



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2../GPE/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Influence du temps de séjour sur les paramètres d'adsorption des polluants pharmaceutiques

Présenté par

1. BENNOUR Hakima
2. FELLOUH Nadjat

Soutenu le 30 / 06 / 2019 devant le jury composé de :

Présidente : H. DELALI Maître-assistant A UMAB - Mostaganem
Examinatrice : N. DOUARA Maître de conférences B UMAB - Mostaganem
Encadrant : Z. MEKIBES Maître-assistant A UMAB - Mostaganem

Année Universitaire : 2018 / 2019

Remerciements

Le mémoire présenté, ici, est le résultat d'un travail effectué au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM) de l'Université Abdelhamid IBN BADIS de Mostaganem.

Nous remercions vivement notre encadrant « Mme MEKIBES Zohra » Maitre-assistant A à l'Université de Mostaganem pour son encadrement, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, et ses observations très utiles.

Nous remercions « Mr BENZEKRI Mokhetar » Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem pour son aide et ses conseils.

Nous remercions, également, les membres du jury « Mme DOUARA Nadia » Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem et « M^{elle} DELALI Halima » Maitre-assistant A à l'Université de Mostaganem, qui nous ont faits l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Que, tous, trouvent, ici, l'expression de notre respect.

Enfin, nos meilleurs sentiments envers tous les professeurs du département de génie des procédés, ainsi que pour toute personne qui, de près ou de loin, nous a apportée son soutien.

Dédicace

Je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers à mon cœur :

A mes parents pour leurs forces et leurs passions qu'ils m'ont transmise

A mes frères, Abdellah et Mansour

A mes sœurs, Souria et Amel

A mes amis, fatima GHALI et Kader

A toute la famille BENNOUR et BELFADEL

A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin dans ma formation.

Enfin, je remercie mon binôme Nadjat FELLOUH qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Hakima BENNOUR

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes très chers parents

A mes frères, Touati et Youcef

A mes sœurs

A toute ma famille.

A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin dans ma formation.

A toutes mes amies Fatima Zohra, Djamia et Zahira.

Enfin, je remercie mon binôme Hakima qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Nadjat FELLOUH

Liste des figures

Figure I.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles and al.....	7
Figure I.2. Modèle d'adsorption en monocouche	8
Figure I.3. Représentation linéaire du modèle du pseudo-premier ordre.....	11
Figure I.4. Représentation linéaire du modèle du pseudo-second ordre	13
Figure I.5. Charbon actif en poudre	15
Figure I.6. Charbon actif en grain	16
Figure II.1. Préparation du charbon actif poudre	19
Figure II.2. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	24
Figure II.3. Représentation du pH _{pcz} pour CHA1 et CHA2	26
Figure II.4. Courbe d'étalonnage du paracétamol.....	28
Figure II.5. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline.....	29
Figure II.6. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps (CHA1)	31
Figure II.7. Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose (CHA1)	32
Figure II.8. Evolution du taux d'élimination en fonction du pH (CHA1)	34
Figure II.9. Taux d'élimination à différentes températures (CHA1)	35
Figure II.10. Evolution de LnK _d en fonction de 1000/T pour l'adsorption par CHA1	36
Figure II.11. Isotherme d'adsorption pour l'adsorbant CHA1	38
Figure II.12. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption sur CHA1	39
Figure II.13. Application du modèle de FREUDLICH pour l'adsorption sur CHA1	39
Figure II.14. La cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (CHA1).....	41
Figure II.15. La cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre (CHA1).....	41
Figure II.16. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps (CHA2)	44
Figure II.17. Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose (CHA2)	45
Figure II.18. Evolution du taux d'élimination en fonction du pH (CHA2)	46
Figure II.19. Taux d'élimination à différentes températures (CHA2)	47

Figure II.20. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption par CHA1	48
Figure II.21. Isotherme d'adsorption pour l'adsorbant CHA2	49
Figure II.22. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption sur CHA2	50
Figure II.23. Application du modèle de FREUDLICH pour l'adsorption sur CHA2.....	51
Figure II.24. La cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (CHA2).....	52
Figure II.25. La cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre (CHA2).....	53

Liste des tableaux

Tableau I.1. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	14
Tableau II.1. Résultats de l'indice d'iode	22
Tableau II.2. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	24
Tableau II.3. Valeurs de l'indice de BM des différents charbons actifs.....	25
Tableau II.4. Point de charge zéro des différents adsorbants	26
Tableau II.5. Les Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du paracétamol	27
Tableau II.6. Les Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage d'amoxicilline.....	28
Tableau II.7. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du paracétamol (CHA1)	30
Tableau II.8. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'amoxicilline (CHA1)	30
Tableau II.9. Effet de la dose sur l'adsorption ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1)	32
Tableau II.10. Effets du pH sur l'adsorption du paracétamol ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1)	33
Tableau II.11. Effets du pH sur l'adsorption d'amoxicilline ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1)	33
Tableau II.12. Effet de la température sur l'adsorption ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1).....	35
Tableau II.13. Paramètres thermodynamiques d'adsorption ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1).....	36
Tableau II.14. Constantes de FREUNDLICH et de LANGMUIR ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1)	40
Tableau II.15. Paramètres cinétiques d'adsorption ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1)	42
Tableau II.16. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du paracétamol (CHA2)	43
Tableau II.17. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'amoxicilline (CHA2).....	43
Tableau II.18. Effet de la dose sur l'adsorption (CHA2)	45
Tableau II.19. Effets du pH sur l'adsorption du paracétamol ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA2)	46
Tableau II.20. Effets du pH sur l'adsorption d'amoxicilline ($C_0 = 150$ mg/L) (CHA2)	46
Tableau II.21. Effet de la température sur l'adsorption (CHA2).....	47
Tableau II.22. Paramètres thermodynamiques d'adsorption (CHA2)	49
Tableau II.23. Constantes de FREUNDLICH et de LANGMUIR (CHA2).....	51
Tableau II.24. Paramètres cinétiques d'adsorption (CHA2).....	53

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Introduction..... 4

I.2. Adsorption..... 4

I.2.1. Définition 4

I.2.2. Types d’adsorption..... 4

 a) Adsorption physique..... 4

 b) Adsorption chimique 5

I.2.3. Isothermes d’adsorption..... 5

I.2.4. Modélisation de l’adsorption 7

I.2.5. Grandeurs thermodynamiques 9

I.2.6. Modélisation de la cinétique d’adsorption 10

I.3. Généralités sur les adsorbants 13

I.3.1. Définition 13

I.3.2. Principaux types d’adsorbants 13

I.4. Charbon actif..... 14

I.4.1. Introduction..... 14

I.4.2. Définition 14

I.5. Classification..... 14

I.5.1. Différents types de charbons actifs 15

I.5.1.1. Charbon actif en poudre..... 15

I.5.1.2. Charbon actif granulé..... 15

I.6. Principales voies de fabrication des charbons actifs 16

I.6.1. Activation physique	16
I.6.2. Activation chimique.....	16

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction	18
II.2. Les molécules étudiées	18
II.3. Préparation de l'adsorbant	19
II.4. Méthodes d'analyses.....	20
II.4.1. La spectrophotométrie	20
II.4.1.1. Loi de BEER-LAMBERT	20
II.5. Caractérisation des adsorbants.....	21
II.5.1. Indice d'iode	21
II.5.1.1 Définition.....	21
II.5.1.2. Méthode iodométrique.....	21
II.5.1.3. Préparation des solutions	21
II.5.1.4. Détermination de l'indice d'iode	21
II.5.2. Détermination de l'indice de bleu de méthylène	23
II.5.2.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène (BM)	23
II.5.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage	24
II.5.3. Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pcz}).....	25
II.5.3.1. Protocole expérimental	25
II.6. Application à l'adsorption	27
II.6.1. Etablissement des courbes d'étalonnages	27

II.6.1. Courbe d'étalonnage du paracétamol	27
II.6.1.2. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline	28
II.7. Application à l'adsorption pour l'adsorbant CHA1 ((1/3), T=600°C ,1 Heure)	29
II.7.1. Détermination du temps d'équilibre (CHA1)	29
II.7.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption (CHA1)	31
II.7.3. Effet du pH sur le processus d'adsorption (CHA1)	33
II.7.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption (CHA1)	34
II.7.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption (CHA1)	36
II.7.6. Isotherme d'adsorption (CHA1)	37
II.7.6.1. Application du modèle de FREUNDLICH et de LANGMUIR (CHA1)	38
II.7.7. Cinétique d'adsorption (CHA1)	40
II.7. Application à l'adsorption pour l'adsorbant CHA2 ((1/3), T=600°C ,2 Heures)	43
II.8.1. Détermination du temps d'équilibre (CHA2)	43
II.8.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption (CHA2)	44
II.8.3. Effet du pH sur le processus d'adsorption (CHA2)	46
II.8.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption (CHA2)	47
II.8.5. Isotherme d'adsorption (CHA2)	49
II.8.5.1. Application du modèle de FREUNDLICH et de LANGMUIR (CHA2)	50
II.8.6. Cinétique d'adsorption (CHA2)	52
Conclusion générale	55

Bibliographie

Introduction générale

Introduction générale

Les travaux de recherche actuels font état de la présence de résidus d'origine pharmaceutiques (médicaments) dans les eaux usées urbaines (avant et après assainissement), les eaux de surface et les eaux souterraines. Les concentrations mesurées dans l'environnement aquatique varient de quelques μg à mg/L .

L'accumulation de polluants médicamenteux dans l'environnement peut engendrer une toxicité aigüe ou même chronique pour les organismes aquatiques et causer des désagréments à la santé humaine avec toutes les conséquences qui peuvent en découler telle, la destruction de la biodiversité [1].

Deux molécules d'origine pharmaceutique, qui sont les plus consommées à l'échelle mondiale, en médecine humaine et vétérinaire ; à savoir, le paracétamol et l'amoxicilline, font partie de celles les plus rencontrées dans le milieu aquatique et dans les effluents des stations d'épuration urbaine.

Afin de minimiser l'effet de cette pollution émergente, un effort considérable est effectué ces dernières années pour réduire la présence de ces polluants dans l'environnement ; pour ce faire, plusieurs procédés d'élimination sont utilisés, parmi lesquels on distingue particulièrement l'adsorption sur charbon actif.

Le charbon est un matériau doté d'une porosité élevée et d'une surface spécifique importante, ce qui lui procure une grande capacité d'adsorption. Cette dernière dépend du type de charbon actif (porosité, surface spécifique, etc.), des caractéristiques des micropolluants (structure moléculaire, taille, etc.) et, des conditions opératoires (température, temps de contact, dose de charbon actif etc.).

Notre travail avait pour objectif la valorisation d'un déchet végétal pour l'obtention d'un charbon actif comme adsorbant pour l'élimination des résidus médicamenteux.

Le plan de présentation de l'étude s'articule autour de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption (définition, typeetc.), le charbon actif (définition, type,..) ;

Dans le second chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques, le matériel et les procédures mises en œuvre, ainsi que les techniques d'analyse, avec les différents résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale donnant les principaux résultats obtenus de cette étude et les perspectives entrevues.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons parler en premier lieu de l'adsorption, qui est une technique de dépollution, nous donnerons alors sa définition, ces types ... Nous parlerons en second lieu des adsorbants et en particulier du charbon actif, nous donnerons alors sa définition, ces types et les modes de sa fabrication.

I.2. Adsorption

I.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide.

On appelle adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [2].

I.2.2. Types d'adsorption

Selon la nature de la liaison adsorbat- adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : La physisorption et la chimisorption.

a) Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues aux mouvements des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaire

instantanés. L'adsorption physique est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [3].

b) Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. La formation d'une liaison chimique de surface est définie comme une adsorption accompagnée d'un transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [4].

I.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Quatre classes principales appelées S, L, H et C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées sur la figure I.1.

- **Les isothermes convexes de types S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

- **Les isothermes concaves de types L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une

concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Isotherme de type H (haute affinité)**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères forés à partir des molécules de soluté.

- **Isotherme de type C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée constituent de bons adsorbants).

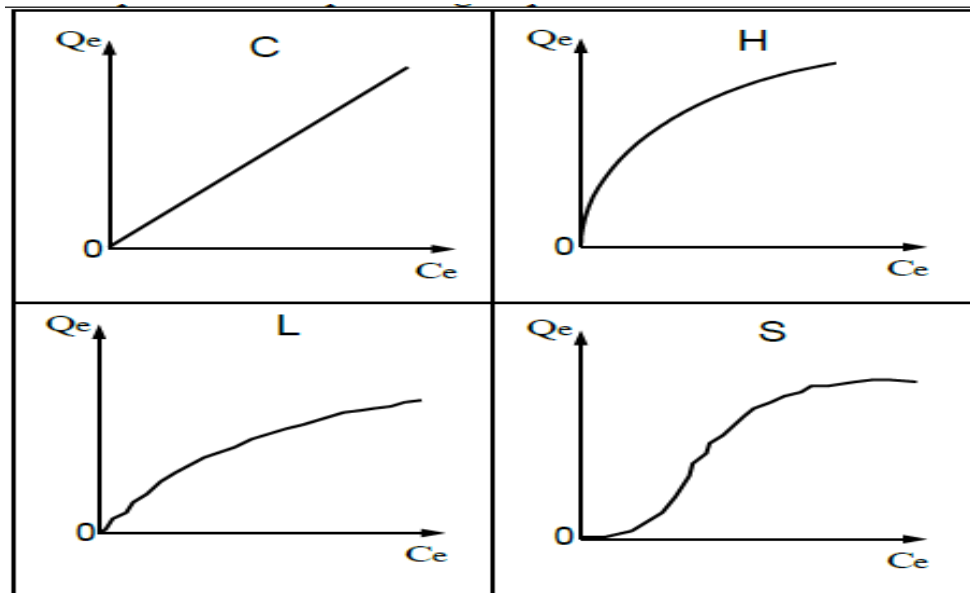


Figure I.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

I.2.4. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite :

- **Modèle de LANGMUIR**

C'est le modèle le plus utilisé ; il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis, uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres, a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

Où

C_e : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

b : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

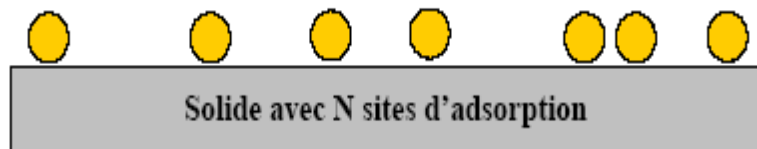


Figure I.2. Modèle d'adsorption en monocouche [5].

La forme linéaire de l'isotherme de LANGMUIR est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/q_e = 1/b \cdot K_L + C_e/q_e \quad (I.2)$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/b$ et d'ordonnée à l'origine $1/b \cdot K_L$.

- **Modèle de FREUNDLICH**

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergies différentes, distribuées selon une loi exponentielle, en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de FREUNDLICH ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de FREUNDLICH est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide [6].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (I.3)$$

Où

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L)

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des de n valeurs < 1 révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de FREUNDLICH, le tracé de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée, à l'origine, $\log(K_F)$

I.2.5. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$)

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de VAN'T HOFF :

$$\ln K_d = (- \Delta H / RT) + (\Delta S / R) \quad (I.4)$$

Où : K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (KJ/mole)

ΔS : Entropie (KJ/mole)

ΔG : Energie libre (KJ/mole)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mole. K}$)

T : température (K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e \quad (I.5)$$

A partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (I.6)$$

I.2.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide, en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

La littérature fournit plusieurs modèles cinétiques qui permettent de déterminer l'étape, ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

- **Modèle cinétique du pseudo-premier ordre**

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [7] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.7)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (I.8)$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $-k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log (q_e)$.

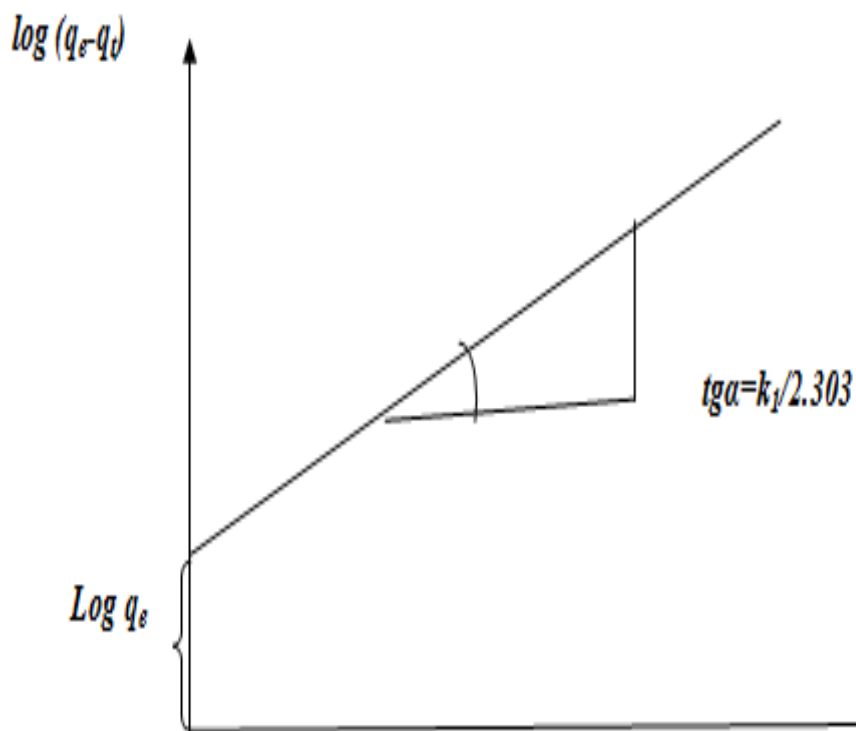


Figure I.3. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

- **Modèle de pseudo-second ordre**

HO Et MCKAY ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation suivante [8] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (I.9)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (I.10)$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g)

q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à $k_2 q_{e2}^2$, est la vitesse initiale d'adsorption ($mg/g.min$).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée, à l'origine, égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

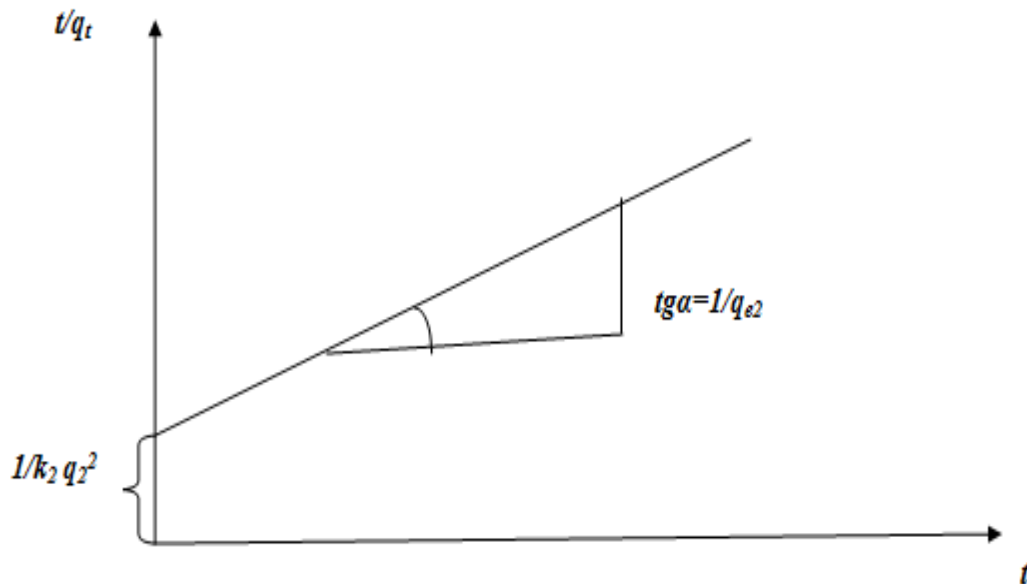


Figure I.4. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

I.3. Généralités sur les adsorbants

I.3.1. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et jusqu'à plus de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$). Afin de maximiser la capacité d'adsorption, il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée. Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées.

I.3.2. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [9].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (nm)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gel de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.4. Charbon actif

I.4.1. Introduction

Le mot « charbon » est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0,2 – 10 %) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel).

I.4.2. Définition

L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 2000 – 4000 m²/g qui lui confèrent cette propriété [10].

I.5. Classification

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le seul paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores. Les charbons actifs sont donc classés selon la taille de leurs particules ; les plus représentés sont ceux en poudres, en grains et de formes sphériques.

I.5.1. Différents types de charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

I.5.1.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre ont une granulométrie très fine (inférieure à 100 μm) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm . Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.



Figure I.5. Charbon actif en poudre

I.5.1.2. Charbon actif granulé (CAG)

Ce type de charbon présente une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite [11], le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques [12].

Figure I.6



Figure I.6. Charbon actif en grain

I.6.Principales voies de fabrication des charbons actifs

I.6.1. Activation physique

L'activation physique ou la gazéification partielle du carbonisât se fait avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone à haute température (750-1000 °C). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pores homogènes dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

I.6.2. Activation chimique

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel qu'un acide, une base ou un sel (exemple : H_3PO_4 , KOH ou $ZnCl_2$) favorisant l'oxydation et/ou déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures entre 400 °C et 800 °C à l'abri de l'air.

Chapitre II: Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal, en vue de traitements des rejets médicamenteux.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation des adsorbants utilisés, le mode opératoire ainsi que les techniques de mesure suivis pour l'étude d'adsorption et les résultats obtenus.

II.2. Les molécules étudiées

Paracétamol	Amoxicilline
<div data-bbox="288 1178 791 1368" data-label="Chemical-Block"> <p>The image shows the chemical structure of Paracetamol, which consists of a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the para position and an acetamido group (-NHCOCH₃) at the other para position.</p> </div> <p data-bbox="256 1435 804 1742">Le Paracétamol, 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.</p> <p data-bbox="256 1765 804 1854">Il est indiqué dans le traitement des symptômes d'intensité faible à modérée.</p>	<div data-bbox="831 1167 1362 1384" data-label="Chemical-Block"> <p>The image shows the chemical reaction scheme for the synthesis of Amoxicillin. It depicts the reaction of 4-aminophenol with acetic anhydride to form 4-acetamidophenol and acetic acid. Curved arrows indicate the nucleophilic attack of the amino group on one of the carbonyl carbons of the acetic anhydride, and the subsequent elimination of an acetate group.</p> </div> <p data-bbox="826 1435 1375 1966">L'Amoxicilline est un antibiotique β-lactamine bactéricide de la famille des aminopenicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. L'Amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car elle présente une bonne absorption par la voie orale, un spectre d'action large et un coût faible</p>

Apparence : Poudre blanche	Apparence : Poudre blanche
Formule brute : $C_8H_9NO_2$	Formule brute : $C_{12}H_{19}N_3O_5S$
Masse molaire : $151,1626 \pm 0,078$ g/mol	Masse molaire : $365,404 \pm 0,021$ g/mol
pKa : 9,5	pKa : 2,8
Température de fusion : 169 à 170 °C	Température de fusion : 194 °C
Solubilité : 14g/L dans l'eau à 20 °C	Solubilité : 3430mg/L dans l'eau à 25 °C

II.3. Préparation de l'adsorbant

Nous avons fabriqué deux charbons actifs à partir d'un déchet végétal, qu'on a nommé CHA1 et CHA2 les charbons actifs ont été obtenus après 1 heure et 2 heures de carbonisation respectivement. Le protocole suivi pour la fabrication de ces charbons est expliqué dans le schéma ci-dessous :

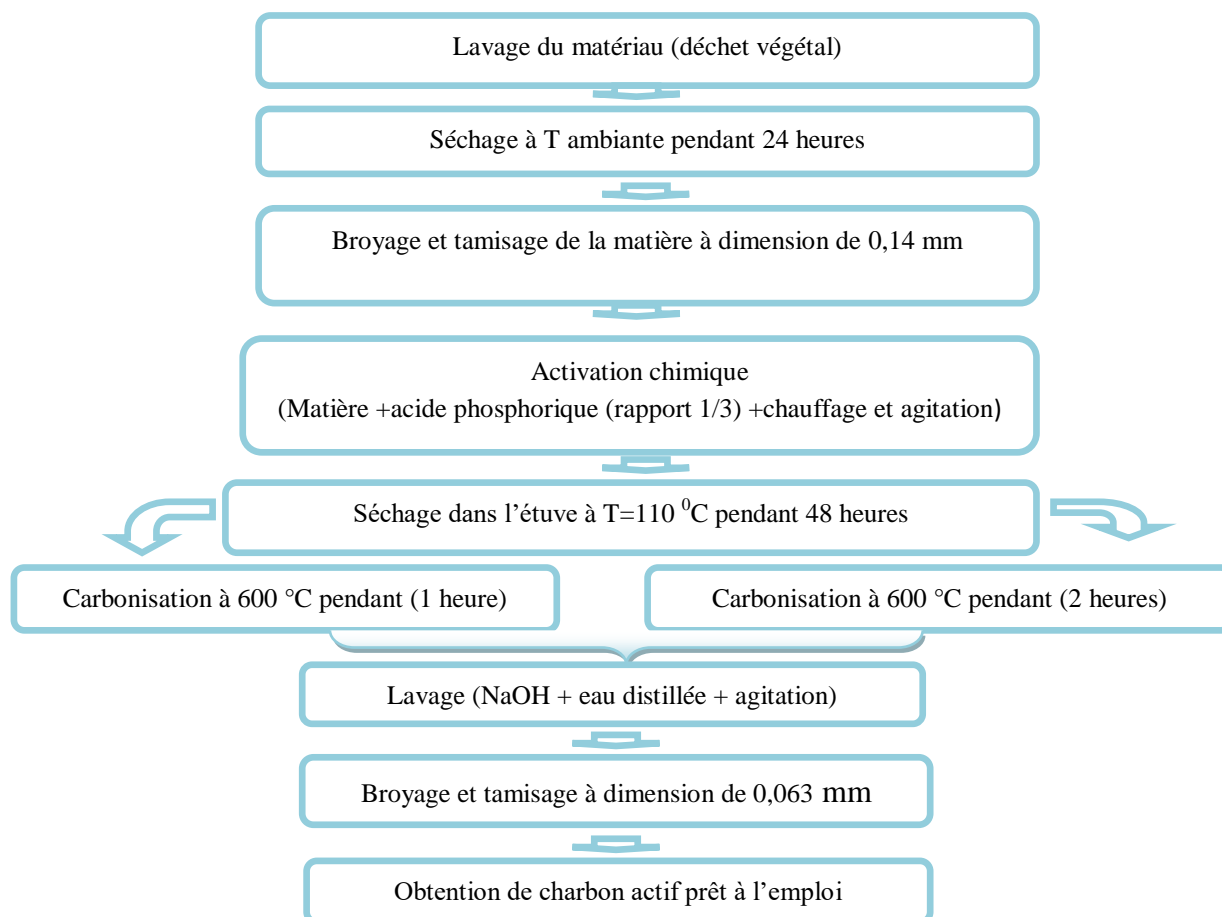


Figure II.1. Préparation du charbon actif poudre.

II.4. Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyses utilisées dans cette étude sont la spectrophotométrie UV-Visible et un dosage volumétrique (indice d'iode).

II.4.1. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de BEER-LAMBERT.

II.4.1.1. Loi de BEER –LAMBERT

Elle indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer cette concentration. La détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit calculée directement de l'équation quand le coefficient d'extinction molaire est connu [13].

La loi de BEER-LAMBERT s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient spécifique d'absorbance.

l : Epaisseur de la cuve.

II.5. Caractérisation des adsorbants

II.5.1. Indice d'iode

II.5.1.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N. L'indice d'iode est déterminé par iodométrie.

II.5.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



II.5.1.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

II.5.1.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode d'un charbon actif, il faut :

- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- Une solution d'iode 0,1 N.

- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 0,2 g de l'échantillon qui a été séché auparavant dans l'étuve à 150 °C pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter vigoureusement pendant 30 secondes et filtrer ; ensuite, écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec une solution de Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente. Noter le volume V'. L'indice d'iode est calculé selon la formule suivante :

$$I = \frac{(50 - v') * N * 126,93}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : est la masse de l'échantillon (g).

N : est la normalité de la solution d'iode.

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de faire une comparaison entre les charbons actifs obtenus, nous avons mesuré cet indice pour ces adsorbants et nous avons regroupé les résultats dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Résultats de l'indice d'iode.

Charbon actif	CHA1	CHA2
Indice d'iode (mg/g)	640,99	615,61

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'indice d'iode diminue avec l'augmentation du temps de carbonisation, il passe de (640,19 mg/g) pour CHA1 à (698,12 mg/g) pour CHA2. L'augmentation du temps de carbonisation permet d'avoir un matériau de porosité moins développée.

II.5.2. Détermination de l'indice de bleu de méthylène

La valeur de l'indice du bleu de méthylène (VBM) est la quantité de bleu de méthylène (colorant aromatique hétérocyclique) adsorbée par le charbon actif dans des conditions définies. Ce paramètre est une indication de la structure mésoporeuse du charbon actif.

II.5.2.1 Préparation de la solution de Bleu de Méthylène (BM)

Pour préparer la solution utilisée pour la détermination de l'indice de BM, on suit ce protocole :

- On prépare une solution d'acide acétique à 0,25%, pour cela on prend 2,5 mL d'acide acétique fumant qu'on dilue dans une fiole d'un litre avec de l'eau distillée.
- On prépare une solution d'acide acétique à 50%, pour cela on prend 253,11 mL d'acide acétique fumant qu'on dilue dans une fiole d'un litre avec de l'eau distillée.
- On prépare une solution de BM de concentration de 1200 mg/L, pour cela on pèse 1,2 g de BM qu'on dissout dans 100 mL d'acide acétique à 50 % et on dilue avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge (1L). D'après cette solution on prépare une solution intermédiaire de 120 mg/L dans une fiole de 100 mL, pour cela on fait une dilution avec la solution d'acide acétique à 0,25%.

D'après cette solution du BM on prépare une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 mL). On dilue avec la solution d'acide acétique à 0,25%.

Protocole de l'indice BM

On introduit dans deux béchers respectivement, 0,1 g de CHA1 et CHA2 auxquels on ajoute 25 mL d'une solution de BM de concentration de 1200 mg/L.

L'ensemble est agité pendant 30min, puis centrifugé et analysé par un spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda_{\max}=620$ nm.

L'indice Bleu Méthylène est déterminé par l'équation suivant :

$$\frac{x}{m} = \frac{c_0 - c_{eq}}{m \cdot 1000} * v \quad (\text{II.2})$$

Pour déterminer l'indice de BM ; on a besoin de tracer une courbe d'étalonnage.

II.5.2.2 Détermination de la courbe d'étalonnage

On utilise une courbe de référence, nommée courbe d'étalonnage, pour effectuer un dosage par une méthode physique.

On réalise une série de mesures d'une grandeur physique donnée pour des solutions de concentrations connues afin de tracer la courbe d'évolution de cette grandeur en fonction de la concentration.

Tableau II.2. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu méthylène. $\lambda_{\max}=620\text{nm}$.

C (mg/L)	0	2,4	4,8	7,2	9,2	12
Abs	0	0,188	0,374	0,558	0,715	0,947

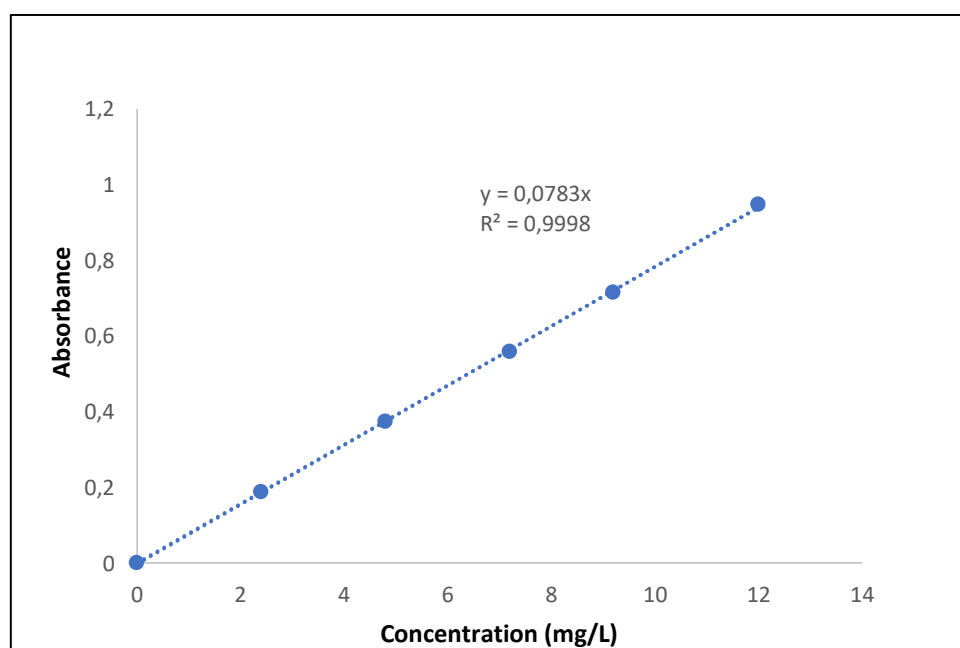


Figure II.2. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Cette courbe d'étalonnage permet de retrouver la concentration inconnue de la solution à doser.

Tableau II.3 valeurs d'indice de BM des différents charbons actifs.

Charbon actif	CHA1	CHA2
Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)	142,40	143,68

D'après les résultats obtenus, on peut dire qu'augmenter le temps de carbonisation n'a pas d'effet sur l'indice de BM, il est resté le même. On peut conclure que l'augmentation du temps de carbonisation n'a pas permis d'améliorer la mésoporosité du matériau.

II.5.3. Détermination du pH du Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

II.5.3.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0,15g de CHA1 ou CHA2 est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl à différents pH

Après 48 heures d'agitation le $\text{pH}_{\text{finale}}$ est mesuré. On trace le $\text{pH}_{\text{finale}}$ en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} de l'adsorbant. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau II.4 et leur représentation graphique est sur la figure II.3.

Tableau II.4. Point de charge zéro des différents adsorbants.

Adsorbants	pH _{pcz}
CHA1	2
CHA2	3,58

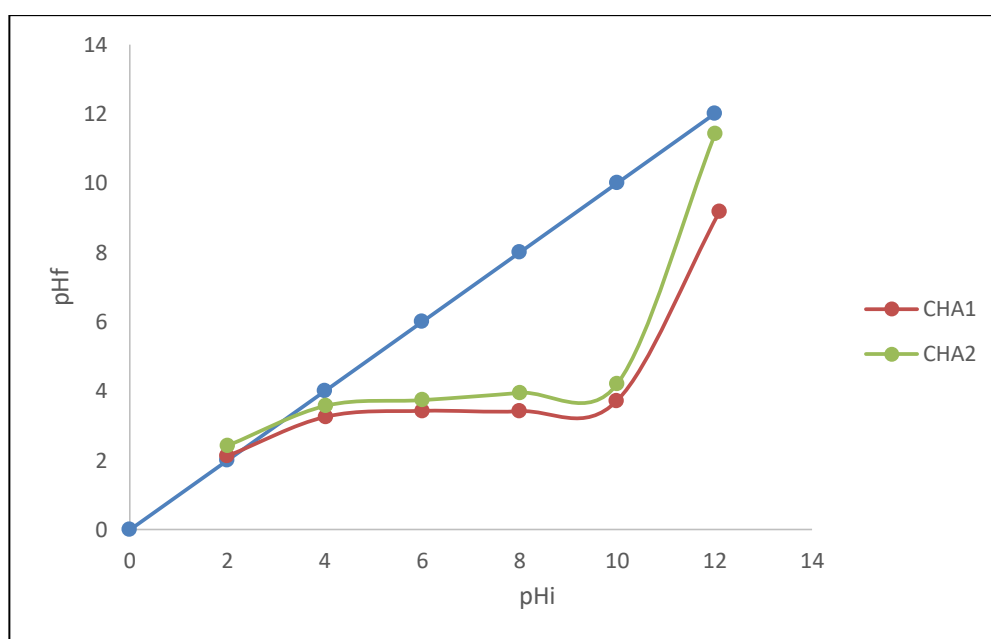


Figure II.3. Représentation du pH_{pcz} pour CHA1 et CHA2.

Le graphe qui se trouve ci-dessus montre que :

Pour CHA1, la valeur du pH_{pcz} est égale à 2, ce qui signifie que pour une valeur de pH de soluté au-dessous de 2 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du charbon sera chargée positivement et à pH de soluté au-dessus de 2 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du charbon sera chargée négativement.

Pour CHA2, la valeur du pH_{pcz} est égale à 3,58, ce qui signifie que pour valeur de soluté au-dessous de 3,58 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du charbon sera chargée positivement et à pH de soluté au-dessus de 3,58 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du charbon sera chargée négativement.

II.6. Application à l'adsorption

L'étude d'adsorption a été effectuée sur un déchet végétal valorisé en charbons actifs fabriqués au sein du laboratoire structure élaboration et application des matériaux moléculaires (SEAMM).

II.6.1. Etablissement des courbes d'étalonnages

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère (SM) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées

- **Préparation de la solution mère (SM)**

Une solution mère est préparée en pesant 0,250 g d'amoxicilline ou bien de paracétamol, qu'on dissout avec de l'eau distillée dans une fiole de 500 mL, la concentration correspondante est de 500 mg/L

- **Préparation des solutions filles**

A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 1 à 20 mg/L ont été préparés

II.6.1.1. Courbe d'étalonnage du paracétamol

Chaque étalon a été analysé dans le domaine UV par un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 242nm, qui a été déterminée par balayage

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5 et représentés graphiquement sur la figure II.4.

Tableau II.5. Les valeurs obtenues pour établissements de la courbe d'étalonnage du paracétamol.

C(mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14
Abs	0	0,12	0,256	0,365	0,49	0,599	0,713	0,837

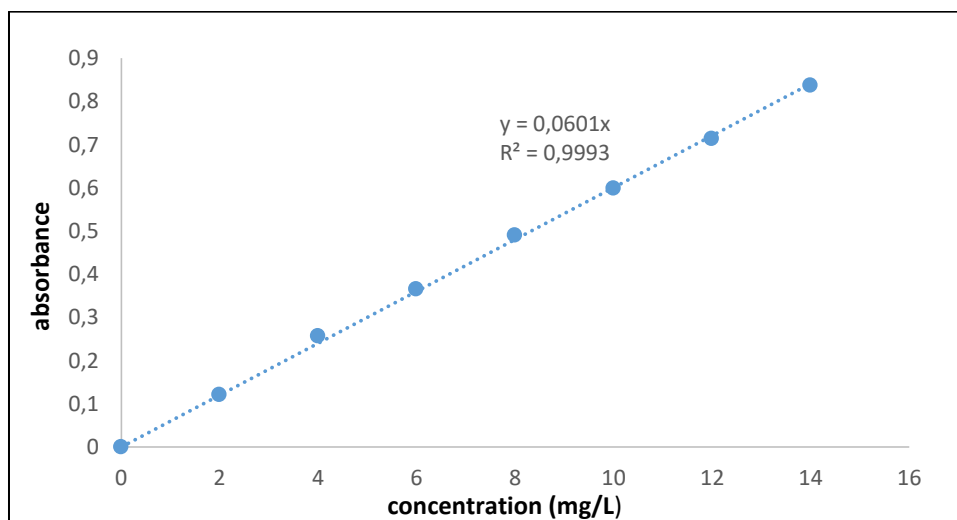


Figure II.4. Courbe d'étalonnage du paracétamol.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,9993 représentant un bon ajustement linéaire

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du paracétamol est : $A = 0,060 \cdot C$. Cette équation sera utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du paracétamol

II.6.1.2. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline

Chaque étalon a été analysé dans le domaine UV par un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 227 nm, qui a été déterminée par balayage

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.6 et représentés graphiquement sur la figure II.5

Tableau II.6. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage d'amoxicilline.

C (mg/L)	0	6	10	14	18	22	26	30
Abs	0	0,168	0,277	0,394	0,512	0,626	0,739	0,858

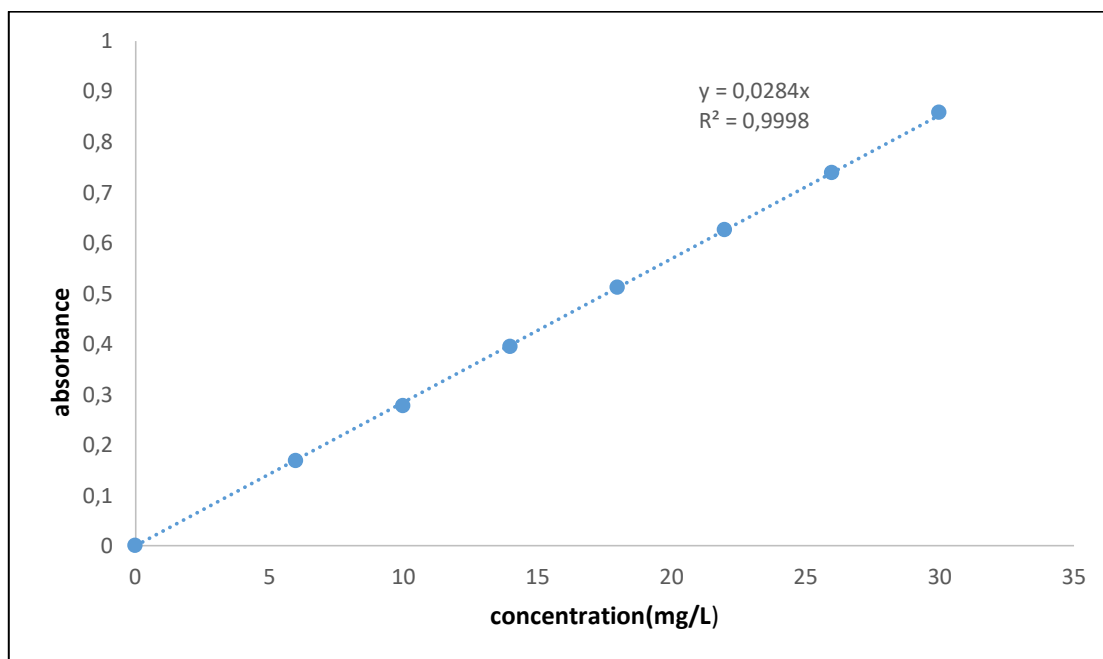


Figure II.5. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,9998 représentant un bon ajustement linéaire

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration d'amoxicilline est : $A=0,028*C$. Cette équation sera utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue d'amoxicilline.

II.7. Application à l'adsorption pour l'adsorbant CHA1 ((1/3) T=600°C 1heure)

II.7.1. Détermination du temps d'équilibre (CHA1)

Dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons préparé deux solutions arbitraires de concentration de 50 mg/L et 100 mg/L et suivi la procédure suivante :

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0,1g du charbon et 25 mL de la solution préparée.

L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de 5 à 180 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux II.7 et II.8 et représentés graphiquement sur la figure II.6.

Tableau II.7. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du paracétamol (CHA1).

Temps (min)	5	20	30	60	90	120	180
C₀=50 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	4,58	3,87	3,48	3,18	3,12	3,10	3,05
Taux (%) d'élimination	90,83	92,27	93,03	93,63	93,77	93,80	93,90
C₀=100 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	16,27	14,25	13,28	12,05	11,87	11,82	11,78
Taux (%) d'élimination	83,73	85,75	86,72	87,95	88,13	88,18	88,22

Tableau II.8. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'amoxicilline (CHA1).

Temps (min)	5	20	30	60	90	120	180
C₀=50 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	2,04	1,46	1,25	0,82	0,75	0,71	0,68
Taux (%) d'élimination	95,93	97,07	97,50	98,36	98,50	98,57	98,64
C₀=100 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	19,89	17,82	16,89	15,68	15,46	15,39	15,32
Taux (%) d'élimination	80,11	82,18	83,11	84,32	84,54	84,61	84,68

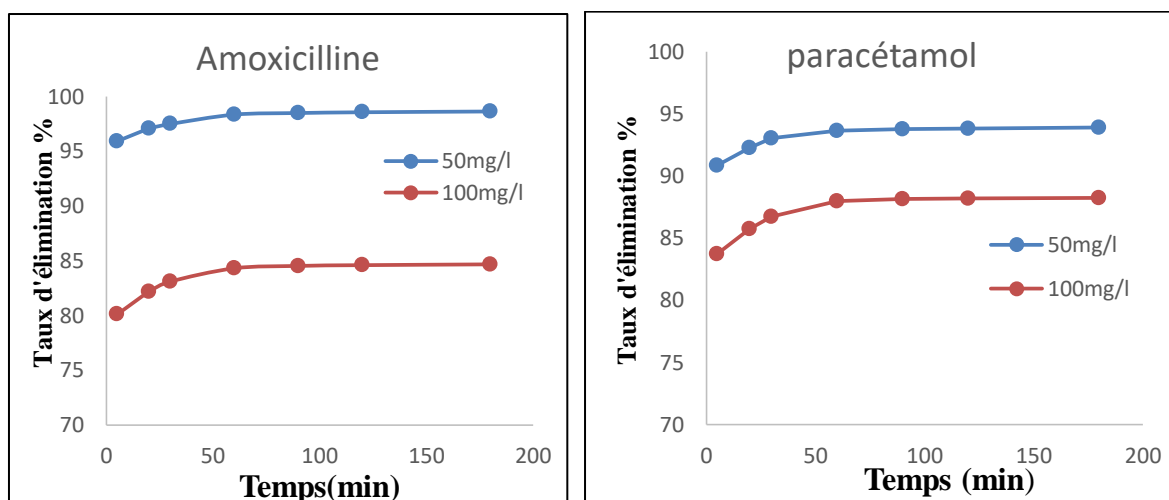


Figure II.6. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps (CHA1).

On constate d'après la figure II.6 que le taux d'élimination des deux polluants paracétamol et amoxicilline augmente avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon et la substance présente dans la solution aqueuse.

Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est égal à 1heure pour les deux polluants ainsi que pour toutes les concentrations étudiées.

Toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact adsorbant /adsorbat de 1heure.

II.7.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption (CHA1)

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des masses de 0,025,0,05, 0,075, 0,1, 0,125, 0,150, 0,2, 0,3 grammes de notre adsorbant, 25 mL de la solution du polluant de concentration de 100 mg/L. L'ensemble est agité pendant une heure puis centrifugé et analysé par un spectrophotomètre.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau II.9 et représentés graphiquement sur la figure II.7.

Tableau II.9. Effet de la dose sur l'adsorption ($C_0=100$ mg/L) (CHA1).

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Dose (g/L)	1	2	3	4	5	6	8	12
Paracétamol								
Ceq (mg/L)	49,83	32,58	15,35	11,20	9,23	7,90	7,55	6,12
Taux (%) d'élimination	50,17	67,42	84,65	88,80	90,77	92,10	92,45	93,88
Amoxicilline								
Ceq (mg/L)	28,64	21,36	18,04	15,39	14,68	14,25	13,86	13,54
Taux (%) d'élimination	71,36	78,64	81,96	84,61	85,32	85,75	86,14	86,46

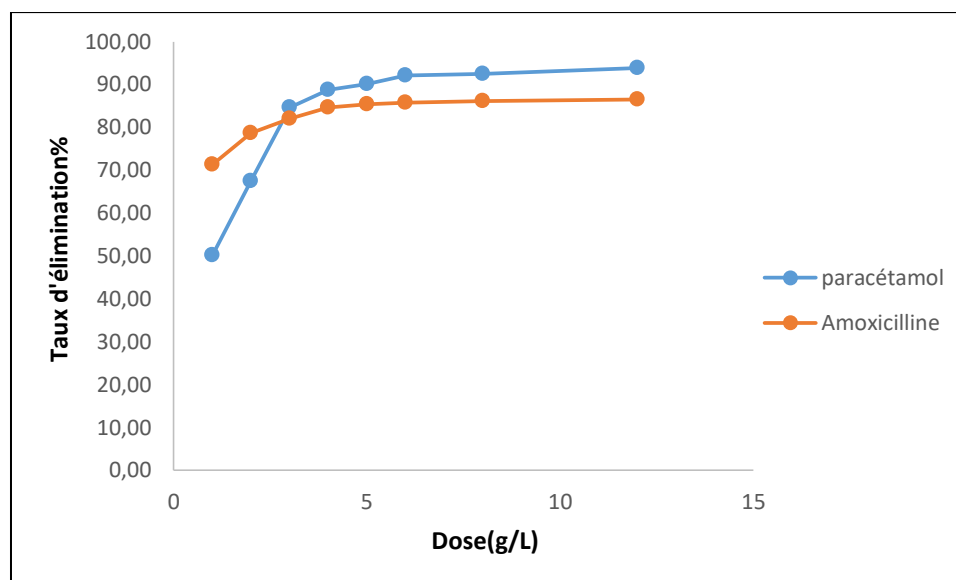


Figure II.7. Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose (CHA1).

La figure II.7 montre qu'une augmentation dans la masse du charbon cause l'augmentation du taux d'élimination, et que le taux maximal d'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline sont atteints pour une dose de charbon égale à 4g /L.

Par conséquent, on va utiliser cette nouvelle dose pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

II.7.3. Effet du pH sur le processus d'adsorption (CHA1)

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [14, 15,16].

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, on a mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,1 g de CHA1 avec 25 mL de solutions à différents pH. Le pH de ces solutions varie entre 2 et 12. L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique pour les pH acides et l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 242 nm pour le paracétamol et 227 nm pour l'amoxicilline.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II.10 et II.11 et représentés graphiquement dans la figure II.8.

Tableau II.9 Effets du pH sur l'adsorption du paracétamol (100 mg/L) (CHA1).

pH	3,051	4,009	6,38	7,009	9,005	11,01	12,002
Ceq	8,68	9,80	11,88	13,42	11,27	9,85	10,25
Taux (%) d'élimination	91,32	90,20	88,12	86,58	88,73	90,15	89,75

Tableau II.10. Effets du pH sur l'adsorption d'amoxicilline (100 mg/L) (CHA1).

pH	3	4	4,6	7	9	11	12
Ceq	9,07	14,18	15,43	16,61	13,64	25,89	21,89
Taux (%) d'élimination	90,93	85,82	84,57	83,39	86,36	74,11	78,11

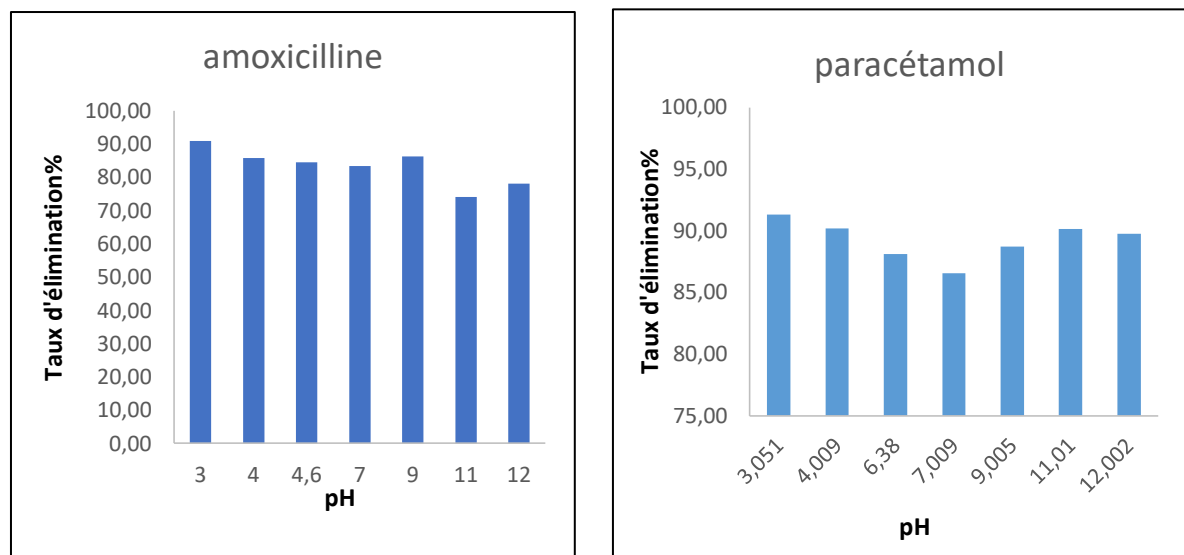


Figure II.8. Evolution du taux d'élimination en fonction du pH (CHA1).

D'après la figure II.8 on constate que pour les deux polluants, les meilleurs taux d'élimination sont obtenus d'une manière générale à pH acide, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 3 pour le paracétamol ainsi que pour l'amoxicilline.

II.7.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption (CHA1)

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des deux polluants par CHA1, des flacons contenant 25 mL de solution de paracétamol et d'amoxicilline de concentration et de pH connus auxquelles nous avons ajouté 0,1g de CHA1, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (30, 35, 40 et 45°C), l'ensemble est agité pendant une heure puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau II.12 et représentés sur la figure II.9.

Tableau II.12. Effet de la température sur l'adsorption ($C_0=100\text{mg/L}$) (CHA1).

Température (K)		303	308	313	318
1000/ T (K^{-1})		3,30	3,25	3,19	3,14
Paracétamol ($C_0 = 100\text{mg/L}$)	Céq (mg/L)	0,83	1,05	1,33	1,83
	Taux (%) d'élimination	99,17	98,95	98,67	98,17
	LnK _d	4,78	4,55	4,30	3,98
Amoxicilline ($C_0 = 100\text{mg/L}$)	Céq (mg/L)	6,79	6,14	5,39	4,57
	Taux (%) d'élimination	93,21	93,86	94,61	96,02
	Ln K _d	2,62	2,73	2,86	3,04

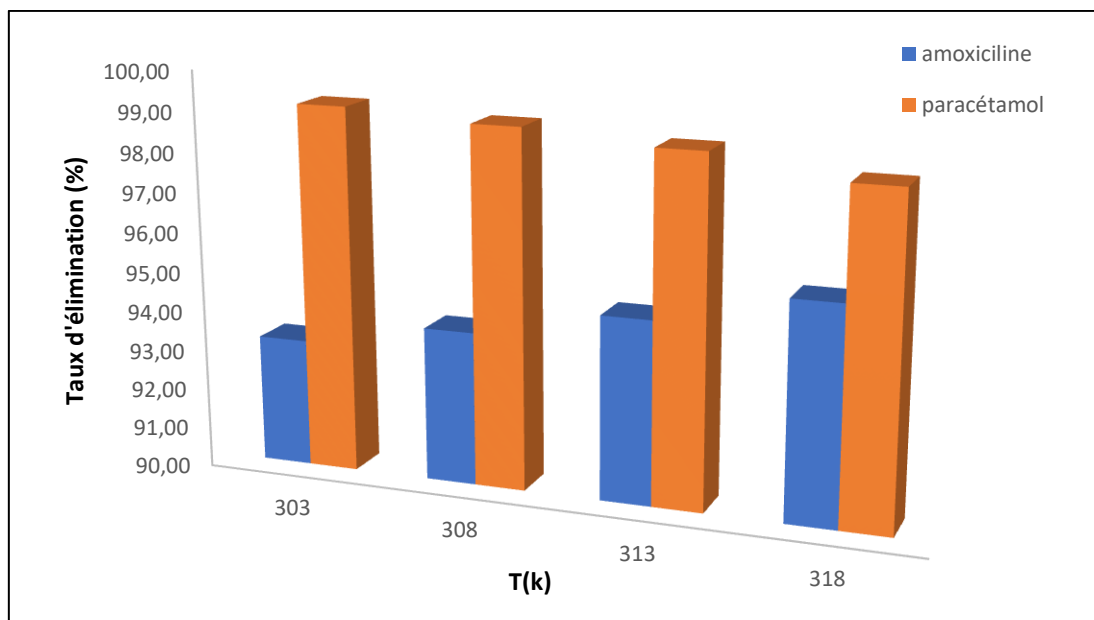


Figure II.9. Taux d'élimination à différentes températures (CHA1).

D'après la figure II.9 on peut déduire que la température améliore l'adsorption de l'amoxicilline. En effet lorsque la température augmente, on assiste à une augmentation du taux d'élimination.

En revanche pour le paracétamol il se passe le contraire, plus la température augmente plus le taux d'élimination diminue.

Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.10.

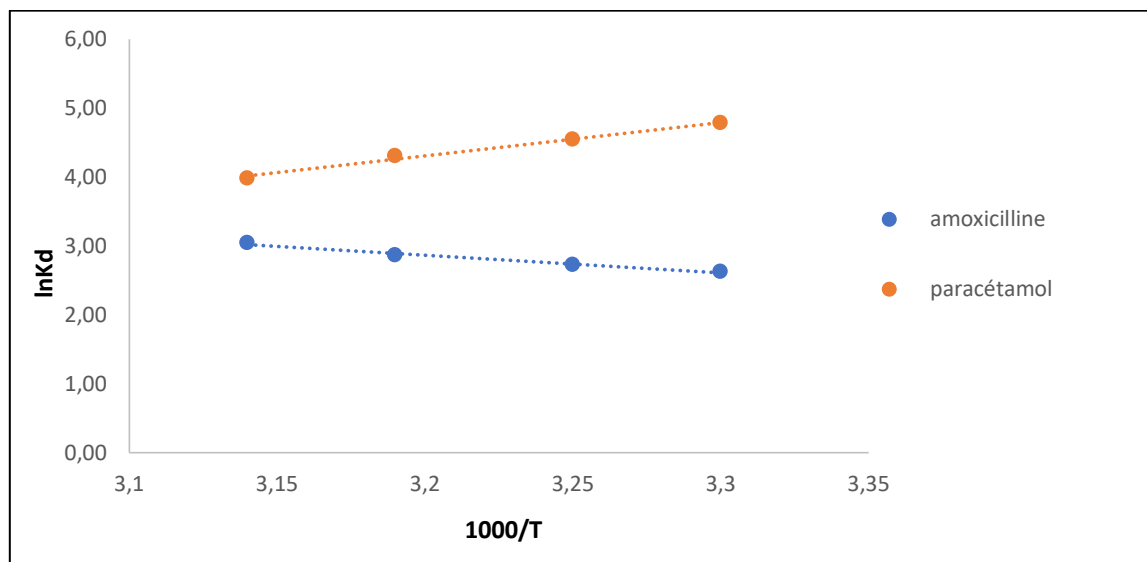


Figure II.10. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption par (CHA1).

A partir du tracé de la figure II.10. ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le tableau II.13 regroupe les grandeurs thermodynamiques pour les deux polluants.

II.7.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption (CHA1)

Tableau II.13. Paramètres thermodynamiques d'adsorption ($C_0=100\text{mg/L}$) (CHA1).

	Equation	ΔG° (KJ/mol)				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)
		303 K	308 K	313 K	318 K		
Paracétamol	$Y=4,8722x-11,286$	-12,04	-11,64	-11,20	-10,52	-40,51	-0,02
Amoxicilline	$Y=-2,5769x+11,11$	-6,60	-6,98	-7,45	-8,03	21,42	0,09

L'analyse des paramètres thermodynamique montre que le processus d'adsorption des deux polluants par CHA1 se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$).

Une valeur négative de ΔH implique une réaction exothermique entre l'adsorbant et l'adsorbé ($\Delta H < 0$ pour le paracétamol adsorbé par CHA1) alors qu'une valeur positive de ΔH implique une réaction endothermique entre l'adsorbant et l'adsorbé ($\Delta H > 0$ pour l'amoxicilline adsorbé par CHA1).

II.7.6. Isotherme d'adsorption (CHA1)

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant et 25 mL des solutions filles connues, de concentrations qui varient entre 10 et 300 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée (x/m) qui est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V$$

Où

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg/L).

V : volume d'adsorbant (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans la figure II.11.

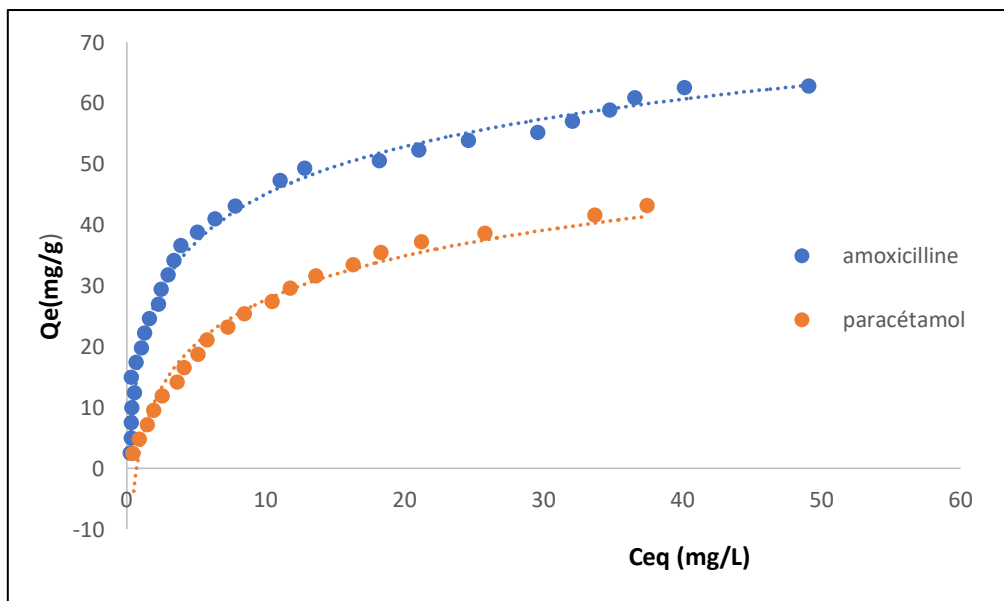


Figure II.11. Isotherme d'adsorption pour l'adsorbant CHA1.

D'après la figure II.11 et Selon la classification de Giles and al, toutes les isothermes obtenues sont du type L, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des polluants jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche.

II.7.6.1. Application du modèle de FREUNDLICH et de LANGMUIR (CHA1)

Pour quantifier la capacité d'adsorption du CHA1 pour les deux polluants, les données d'adsorption sont traitées selon l'équation linéaire de FREUNDLICH et de LANGMUIR.

Les courbes du modèle de LANGMUIR et de FREUNDLICH sont représentées sur les figures II.12 et II.13.

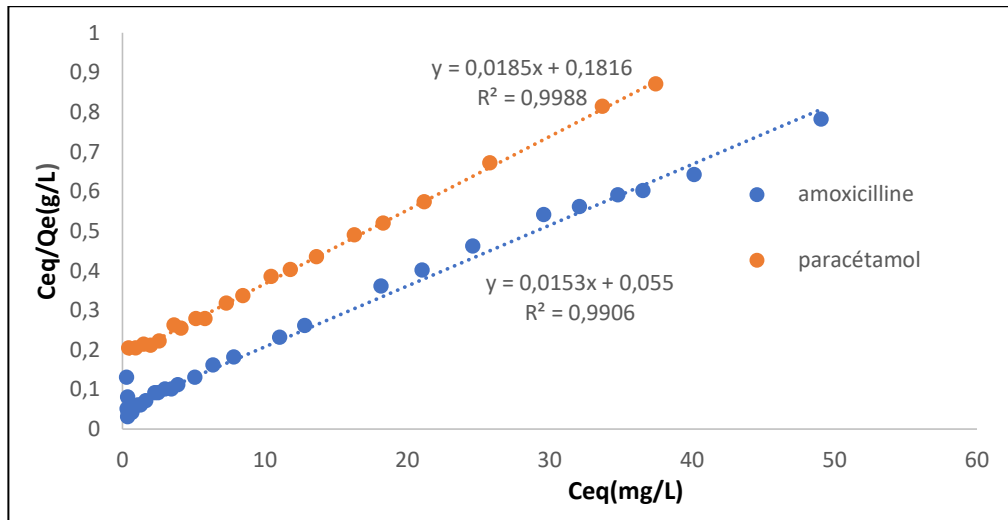


Figure II.12. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption sur CHA1.

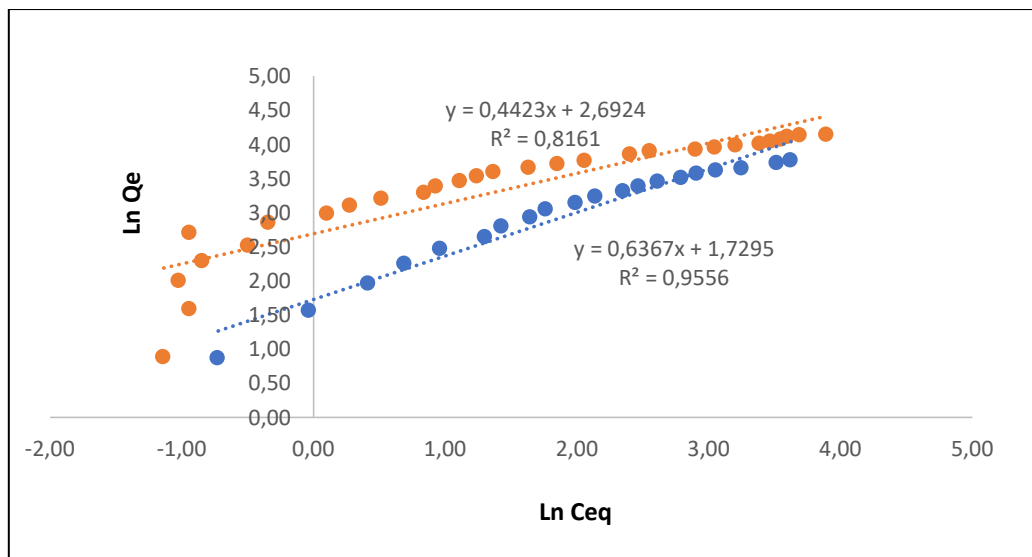


Figure II.13. Application du modèle de FREUNDLICH pour l'adsorption sur CHA1.

A partir des modèles tracés dans les figures II.12 et II.13, on a regroupé les principaux paramètres pour chaque modèle et pour chaque polluant dans le tableau II.14.

Tableau II.14. Constantes de FREUNDLICH et LANGMUIR ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1).

Paracétamol					
FREUNDLICH			LANGMUIR		
$Y=0,6367x+1,7295$			$Y=0,0185x+0,1816$		
N	K_f	R^2	b	K_l	R^2
1,57	5,64	0,9556	54,054	0,084	0,9988
Amoxicilline					
FREUNDLICH			LANGMUIR		
$Y=0,4423x+2,6923$			$Y=0,0154x+0,0541$		
N	K_f	R^2	b	K_l	R^2
2,2	14,77	0,8158	64,935	0,285	0,9904

D'après les valeurs des facteurs de corrélations montrées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que le modèle de LANGMUIR est le mieux adapté à nos résultats expérimentaux. La pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour l'adsorbant étudié.

II.7.7. Cinétique d'adsorption (CHA1)

Deux modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et les pH optimaux trouvés pour chaque polluant.

La cinétique d'adsorption des polluants par CHA1 a été étudiée en appliquant les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures II.14 et II.15 et regroupés dans le tableau II.15.

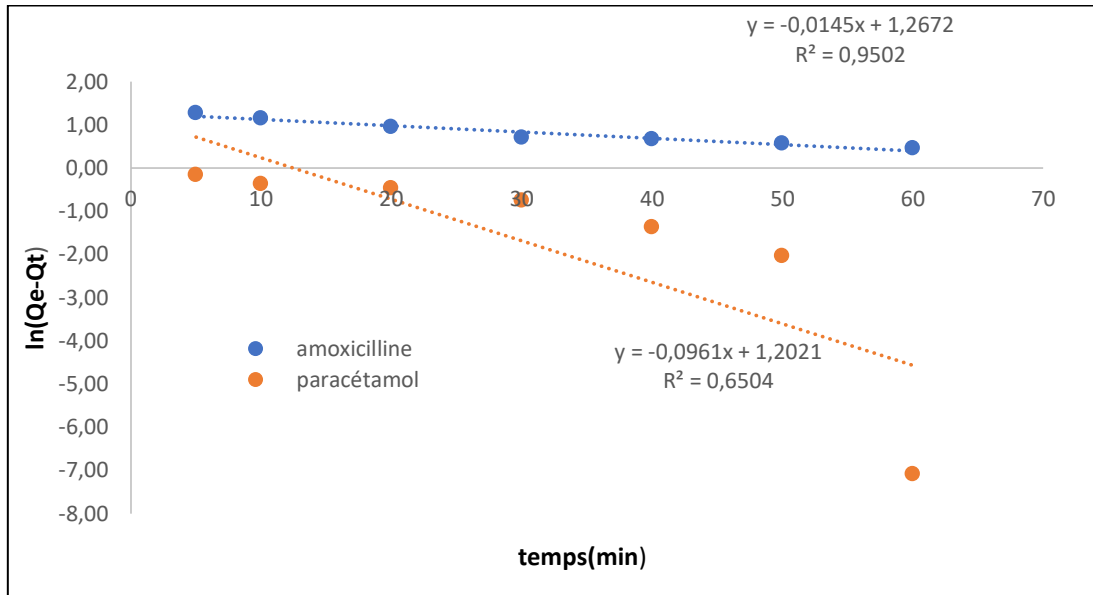


Figure II.14. Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre.

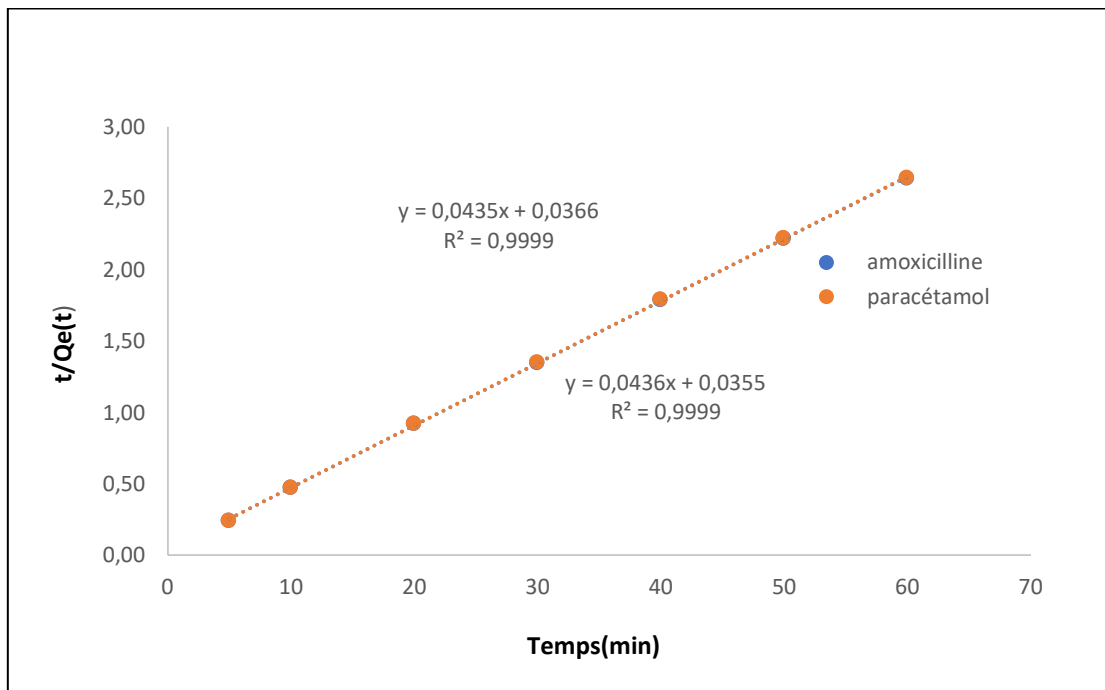


Figure II.15. Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre.

Tableau II.15. Paramètres cinétiques d'adsorption ($C_0 = 100$ mg/L) (CHA1).

		Paracétamol	Amoxicilline
Q_{exp} (mg/g)		22, 3	22,75
Pseudo 1^{er} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	3,33	3,55
	K1	-0,096	-0,014
	R^2	0 ,6504	0,9502
Pseudo 2^{ième} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	22,94	22,99
	K2(g/mg.min)	0,052	0,053
	R^2	0,9999	0,9999

D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de deux polluants donne des coefficients de détermination (R^2) bas et que les quantités fixées par gramme de l'adsorbant calculées ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement. Donc l'adsorption des deux polluants par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre les coefficients de détermination (R^2) du pseudo-second ordre sont élevés et supérieurs à 0,99, et les quantités adsorbées calculées sont presque égales à celles trouvées expérimentalement. On peut conclure alors que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-second ordre pour les deux polluants.

Remarque

La même étude est faite avec CHA2, il est donc inutile de décrire les expériences, les résultats de cette seconde étude sont cités ci-dessous.

II.8. Application à l'adsorption pour l'adsorbant CHA2 ((1/3) T=600°C 2 heure)

II.8.1. Détermination du temps d'équilibre (CHA2)

Nous avons suivi le même protocole utilisé pour la détermination du temps d'équilibre d'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline par CHA1 et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux II.16 et II.17 et représentés graphiquement sur la figure II.16.

Tableau II.16. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du paracétamol (CHA2).

Temps(min)	5	20	30	60	90	120	180
C₀=50 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	4,28	3,52	3,30	2,87	2,73	2,68	2,62
Taux (%) d'élimination	91,43	92,97	93,40	94,27	94,53	94,63	94,77
C₀=100 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	19,35	18,25	17,63	16,97	16,78	16,65	16,45
Taux (%) d'élimination	80,65	81,75	82,37	83,03	83,22	83,35	83,55

Tableau II.17. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'amoxicilline (CHA2)

Temps(min)	5	20	30	60	90	120	180
C₀=100 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	13,46	8,61	6,36	3,64	3,57	3,54	3,54
Taux (%) d'élimination	86,54	91,39	93,64	96,36	96,43	96,46	96,46
C₀=150 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	51,54	43,29	39,25	34,04	31,39	31,29	31,21
Taux (%) d'élimination	65,64	71,14	73,83	77,31	79,07	79,14	79,19

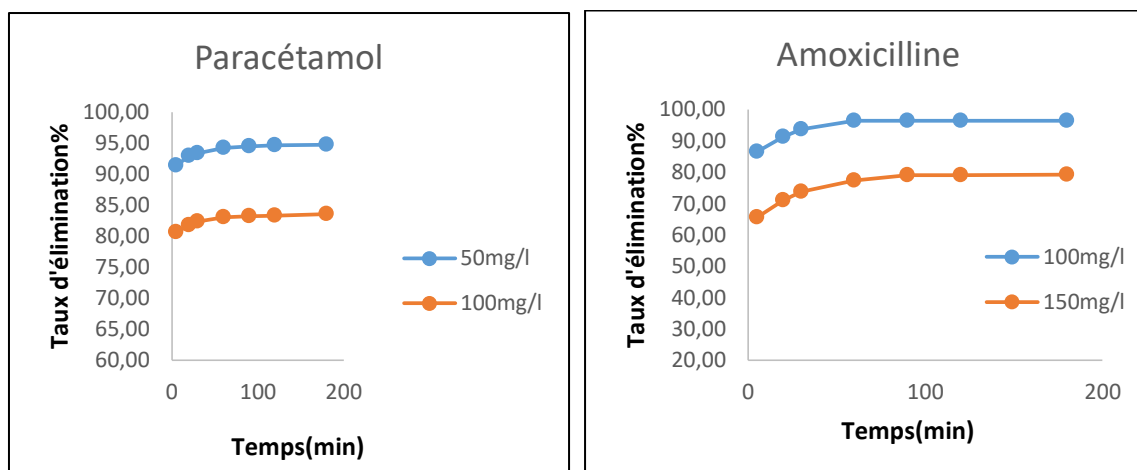


Figure II.16. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps (CHA2).

On constate d'après la figure II.16 que le taux d'élimination des deux polluants paracétamol et amoxicilline augmente avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon et la substance présente dans la solution aqueuse.

Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est égal à 1heure pour les deux polluants ainsi que pour toutes les concentrations étudiées.

Toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact adsorbant /adsorbat de 1heure.

II.8.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption (CHA2)

Nous avons suivi le même protocole utilisé pour la détermination de la dose de CHA1 nécessaire pour avoir un maximum d'adsorption des deux polluants et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.18 et représentés graphiquement sur la figure II.17.

Tableau II.18. Effet de la dose sur l'adsorption (CHA2).

Dose (g/L)	1	2	3	4	5	6	8	12
Paracétamol								
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100	100	100
Ceq(mg/L)	24,52	20,57	16,92	13,82	13,08	12,47	11,57	10,82
Taux (%) d'élimination	75,48	79,43	83,08	86,18	86,92	87,53	88,43	89,18
Amoxicilline								
C_0 (mg/L)	150	150	150	150	150	150	150	150
Ceq (mg/L)	49,68	43,21	36,68	31,36	26,79	23,46	19,79	17,18
Taux (%) d'élimination	66,88	71,19	75,55	79,10	82,14	84,36	86,81	88,55

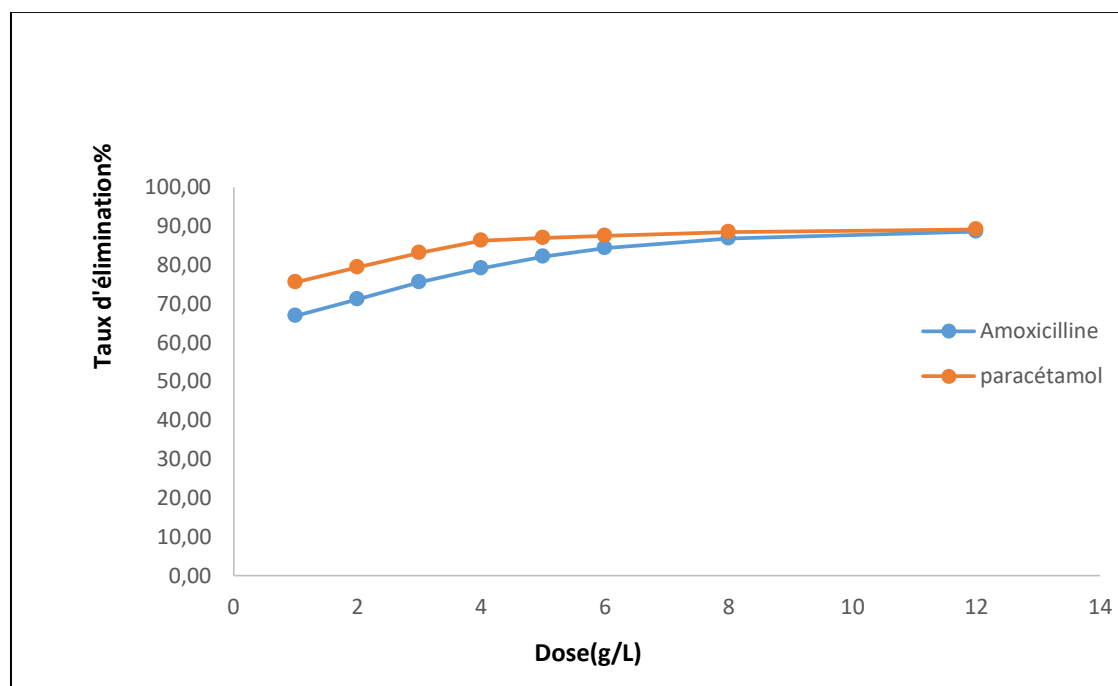


Figure II.17. Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose (CHA2).

La figure II.17. Montre qu'une augmentation dans la masse du charbon cause l'augmentation du taux d'élimination, et que le taux maximal d'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline sont atteints pour une dose de charbon égale à 4g /L.

Par conséquent, on va utiliser cette nouvelle dose pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

II.8.3. Effet de pH sur le processus d'adsorption (CHA2)

Nous avons suivi le même protocole utilisé pour la détermination du pH auquel le taux d'élimination des deux polluants par CHA1 est maximum et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux II.19 et II.20 et représentés graphiquement sur la figure II.18.

Tableau II.19. Effets du pH sur l'adsorption du paracétamol ($C_0=100$ mg/L) (CHA2).

pH	3,007	4,00	6,38	7,023	9,004	11	12
Ceq (mg/L)	7,05	13,12	10,23	16,67	12,67	14,82	13,97
Taux (%) d'élimination	92,95	86,88	89,77	83,37	87,33	85,18	86,03

Tableau II.20. Effets du pH sur l'adsorption d'amoxicilline ($C_0=150$ mg/L) (CHA2).

pH	3	4	4,6	7	9	11	12
Ceq (mg/L)	19,32	24,68	28,14	26,29	25,75	38,82	40,79
Taux (%) d'élimination	87,12	83,55	81,24	82,48	82,83	74,12	72,81

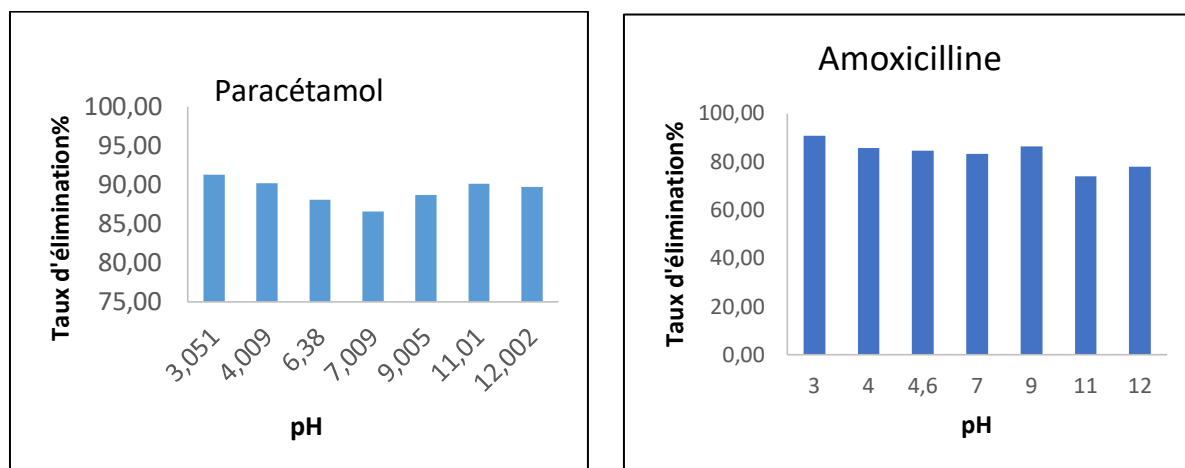


Figure II.18. Evolution de taux d'élimination en fonction de pH (CHA2).

D'après la figure II.18 on constate que pour les deux polluants, les meilleurs taux d'élimination sont obtenus d'une manière générale à pH acide, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 3 pour le paracétamol ainsi que pour l'amoxicilline. Du coup les expériences restantes se feront avec des solutions à pH =3.

II.8.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption (CHA2)

Nous avons suivi le même protocole utilisé pour la détermination de l'influence de la température sur le taux d'élimination des deux polluants par CHA1 et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.21 et représentés graphiquement sur la figure II.19.

Tableau II.21. Effet de la température sur l'adsorption (CHA2).

Température (K)		303	308	313	318
1000/ T (K ⁻¹)		3,30	3,25	3,19	3,14
Paracétamol (C ₀ = 100mg/L)	Céq (mg/L)	3,65	3,25	1,97	1,42
	Taux (%) d'élimination	96,35	96,75	98,03	98,58
	LnK _d	3,27	3,39	3,91	4,24
Amoxicilline (C ₀ = 150mg/L)	Céq (mg/L)	10,14	9,21	8,11	7,53
	Taux (%) d'élimination	93,24	93,86	94,6	94,98
	Ln K _d	2,62	2,73	2,86	2,94

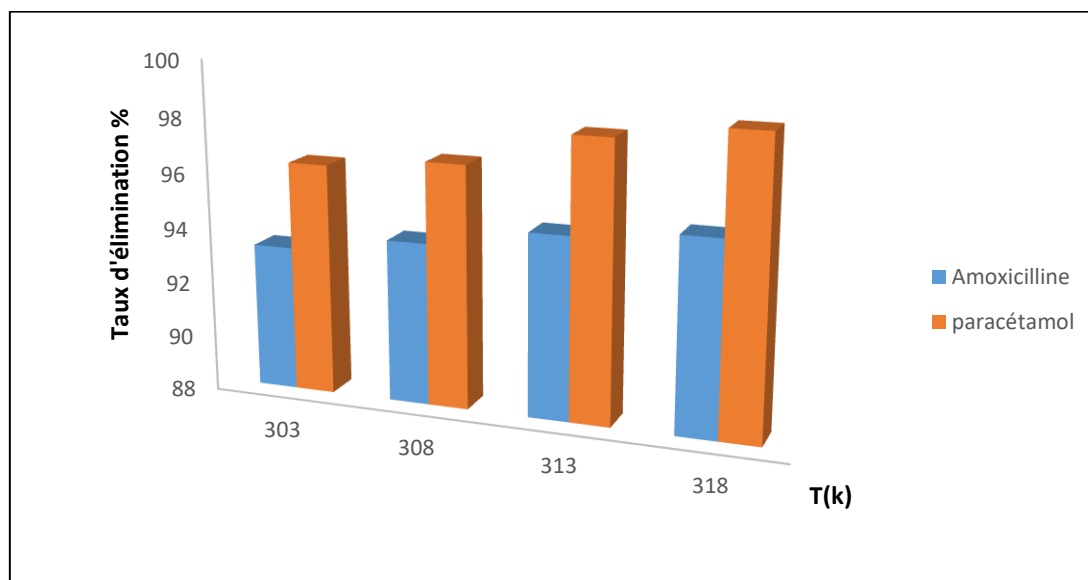


Figure II.19. Taux d'élimination à différentes températures (CHA2).

D'après la figure II.19 on peut déduire que la température améliore l'adsorption des deux polluants. En effet lorsque la température augmente, on assiste à une augmentation du taux d'élimination.

Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.20.

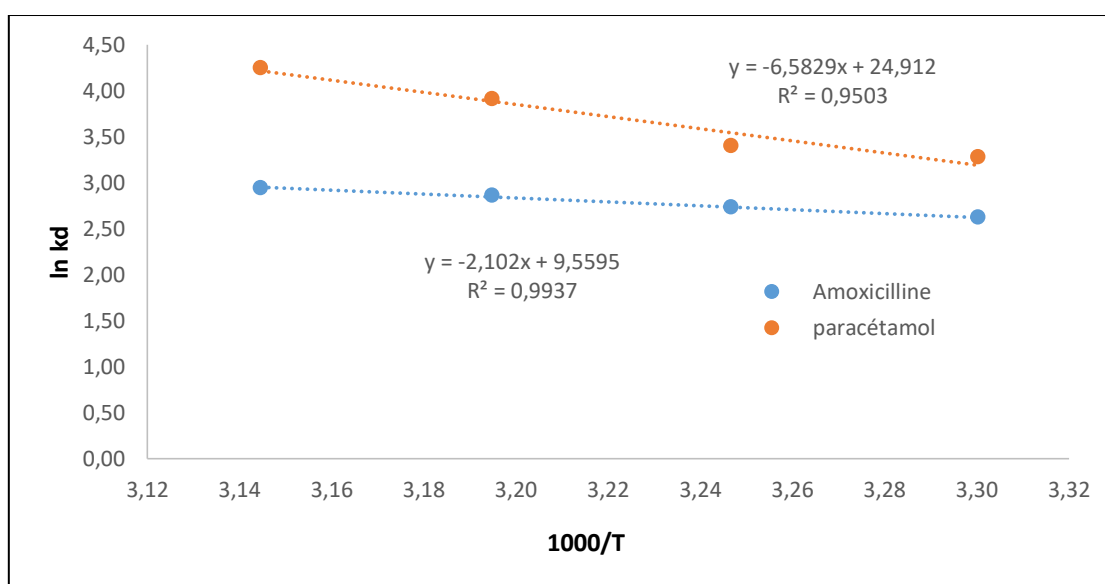


Figure II.20. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption par CHA2.

A partir du tracé de la figure II.20. ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le tableau II.22 regroupe les grandeurs thermodynamiques pour les deux polluants.

Tableau II.22. Paramètres thermodynamiques d'adsorption (CHA2).

	Equation	$\Delta G^\circ(\text{KJ/mol})$				ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.k)
		303K	308 K	313 K	318 K		
Paracétamol	$Y=-6,5829x+24,912$	-8,25	-8,69	-10,17	-11,22	54,73	0,207
Amoxicilline	$Y=-2,0875x+9,5132$	-6,61	-6,98	-7,45	-7,77	17,36	0,079

L'analyse des paramètres thermodynamique montre que le processus d'adsorption des deux polluants par CHA1 se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$). Les valeurs positives de ΔH indiquent que l'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline sont endothermiques. L'adsorption est ainsi favorisée par une élévation de la température.

II.8.5. Isotherme d'adsorption (CHA2)

Nous avons suivi le même protocole utilisé pour la détermination du type isotherme que suit l'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline par CHA1 et Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans la figure II.21.

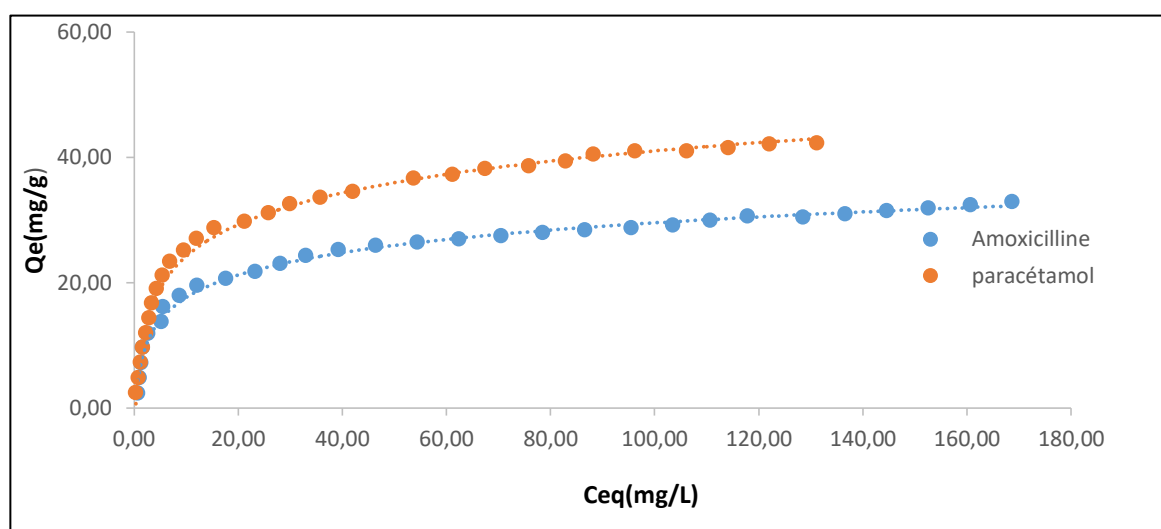


Figure II.21. Isotherme d'adsorption pour l'adsorbant CHA2.

D'après la figure II.21 et Selon la classification de Giles and al, toutes les isothermes obtenues sont du type L, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des polluants jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche.

II.8.5.1. Application du modèle de FREUNDLICH et de LANGMUIR (CHA2)

Pour quantifier la capacité d'adsorption du CHA2 pour les deux polluants, les données d'adsorption sont traitées selon l'équation linéaire de FREUNDLICH et de LANGMUIR.

Les courbes du modèle de LANGMUIR et de FREUNDLICH sont représentées sur les Figures II.22 et II.23.

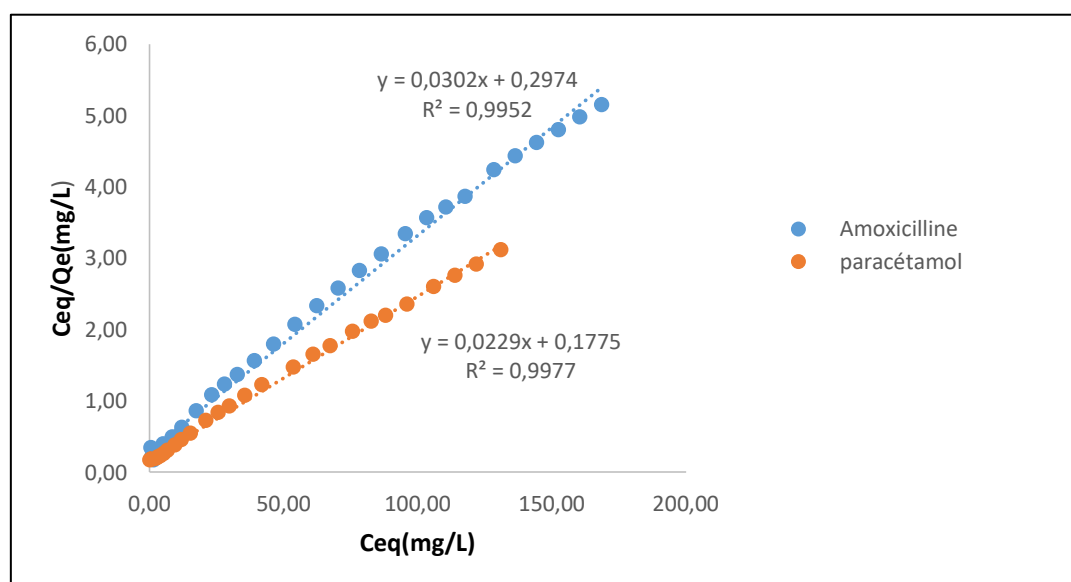


Figure II.22. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption sur CHA2.

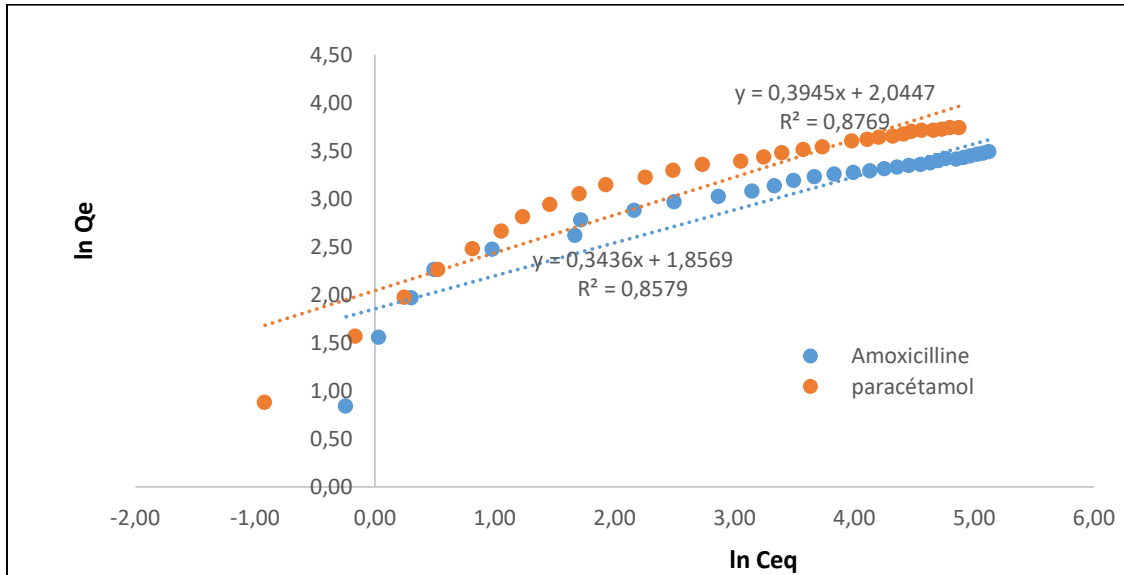


Figure II.23. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption sur CHA2.

A partir des modèles tracés dans les figures II.22 et II.23, on a regroupé les principaux paramètres pour chaque modèle et pour chaque polluant dans le tableau II.23.

Tableau II.23. Constantes de FREUNDLICH et de LANGMUIR (CHA2)

Paracétamol					
FREUNDLICH			LANGMUIR		
Y=0,3945x+2,0447			Y=0,0229x+0,1775		
N	K _f	R ²	b	K _l	R ²
2,53	7,73	0,87769	43,67	0,35	0,9977
Amoxicilline					
FREUNDLICH			LANGMUIR		
Y=0,3436x+1,8569			Y=0,0302x+0,2974		
N	K _f	R ²	b	K _l	R ²
2,91	6,40	0,8579	33,11	0,10	0,9952

D'après les valeurs des facteurs de corrélations montrées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le mieux adapté à nos résultats expérimentaux. La pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour l'adsorbant étudié.

II.8.6. Cinétique d'adsorption (CHA2)

Deux modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et les pH optimums trouvés pour chaque polluant.

La cinétique d'adsorption des polluants par CHA2 a été étudiée en appliquant les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures II.24 et II.25 et regroupés dans le tableau II.24.

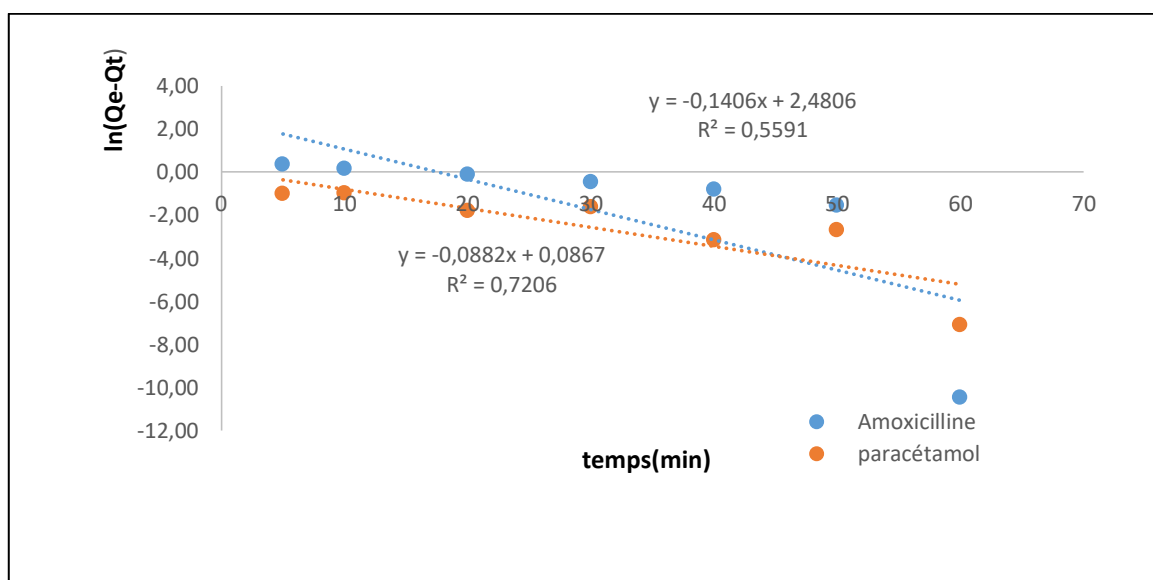


Figure II.24. La cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (CHA2).

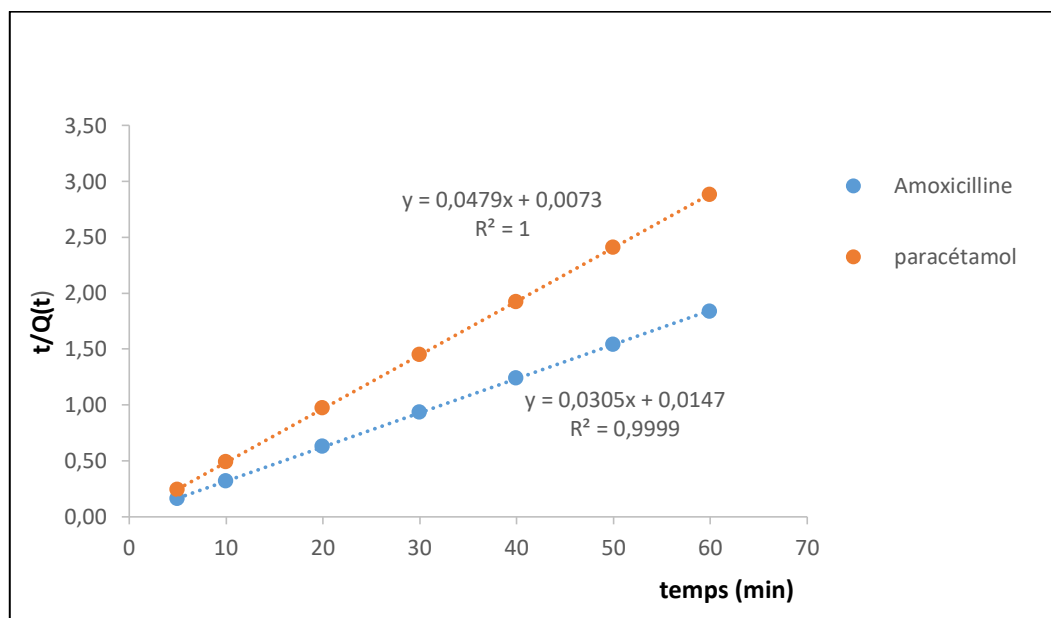


Figure II.25. La cinétique d'adsorption du pseudo-second (CHA2).

Tableau II.24. Paramètres cinétiques d'adsorption (CHA2)

		Paracétamol	Amoxicilline
Q_{exp} (mg/g)		20,83	32,68
Pseudo 1^{er} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	1,091	11,948
	K1	-0,088	-0,141
	R²	0,7198	0,5591
Pseudo 2^{ième} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	20,88	32,79
	K2(g/mg.min)	0,314	0,063
	R²	1	0,9999

D'après ces résultats on remarque que l'application du modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de deux polluants donne des coefficients de détermination (R^2) bas et que les quantités fixées par gramme de l'adsorbant calculées ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement. Donc l'adsorption de deux polluants par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre les coefficients de détermination (R^2) du pseudo-second ordre sont élevés et varient entre 0,99 et 1, et les quantités adsorbées calculées sont presque égales à celles trouvées expérimentalement. On peut conclure que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-second ordre pour les deux polluants

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité de deux charbons actifs dans le processus d'adsorption de deux molécules médicamenteuses : l'amoxicilline et le paracétamol.

Les charbons actifs étudiés ont été obtenus à partir d'un déchet végétal qui a subi un traitement chimique, suivi d'un traitement thermique ; la différence entre les deux charbons réside dans le temps de carbonisation ; le premier charbon a été obtenu après 1 heure de carbonisation (CHA1) alors que le second après 2 heures de carbonisation (CHA2).

Nous avons commencé par caractériser les charbons ; pour cela, nous avons calculé leur indice d'iode ainsi que leur indice de bleu de méthylène. On a trouvé, alors, un indice d'iode de 640,99 mg/g pour CHA1 et 615,61 mg/g pour CHA2. Concernant l'indice bleu méthylène, on a trouvé 142,40 mg/g pour CHA1 et 143,68 mg/g pour CHA2.

L'étude des facteurs (temps, dose et pH) qui ont une influence sur l'adsorption ont montré que les meilleurs taux d'élimination des deux polluants (amoxicilline et paracétamol) par CHA1 et CHA2 sont obtenus pour un temps d'une heure, une dose de 4g/L et à pH acide égal à 3.

Le comportement thermodynamique a révélé que nos adsorptions sont toutes spontanées.

D'après la classification de Giles et al, toutes les adsorptions étudiées sont de type L. L'isotherme qui décrit le mieux nos différentes adsorptions est le modèle de LANGMUIR, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99.

La capacité d'adsorption de CHA1 pour l'amoxicilline et le paracétamol est, respectivement, de 64,935 mg/g et 54,054 mg/g.

La capacité d'adsorption de CHA2 pour l'amoxicilline et le paracétamol est respectivement, de 33,11 mg/g et 43,67 mg/g.

Conclusion générale

D'après les résultats obtenus, on peut dire qu'on a atteint notre objectif et on suggère de faire des études d'adsorption avec d'autres médicaments.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] H. HEZZAT, Etude critique des différents moyens de dépollution et de prévention contre la pollution des eaux et des sols, Mémoire de Master en Hydraulique. Université de Tlemcen (2012).
- [2] Dj. BELKHARCHOUCHE, Adsorption du bore par les alumines modifiées, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).
- [3] N. YAHIAOUI, Etude de l'adsorption des composés phénolique des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou (2012).
- [4] D. BAMBA, Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'ivoire, photocatalyse solaire et charbon, Thèse de Doctorat, Université D'Abidjan (2007).
- [5] M.B. SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [6] C.J. RADKE, J.M. PRAUSNITZ, J.M., Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. *Industrial Engineering and Chemistry Research*; 11, 445. (1972).
- [7] Y.S.HO, G. MC KAY, *Chem. Eng.* 70 (1998) 115-124.
- [8] Y.S.HO, G. MC KAY, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [9] L.M. SUN, F. MEUNIER, *Adsorption : Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur* J2730, 2007.
- [10] A. DJOURDEM, Elimination du phénol et du vert de malachite par la sciure de bois active, Mémoire de Magister, Université de Mostaganem(2009).

- [11] C. Marjorie, Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [12] W. Karl, Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [13] F. DENAT, Spectroscopie UV-Visible, ICMUB UMR 5260.
- [14] F.A. BATZIAS, D.K. SIDIRAS, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007).
- [15] S. ELBARIJI, M. ELAMINE, H. ELJAZOULI, H. KABLI, A. LACHERAI, A. ALBOURINE, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006)
- [16] P. PENGTHAMKEERATI, T. SATAPANAJARU, O. SINGCHAN, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008).