matériels et Méthodes

Le suivi de la cinétique de la désorption est réalisé en mettant en contact séparément un volume bien déterminé de 250 mL d'eau distillée avec 1 gramme de charbon actif FF-CR₁ saturé en une capacité de 30 mg g⁻¹ en Amoxicilline et de 35 mg g⁻¹ Paracétamol, dans un ballon à col rodé placé dans un appareil soxhlet. Au fur et à mesure que le temps passe le solvant s'enrichit en substances désorbées (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur). L'eau distillée dans le ballon est renouvelée chaque 2 heures pendant un temps global de 18 heures, la lecture de la concentration de la solution riche en polluant émergent désorbé est effectuée par spectrophotométrie dans le domaine du visible avec $\lambda = 242$ nm pour le Paracétamol et $\lambda = 227$ nm pour l'Amoxicilline.

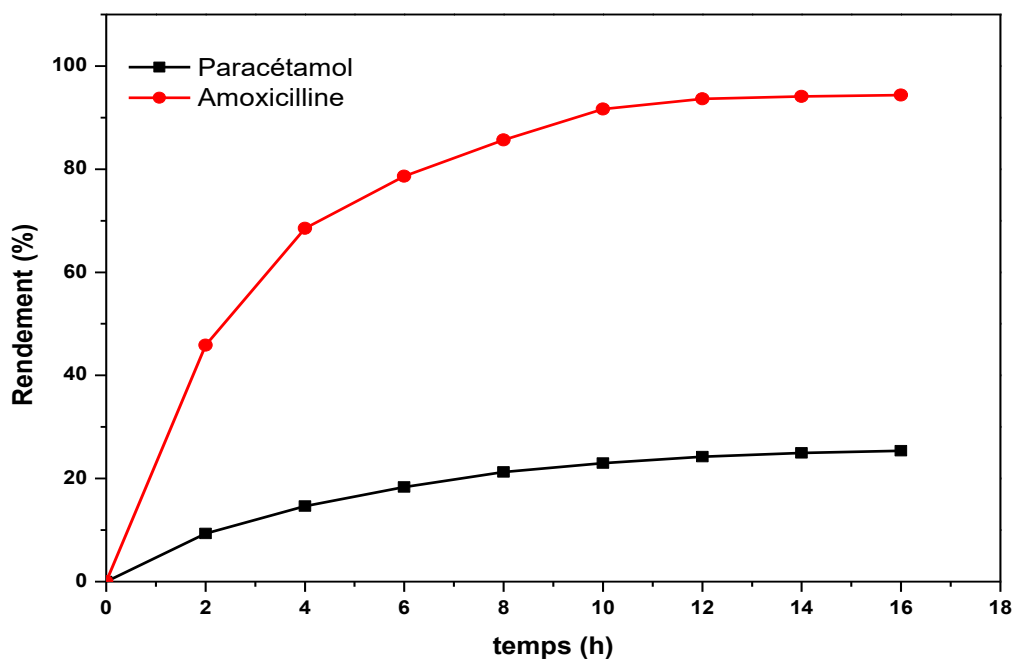


Figure IV.43: Cinétique de désorption de l'Amoxicilline et du Paracétamol sur FF-CR₁ à pH 5,58 (pH de la solution)

Les résultats obtenus montrent que la quantité désorbée est au départ relativement élevée et se stabilise progressivement avec l'extraction soxhlet. Les molécules adsorbées sur les sites à faible énergie et sur la surface externe du charbon actif sont désorbées en premier, cependant les molécules adsorbées sur les couches internes de l'adsorbant ne peuvent être désorbées qu'avec l'accroissement du temps de purification qui engendre un affaiblissement des liaisons entre les molécules d'adsorbant et l'adsorbant. Le Paracétamol se désorbe difficilement (avec un taux de 25%) cela est due qu'au faite le Paracétamol se trouve en grande quantité adsorbée aux parois interne alors que le taux de désorption de l'Amoxicilline est élevé et avoisine les 91%, car c'est une grande molécule, elle est plutôt adsorbée à la surface externe de l'adsorbant FF-CR₁ et se peut se détacher facilement.

IV.5 Etude comparative

Cette partie est consacrée à une étude comparative relative à la performance des trois précurseurs FF-CR₁, FF-CR₂ et FF-CR₃ à l'élimination du Paracétamol et de l'Amoxicilline par adsorption. Cette démarche vise, d'une part, à mieux comprendre le comportement de chacune des deux molécules étudiées dans les mêmes conditions opératoires lors de l'adsorption sur les charbons actifs préparés et d'autre part, à comparer les performances de ces derniers dans l'élimination des deux polluants à d'autres travaux effectués.

IV.5.1 Comparaison paramétrique de l'élimination des deux polluants émergents

Il en résulte de l'étude paramétrique, que le temps d'équilibre est le même pour les deux produits pharmaceutiques et que l'effet du pH sur l'adsorption du Paracétamol est insignifiant par contre, il a une grande influence sur la fixation de l'Amoxicilline. Toutefois, pour des concentrations égales en adsorbat et en adsorbant, le Paracétamol est mieux adsorbé que l'Amoxicilline.

A la surface des charbons activés préparés, on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Vu que le charbon a subi un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés peuvent se former quand les charbons activés sont traités avec des agents oxydants en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface: acides, basiques et neutres[186]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C-), éther (Ph-O-Ph), quinone (O=Ph=O). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [187].

Le comportement des deux molécules étudiées peut être expliqué par la différence de structure et donc du caractère de pouvoir amphotère en solution aqueuse de ces dernières. En effet, le charbon actif est une entité considérée comme hydrophobe, le mécanisme réactionnel dans ce cas est régi par des interactions qui se produisent entre les sites actifs du charbon et les groupements fonctionnels formant entre eux des liaisons de faible énergie de type électrostatique, dipôle-dipôle et hydrogène augmentant ainsi des interactions adsorbat-adsorbant [188].

IV.5.2 Comparaison des performances des FF-CR₁ avec d'autres adsorbants

A titre d'illustration de nos résultats expérimentaux, nous avons dressé une liste d'adsorbants puisés de la littérature afin de comparer leurs capacités maximales d'adsorption avec nos adsorbants (Tableau IV.18). Il en ressort de ce tableau que les FF-CR préparés localement présentent des performances similaires vis-à-vis des deux polluants émergents comparativement à celles d'autres adsorbants. Cependant, le pH libre pour le Paracétamol et ajusté pour l'Amoxicilline avec le FF-CR₃, et le temps d'équilibre rapide obtenu lors de cette étude, montrent l'efficacité encourageante des précurseurs préparés. En outre, l'étude comparative de la capacité maximale d'adsorption avec divers adsorbants, montre, que cette

dernière varie en fonction des conditions opératoires, notamment le temps de contact et la nature de l'adsorbant, qui ont un effet important sur son évaluation. Ainsi, nous notons, que la capacité maximale d'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline par les FF-CR : rapport 1/1, 1/2 et 1/3 est comparable à celle de nombreux matériaux adsorbants.

Tableau IV.19: Etude comparative des capacités d'adsorption du charbon activé étudié avec d'autres adsorbants puisés de la littérature

Polluants	Adsorbants	q_{max} (mg g ⁻¹)	références
Amoxicilline	Charbon actif granulé	3,16	[189]
	Bentonite	47,37	[190]
	Charbon actif issu du bois de vigne	2,69	[191]
	Chitosane	8,71	[192]
	Cendres de coquille d'amande	2,50	[193]
	FF-CR ₁	44,67	Ce travail
Paracétamol	Noyaux d'olive à 600 °C	17,37	[194]
	Noyaux d'olive à 700 °C	37,12	[195]
	Dattes à 600 °C	11,69	[194]
	Dattes à 700 °C	29,74	[195]
	Charbon actif de Spent tea leaves	59,17	[196]
	FF-CR ₁	53,28	Ce travail

IV.5.3 Analyse par MEB

La microscopie électronique à balayage des adsorbants FF-CR : rapport 1/1, 1/2, et 1/3 révèle que ces derniers présentent une structure à caractère hétérogène et très irrégulières avec formation des flocons à travers lesquelles se trouvent des cavités qui sont à l'origine de sa capacité d'adsorption limitée. En outre, les résultats de l'analyse par MEB des précurseurs, a permis d'affirmer que le rapport massique matière /activant a influé sur la composition chimique des échantillons

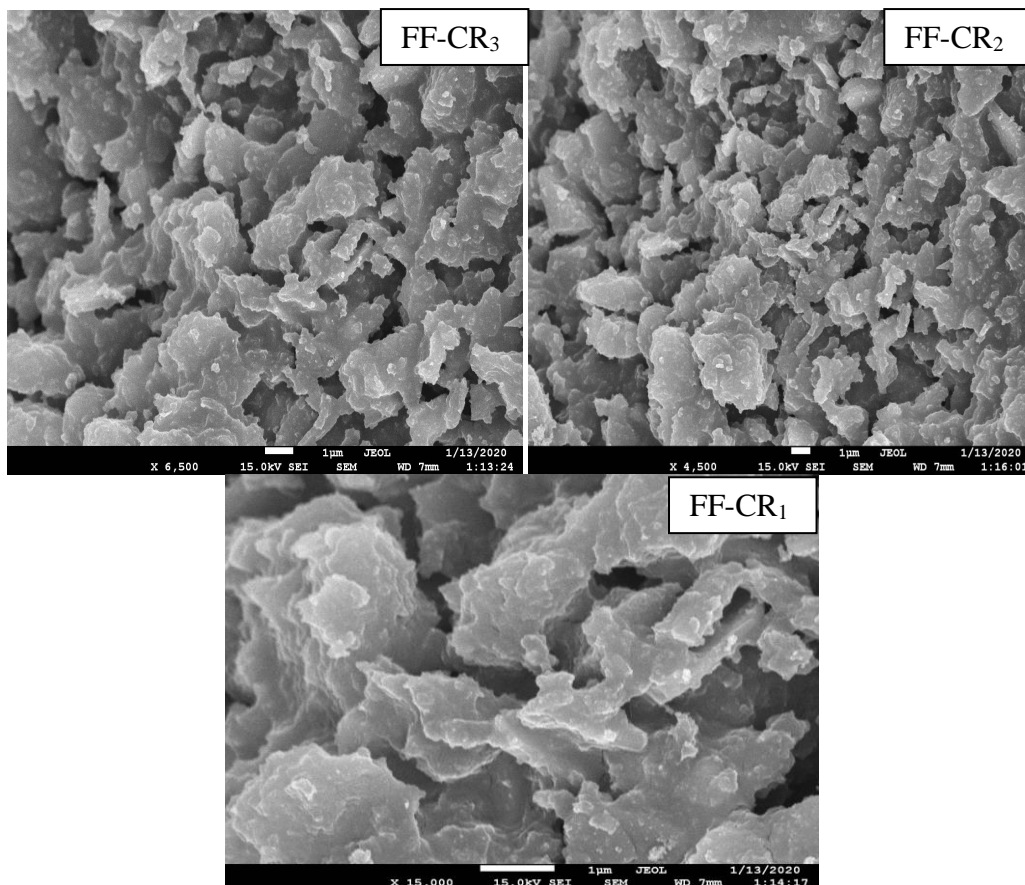


Figure IV.44: Comparaison de la morphologie des trois charbons

IV.5.4 Analyse par FTIR

L'analyse par FTIR des charbons actifs préparés révèle l'apparition de nouveaux pics pour le FF-CR₂ et FF-CR₃, aussi le décalage de la position du nombre d'onde et la variation de l'intensité de certains pics, en comparaison avec le spectre IR pour FF-CR₁ (Figure IV.42), indiquant qu'en augmentant le taux de l'oxydant ; de nouveaux groupements fonctionnels apparaissent avec des pics observés à 3741 et 3674 cm⁻¹ attribués aux vibrations des (-OH) des phénols et des (-CH_n-), des groupements aliphatiques des deux charbons actifs sont observés à 1547, 1176 et 1134 cm⁻¹ dans le cas du C-FF rapport 1/2 et à 3045, 2877 et 2728 cm⁻¹ pour le C-FF rapport 1/3 (Figure IV.42), sont également assignés aux groupements aliphatiques de l'ester. Quant au pic apparu autour de 1710 cm⁻¹, il est attribué au groupement carbonyle (C=O). Nous remarquons également que l'intensité de certains pics a augmenté d'une façon remarquable, ce qui confirme la diminution des capacités d'adsorption des précurseurs préparés.

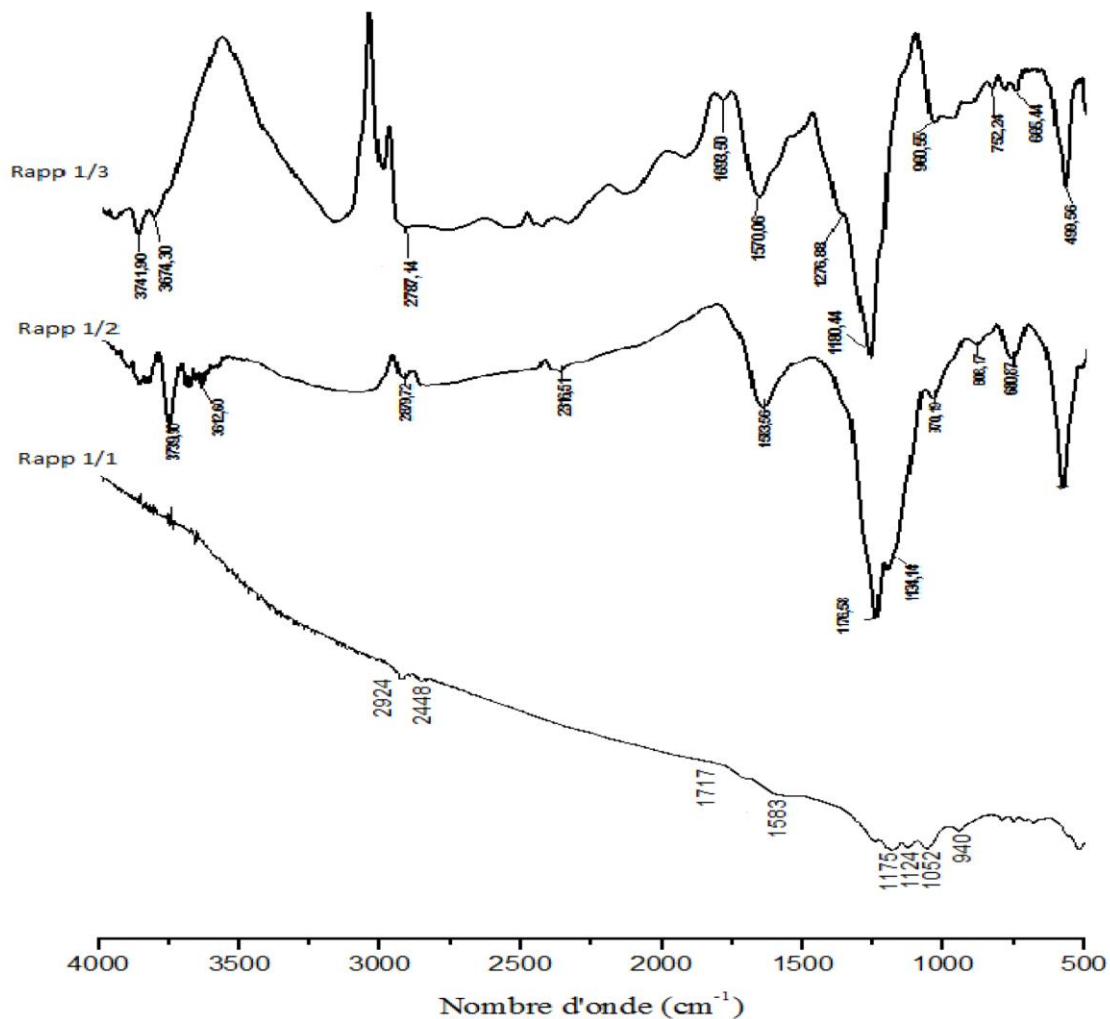


Figure IV.45: Spectres FTIR pour les trois charbons étudiés

IV.5.5 Performances des charbons actifs préparés

En analysant les résultats des capacités d'adsorption des deux produits pharmaceutiques par les trois FF-CR (rapport 1/1, 1/2 et 1/3) nous pouvons dire que l'augmentation du rapport d'imprégnation ne donne pas les résultats espérés en ce qui concerne la surface spécifique pour les précurseurs mous et que l'augmentation du rapport d'imprégnation (avec une température élevée) pourrait conduire à des réactions de formation de composés obstruant la surface des FF-CR. Il y a augmentation de la teneur en groupes oxygénés de surface (les groupes carboxyliques et les groupes phénols). L'augmentation du rapport de l'acide phosphorique comme activant à 600 °C détruit d'une part les parois des pores et d'autre part engendre la création des groupes de surface et cela pourrait empêcher le développement d'une grande surface spécifique. La quantité adsorbée en micropolluants la plus élevée sur FF-CR rapport 1/1, 1/2 et 1/3 est observée pour l'adsorption du paracétamol.

Ces valeurs montrent que les petites molécules ont un accès plus important à la porosité et qu'elles auraient la possibilité de s'adsorber dans des pores plus étroits que large. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Caturla *et al.* (1988) [192] qui ont montré que certains carbones actifs d'origine végétale peuvent jouer le rôle de tamis moléculaires et adsorber les grosses molécules en plus faible quantité en étudiant l'adsorption de phénol, de 4-chlorophenol, 2,4-dinitrophenol et de 2,4-dichlorophenol.

Tableau IV.20: Etude comparative des capacités d'adsorption des charbons actifs étudiés

Adsorbants	FF-CR ₁	FF-CR ₂	FF-CR ₃
Paracétamol (mg g ⁻¹)	53,28	50,26	44,82
Amoxicilline (mg g ⁻¹)	44,67	41,59	31,51

La diminution des capacités des deux polluants émergents est due à l'effet d'oxydation par H₃PO₄ qui rend le charbon actif plus hydrophile et par conséquent il y aurait une compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et les molécules étudiées et par conséquent les molécules d'eau adsorbées empêchent ainsi le passage des polluants aux sites d'adsorption [197].

Pour les trois précurseurs, le processus d'adsorption du paracétamol et de l'Amoxicilline est physique du fait qu'elles n'existent pas sous une forme ionique lors de l'adsorption. Cependant les deux molécules sont piégées dans les pores existants à la surface des charbons. Le décroissement de la capacité d'adsorption des différents charbons pourrait s'expliquer également par la différence de la taille des pores de ces charbons.

Conclusion

L'objectif principal de ce travail de recherche est la préparation des supports à base de feuilles de figuier en vue de les tester comme dépolluants des eaux chargées en composés émergents. Pour cela nous avons choisi trois rapports d'imprégnation matière première/activant (1/1 ; 1/2 et 1/3). L'activation simultanée a été réalisée par voie chimique avec l'acide phosphorique suivi d'une activation thermique dans un four à moufle à 600 °C pendant 2 heures afin d'étudier l'influence de la concentration de l'activant sur la surface spécifique des charbons préparés FF-CR et sur leur capacités d'adsorption.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour identifier les propriétés caractéristiques des supports préparés. Les résultats de BET obtenus montrent que l'activation chimique et la température de carbonisation aboutissent à l'amélioration de la surface spécifique de 2,99 m² g⁻¹ à 658,4 m² g⁻¹. Pour le FF-CR₁, on a remarqué qu'il y a une certaine destruction des micropores et que l'augmentation de la concentration de l'agent chimique n'est pas bénéfique pour l'amélioration de l'efficacité de ce matériau. L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de déduire grâce aux spectres correspondants aux charbons modifiés avec différentes concentrations en acide qu'il y a une analogie par rapport aux types de groupements fonctionnels de surface. La seule différence réside dans l'intensité des pics. La présence de groupements hydroxyles, phénoliques et carboxyliques offrent aux charbons actifs préparés un caractère acide, tandis que la fonction carbonyle leurs offrent un caractère basique. Néanmoins, les charbons possèdent un caractère de surface acide qui a d'ailleurs été confirmé par la mesure du pH_{PCZ} pour les trois charbons actifs (2,99 ; 2,45 et 2,07), le caractère acide de la surface a été aussi confirmé par la méthode de Boehm.

Les résultats de l'adsorption du Paracétamol et de l'Amoxicilline réalisée en mode discontinu (batch) à la température ambiante montrent que l'équilibre est rapidement atteint (60 min). Nous avons remarqué que le pH n'a pas une grande influence sur l'adsorption du Paracétamol par contre il est significative sur la rétention de l'Amoxicilline. L'étude de la cinétique des deux polluants émergents montre que ce processus est généralement conforme à une cinétique du pseudo- second ordre et affirme que la diffusion intra-particule n'est pas le seul processus contrôlant cette adsorption. Les isothermes d'adsorption indiquent que le Paracétamol est mieux fixé par les supports préparés que l'Amoxicilline. Les résultats de l'adsorption montrent qu'avec le C-FF-CR₁, la rétention est meilleure avec une capacité d'adsorption de 53,45 mg g⁻¹ pour le Paracétamol et 44,75 mg g⁻¹ pour l'Amoxicilline. Ceci revient à la nature de la structure de chaque composé. En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir,

de Freundlich et de Tamkin, nous avons jugé que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des deux polluants émergents par les supports testés. Cette étude a tout d'abord confirmé l'efficacité du charbon actif préparé à partir d'un déchet local à éliminer les substances organiques en particulier les médicaments, et ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables à la dépollution des eaux, qui porte sur la nécessité de tester d'autres méthodes de valorisation de ce déchet végétal. Il est recommandé de poursuivre cette étude en mettant le point sur l'influence de la température ainsi que le temps de chauffage sur le rendement et sur la surface spécifique et surtout l'application de ces adsorbants à des rejets chargés en polluants émergents qui peuvent nuire à la santé humaine.

Références

- [1] J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water research*, 43 (2009) 831-841.
- [2] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, e. health, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature, *International journal of hygiene environmental health*, 214 (2011) 442-448.
- [3] J.-M. Pépin, *Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement*, éditeur non identifié, 2006.
- [4] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, 93 (2013) 1268-1287.
- [5] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic toxicology*, 76 (2006) 122-159.
- [6] G.W. Aherne, J. English, V. Marks, The role of immunoassay in the analysis of microcontaminants in water samples, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 9 (1985) 79-83.
- [7] K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*, Springer Science & Business Media 2008.
- [8] M. Termoul, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, E. Naffrechoux, Technology, Removal of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solutions by olive stone-based activated carbon, *Adsorption Science Technology*, 24 (2006) 375-388.
- [9] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1203-1212.
- [10] S. Masson, L. Reinert, S. Guittonneau, L. Duclaux, Cinétiques et isothermes d'adsorption de micropolluants sur un tissu et un feutre de carbone activé, *Revue des sciences de l'eau*, 28 (2015) 207-213.
- [11] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S3584-S3594.
- [12] A.M. de Yuso, B. Rubio, M.T. Izquierdo, Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons, *Fuel processing technology*, 119 (2014) 74-80.
- [13] A.L. Cazetta, O.P. Junior, A.M. Vargas, A.P. Da Silva, X. Zou, T. Asefa, V.C. Almeida, A. Pyrolysis, Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology, *Journal of Analytical*, 101 (2013) 53-60.
- [14] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux, Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 9 (2018) 272-284.
- [15] M.A. Chemrak, N. Benderdouche, B. Bestani, M.B. Benallou, B. Cagnon, Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (2018) 241-249.
- [16] M.B. Benallou, N. Douara, M.A. Chemrak, Z. Mekibes, N. Benderdouche, B. Bestani, Elimination of Malachite Green on granular activated carbon prepared from olive stones in discontinuous and continuous modes, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 7 (2021) 1698-1706.
- [17] B.B. Termoul M., Benderdouche N., Chemrak M.A., Attouti S., Surface Modification of Olive Stone-based Activated Carbon for Nickel Ion removal from synthetic wastewater, , *Algerian J. Env. Sc. Technology*, (2021).
- [18] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous mesoporous materials*, 66 (2003) 189-195.

- [19] A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes pigments*, 76 (2008) 282-289.
- [20] N. Douara, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux, Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2015) 5529-5545.
- [21] A.M. Vargas, A.L. Cazetta, C.A. Garcia, J.C. Moraes, E.M. Nogami, E. Lenzi, W.F. Costa, V.C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, *Journal of environmental management*, 92 (2011) 178-184.
- [22] J. Sahu, J. Acharya, B. Meikap, Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresource technology*, 101 (2010) 1974-1982.
- [23] Y. Guo, D.A. Rockstraw, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 1513-1521.
- [24] K.Y. Bell, M.J. Wells, K.A. Traexler, M.L. Pellegrin, A. Morse, J. Bandy, Emerging pollutants, *Water Environment Research*, 83 (2011) 1906-1984.
- [25] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature, *International journal of hygiene environmental health*, 214 (2011) 442-448.
- [26] T. Heberer, D. Feldmann, K. Reddersen, H.J. Altmann, T. Zimmermann, Production of drinking water from highly contaminated surface waters: removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 30 (2002) 24-33.
- [27] O. H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes, *Critical reviews in environmental science technology*, 35 (2005) 401-427.
- [28] L. Arcand-Hoy, A. Nimrod, W. Benson, Endocrine-modulating substances in the environment: estrogenic effects of pharmaceutical products, *International Journal of Toxicology*, 17 (1998) 139-158.
- [29] B. Halling-Sørensen, S.N. Nielsen, P. Lanzky, F. Ingerslev, H.H. Lützhøft, S. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review, *Chemosphere*, 36 (1998) 357-393.
- [30] J.P. Sumpter, Xenoendocrine disrupters—environmental impacts, *Toxicology letters*, 102 (1998) 337-342.
- [31] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant, *Science of the total environment*, 329 (2004) 99-113.
- [32] M. Taheran, M. Naghdi, S.K. Brar, M. Verma, R.Y. Surampalli, Emerging contaminants: here today, there tomorrow!, *Environmental nanotechnology, monitoring management*, 10 (2018) 122-126.
- [33] N. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Water purification by using adsorbents: a review, *Environmental technology innovation*, 11 (2018) 187-240.
- [34] I. Ali, V. Gupta, Advances in water treatment by adsorption technology, *Nature protocols*, 1 (2006) 2661.
- [35] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 438-462.
- [36] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical engineering journal*, 156 (2010) 11-24.
- [37] Z. Jeirani, C.H. Niu, J. Soltan, Adsorption of emerging pollutants on activated carbon, *Reviews in Chemical Engineering*, 33 (2017) 491-522.
- [38] W. Gwenzzi, N. Chaukura, C. Noubactep, F.N. Mukome, Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision, *Journal of environmental management*, 197 (2017) 732-749.

- [39] F.S. Freyria, F. Geobaldo, B. Bonelli, Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater, *Applied Sciences*, 8 (2018) 170.
- [40] L. Krauskopf, Plasticizer structure/performance relationships, *Journal of Vinyl Technology*, 15 (1993) 140-147.
- [41] V. Maroga Mboula, Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire, Nantes, Ecole des Mines, 2012.
- [42] L.H. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of hazardous materials*, 175 (2010) 45-95.
- [43] R.M. Viguera-Villaseñor, N.A. Moreno-Mendoza, G. Reyes-Torres, D. Molina-Ortiz, M.C. León, J.C. Rojas-Castañeda, The effect of estrogen on testicular gonocyte maturation, *Reproductive Toxicology*, 22 (2006) 513-520.
- [44] J.A. Mendes, The endocrine disruptors: a major medical challenge, *Food Chemical Toxicology*, 40 (2002) 781-788.
- [45] E. Carlsen, A. Giwercman, N. Keiding, N.E. Skakkebaek, Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years, *British medical journal*, 305 (1992) 609-613.
- [46] C.A. Rey-Mafull, J.E. Tacoronte, R. Garcia, J. Tobella, J.C. Llópiz, A. Iglesias, D. Hotza, Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid, *SpringerPlus*, 3 (2014) 1-12.
- [47] L. Valvo, S. Alimonti, R. Alimenti, C. De Sena, E.C. Signoretti, R. Draisci, L. Giannetti, Investigation of a new amoxicillin sodium impurity unstable in solution, *Journal of pharmaceutical biomedical analysis*, 15 (1997) 487-493.
- [48] M.A.E. de Franco, C.B. de Carvalho, M.M. Bonetto, R. de Pelegrini Soares, L.A. Féris, Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 947-956.
- [49] D. Bernier, Étude et modélisation de la cinétique orale de l'amoxicilline chez le porcelet, Département de biomédecine vétérinaire Université de Montréal 2010.
- [50] I. Michael, L. Rizzo, C. McArdell, C. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review, *Water research*, 47 (2013) 957-995.
- [51] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water research*, 43 (2009) 2419-2430.
- [52] V. Homem, A. Alves, L. Santos, Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 35-44.
- [53] Z. Aksu, Ö. Tunç, Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, *Process biochemistry*, 40 (2005) 831-847.
- [54] R. Andreozzi, V. Caprio, C. Ciniglia, M. De Champdoré, R. Lo Giudice, R. Marotta, E. Zuccato, Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin, *Environmental science technology*, 38 (2004) 6832-6838.
- [55] A. Watkinson, E. Murby, S. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water research*, 41 (2007) 4164-4176.
- [56] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, M. Melis, R. Fanelli, Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment, *Journal of hazardous materials*, 179 (2010) 1042-1048.
- [57] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *Journal of hazardous materials*, 173 (2010) 445-449.
- [58] D.M. Bila, M. Dezotti, Pharmaceutical drugs in the environment, *Química Nova*, 26 (2003) 523-530.

- [59] V.H. Bui, Contribution à l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques, Bordeaux 1, 2013.
- [60] T. Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales: Processus et Applications environnementales, Université d'Orléans, 2015.
- [61] K.-P. Henschel, A. Wenzel, M. Diedrich, A. Fliedner, Environmental hazard assessment of pharmaceuticals, *Regulatory toxicology Pharmacology*, 25 (1997) 220-225.
- [62] P. Kim, Y. Park, K. Ji, J. Seo, S. Lee, K. Choi, Y. Kho, J. Park, K. Choi, Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, and potential mechanisms of endocrine disruption, *Chemosphere*, 89 (2012) 10-18.
- [63] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environment international*, 33 (2007) 370-375.
- [64] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202 (2007) 156-181.
- [65] A. Maurel, Techniques séparatives à membranes. Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle: Considérations théoriques, *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 3 (1993) J2790. 2791-J2790. 2724.
- [66] I. Vergili, Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources, *Journal of environmental management*, 127 (2013) 177-187.
- [67] P. Bonne, E. Beerendonk, J. Van der Hoek, J. Hofman, Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes, *Desalination*, 132 (2000) 189-193.
- [68] K. Kimura, G. Amy, J.E. Drewes, T. Heberer, T.-U. Kim, Y. Watanabe, Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes, *Journal of membrane science*, 227 (2003) 113-121.
- [69] J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 264-272.
- [70] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, J. Yoon, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Desalination*, 202 (2007) 16-23.
- [71] J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 264-272.
- [72] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ Int*, 35 (2009) 402-417.
- [73] M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara, H. Gougam, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, (2014).
- [74] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Saint-Etienne, EMSE, 2004.
- [75] L. MAAZA, Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée, (2017).
- [76] R.E. Kirk, D.F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, *Encyclopedia of chemical technology*, Wiley 1983.
- [77] K. Gergova, N. Petrov, S.J.C. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, 32 (1994) 693-702.
- [78] A. Lambiotte, Process of continuous carbonation of cellulosic materials, US patent, 2 (1942) 917.
- [79] L.B.J.A.S. Khalil, Technology, Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials, *Adsorption Science & Technology*, 17 (1999) 729-739.
- [80] K. Gergova, N. Petrov, S.J.C. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon*, 32 (1994) 693-702.

- [81] F. Rodriguez-Reinoso, J. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Pérez-Lledó, C.J.C. Prado-Burguete, A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials, *Carbon*, 23 (1985) 19-24.
- [82] E. Fernandez Ibanez, Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Université de Neuchâtel, 2003.
- [83] S.-J. Park, K.-D.J.C. Kim, Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon*, 39 (2001) 1741-1746.
- [84] S. Madrau, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [85] D. Cheret, Elaboration et caractérisation d'un tissu de carbone active, Mulhouse, 1996.
- [86] Y.-K. Ryu, K.-L. Kim, C.-H.J.I. Lee, e.c. research, Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 2510-2518.
- [87] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A.J.B.t. Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8441-8444.
- [88] M. Goyal, S. Singh, R. Bansal, Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons, *Carbon letters*, 5 (2004) 170-179.
- [89] N. George, The Importance of Activated Carbon Terminology: A Glossary of Terms, *Water Conditioning Purification*, (2008) 88-94.
- [90] B. Stephen, E.P. Hugh, T. Edward, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society*, 60 (1938) 309-319.
- [91] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Chemistry & Physics Of Carbon: Volume 27*, CRC Press 2001.
- [92] H. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons, *Angew. Chem. Int. Ed*, 3 (1966) 669-675.
- [93] A. Puziy, O. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suárez-Garcia, J. Tascón, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, 40 (2002) 1493-1505.
- [94] V. Minkova, S. Marinov, R. Zanzi, E. Björnbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov, Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide, *Fuel Processing Technology*, 62 (2000) 45-52.
- [95] I.S. Goldstein, *Organic chemicals from biomass*, Université de Annaba-Badji Mokhtar, United States, 1981.
- [96] H. Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Université de Tunis El Manar, 2015.
- [97] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [98] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 755-765.
- [99] C.A. Rey-Mafull, J.E. Tacoronte, R. Garcia, J. Tobella, J.C. Llopiz, A. Iglesias, D. Hotza, Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid, *SpringerPlus*, 3 (2014) 48.
- [100] L. Valvo, S. Alimonti, R. Alimenti, C. De Sena, E.C. Signoretti, R. Draisci, L. Giannetti, Investigation of a new amoxicillin sodium impurity unstable in solution, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 15 (1997) 487-493.
- [101] M.A.E. de Franco, C.B. de Carvalho, M.M. Bonetto, R.d.P. Soares, L.A. Féris, Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 947-956.

- [102] Medjdoub Fatma, Saliha Boughrara, B.A.a.L. Krim, Removal of paracetamol on olive stones and date pits heat treated: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Research Journal Of Chemistry And Environment*, 20 (2016) 11-20.
- [103] D. Hu, L. Wang, Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64 (2016) 227-234.
- [104] M. Doğan, M. Alkan, A. Türkyılmaz, Y. Özdemir, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*, 109 (2004) 141-148.
- [105] Ö. Gerçel, A. Özcan, A.S. Özcan, H.F. Gerçel, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 4843-4852.
- [106] N. Douara, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, These Doctorat, Université de Mostaganem, 2015.
- [107] N.R. Bishnoi, M. Bajaj, N. Sharma, A. Gupta, Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 305-307.
- [108] Y. Nakagawa, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (2007) 29-34.
- [109] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Ramamurthi, Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modelling, *Process Biochemistry*, 40 (2005) 2865-2872.
- [110] F. Herbert, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57 (1906) 384-470.
- [111] K.G. Bhattacharyya, A. Sarma, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder, *Dyes and pigments*, 57 (2003) 211-222.
- [112] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst, *Acta Phy. Chem, URSS* 12 (1940) 327-356.
- [113] C. Travis, E.L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil, *Journal of Environmental Quality*, 10 (1981) 8-17.
- [114] Y.-S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety Environmental Protection*, 76 (1998) 183-191.
- [115] H.-Y. Wang, L.-M. Ma, T. Li, Y.-L. Zhang, H.-W. Gao, Preparation and characterization of silver thiocyanate–tetrabromo-tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 333 (2009) 126-132.
- [116] V.K. Singh, P.N. Tiwari, Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 69 (1997) 376-382.
- [117] B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, 42 (2009) 583-590.
- [118] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous mesoporous materials*, 101 (2007) 388-396.
- [119] E. Eren, B. Afsin, Y. Onal, Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 677-685.
- [120] M. Belhachemi, M. Jeguirim, L. Limousy, F. Addoun, Comparison of NO₂ removal using date pits activated carbon and modified commercialized activated carbon via different preparation methods: Effect of porosity and surface chemistry, *Chemical Engineering Journal*, 253 (2014) 121-129.
- [121] I. Ghouma, M. Jeguirim, S. Dorge, L. Limousy, C. Matei Ghimbeu, A. Ouederni, Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 63-74.
- [122] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Surface chemical functional groups modification of porous carbon, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1 (2008) 27-40.
- [123] H.-L. Chiang, C. Huang, P. Chiang, The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, *Chemosphere*, 47 (2002) 257-265.

- [124] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M. Tascón, Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, 43 (2005) 2857-2868.
- [125] M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal*, 203 (2012) 348-356.
- [126] A. Khelifi, L. Temdrara, A. Addoun, EFFET DE LA TEXTURE POREUSE ET DE LA STRUCTURE CHIMIQUE SUR L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE PAR DES CHARBONS ACTIFS OXYDES, *Journal of the Algerian Chemical Society/Journal de Société Algérienne de Chimie*, 19 (2009).
- [127] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37 (1999) 1215-1221.
- [128] A. Aher, Y. Cai, M. Majumder, D. Bhattacharyya, Synthesis of graphene oxide membranes and their behavior in water and isopropanol, *Carbon*, 116 (2017) 145-153.
- [129] X. Zhao, X. Zeng, Y. Qin, X. Li, T. Zhu, X. Tang, An experimental and theoretical study of the adsorption removal of toluene and chlorobenzene on coconut shell derived carbon, *Chemosphere*, 206 (2018) 285-292.
- [130] Z. Li, L. Wu, H. Liu, H. Lan, J. Qu, Improvement of aqueous mercury adsorption on activated coke by thiol-functionalization, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 925-934.
- [131] L.A. Al-Khateeb, S. Almotiry, M.A. Salam, Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets, *Chemical Engineering Journal*, 248 (2014) 191-199.
- [132] Z.-w. Zeng, X.-f. Tan, Y.-g. Liu, S.-r. Tian, G.-m. Zeng, L.-h. Jiang, S.-b. Liu, J. Li, N. Liu, Z.-h. Yin, Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures, *Frontiers in chemistry*, 6 (2018) 80.
- [133] E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J.B. de Heredia, On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water, *Journal of hazardous materials*, 177 (2010) 1046-1053.
- [134] V. Arya, L. Philip, Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite, *Microporous Mesoporous Materials*, 232 (2016) 273-280.
- [135] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids surfaces a: physicochemical engineering aspects*, 272 (2006) 89-104.
- [136] O. Lorphensri, J. Intravijit, D.A. Sabatini, T.C. Kibbey, K. Osathaphan, C. Saiwan, Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium, *Water research*, 40 (2006) 1481-1491.
- [137] I. Villaescusa, N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination and Water Treatment*, 270 (2011) 135-142.
- [138] D. Zhang, J. Yin, J. Zhao, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 1504-1512.
- [139] J. Rivera-Utrilla, C.V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J.J. López-Peñalver, R. Ocampo-Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131 (2013) 16-24.
- [140] F.M. Benhafsa, S. Kacha, A. Leboukh, K.D. Belaid, Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'Eau*, 31 (2018) 109A-126.
- [141] R. Ferreira, O. Couto Junior, K. Carvalho, P. Arroyo, M. Barros, Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp, *Chemical Biochemical Engineering Quarterly*, 29 (2015) 47-53.
- [142] D. Singh, Studies of the adsorption thermodynamics of oxamyl on fly ash, *Adsorption Science Technology*, 18 (2000) 741-748.
- [143] M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester 1981.

- [144] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 727-734.
- [145] A. Kara, E. Demirbel, N. Tekin, B. Osman, N. Beşirli, Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 286 (2015) 612-623.
- [146] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division*, 89 (1963) 31-59.
- [147] M. Doğan, H. Abak, M. Alkan, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of hazardous materials*, 164 (2009) 172-181.
- [148] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université de Constantine, Algérie., 2010.
- [149] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158.
- [150] Z.Z. Ismail, H.N. AbdelKareem, Sustainable approach for recycling waste lamb and chicken bones for fluoride removal from water followed by reusing fluoride-bearing waste in concrete, *Waste Management*, 45 (2015) 66-75.
- [151] T. Mukoko, M. Mupa, U. Guyo, F. Dziike, Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent, *Journal of Environmental Analytical Toxicology*, 2015 (2015) 0-0.
- [152] C. Saucier, P. Karthickeyan, V. Ranjithkumar, E.C. Lima, G.S. dos Reis, I.A.S. de Brum, Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 5918-5932.
- [153] A. Mashayekh-Salehi, G.J.D. Moussavi, W. Treatment, Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl, 57 (2016) 12861-12873.
- [154] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D.J.J.o.T.C.S. Smith, 786. 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, 32 (1960) 3973-3993.
- [155] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical Engineering Journal*, 211 (2012) 310-317.
- [156] B.H. Hameed, A.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of hazardous materials*, 141 3 (2007) 819-825.
- [157] H.R. Pouretedal, N. Sadegh, Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, 1 (2014) 64-73.
- [158] E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J.B. de Heredia, On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 1046-1053.
- [159] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guégan, J.S. Crespo, A.N. Fernandes, M. Giovanela, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chemical Engineering Journal*, 192 (2012) 114-121.
- [160] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of interfaces*, E. Horwood 1981.
- [161] D. Singh, Studies of the Adsorption Thermodynamics of Oxamyl on Fly Ash, *Adsorption Science & Technology*, 18 (2000) 741-748.
- [162] P. Pandey, V.K.J.I.J.O.H.S.F.E.A.S. Saini, Synthesis of low cost carbon replica for paracetamol removal from waste water and effect of temperature on adsorption capacity, *Int. J. Occup. Health Saf. Fire Environ. Allied Sci*, 5 (2015) 17-19.
- [163] Y. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of hazardous materials*, 136 3 (2006) 681-689.

- [164] M. Kilic, E. Apaydin-Varol, A.E. Pütün, Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 189 (2011) 397-403.
- [165] C. Valderrama, X. Gamisans, F. De las Heras, J. Cortina, A. Farran, Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200, *Reactive Functional Polymers*, 67 (2007) 1515-1529.
- [166] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) %J *Pure and Applied Chemistry*, *Pure Appl. Chem.* , 87 (2015) 1051-1069.
- [167] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, 37 (1999) 1323-1332.
- [168] A. Mashayekh-Salehi, G. Moussavi, Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 12861-12873.
- [169] V. Homem, A. Alves, L. Santos, Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90 (2010) 1063-1084.
- [170] G. Moussavi, M. Mahmoudi, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 806-812.
- [171] E. Çalışkan, S. Göktürk, Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 244-255.
- [172] I. Villaescusa, N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination*, 270 (2011) 135-142.
- [173] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 819-825.
- [174] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blázquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical Engineering Journal*, 211-212 (2012) 310-317.
- [175] Y.-S. Ho, Comment on "Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method", *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 3214-3215.
- [176] A.P. Terzyk, G. Rychlicki, S. Biniak, J.P. Łukaszewicz, New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257 (2003) 13-30.
- [177] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 337-346.
- [178] F.M. Machado, C.P. Bergmann, T.H.M. Fernandes, E.C. Lima, B. Royer, T. Calvete, S.B. Fagan, Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011) 1122-1131.
- [179] S. Nethaji, A. Sivasamy, Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *Chemosphere*, 82 (2011) 1367-1372.
- [180] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue, *Fuel Processing Technology*, 99 (2012) 103-109.
- [181] A.W.M. Ip, J.P. Barford, G. McKay, A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 434-442.

- [182] M.A. Chayid, M.J. Ahmed, Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 1592-1601.
- [183] H.R. Pouretdal, N. Sadegh, Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, 1 (2014) 64-73.
- [184] I. Ahmed Hared, J.-L. Dirion, S. Salvador, M. Lacroix, S. Rio, Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (2007) 101-105.
- [185] M.J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso, Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 163-171.
- [186] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon.*, Marcel Dekker, New York 1988.
- [187] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (1992) 797-811.
- [188] Bernal Valentina, Giraldo Liliana, Moreno-Piraján Juan, Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions, *C - Journal of Carbon Research* 4(2018).
- [189] de Franco Marcela Andrea Espina, de Carvalho Cassandra Bonfante, Bonetto Mariana Marques, Soares Rafael de Pelegrini, Féris Liliana Amaral, Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 947-956.
- [190] Z. Yan, J. Zhang, H. Zhang, H. Wang, Improvement of Mechanical Properties of Noil Hemp Fiber Reinforced Polypropylene Composites by Resin Modification and Fiber Treatment, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013 (2013) 941617.
- [191] G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, Preparation, characterization and adsorption potential of the NH_4Cl induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water, *Chemical Engineering Journal*, 217 (2013) 119-128.
- [192] J. Moothoo, S. Allaoui, P. Ouagne, D. Soulat, A study of the tensile behaviour of flax tows and their potential for composite processing, *Materials & Design*, 55 (2014) 764-772.
- [193] R. Wang, C.-H. Wang, Z.-H. Jiang, Biodegradability of flax noil fibers reinforced with poly (lactic acid) composites, *J J. Fi. Bioen. Inform*, 3 (2010).
- [194] Medjdoub .F, Boughrara. S, Benali .A, Louhab .K, Removal of paracetamol on olive stones and date pit sheat treated: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Res. J. Chem. Environ.*, 20 (2016) 11-20.
- [195] F. Medjdoub, K. Louhab, A. Hamouche, Comparative study of the adsorption of paracetamol from aqueous solution on olive stones and date pits, *Desalination and Water Treatment*, 104 (2018) 225-233.
- [196] S. Wong, Y. Lim, N. Ngadi, R. Mat, O. Hassan, I.M. Inuwa, N.B. Mohamed, J.H. Low, Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies, *J Powder Technology*, 338 (2018) 878-886.
- [197] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38 (2000) 1807-1819.

Annexes

Tableau IV.21: Données des courbes d'étalonnage pour le Paracétamol et l'Amoxicilline

Paracétamol		Amoxicilline	
C_0 (mg L ⁻¹)	Abs	C_0 (mg L ⁻¹)	Abs
0	0	0	0
2	0,12	6	0,168
4	0,256	10	0,277
6	0,365	14	0,394
8	0,49	18	0,512
10	0,599	22	0,626
12	0,713	26	0,739
14	0,837	30	0,858

Tableau IV.22: pH_{zpc} du charbon actif rapport 1/1

pH_i	2,008	3,064	5,033	7,16	8,35	10,077	12,12
pH_f	2,36	2,982	3,22	3,24	4,738	6,266	9,81

Tableau IV.23: Effet du temps sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1

<i>Temps (min)</i>	Paracétamol 20 mg.L ⁻¹		Paracétamol 50 mg.L ⁻¹		Amoxicilline 20 mg.L ⁻¹		Amoxicilline 50 mg.L ⁻¹	
	C_e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	C_e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	C_e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	C_e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination
5	0,950	95,250	4,517	90,967	3,398	83,012	9,614	80,77
20	0,533	97,333	4,317	91,367	2,664	86,680	8,649	82,70
30	0,483	97,583	3,500	93,000	2,239	88,803	8,224	83,55
60	0,350	98,250	2,917	94,167	1,660	91,699	7,683	84,63
90	0,317	98,417	2,850	94,300	1,544	92,278	7,606	84,79
120	0,283	98,583	2,717	94,567	1,506	92,471	7,529	84,94
180	0,233	98,833	2,633	94,733	1,313	93,436	7,452	85,10

Tableau IV.24: Effet de la dose sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1

Dose (g/L)	Paracétamol 50 mg/L		Amoxicilline 50 mg/L	
	C_e (mgL ⁻¹)	Taux d'élimination	C_e (mgL ⁻¹)	Taux d'élimination
1	19,133	61,733	36,640	26,72
2	10,133	79,733	26,255	47,49
3	4,383	91,233	19,691	60,62
4	1,867	96,267	14,865	70,27
5	1,800	96,400	15,444	69,11
6	1,767	96,467	14,131	71,74
7	1,567	96,867	13,822	72,36
8	0,883	98,233	13,900	72,20

Tableau IV.25: Effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1

Paracétamol 50 mg L ⁻¹			Amoxicilline 50 mg L ⁻¹		
pH	C _e (mg L ⁻¹)	Taux d'élimination	pH	C _e (mg L ⁻¹)	Taux d'élimination
3	2,467	95,1	3	19,614	60,8
5,82	2,900	94,2	5,3	18,494	63,0
7	3,233	93,5	7	20,309	59,4
8	4,117	91,8	8	19,305	61,4
10	3,600	92,8	10	26,525	46,9
12	6,600	86,8	12	36,641	26,7

Tableau IV.26: Isotherme d'adsorption parle charbon actif rapport 1/1

C ₀ (mgL ⁻¹)	Paracétamol		Amoxicilline	
	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
20	3,450	4,138	5,135	3,716
50	4,833	11,292	14,131	8,967
70	10,333	14,917	21,892	12,027
100	17,000	20,750	32,548	16,863
150	33,500	29,125	55,985	23,504
200	61,167	34,708	89,189	27,703
250	94,000	39,000	119,691	32,577
300	133,500	41,625	166,795	33,301
350	167,500	45,625	200,772	37,307
400	206,667	48,333	254,440	36,390
450	252,917	49,271	300,386	37,403
500	300,833	49,792	346,718	38,320

Tableau IV.27: Cinétique d'adsorption pour le charbon actif rapport 1/1

Temps (min)	Paracétamol 50 mgL ⁻¹		Amoxicilline 50 mg L ⁻¹	
	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (m gg ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (m gg ⁻¹)
5	10,33	9,92	24,86	6,28
10	8,00	10,50	22,28	6,93
20	7,78	10,55	18,76	7,81
30	7,05	10,74	18,22	7,94
40	6,83	10,79	18,03	7,99
50	6,45	10,89	15,37	8,66
60	5,93	11,02	14,25	8,94

Tableau IV.28: Effet de la température sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/1

T (K)	Paracétamol 50 mg L ⁻¹		Amoxicilline 50 mg L ⁻¹	
	C _e (mg L ⁻¹)	k _d	C _e (mg L ⁻¹)	k _d
303	2,32	20,58	8,26	1,26
308	2,63	17,99	7,37	1,45
313	2,98	15,76	6,80	1,59
318	3,20	14,63	6,33	1,72

Tableau IV.29: Effet du temps sur l'adsorption par le charbon actif rapport ½

Temp s (min)	Paracétamol 50 mg L⁻¹		Amoxicilline 50 mg L⁻¹		Paracétamol 100 mg L⁻¹		Amoxicilline 100 mg L⁻¹	
	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>
5	5,95	88,10	19,54	60,91	24,47	75,53	51,51	48,49
20	5,13	89,73	8,35	83,30	19,92	80,08	27,89	72,11
30	4,67	90,67	5,89	88,21	17,47	82,53	26,25	73,75
60	4,58	90,83	6,14	87,72	15,20	84,80	24,98	75,02
90	4,73	90,53	6,46	87,09	15,12	84,88	24,81	75,19
120	4,83	90,33	6,63	86,74	14,97	85,03	24,49	75,51
180	4,78	90,43	6,56	86,88	14,78	85,22	24,11	75,89

Tableau IV.30: Effet de la dose sur l'adsorption par le charbon actif rapport ½

Dose (g.L⁻¹)	Paracétamol 50 mg L⁻¹		Amoxicilline 50 mg L⁻¹	
	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>
1	32,52	34,97	65,65	34,35
2	24,00	52,00	38,39	61,61
3	9,42	81,17	33,86	66,14
4	3,82	92,37	25,58	74,42
5	2,25	95,50	25,79	74,21
6	1,47	97,07	24,14	75,86
8	0,93	98,13	23,02	76,98
12	0,32	99,37	24,18	75,82

Tableau IV.31: Effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif rapport ½

Paracétamol 50 mg L⁻¹			Amoxicilline 50 mg L⁻¹		
pH	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>	pH	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Taux d'élimination</i>
2	12,60	74,80	2	8,281	83,439
3	12,67	74,67	4,54	5,509	88,982
4	12,50	75,00	6,17	9,614	80,772
5,7	11,70	76,60	7	16,421	67,158
7	12,43	75,13	10	25,474	49,053
9	13,57	72,87	12	28,561	42,877
11	15,97	68,07			
12	18,65	62,70			

Tableau IV.32: Isotherme d'adsorption par le charbon actif rapport ½

Paracétamol 50 mg L ⁻¹			Amoxicilline 50 mg L ⁻¹		
<i>C₀</i> (mg L ⁻¹)	<i>C_e</i> (mg L ⁻¹)	<i>q_e</i> (mg g ⁻¹)	<i>C₀</i> (mg L ⁻¹)	<i>C_e</i> (mg L ⁻¹)	<i>q_e</i> (mg g ⁻¹)
20	0,40	4,90	20	1,89	6,04
40	0,90	9,78	40	2,74	12,42
60	3,72	14,07	60	6,49	17,84
80	6,48	18,38	80	14,14	21,95
100	10,07	22,48	100	21,19	26,27
120	13,38	26,65	120	31,65	29,45
140	17,48	30,63	140	45,96	31,35
150	22,33	31,92	160	56,49	34,50
160	23,67	34,08	180	72,28	35,91
180	30,00	37,50	200	88,42	37,19
200	42,08	39,48	220	103,16	38,95
210	48,75	40,31	240	117,89	40,70
220	55,00	41,25	260	143,51	38,83
240	66,25	43,44	280	159,65	40,12
260	75,42	46,15	300	178,25	40,58
280	97,50	45,63			
300	118,75	45,31			

Tableau IV.33: Cinétique d'adsorption pour le charbon actif rapport ½

Temps (min)	Paracétamol 100 mg L ⁻¹		Amoxicilline 100 mg L ⁻¹	
	<i>C_e</i> (mg L ⁻¹)	<i>q_e</i> (mg g ⁻¹)	<i>C_e</i> (mg L ⁻¹)	<i>q_e</i> (mg g ⁻¹)
5	9,13	22,72	42,39	14,40
10	5,85	23,54	34,77	16,31
20	4,02	24,00	30,91	17,27
30	3,47	24,13	28,00	18,00
40	3,30	24,18	23,89	19,03
50	3,18	24,20	19,68	20,08
60	3,10	24,23	19,51	20,12

Tableau IV.34: Effet de la température sur l'adsorption par le charbon actif rapport ½

Temperature (K)	Paracétamol 50 mg L ⁻¹			Amoxicilline 50 mg L ⁻¹		
	<i>C_e</i> (mg L ⁻¹)	Taux d'élimination	<i>K_d</i>	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	<i>K_d</i>
298	2,35	95,30	20,28	7,75	84,49	5,45
308	4,58	90,83	9,91	5,44	89,12	8,19
313	4,13	91,73	11,10	4,98	90,04	9,04
318	4,53	90,93	10,03	4,28	91,44	10,68

Tableau IV.35: Effet du temps sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/3

Temps (min)	Paracétamol 50 mg L ⁻¹		Amoxicilline 50 mg L ⁻¹		Paracétamol 100 mg L ⁻¹		Amoxicilline 100 mg L ⁻¹	
	C _e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	C _e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	C _e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	C _e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination
5	4,28	91,43	13,46	73,07	19,35	80,65	45,61	54,39
20	3,52	92,97	8,00	84,00	18,25	81,75	36,21	63,79
30	3,30	93,40	6,36	87,29	17,63	82,37	36,00	64,00
60	2,87	94,27	3,64	92,71	16,97	83,03	32,21	67,79
90	2,73	94,53	3,57	92,86	17,83	82,17	32,07	67,93
120	2,68	94,63	3,25	93,50	16,63	83,37	30,68	69,32
180	2,62	94,77	3,46	93,07	16,45	83,55	28,36	71,64

Tableau IV.36: Effet de la dose sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/3

Dose (g L ⁻¹)	Paracétamol 100 mg L ⁻¹		Amoxicilline 100 mg L ⁻¹	
	C _e (mg L ⁻¹)	Taux d'élimination	C _e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination
1	24,52	75,48	42,54	57,46
2	18,90	81,10	36,21	63,79
3	15,25	84,75	33,11	66,89
4	13,50	86,50	28,61	71,39
5	13,08	86,92	28,39	71,61
6	13,13	86,87	28,50	71,50
8	12,61	87,39	28,00	72,00
12	12,48	87,52	25,68	74,32

Tableau IV.37: Effet du pH sur l'adsorption par le charbon actif rapport 1/3

Paracétamol 100 mg.L ⁻¹			Amoxicilline 100 mg.L ⁻¹		
pH	C _e (mg L ⁻¹)	Taux d'élimination	pH	C _e (mg L ⁻¹)	Taux d'élimination
3	8,88	91,12	3	20,11	79,89
4	8,90	91,10	4	24,54	75,46
5,67	8,87	91,13	5,67	26,93	73,07
7	8,93	91,07	7	39,21	60,79
10	8,93	91,07	10	51,25	48,75
12	10,35	89,65	12	69,21	30,79

Tableau IV.38: Isotherme pour le charbon actif rapport 1/3

Paracétamol			Amoxicilline		
C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
20	1,23	4,69	20	1,04	4,74
40	2,40	9,40	40	1,64	9,59
60	5,05	13,74	60	5,32	13,67
80	7,65	18,09	80	9,25	17,69
100	11,40	22,15	100	21,21	19,70
120	16,38	25,90	120	27,96	23,01
140	22,15	29,46	140	43,75	24,06
150	27,92	30,52	160	54,46	26,38
160	33,75	31,56	180	70,54	27,37
180	42,50	34,38	200	86,61	28,35
200	50,42	37,40	220	103,57	29,11
210	61,25	37,19	240	117,86	30,54
220	67,50	38,13	260	134,82	31,29
240	87,08	38,23	280	155,36	31,16
260	96,25	40,94	290	163,39	31,65
280	114,17	41,46	300	174,11	31,47
300	131,25	42,19			

Tableau IV.39: cinétique d'adsorption pour le charbon actif rapport 1/3

Temps (min)	Paracétamol 100 mg L ⁻¹		Amoxicilline 100 mg L ⁻¹	
	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
5	28,47	17,88	27,30	18,18
10	18,18	20,45	24,49	18,88
20	16,68	20,83	23,19	19,20
30	16,63	20,84	21,33	19,67
40	14,85	21,29	20,04	19,99
50	11,52	22,12	20,14	19,96
60	10,93	22,27	19,86	20,04

Tableau IV.40: Effet de la température sur la régénération du charbon actif rapport 1/3

Température (K)	Paracétamol 100 mg L ⁻¹			Amoxicilline 100 mg L ⁻¹		
	C_e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	K_d	C_e (mg.L ⁻¹)	Taux d'élimination	K_d
298	8,68	91,32	10,52	18,61	81,39	4,37
308	5,42	94,58	17,46	14,82	85,18	5,75
313	4,03	95,97	23,79	12,93	87,07	6,73
318	3,27	96,73	29,61	11,64	88,36	7,59

Tableau IV.41: Régénération du charbon actif rapport 1/1

Temps (h)	Paracétamol			Amoxicilline		
	C_e (mg L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	Rendement (%)	C_e (mg L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	Rendement (%)
0	0	0	0	0	0	0
2	13,18	3,30	9,33	55,43	13,86	9,33
4	7,48	1,87	14,62	27,44	6,86	14,62
6	5,27	1,32	18,35	12,21	3,05	18,35
8	4,12	1,03	21,26	8,49	2,12	21,26
10	2,42	0,60	22,97	7,29	1,82	22,97
12	1,75	0,44	24,21	2,40	0,60	24,21
14	1,05	0,26	24,95	0,54	0,14	24,95
16	0,60	0,15	25,38	0,31	0,08	25,38