



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GPE/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Fixation de Hydroxy-4-acétanilide sur un support commercial
Merck**

Présenté par

1-EL KAID Maamar

2-FREHA Abdelkader

Soutenu le/...../ 2021 devant le jury composé de :

Président :	A. AZIZ	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	M. TERMOUL	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	A. ZERHOUNI	M.A.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	H. BELHOUARI	M.A.A	Université de Mostaganem
Encadrante :	Z. MEKIBES Zohra	M.A.A	Université de Mostaganem

Année universitaire 2020 / 2021

Remerciement

Nous tenons en premier lieu, à remercier Dieu le pout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadrante de mémoire M^{elle} Zohra MEKIBES d'avoir accepté de diriger notre travail de fin d'études, pour son aide qu'elle n'a jamais cessé d'apporter ainsi que pour ses conseils et directives constructifs durant toute la période de notre stage.

Nous remercions les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer le présent travail :

Pr A. AZIZ d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire ainsi que pour ses enseignements durant notre étude universitaire.

Dr TERMOL d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

M^{me} ZERHOUNI d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

M^{me} BELHOUARI d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

Notre profonde gratitude et nos vifs remerciements vont aussi à nos enseignants durant tout le cursus universitaire.

Nous voudrions témoigner notre profonde reconnaissance à M^{elle} H. DELALI et M^r M. BENZAKRI pour tout ce qu'elle a fait pour nous afin d'achever le présent travail.

Enfin, notre gratitude va à tous ceux qui nous ont guidé sur le bon chemin et qui nous ont donné beaucoup d'encouragements afin d'achever ce travail.

Dédicace

« La famille c'est tout ce qui nous reste quand
on a tout perdu »

Mon seul trésor, ma mère

Mon repère de vie, mon père

A la source de joie, mon frère et mes sœurs

Maamar

À celle qui fait partie de mon âme, m'a donné la vie,
ma mère

AbdElkader

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Listes des figures

Résumé

Introduction

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. La pollution de l'eau	3
I.1.1. Les types des polluants de l'eau	3
I.2.L'adsorption	5
I.2.1. Définition de l'adsorption.....	5
I.2.2. Les types de l'adsorption	5
I.2.2.1. Adsorption physique (physiosorption)	5
I.2.2.2. Adsorption chimique (chimiosorption)	6
I.2.3. Mécanismes d'adsorption	7
I.2.4.Modalisation d'isothermes de l'adsorption.....	7
I.2.4.1. Modèle de Freundlich	8
I.2.4.2. Modèle de Langmuir	9
I.2.4.3. Modèle de Temkin	11
I.2.5. La cinétique de l'adsorption	12
I.2.5.1. Les modèles cinétique	12
I.2.5.1. 1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	12
I.2.5.1. 2. Modèle cinétique du deuxième ordre	13
I.2.5.1. 3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	14
I.2.6. Les paramètres thermodynamiques liés au processus de l'adsorption	15
I.2.6. 1. Coefficient de distribution	15
I.3.Le charbon actif	16
I.3.1. Description de charbon actif	16

I.3.2. Les formes de charbon actif	17
I.3.2.1. Le charbon actif extrudé	17
I.3.2.2. Charbon actif en poudre (CAP).....	18
I.3.2.3. Charbon actif granulé (CAG)	18
I.3.3. Structure du charbon actif	19
I.3.4. Texture du charbon actif	20
I.3.5. Propriétés chimiques	20

Chapitre II : Etude expérimentale et discussion des résultats

II.1. Hydroxy-4-acétanilide	22
II.1.1. La spectrophotométrie UV-Visible	23
II.1.2. Etablissement de courbe d'étalonnage de Hydroxy-4-acétanilide	23
II.1.3. Préparation de solution mère de Hydroxy-4-acétanilide	23
II.2.4. Préparation des solutions filles	23
II.2. Les propriétés de charbon actif Merck	24
II.2.1. L'indice d'iode	24
II.2.2. L'indice de Bleu de méthylène	25
II.3. Etude de l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide.....	25
II.3.1. Détermination de temps d'équilibre	25
II.3.2. Détermination de l'effet de la dose sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	26
II.3.3. L'influence de pH sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	27
II.3.4. L'influence de la température sur l'adsorption	28
II.3.4.1. Paramètres thermodynamiques d'adsorption	30
II.4. Isothermes d'adsorption	31
II.4.1. Application du modèle de Langmuir ; modèle de Freundlich et le modèle de Temkin	32
II.5. Etude de la cinétique d'adsorption.....	35

Conclusion

Références bibliographique

Liste des abréviations

- Å** : Ångström, unité de mesure moderne ($\text{\AA} = 10^{-4}$ micromètre).
- b** : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- B** : La constante de Temkin relative à la chaleur de sorption.
- C** : constante qui dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra particulaire.
- C₀** : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).
- C_e** : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).
- CAP** : Charbon actif poudre.
- CAG** : Charbon actif granulé.
- COV** : Composés organiques volatiles.
- K_d** : Coefficient de distribution.
- K_F** : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.
- K_L** : Constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.
- K_T** : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.
- K₁** : Constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).
- K₂** : Constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.min).
- K_{int}** : Constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g min}^{1/2}$).
- kJ** : Kilo Joule.
- m** : Masse de l'adsorbant (g).
- N** : Normalité.
- n** : Valeur empirique propre au système étudié.
- pKa** : Constante de dissociation.
- q_{exp}** : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).
- q_t** : Quantité adsorbée par unité de masse du adsorbant à l'instant t (mg/g).
- q_e** : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg /g).
- R** : Constante des gaz parfaits (J/mole. °K).
- R_L** : Facteur de séparation.
- t** : Temps d'équilibre (minute).
- T** : Température (°K).
- V** : Volume de l'adsorbat (mL).
- x/m (q_e)** : La quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).
- ΔH** : Enthalpie (kJ/mole).
- ΔS** : Entropie (kJ/mole).
- ΔG** : Energie libre (kJ/mole).

Liste des TABLEAUX

Tableau 1 : les principales différences entre la physiosorption et la chimiosorption	6
Tableau 2 : les propriétés physico-chimique de Hydroxy-4-acétanilide	2
	2
Tableau 3 : Les valeurs obtenues pour établissements de la courbe d'étalonnage de Hydroxy-4-acétanilide	2
	3
Tableau 4 : l'indice d'iode de charbon actif commercial Merck.	2
	4
Tableau 5 : Indice de Bleu de méthylène de charbon actif commercial Merck	2
	5
Tableau 6 : Etude de temps d'équilibre de l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	2
	5
Tableau 7 : Les résultats de l'effet de la dose sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	2
	6
Tableau 8 : Les résultats de l'influence de pH sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	2
	8
Tableau 9 : Les résultats de l'influence de la température sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	2
	9
Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption (100mg/L)	3
	0
Tableau 11 : Résultats obtenues d'isotherme d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide	3
	1
Tableau 12 : les principaux paramètres de chaque modèle	3
	4
Tableau 13 : Cinétique d'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide de concentration 100mg/l	3
	5
Tableau 14 : paramètre cinétique de l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck	3
	7

Liste des FIGURES

Figure 1 : schéma représente le mécanisme de l'adsorption	7
Figure 2 : Représentation linéaire du modèle Freundlich	9
Figure 3 : Représentation linéaire du modèle Langmuir	10
Figure 4 : Représentation linéaire du modèle Temkin	11
Figure 5 : Représentation linéaire du modèle cinétique du premier ordre	13
Figure 6 : Représentation linéaire du modèle cinétique du second ordre	14
Figure 7 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra particule.	15
Figure 8 : Le charbon actif extrudé	18
Figure 9 : Charbon actif en poudre	18
Figure 10 : Charbon actif granulé	19
Figure 11 : représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif	20
Figure 12. La courbe d'étalonnage de Hydroxy-4-acétanilide	24
Figure 13. Evolution de taux d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide en fonction du temps	26
Figure 14. Evolution de taux d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide en fonction de la dose	27
Figure 15. L'influence de pH sur le taux d'élimination de Hydroxy-4-acétanilide	28
Figure 16. Evolution de taux d'élimination de Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck à différentes températures	29
Figure 17. Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck	30
Figure 18. Isotherme d'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide	32
Figure 19. Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck	33
Figure 20. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck	33
Figure 21. Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck	34
Figure 22. Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre	35
Figure 23. Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre	36
Figure 24. Cinétique d'adsorption de la diffusion intra particulaire	36

Résumé

Notre travail porte sur l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur un charbon actif commercial non-modifié « Merck », en forme de poudre. On met en évidence les paramètres influençant l'adsorption (le temps d'équilibre, la dose, le pH, et la température). Plusieurs modèles d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin) ont été utilisés. Le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire les isothermes expérimentales.

Plusieurs modèles de cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire) ont été testés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques caractérisant le processus d'adsorption ont montré que celle-ci est physique, spontanée et endothermique.

Summary

Our work focuses on the adsorption of Hydroxy-4-acetanilide onto unmodified "Merck" commercial activated carbon in powder form. We highlight the parameters influencing adsorption (equilibrium time, dose, pH, and temperature). Several adsorption models (Langmuir, Freundlich, and Temkin) were used. Langmuir's model is the most suitable for describing experimental isotherms.

Several kinetics models (pseudo-first and pseudo-second order and the intraparticle diffusion model) were tested in order to determine the kinetic parameters of adsorption.

The thermodynamic parameters characterizing the adsorption process have shown that it is physical, spontaneous and endothermic.

الملخص:

يركز عملنا على امتزاز Hydroxy-4-acetanilide على الكربون المنشط التجاري "Merck" غير المعدل في شكل مسحوق. نسلط الضوء على المعلمات التي تؤثر على الامتزاز (وقت التوازن ، الجرعة ، درجة الحموضة ، درجة الحرارة). تم استخدام العديد من نماذج الامتزاز (Langmuir ، Freundlich ، Temkin). نموذج Langmuir هو الأنسب لوصف متساوي الحرارة التجريبية.

تم اختبار العديد من النماذج الحركية (معادلة الرتبة الأولى، معادلة الرتبة الثانية و معادلة الانتشار داخل الجسيمات) من أجل تحديد المعلمات الحركية للامتصاص.

أظهرت المعلمات الديناميكية الحرارية التي تميز عملية الامتزاز أنها فيزيائية وتلقائية وممتصة للحرارة.

Introduction

Introduction

Aujourd'hui, l'ensemble des éléments biotique et abiotique qui composent notre environnement subit des changements importants liés aux développements et aux actions humaines, spécialement dans le domaine industriel. Ces changements touchent les principales sources naturelles de l'environnement, ce qui entraîne une dégradation qui s'appelle « la pollution de l'environnement ».

Une des plus importante forme de la pollution de l'environnement est la pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols et leurs dérivés, colorants, métaux lourds, les détergents et les produits pharmaceutique...) ou agricole (pesticide, engrais...) qui constituent une source de dégradation et de perturbation de l'environnement, et suscitent à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle mondiale [1].

Le nombre de contaminants organiques détectés et identifiés dans les eaux de surface et les nappes phréatiques est en constante augmentation. Parmi ces composés, de nombreuses études ont montré la présence de molécules médicamenteuses, de pesticides et des traces de solvants organiques dans l'eau, à concentration inférieure au $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [2, 3].

Plusieurs composés pharmaceutiques ont été détectés comme polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines [4].

Ces composés sont pour la plupart utilisés comme agents anti-inflammatoires, analgésiques, régulateurs de lipides, antibiotiques, antiépileptiques, antiseptiques ou désinfectants [5].

Les résidus médicamenteux, rejetés par les industries, les hôpitaux (dont les effluents contiennent beaucoup d'anticancéreux), par les élevages industriels (gros consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance) ou par les foyers domestiques (avec les urines et les selles), représentent en effet une proportion importante des polluants contenus dans les eaux.

Parmi les molécules retrouvées en concentrations les plus élevées dans les résidus médicamenteux figurent l'Acétanilides, l'Ibuprofène et une large gamme d'anti-inflammatoires et antidépresseurs.

Face à ces polluants très nombreux et présents à l'état de traces, il est donc crucial de développer des méthodes de plus en plus fines de purification de l'eau, pour éviter l'accumulation de ces produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique.

Plusieurs groupes de chercheurs n'ont cessé d'améliorer des techniques d'élimination de ces composés, parmi ces techniques l'utilisation de procédés de l'adsorption sur plusieurs supports [6, 7].

Parmi ces support, l'utilisation de charbon actif avec tous ses formes pour purifier l'eau grâce à leur propriété de surface spécifique qui est confirmé par les études qu'il est un matériaux favorable d'élimination des polluants organiques dans les eaux.

Dans le but de notre travail, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation de charbon actif), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (élimination un résidu pharmaceutique dans l'eau).

Notre plan de présentation de l'étude est divisé en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les polluants de l'eau, le phénomène d'adsorption (définition, typeetc.), le charbon actif (définition, type,...).
- Le second chapitre, nous allons présenter les méthodes et le matériel du protocole expérimental et les propriétés de Hydroxy-4-acétanilide ainsi que les procédures mises en œuvre de l'adsorption, en dernier nous allons faire une récapitulation des différents résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale donnant les principaux résultats obtenus dans cette étude.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.La pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif les êtres vivants. Cette pollution résulte de la contamination par les microorganismes, les matières organiques et chimiques qu'on retrouve dans les déchets humains, animales et industriels, ainsi que dans les produits agricoles (engrais, les produits phytosanitaires, bactériologiques) sans oublier des produits d'origine hospitaliers ou vétérinaires qui englobent les catégories des médicaments.

La présence de composés pharmaceutiques dans les eaux est une préoccupation environnementale d'intérêt croissant. Plusieurs composés pharmaceutiques ont été détectés comme polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines [8, 9].

Ces composés sont pour la plupart des traitements utilisés comme des antibiotiques, analgésiques, les hypolipidémies, les bêtabloquants, les produits de contraste à usage radiologique, et les œstrogènes synthétiques, antiépileptiques, antiseptiques ou désinfectants [10, 11].

I.1.1. Les types des polluants de l'eau

➤ La pollution organique

La pollution par les matières organiques est une des plus répandue, elle est représentée par des substances biodégradables (sucre, protéinesetc.) rejetées par certaines industries agroalimentaires et de conditionnement, elle comprend aussi des substances toxiques comme les phénols, les hydrocarbures, les tensioactifs et les pesticides....etc.

➤ Pollution biologique

La contamination microbiologique est une forme de pollution de l'eau engendrée par la présence de microorganismes pathogènes tels que les virus, les parasites ou les bactéries. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes et *Escherichia coli*.

➤ Pollution thermique

La pollution thermique n'est pas toujours considérée comme une vraie pollution, elle correspond à l'augmentation ou la diminution de la température de l'eau par rapport à la température normale suite à l'action de l'homme et qui affectera la vie aquatique. Il s'agit d'une pollution non visible.

➤ Pollution radioactive

Il s'agit de l'introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances radioactives dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer un danger pour la santé de l'homme, des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels, une entrave à un usage légitime de l'environnement [12].

➤ La pollution chimique

La pollution chimique se traduit par un déversement des substances chimiques dans le milieu naturel, par les différentes activités de production et de fabrication, soit directement ou bien indirectement, généré principalement par le secteur industriel et le secteur agricole [13].

- **Les détergents** : l'utilisation de détergents (en particulier dans les ménages) avec un taux énorme à un effet nocif sur le milieu récepteur, comme la perturbation des processus d'autoépuration des eaux, et détériore la vie de certaines espèces de micro-organisme en plus l'eutrophisation des milieux aquatique clos (lacs, étangsetc.).
- **Les hydrocarbures** : Les hydrocarbures responsable de la pollution des eaux peuvent provenir de nombreuse sources, tels que les effluents éliminés par l'industrie pétrolière, la pétrochimie, l'atelier de sidérurgie,...etc. les hydrocarbures peuvent aussi se retrouver accidentellement dans le milieu naturel par exemple les fissure dans les réservoirs de stockages et les accidents pétroliers géants et aux opérations de forage en mer, pouvant entrainer de grandes catastrophes écologiques [14].
- **Les produits pharmaceutiques** : Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes pour s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux. Les exploitations d'élevage sont également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques.

Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en Amérique du Nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Une étude menée par U.S. Geological Survey et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 États a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons. Les analyses effectuées sur des fleuves allemands ou français donnent des résultats similaires.

➤ **La pollution agricole**

Cette pollution est causée principalement par l'utilisation énorme et non contrôlé des engrais chimiques et les pesticides qui sont utilisés pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles. C'est un terme regroupe les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitiques. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux mauvaises herbes et aux vers parasites.

I.2.L'adsorption

I.2.1.Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [15].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases : gaz / liquide, gaz /solide, liquide /liquide, liquide /solide , solide/solide.

Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat [16].

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. L'adsorption des constituants d'un mélange ne fait pas à la même vitesse et dans les mêmes démentions.

Le principe repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides (adsorbants) de fixer certain molécules gaz ou liquides (adsorbats) par des liaisons faible de type Van der Waals.

I.2.2.Les types de l'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption" [17].

I.2.2.1.Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un processus rapide dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide, se produit à des températures basses.

Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [18].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waal (La liaison physique est plus faible) [19].

Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [20, 21].

I.2.2.2. Adsorption chimique (chimiosorption)

L'adsorption chimique [22] est associée à des forces de liaisons de natures chimiques (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [23].

Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie d'interaction élevée (de 40 à 400 kJ/mole) [24].

Le tableau ci-dessous représente les principales différences entre la physiosorption et la chimiosorption :

Tableau 1 : les principales différences entre la physiosorption et la chimiosorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
La température	Relativement bas.	Plus élevés
L'énergie d'adsorption	inférieures à 20 kcal/mole.	40 à 400 kJ/mole.
Liaisons	Van der Waals.	Liaison chimique.
La cinétique	Rapide, réversible.	Lente, irréversible
Spécificité	Non spécifique.	Spécifique.
Désorption	Facile.	Difficile.
La couche formée	Mono ou multicouche.	Uniquement monocouche.
Transfert de l'électron	Pas de transfert.	Transfert de l'électron.

I.2.3. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1. diffusion extra granulaire de la matière c'est-à-dire le transfert du soluté vers la surface des grains de l'adsorbant.
2. transfert intra granulaire de la matière c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
3. réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile.

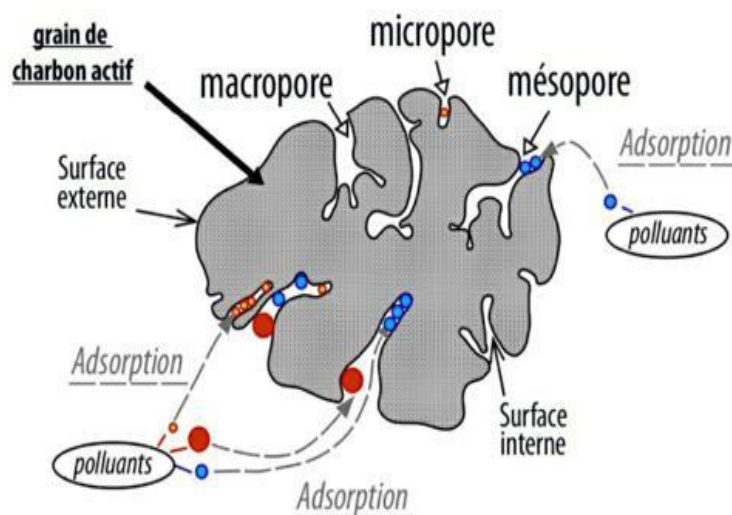


Figure 1 : schéma représente le mécanisme de l'adsorption [25].

I.2.4. Modalisation d'isothermes de l'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$) et à une température donnée.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques, ce qui indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé.

Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu. Toutefois, plusieurs modèles partiels ont été proposés par différents auteurs pour des conditions statiques ou dynamiques.

I.2.4.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents) [26].

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté [27]. Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, la constante d'adsorption de Freundlich K_F et n des constantes dépendant de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant

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

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n}$$

Où

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

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

n : valeur empirique propre au système étudié, ayant rapport avec intensité d'adsorption.

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

La représentation graphique de $\log x/m$ en fonction de $\log(C_e)$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(K_F)$, K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbant.

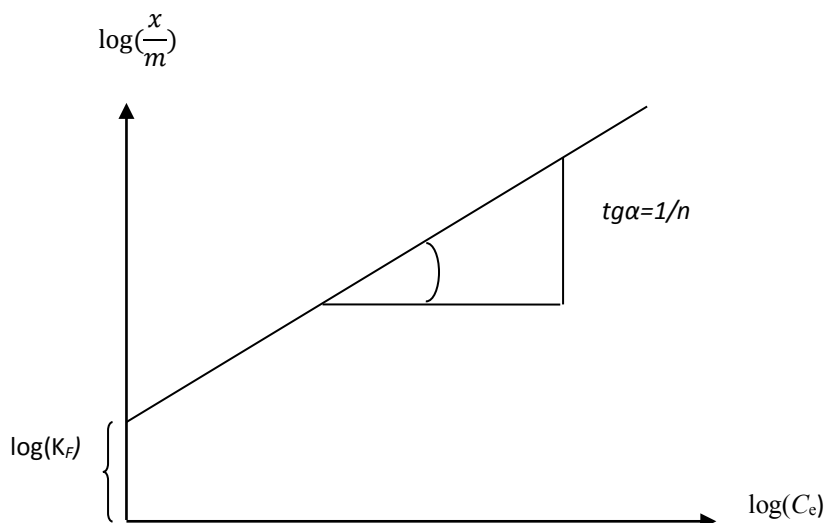


Figure 2 : Représentation linéaire du modèle Freundlich.

I.2.4.2. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type L. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [28].

Une fois les valeurs de q_e et C_e déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K_L et b , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules)[29].
- La surface est plate c-à-d uniforme à l'échelle microscopique.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e}$$

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{C_e}{m/x} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_e$$

Où

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

x/m ou q_e (mg/g): la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

K_L : constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

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

La représentation graphique de $C_e / (x/m)$ en fonction de C_e est une droite d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \times b)$, et de pente $1/b$, b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir k_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre R_L où l'isotherme est favorable à un R_L compris entre 0 et 1.

$$R_L = 1 / (1 + K_L \times C_0)$$

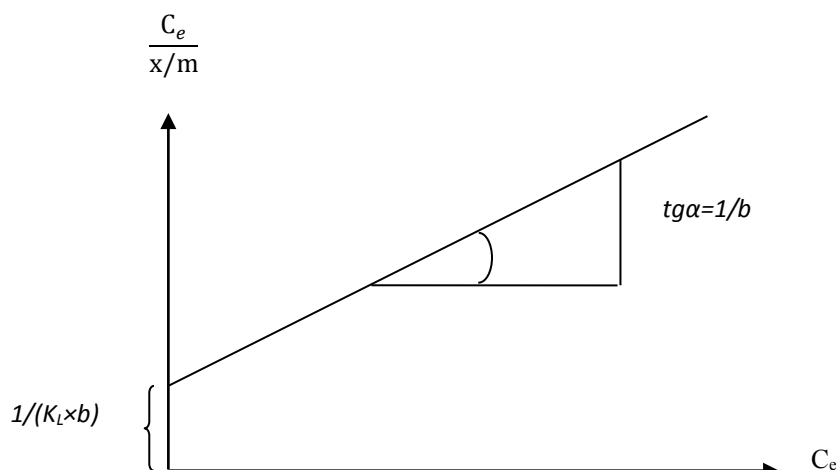


Figure 3 : Représentation linéaire du modèle Langmuir.

I.2.4.3. Modèle de Temkin

L'utilisation du modèle de Temkin permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées sur une surface non uniforme. Cet effet peut se superposer aux effets d'hétérogénéité de la surface. L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique [30].

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$q_e = (R \times T / b_T) \ln (K_T \times C_e)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B \ln (K_T) + B \ln (C_e)$$

Avec :

B = $R \times T / b_T$ (mg/g) : la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption.

K_T (L/g) : la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [30].

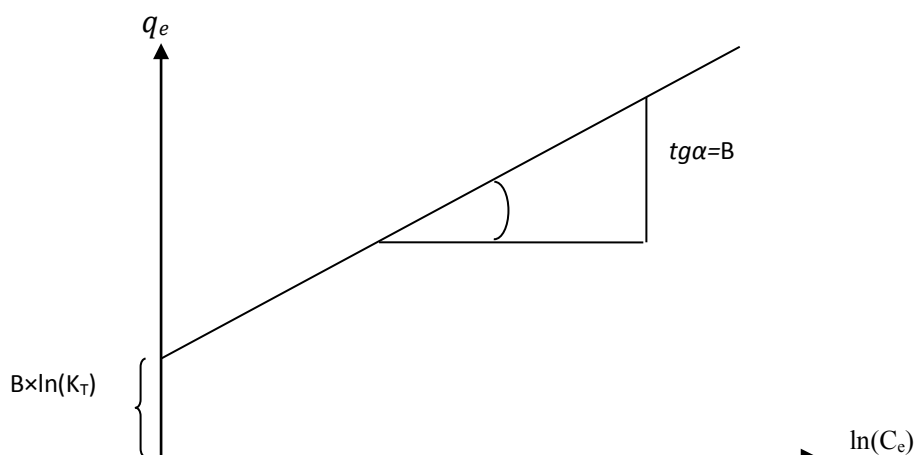


Figure 4 : Représentation linéaire du modèle Temkin.

I.2.5. La cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

I.2.5.1. Les modèles cinétiques

I.2.5.1.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

La relation de Lagergren [31, 32] basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide–solide.

Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

q_e (mg/g) : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre.

q_t (mg/g) : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'instant "t".

K_1 (min⁻¹) : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

Après intégration entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps donne une droite de pente égale à $K_1 / 2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

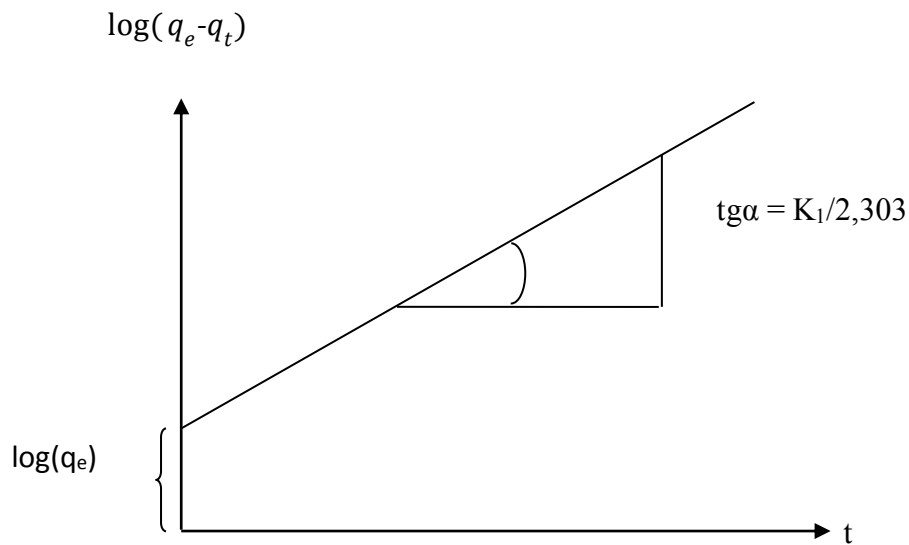


Figure 5 : Représentation linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

I.2.5.1. 2. Modèle cinétique du deuxième ordre

Le modèle cinétique du second ordre de HO et Mc Kay peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec

K_2 (g/(mg.min)): Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

q_e (mg/g) : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation.

q_t (mg/(g.min)): Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t (min) ; qui correspond à $K_2 \times q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption.

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/(K_2 \times q_e^2)$. 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_e).

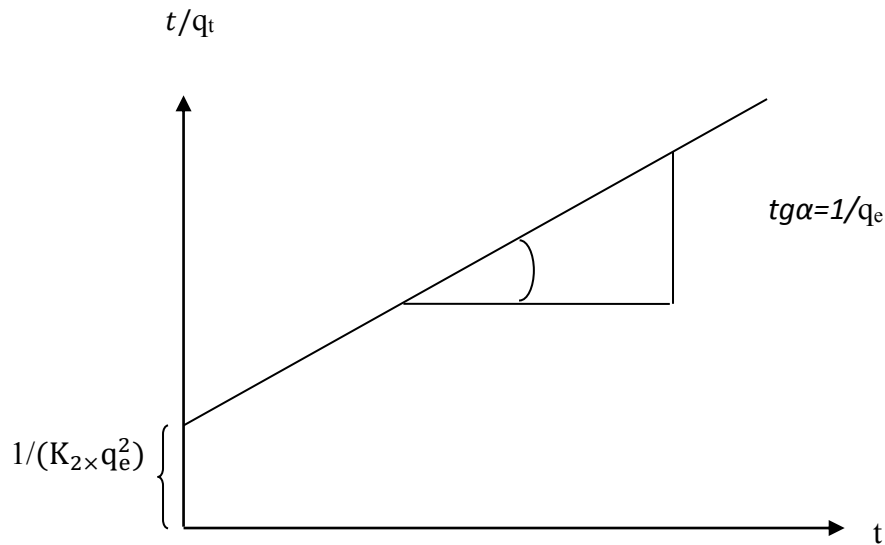


Figure 6 : Représentation linéaire du modèle cinétique du second ordre.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 40$ kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I.2.5.1. 3. Modèle de diffusion intra particulaire

La vitesse de diffusion intra particule est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C$$

Avec

K_{int} (mg/(g.min^{1/2})): constante de la vitesse de diffusion.

C : constante qui dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra particulaire.

Le tracé de q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ donnera une droite de pente égale à K_{int} et d'ordonnée à l'origine égale à C . C est une constante qui dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra particulaire.

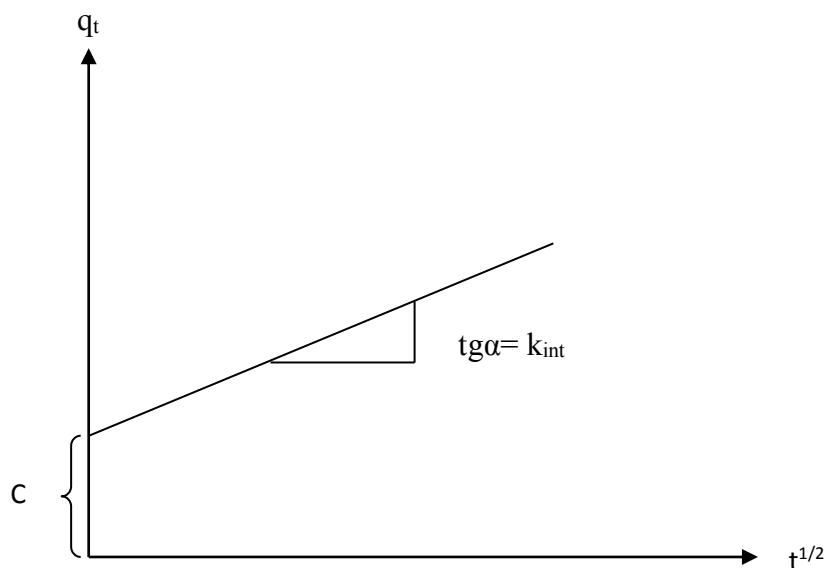


Figure 7 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra particule.

I.2.6. Les paramètres thermodynamiques liés au processus de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais pour compléter ces caractéristiques il faut avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

I.2.6. 1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir, il est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [33].

Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,é}}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e}$$

Avec

K_d : coefficient de distribution.

$C_{ad,e}$ (mg/L): est la quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre.

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

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

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = - RT \ln(K_d)$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

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

I.3. Le charbon actif

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 $2000 - 4000 \text{ m}^2/\text{g}$ qui lui confèrent cette propriété [34]. C'est une substance poreuse dont la couleur peut aller du noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0,2 – 10 %) et en petites quantités d'hydrogène, d'azote et de soufre.

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières peuvent être le bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers.

I.3.1. Description de charbon actif

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes.

L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [35, 36].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles COV [37].

C'est en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [37].

De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m²/g et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [37].

Tant qu'on utilise le processus de l'adsorption dans le traitement d'eau résiduaires qui contient des matières n'est pas biodégradable ou contient des éléments organique toxiques perturbatrices on utilise le charbon actif comme absorbant.

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbants, il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [38].

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus employés dans l'industrie, ils sont obtenus par des plusieurs processus débuté par la carbonisation suivis d'une activation à partir de nombreux matériaux carbonés tels que le bois, le charbon, la noix de coco....

Ces traitements donnent naissance à un matériau dont la structure poreuse est très développée, le volume des pores représentant 40 à 80% du volume total. Les charbons actifs sont généralement employés sous forme de poudre ou de grains selon l'application [39, 40].

I.3.2.Les formes de charbon actif

I.3.2.1.Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure 8 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [41].



Figure 8 : Le charbon actif extrudé.

I.3.2.2.Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP [42].

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification, il est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculats. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [43].



Figure 9 : Charbon actif en poudre.

I.3.2.3.Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG est représenté par une taille 0,2 mm à 5 mm, utilisé pour des applications en phase liquide des applications en phase vapeur.

L'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (USEPA) a indiqué que l'adsorption sur charbon actif en grain est la meilleure technologie disponible "best available technology" pour l'enlèvement des polluants organiques.

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, il est aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants.

Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.



Figure 10 : Charbon actif granulé.

I.3.3. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques [44].

La surface spécifique est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en m^2/g , c'est l'aire nécessaire pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire est comprise entre 500 et 1500 m^2/g . Notent que ce sont essentiellement les micros et méso pores qui créent de la surface. La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie B.E.T [45].

I.3.4. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit :

- Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2/\text{g}$) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

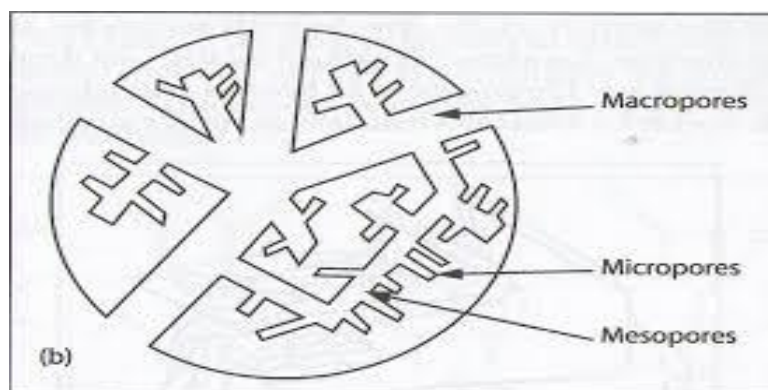


Figure 11 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano [46]

I.3.5. Propriétés chimique

La structure chimique de base du charbon actif ressemble à la structure du graphite pur. Le cristal de graphite est composé de couches d'hexagones fusionnés maintenues par de faibles forces de van der Waals. Les couches sont liées par des liaisons carbone-carbone.

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que RCOOH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue.

Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [47].

*Etude expérimentale et
discussion des résultats*

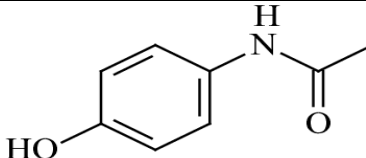
Chapitre II : Etude expérimentale et discussion des résultats

Dans ce chapitre, nous présentons les différents aspects pratiques de notre travail à savoir : la méthodologie de la préparation des solutions, le mode opératoire, l'étude de la modalisation et la cinétique de l'adsorption et finalement la représentation des résultats de chaque paramètre et leurs discussions.

II.1. Hydroxy-4-acétanilide

Notre choix s'est porté sur un produit pharmaceutique qui s'appelle Hydroxy-4-acétanilide de la formule chimique $C_8H_9NO_2$. C'est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un produit analgésique et antipyrétique particulièrement bien toléré et possédant peu d'effets secondaires.

Tableau 2 : les propriétés physico-chimiques de Hydroxy-4-acétanilide

Non chimique	N-acétyl-para-aminophénol. Para-acétaminophénol. Acétaminophène. Hydroxy-4-acétanilide.
La formule brute	$C_8H_9NO_2$.
La formule développée	
Classe chimique	Classe des dérivés de l'aniline.
Propriétés physico-chimiques	Acide faible, $pK_a = 9,5$ à $25^\circ C$ Masse molaire : $151,2 \text{ g/mol}$. Point de fusion : $168 - 172^\circ C$. Densité : 12. La solubilité dans l'eau à $25^\circ C = 1,2 \text{ g pour } 100 \text{ mL}$. Liposolubilité : faible.
Les propriétés organoleptiques	Poudre cristalline blanche, indure, de saveur amère.

II.1.1. 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.1.2. Etablissement de courbe d'étalonnage de Hydroxy-4-acétanilide

Un balayage était nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du Hydroxy-4-acétanilide qui est de 242 nm.

Nous établissons, la droite de la courbe d'étalonnage du Hydroxy-4-acétanilide.

II.2.3. Préparation de solution mère de Hydroxy-4-acétanilide

La solution mère de Hydroxy-4-acétanilide a été préparée en dissolvant 500 mg de produit dans 1000 mL d'eau distillée, afin de préparer une solution mère de concentration égale 500 mg/L. A partir de cette solution mère (SM) nous avons effectué tous les protocoles expérimentaux de cette étude.

II.1.4. Préparation des solutions filles

A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 1 à 14 mg/L ont été préparés.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 3** et représentés graphiquement sur la **figure 12**.

Tableau 3 : Les valeurs obtenues pour établissements de la courbe d'étalonnage de Hydroxy-4-acétanilide

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

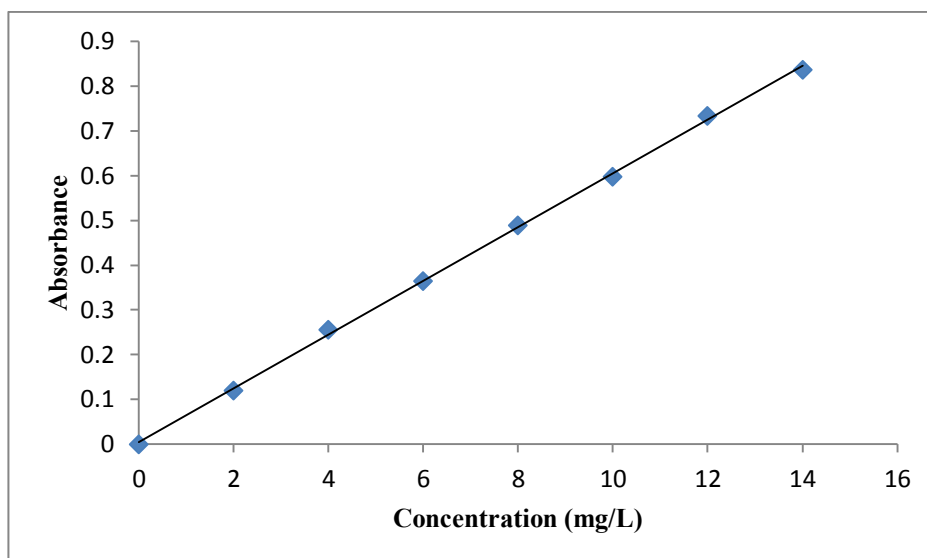


Figure 12. La courbe d'étalonnage de Hydroxy-4-acétanilide.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,999 représentant un bon ajustement linéaire.

L'équation de la droite donnant l'absorbance « A » en fonction de la concentration de Hydroxy-4-acétanilide est : $A = 0,060 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$. Cette équation sera utilisée pour calculer la concentration d'une solution de Hydroxy-4-acétanilide.

II.2. Les propriétés de charbon actif Merck

II.2.1. L'indice d'iode

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 0,02 N [48].

Tableau 4 : l'indice d'iode de charbon actif commercial Merck.

Adsorbants	Charbon actif Merck
Indice d'iode (mg/g).	816,05

II.2.2.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.

Tableau 5 : Indice de Bleu de méthylène de charbon actif commercial Merck.

Adsorbants	Charbon actif Merck
Indice de Bleu de méthylène (mg/g).	297,30

II.3.Etude de l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide

II.3.1.Détermination de temps d'équilibre

L'étude de l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide en fonction de temps permet de déterminer le temps nécessaire de contact entre l'adsorbant-adsorbat pour établir un point d'équilibre de l'adsorption.

En vue d'établir le temps d'équilibre d'adsorption, nous avons préparé deux solutions de Hydroxy-4-acétanilide de concentration égale 50 mg/L et 100 mg/L.

Dans une série des béchers, nous avons versé 25mL de la solution préparée puis nous avons introduit 0,1g de charbon actif Merck. L'ensemble des béchers sont agités à des temps d'agitation de 5 min à 120 min, puis centrifugé pour séparer le charbon actif et l'adsorbat par centrifugation. La lecture est faite par un spectrophotomètre ultra-violet / visible.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 6** et le **figure 12**.

Tableau (6) : étude de temps d'équilibre de l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide.

100 mg/L							
Temps (min)	5	20	30	50	60	90	120
C_e(mg/L)	7,112	0,783	0,633	1,065	0,733	0,767	0,733
Taux d'élimination %	85,777	98,433	98,733	97,870	98,533	98,467	98,533
50 mg/L							
C_e(mg/L)	5,933	0,288	0,300	0,500	0,593	0,373	0,237
Taux d'élimination %	94,067	99,712	99,700	99,500	99,407	99,627	99,763

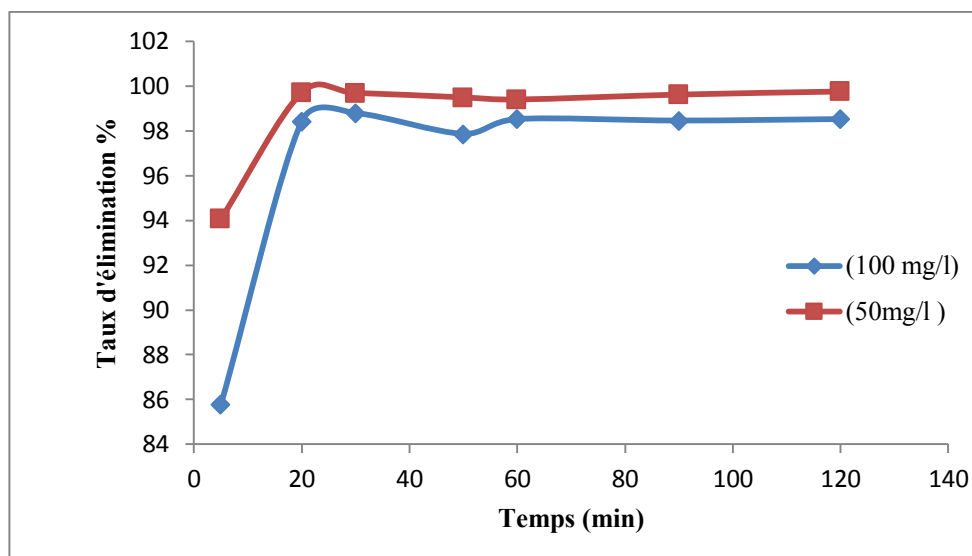


Figure 13. Evolution de taux d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide en fonction du temps.

D'après les résultats de **figure 13**, nous avons remarqué que le taux d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide augmente avec l'évolution de temps. Après 30 min de l'interaction nous avons remarqué que le taux d'élimination reste stable à une valeur constante et le rapport ne change pas dans les deux concentrations.

Ces résultats montrent que le temps 30 min est le temps nécessaire pour atteindre un palier de saturation de charbon actif et l'interaction adsorbant-adsorbat est équilibrée.

II.3.2. Détermination de l'effet de la dose sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide

Pour étudier l'effet de la dose sur l'adsorption, nous avons préparé une série de béchers contient 25 mL de solution de Hydroxy-4-acétanilide de concentration 100 mg/L, puis on introduit dans les béchers successivement des masses de : 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,125 ; 0,15 et 0,2 g de notre adsorbant.

L'ensemble des béchers sont agités pendant 30 min puis centrifugé et analysé par un spectrophotomètre U.V. Les résultats sont présentés dans le **tableau 7** et **La figure 14**.

Tableau 7 : Les résultats de l'effet de la dose sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide (100 mg/L)

Dose (g/L)	1	2	3	4	5	6	8
C _e (mg/L)	3,163	1,490	0,803	0,777	0,780	0,752	0,767
Taux d'élimination %	96,837	98,510	99,197	99,223	99,220	99,248	99,233

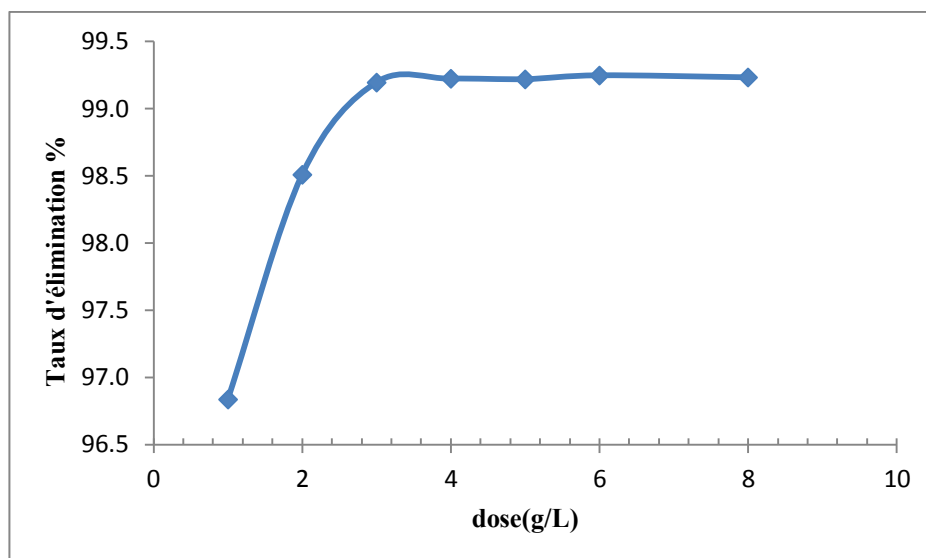


Figure 14. Evolution de taux d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide en fonction de la dose.

Selon les résultats de **tableau 7** et le courbe de **figure 14**, on montre que le taux d'élimination de Hydroxy-4-acétanilide augmente avec l'augmentation de la dose de charbon actif, et l'adsorption est maximale pour une dose d'adsorbant de 4 g/L qui s'exprime le point de saturation ou la capacité maximal d'adsorption convient à un temps d'équilibre caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse.

II.3.3.L'influence de pH sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide

Le potentiel d'hydrogène pH est une mesure de l'activité chimique des ions d'hydrogène, il est permet de déterminer si la solution est acide ou alcaline.

Beaucoup d'études [49, 50] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques

Dans l'étude de l'adsorption, le pH a une influence sur l'adsorption du fait que les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier selon la valeur de pH.

Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte l'adsorption. En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé.

Afin d'étudier l'effet de pH sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide, on va préparer une série de béchers contenant 25 mL de solution mère (SM) de concentration 100 mg/L, et on ajuste le pH à différentes valeurs (2 ; 4 ; 8 ; 6,88 ; 10 et 11), puis on ajoute une masse de 0,1 g de charbon actif Merck et agiter pendant 30 min.

Le pH a été ajusté par l'addition de HCl ou NaOH.

Tableau 8 : les résultats de l'influence de pH sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide (100 mg/L)

pH	2	4	6,88	8	10	11
C _e (mg/L)	0,833	0,547	0,930	0,823	1,497	1,867
Taux d'élimination %	99,167	99,453	99,070	99,177	98,503	98,133

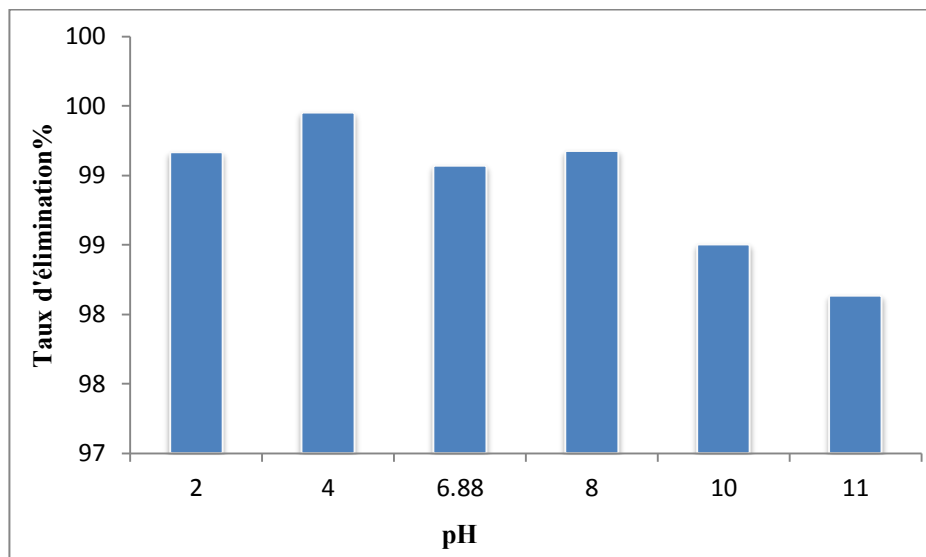


Figure 15. L'influence de pH sur le taux d'élimination de Hydroxy-4-acétanilide.

Les résultats représentés dans le **tableau 8** et graphiquement dans la **figure 15**, montre que le meilleur résultat de taux d'élimination de Hydroxy-4-acétanilide est acquis à pH faible égal à 4. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [51].

II.3.4.L'influence de la température sur l'adsorption

Dans la nature, le phénomène d'adsorption est généralement exothermique, alors la température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption [52].

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de polluant par le charbon actif, des flacons contenant 25 mL de solution de Hydroxy-4-acétanilide de concentration et de pH= 4 auxquelles nous avons ajouté 0,1g de charbon actif, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température. L'étude a été menée aux températures 25, 30, 40°C.

L'ensemble est agité pendant 30 min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie U.V.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le **tableau 9** et représentés sur la **figure 15**.

Tableau 9 : les résultats de l'influence de la température sur l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide

Température °C	25	30	40
Température K	298	303	313
C _e (mg/L)	1,152	1,112	1,033
Taux d'élimination %	99,424	99,444	99,483
K _d	172,661	178,910	192,548
ln K _d	5,151	5,187	5,260
(1/T)×1000 (K ⁻¹)	3,356	3,300	3,195

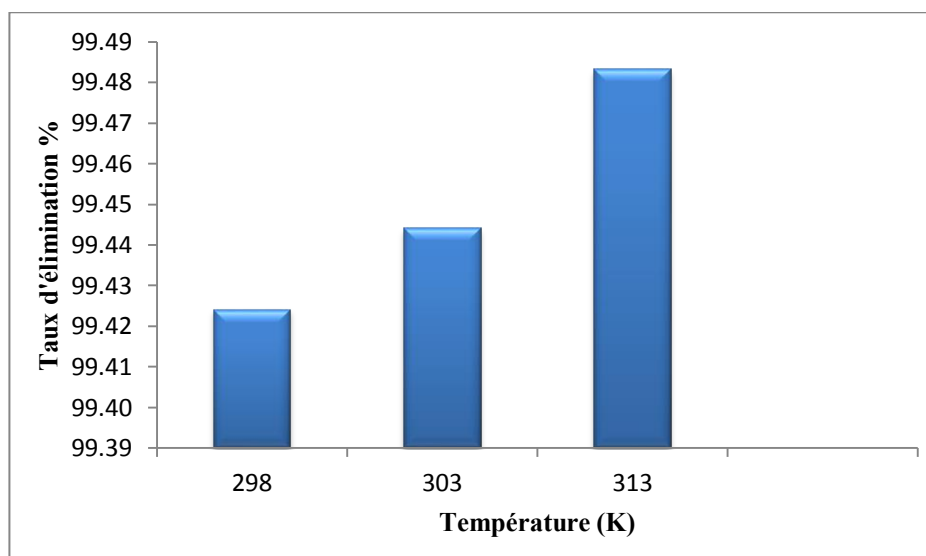


Figure 16. Evolution de taux d'élimination de Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck à différentes températures.

On remarque que l'élimination de polluant augmente en fonction de l'augmentation de la température, ce qu'explique que l'adsorption est un phénomène exothermique.

Les résultats expérimentaux obtenus illustré dans la **figure 16** prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.

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 17**.

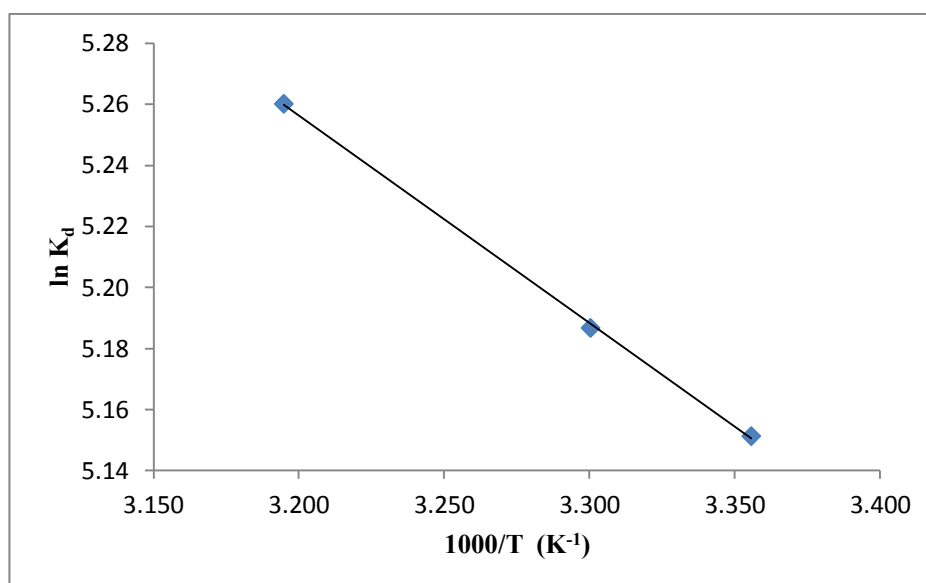


Figure 17. Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck.

II.3.4.1. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

A partir du tracé de la **figure 16** ; ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le **tableau 10** regroupe les grandeurs thermodynamiques pour les deux polluants.

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption (100mg/L)

Equation	ΔG° (kJ/mole)			ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (kJ/mole)
	T = 298 K	T = 303 K	T = 313 K		
Y = -0,6804x + 7,4336 R ² = 0,9996	-12,763	-13,066	-13,689	5,657	0,062

La valeur de $\Delta G < 0$ montre que le processus d'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif se fait avec des réactions spontanées et favorables.

La valeur positive de ΔH° montre que la réaction est endothermique. L'adsorption est ainsi favorisée par une élévation de la température.

La valeur de l'enthalpie $\Delta H < 40$ kJ/mole obtenues confirme bien que les interactions adsorbant / adsorbat sont de nature physique.

II.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique qui représente l'équilibre thermodynamique adsorbant-adsorbat. Il exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant x/m (mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (mg/L).

Pour étudier l'isotherme d'adsorption, on prépare une série des béchers contenant 25 mL de solution de concentration qui varient entre 20 mg/L et 600 mg/L. L'ensemble des béchers sont agité pendant 30 min à un pH = 4, puis centrifugé et analysé.

Les valeurs de cette étude sont mentionnées dans le **tableau 11**.

Tableau 11 : Résultats obtenues d'isotherme d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_e = x/m$ (mg/g)	$C_e/(x/m)$ (g/L)	$\log C_e$	$\log (x/m)$	$\ln C_e$
20	0,113	4,972	0,023	-0,946	0,697	-2,177
50	0,287	12,428	0,023	-0,543	1,094	-1,249
60	0,355	14,911	0,024	-0,450	1,174	-1,036
80	0,163	19,959	0,008	-0,787	1,300	-1,812
100	0,272	24,932	0,011	-0,566	1,397	-1,303
120	0,532	29,867	0,018	-0,274	1,475	-0,632
160	0,730	39,818	0,018	-0,137	1,600	-0,315
180	0,840	44,790	0,019	-0,076	1,651	-0,174
200	1,013	49,747	0,020	0,006	1,697	0,013
300	1,122	74,720	0,015	0,050	1,873	0,115
400	3,212	99,197	0,032	0,507	1,996	1,167
500	11,813	122,047	0,097	1,072	2,087	2,469
550	16,643	133,339	0,125	1,221	2,125	2,812
600	24,808	143,798	0,173	1,395	2,158	3,211

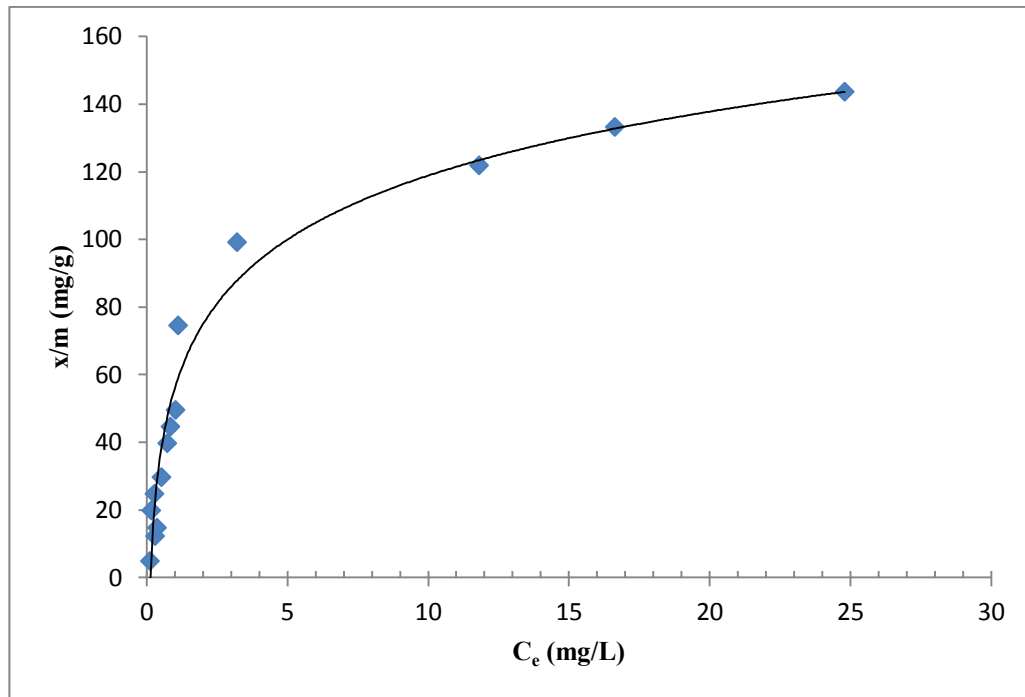


Figure 18. Isotherme d'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide

D'après la **figure 18** et selon la classification de Giles and al, l'isothermes obtenue est du type 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.4.1. Application du modèle de Langmuir ; modèle de Freundlich et le modèle de Temkin

Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

Les courbes du modèle de Langmuir ; Freundlich et de Temkin sont représentées sur les **Figures 19 ; 20 ; 21**.

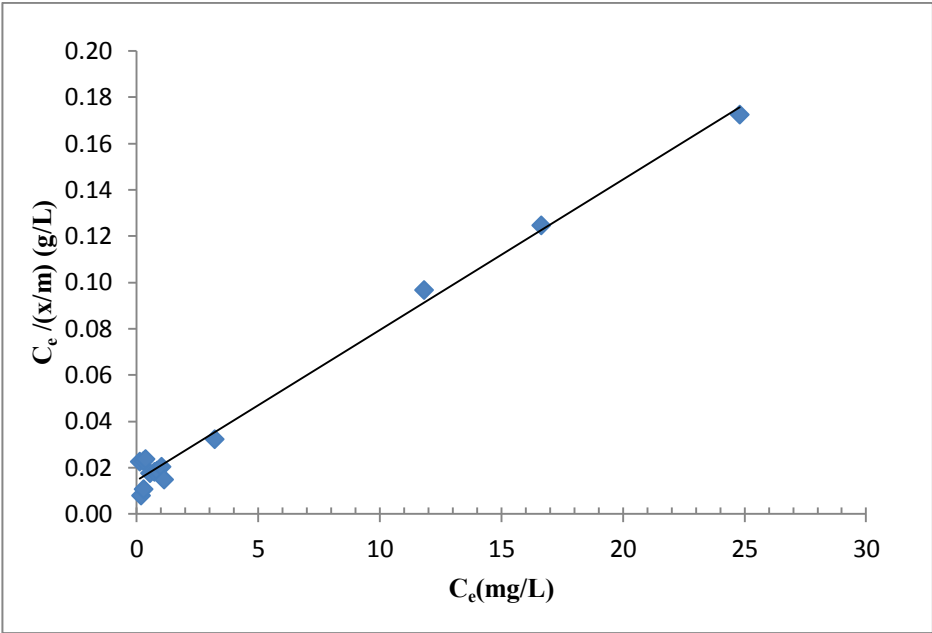


Figure 19. Application du modèle de Langmuir pour l’adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck.

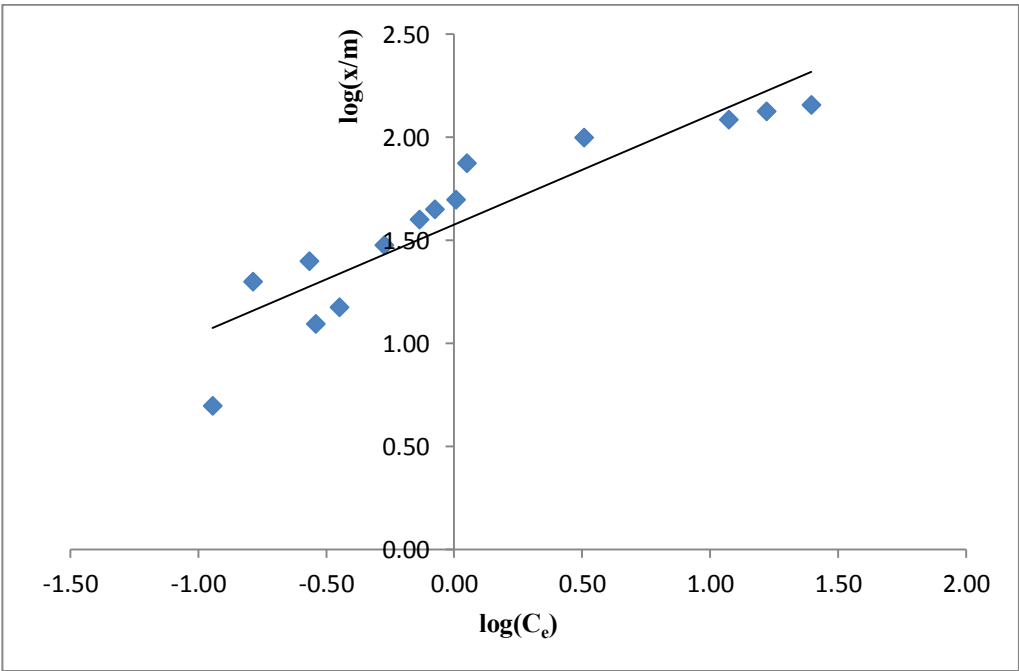


Figure 20. Application du modèle de Freundlich pour l’adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck.

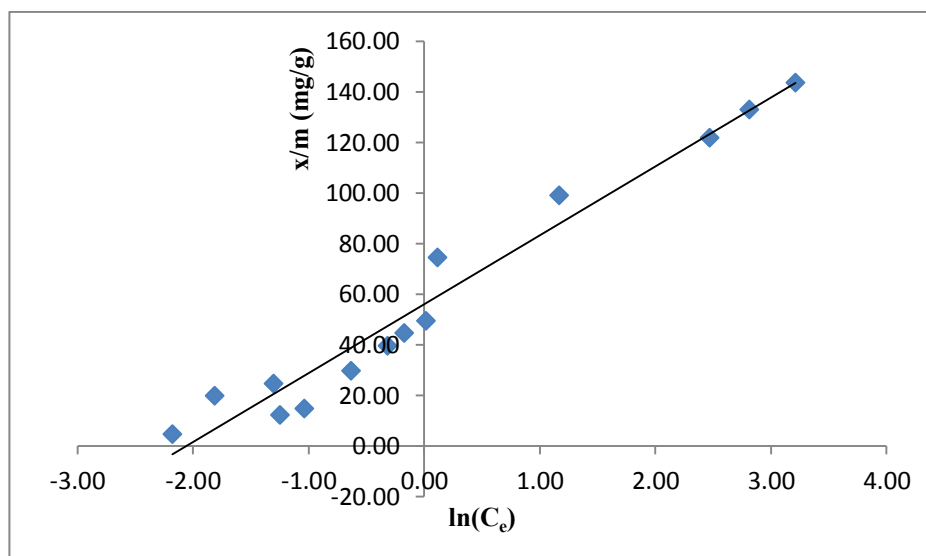


Figure 21. Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck.

A partir des modèles tracés dans les **figures 19 ; 20 ; 21**, on a regroupé les principaux paramètres pour chaque modèle et pour chaque polluant dans le **tableau 12**.

Tableau 12 : les principaux paramètres de chaque modèle.

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$								
Langmuir			Freundlich			Temkin		
$Y = 0,006x + 0,014$			$Y = 0,531x + 1,576$			$Y = 27,28x + 56,05$		
b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F	R^2	B (mg/g)	K_T (L/g)	R^2
153,84	0,44	0,989	1,88	37,722	0,831	27,28	7,809	0,962

Dans le **tableau 12**, nous avons comparé les coefficients de corrélation des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes.

L'application linéarité des formes des lois des Langmuir, Freundlich et Temkin a permis de vérifier que ces trois modèles étaient adéquats et que les rendements d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide varient dans le même sens avec les trois modèles. Le coefficient de régression R^2 le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au mode étudié.

Les valeurs des coefficients de régression R^2 de Langmuir, Temkin sont proches à l'unité 1, ce qui exprime que ces modèles sont favorables.

La valeur empirique n de modèle de Freundlich est supérieure à 1, ce qui exprime que ce modèle est aussi favorable.

Parmi ces trois modèles, le modèle de Langmuir est le meilleur modèle pour cette étude grâce à leur facteur de séparation R_L qui comprise entre 0 et 1, avec une capacité d'adsorption égale 153,84 mg/g.

II.5. Etude de la cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide, en prenant une dose et pH optimum trouvés précisément.

L'étude de la cinétique d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide sur le charbon actif Merck a été suivie en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre ; pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

Nous citons les résultats des modèles cinétiques étudiés pour l'élimination de Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck dans le **tableau 13** et les **figures 22 ; 23 ; 24** suivants :

Tableau 13 : Cinétique d'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide de concentration 100mg/L.

Temps (min)	10	15	20	30
C_e (mg/L)	0,790	0,502	0,288	0,272
$q_t = x/m$ (mg/g)	24,803	24,875	24,928	24,932
$q_e - q_t$ (mg/g)	0,130	0,058	0,004	0,000
t/q_t (min.g/mg)	0,403	0,603	0,802	1,203
$\ln (q_e - q_t)$	-2,043	-2,856	-5,481	/
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	3,162	3,873	4,472	5,477

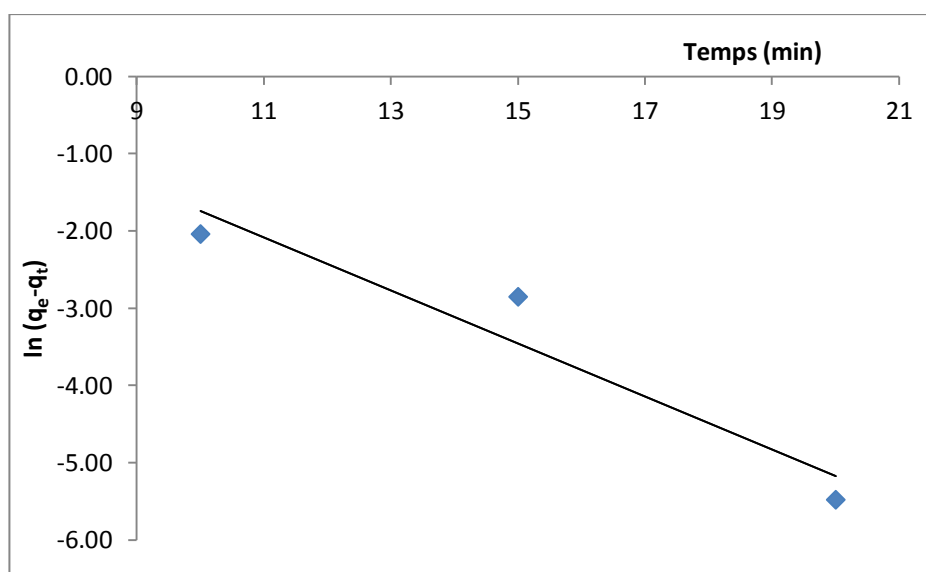


Figure 22. Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre.

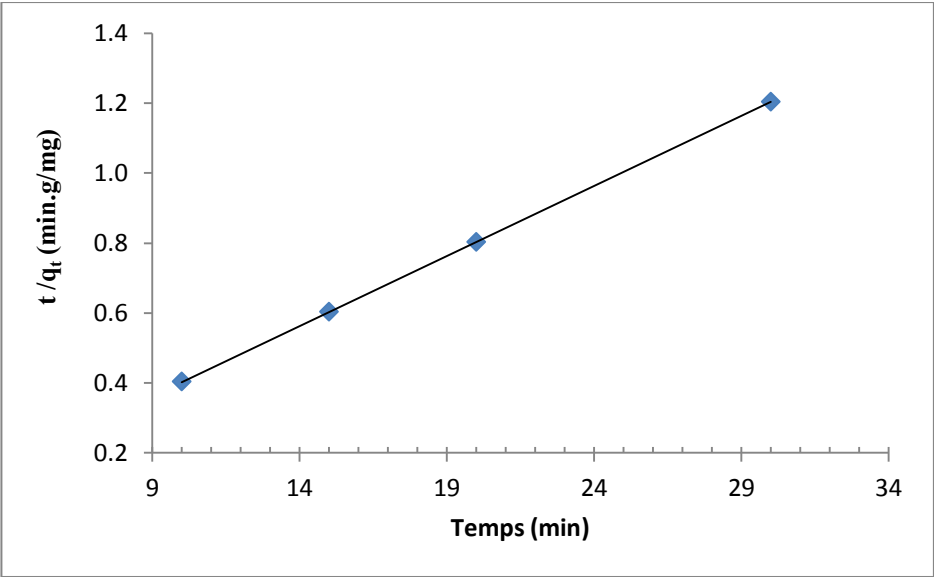


Figure 23. Cinétique d’adsorption du pseudo-second ordre.

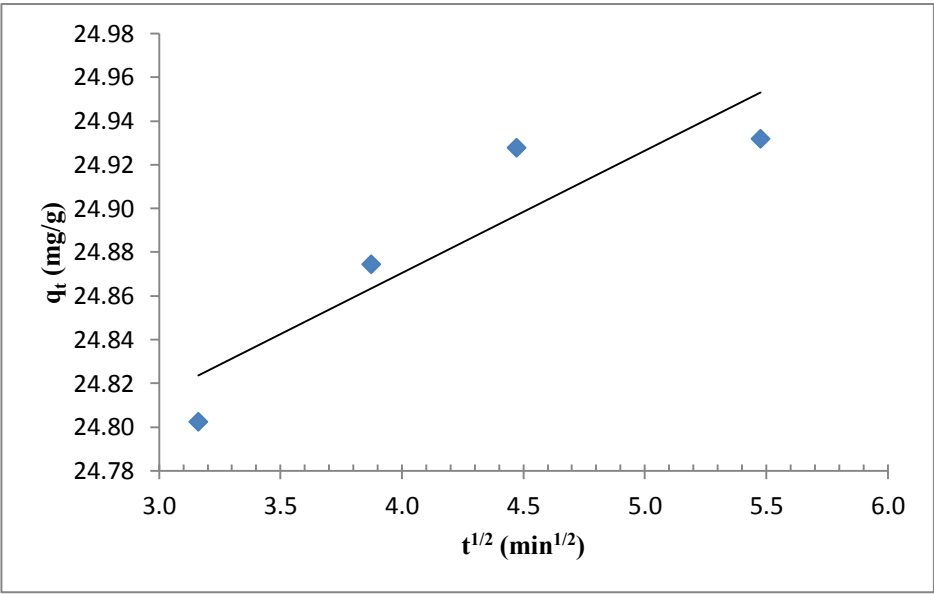


Figure 24. Cinétique d’adsorption de la diffusion intra particulaire.

Tableau 14 : paramètre cinétique de l'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif Merck.

		Hydroxy-4-acétanilide
C₀ (mg/L)		100
q_{exp} (mg/g)		24,932
Pseudo 1^{er} ordre	q _{ecal} (mg/g)	49,636
	K ₁ (min ⁻¹)	0,792
	R ²	0,9152
Pseudo 2^{ème} ordre	q _{ecal} (mg/g)	25
	K ₂ (g/mg.min)	1,231
	R ²	1
Diffusion intra particulaire	K _{int} (mg/g.min ^{1/2})	0,0559
	C	24,647
	R ²	0,8198

D'après les résultats de **tableau 14**, la valeur de coefficient de corrélation R² du modèle pseudo-second ordre est égale à l'unité 1 par rapport les deux autres modèles qui sont inférieurs à l'unité.

Aussi, la valeur de la quantité adsorbée q_{ecal} calculée par ce modèle est presque la même à celle trouvée expérimentalement pour la molécule étudiée, par contre la quantité dans le modèle pseudo premier ordre est supérieure à la quantité calculée expérimentale, ceci montre que la cinétique d'adsorption de Hydroxy-4-acétanilide est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

Dans le modèle de la diffusion intra particulaire, la valeur de C élevée (diffère de zéro) et la droite de ce modèle qui ne passe pas par l'origine, ce qui montre que l'étape de la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitant de la cinétique d'adsorption de Hydroxy-4acétanilide.

Conclusion

Conclusion

Cette étude rentre dans le cadre de dépolluer l'eau des résidus chimiques d'origine pharmaceutique, elle a pour objectif d'étudier l'efficacité d'un charbon actif commercial d'adsorber une molécule médicamenteuse : Hydroxy-4-acétanilide.

Le charbon actif commercial étudié de la marque « Merck » sans aucune modification avec un indice d'iode = 816,05 mg/g et un indice de bleu de méthylène = 297,30 mg/g.

Notre étude divise en trois parties : les paramètres d'adsorption (temps d'équilibre, la dose, pH et la température) ; la deuxième partie consiste à l'étude de l'isotherme d'adsorption et finalement l'étude de la cinétique de l'adsorption.

L'étude des paramètres d'adsorption ont montre que le meilleur taux d'élimination du Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif « Merck » est obtenu pour un temps d'équilibre = 30 min ; une dose = 4 g/L ; pH = 4 et à une température de 40°C (313K).

L'étude des paramètres thermodynamiques a révélé que le processus d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide est spontané ($\Delta G < 0$).

La valeur positive de ΔH montre que la réaction est endothermique. La valeur de l'enthalpie ($\Delta H < 40$) indique bien que le phénomène d'adsorption est physique.

Les isothermes d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide par le charbon actif présente un isotherme de type L. Les résultats de la modélisation montre que Langmuir est le modèle parfait de cette adsorption avec des coefficients de détermination = 0,989, et un facteur de séparation compris entre 0 et 1.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que la réaction d'adsorption du Hydroxy-4-acétanilide est de pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation égale 1, et la quantité adsorbée calculé est plus proche à la quantité trouvée expérimentalement.

L'étude du modèle de la diffusion intra particulaire montre que cette étape n'est pas la seule étape limitant de ce système.

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1] BOURAS, O. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France. 2003.
- [2] LUO Y., W. GUO, H.H. NGO, L.D. NGHIEM, F.I. HAI, J. ZHANG, S. LIANG et X.C. WANG. A review on the occurrence of micro pollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, Volume 473–474. 619–641.2014.
- [3] MIÈGE C., J.M. CHOUBERT, L. RIBEIRO, M. EUSÈBE et M. COQUERY. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Pollut.*, Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems, 157, 1721–1726. 2009.
- [4] D.W.Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M.,Thurman, S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1202-1211.2000.
- [5] J.P. Bound, N. Voulvolis, Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies, *Chemosphere*, 56, 1143-1155. 2004.
- [6] Artur. P.Terzyk .The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of paracétamol, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 23-45. 2001.
- [7] Artur. P.Terzyk, Gerhardrychlicki, Gtaniślawbiniak, and Jery p. Lukaszewicz. New correlation of the surface layer of charbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol it's adsorbed at different temperatures and pH, *JCIS*, 257, 13 -30. 2003.
- [8] C.G. Daughton. Environmental stewardship and drugs a pollutant, *The Lancet*, 360, 1035-1036. 2002.
- [9] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M.,Thurman, S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1202-1211. 2000.
- [10] K. Kümmerer. Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate and Risks, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 2008.
- [11] J.P. Bound, N. Voulvolis. Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies, *Chemosphere*.2004.
- [12] OudizB, Cessac, J. Brenot J.P. Maigné P., Santucci, M.C. Robé P. Charbonneau. Gestion des sites industriels potentiellement contaminés par des substances radioactives. Réalisé par l'IPSN pour le compte des ministères de l'Environnement et de la Santé. 2000.

- [13]Kebaili Z, khelfane C. Contribution à l'analyse de la qualité des effluents liquides au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager (ENIEM). Mémoire de fin d'étude, spécialité : Photologie des écosystèmes. 2014.
- [14]Bouziani M. l'eau de la pénurie aux maladies .édition IBN-KHALDOUN. Alger.93- 96. 2000.
- [15]Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique,UniversitéKasdiMerbah –Ouargla . 2013.
- [16] Cookson J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Ann Arbor Science Publishers-USA, 7. 241-279. 1978.
- [17]N.Bahlouli. Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'OranAlgérie, 2013-2014.
- [18] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS. Water traitement principales and designs,Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [19]N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springerVerlag, Berlin. Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. 37-90. 1989.
- [20] Tomlin C. D. S. The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition. 1997.
- [21] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 115, 1980.
- [22] E. KOLLER. Traitement des pollutions industrielles : eau, air, déchets, sols, boues. Aide-mémoire génie chimique, 3^{eme} edition. dunod, paris .2009.
- [23]Choumane Fatema Zohra. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat Université de Tlemcen. 2014.
- [24] H. AKSASS . Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lour par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse doctorat, université de boumerdes .2013.
- [25] Valérie Jeanne-Rose, Axelle Durimel, Nady Passé-Courtin et al. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées, Ed. Oppen book .113. 2017.
- [26] MEKIBAS Z. Influence de la chimie de surface de charbons commerciaux pour l'élimination du 4 – hydroxyacetanilide, mémoire pour l'obtention de Magister en chimi.10.2012.
- [27] N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister.30. 2013.
- [28]Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M. The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material, B80,.33-42. 2000.

- [29] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse. 2015.
- [30] BOUCIF Assia Epouse Allam. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole N.
- [31] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun. Bacterial biosorbents and biosorption, Biotech. Advances, V 26. 266-291. 2008.
- [32] N.H. Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble Alpes Français. 29, 31, 32. 2012.
- [33] J. Fu, Z. Chen, M.Wang, et al. Adsorption of methylene blue by a highefficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, chemical engineering Journal, 259. 53-61 .2015.
- [34] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Water Resources and Industrie. 2015.
- [35] T. Emmanuel. Adsorption de Cs^+ et Ni^{2+} des lanthanides sur une koalinite et une smectite jusqu'à $150^{\circ}C$: étude expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat à l'Université de Toulouse. 2005.
- [36] A. DJOURDEM .Elimination du phénol et du vert de malachite par la sciure de bois active, Mémoire de Magister, Université de Mostaganem.2009.
- [37] S. Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse .2007.
- [37] M. Clausse. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat .2008.
- [38] D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister . 2011.
- [39] H. LE PAPE. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », thèse doctorat. 2003.
- [40] J. REUNGOAT . Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. » Thèse doctorat, Université de toulouse. 2007.

- [41] S. MOUMENINE. Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire ingénieur, université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [42] N .Yahiaoui. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magistère. 2012.
- [43] D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister. 2011.
- [44] N. Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister en Chimie, Université mentouri de constantine. 2007.
- [45] T.G Lamond, H. Marsh. The surface properties of carbon II, III. 1964.
- [46] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A. Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in Chemistry and Physics of Carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York (21). 1988
- [47] C.Cadrot. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico- chimiques, cours et problèmes résolus, ellipses. 1999.
- [48] S. Brunauer. « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. 1944.
- [49] Sastri, M. V. C. Indian Institut. Science Quart. J. 1942.
- [50] Dai, M. J. Advances in colloid Interface Science. Volume 49, 249-302. 1994.
- [51] E. Errais. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis .2011.
- [52] Creangă Carmen Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat, université de Toulouse, 2007.