



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GP/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

**L'effet du rapport d'imprégnation sur la capacité
d'adsorption des polluants organiques**

Présenté par :

1. BELARIBI Wahiba
2. BELGUEROUME Batoul

Soutenu le 04 / 07 / 2019 devant le jury composé de :

Présidente	: N. DOUARA	Maître de conférences B	UMAB - Mostaganem
Examinatrice	: N. MOUSSA	Maître-assistant B	UMAB - Mostaganem
Encadrant	: Z. MEKIBES	Maître-assistant A	UMAB - Mostaganem
Co-encadrant	: H. DELALI	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 (SEA2M) de l'Université Abdelhamid IBN BADIS de Mostaganem.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à « M^{me} Z.MEKIBES » Maitre-assistant A à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de nous encadrer en nous prodiguant ses précieux conseils, et pour son aide durant toute la période du travail.

Comme Nous remercions également « M^{elle} H.DELALI » Maitre-assistant A à l'Université de Mostaganem notre, Co-encadrant.

Nos sincères remerciements vont aussi aux membres du jury « M^{me} N.DOUARA » Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem et « M^{elle} N.MOUSSA » Maitre-assistant B à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté d'évaluer notre travail et l'améliorer par leurs suggestions

Notre gratitude à tous les responsables du laboratoire académique de Faculté Abdelhamid IBN BADIS.

Enfin, nous remercions tous ceux et celles ; qui ont contribué de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont les plus chers, à commencer par

Ma très chère maman, à laquelle va ma gratitude pour ses sacrifices consentis pour mon éducation en implorant dieu de lui accorder bonne santé et longue vie.

A la mémoire de mon cher papa, ne sachant pas, comment exprimer mon grand chagrin en son absence et dont j'aurais tant aimé qu'il soit à mes côtés , en ce jour ; que ce travail soit une prière pour le repos de son âme.

A mon frère Mohamed et ma sœur Houria, en témoignage des liens qui nous unissent et pour leurs soutiens et encouragements en leur souhaitant un avenir plein de succès et de bonheur.

A mes adorables amis Nadia, Wahiba, Rima, Ibrahim

Et, enfin, à ceux qui n'ont jamais cessé de me soutenir d'une manière ou d'une autre, dans mon itinéraire d'éducation et de formation.

A monsieur AZROUG Mohamed envers lequel cette modeste dédicace ne saurait exprimer tout mon grand respect et ma profonde estime, en le remerciant vivement pour le soutien qu'il m'a toujours apportée durant toute l'année d'études.

BELGUEROUME Batoul

BELGUEROUME Batoul

Dédicace

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont les plus chers, je veux dire

A **ma mère** et **mon père**, auxquels je témoigne mon grand amour et ma reconnaissance pour leur compréhension et leurs encouragements.

Sans oublier mes frères **Mohamed, Lakhal, Djeloul**, mes sœurs **Fouziya, Khadera** et toute la famille **BELARIBI**

A L'homme de ma vie **MOHAMED** mon soutien moral et ma source de joie et de bonheur

Tous mes amis, dont ceux de la promotion Génie des procédés des matériaux 2019, surtout mes proches amis, Nadia, Mohamed, Amina.

Sans omettre mon binôme **BELGUEROUME Batoul** avec qui j'ai élaboré mon projet de fin d'étude.

BELARIBI Wahiba

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Introduction.....	4
I.2. pollution de l'eau	4
I.3. Les médicaments dans l'environnement : présence et impact	4
I.4. Théorie d'adsorption	6
I.4.1. Définition	6
I.4.2. Types d'adsorption.....	6
a) Adsorption physique.....	6
b) Adsorption chimique	6
I.4.3. Isothermes d'adsorption.....	7
I.4.4. Modélisation de l'adsorption	9
I.4.5. Grandeurs thermodynamiques	11
I.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	12
I.5. Principaux adsorbants	15
I.5.1. Charbon actif	15
I.5.2. La fabrication de charbons actifs à partir de supports naturels.....	16

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction	18
II.2. Les molécules étudiées	18
II.2.1. Paracétamol	18

II.2.1.1. Propriétés chimiques	19
II.2.1.2. Propriétés physiques	19
II.2.2. Amoxicilline	19
II.2.2.1. Propriétés chimiques	20
II.2.1.2. Propriétés physiques	20
II.3. Préparation de l'adsorbant	20
II.4. Méthodes d'analyses	22
II.4.1. La spectroscopie UV-Visible	22
II.4.2. Loi d'absorption	23
II.4.2.1. Loi de BEER LAMBERT	23
II.5. Caractérisation des adsorbants.....	24
II.5.1. Indice d'iode	24
II.5.1. Définition.....	24
II.5.1.2. Méthode iodométrique.....	24
II.5.1.3. Préparation des solutions	24
II.5.1.4. Détermination de l'indice d'iode	25
II.5.2. Détermination de l'indice de bleu de méthylène	26
II.5.2.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène (BM)	26
II.5.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage	27
II.6. Choix du charbon	29
II.7. Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pcz})	29
II.7.1. Protocole expérimental	29

II.8. Application à l'adsorption pour l'adsorbant CHA1/3 (T=700°C, 1 heure).....	31
II.8.1. Etablissement des courbes d'étalonnages	31
II.8.1.1. Préparation de la solution mère (SM) de paracétamol	31
II.8.1.1.1. Préparation des solutions filles	31
II.8.1.1.2. Courbe d'étalonnage du paracétamol	31
II.8.1.2. Préparation de la solution mère (SM) d'amoxicilline	32
II.8.1.2.1. Préparation des solutions filles	32
II.8.1.2.2. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline	32
II.8.2. Détermination du temps d'équilibre	34
II.8.3 Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption	36
II.8.4. Effet du pH sur le processus d'adsorption.....	37
II.8.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption	39
II.8.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	41
II.8.7. Isotherme d'adsorption	41
II.8.7.1. Application du modèle de FREUNDLICH et de LANGMUIR	43
II.8.8. Cinétique d'adsorption	46
Conclusion générale	50

Bibliographie

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	7
Tableau II.1. Les valeurs d'indice d'iode pour les différents charbons actifs	26
Tableau II.2. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène. $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$	28
Tableau II.3. Valeurs de l'indice de BM des deux charbons actifs	28
Tableau II.4. Point de charge zéro	29
Tableau II.5. Les Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du paracétamol	31
Tableau II.6. Les Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage d'amoxicilline.....	33
Tableau II.7. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du paracétamol	34
Tableau II.8. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'amoxicilline.....	35
Tableau II.9. Effet de la dose sur l'adsorption du paracétamol	36
Tableau II.10. Effet de la dose sur l'adsorption d'amoxicilline	36
Tableau II.11. Effets du pH sur l'adsorption du paracétamol (100mg/L)	38
Tableau II.12. Effets du pH sur l'adsorption sur l'adsorption d'amoxicilline (200mg/L)	38
Tableau II.13. Effet de la température sur l'adsorption.....	39
Tableau II.14. Paramètres thermodynamiques d'adsorption	41
Tableau II.15. Constantes de FREUNDLICH et de LANGMUIR.....	45
Tableau II.16. Paramètres cinétiques d'adsorption.....	47

Liste des figures

Figure I.1. Classification des isothermes d’adsorption selon Giles et al..... 9

Figure I.2. Modèle d’adsorption en monocouche 10

Figure I.3. Représentation linéaire du modèle du pseudo-premier ordre..... 13

Figure I.4. Représentation linéaire du modèle du pseudo-second ordre 15

Figure I.5. Charbon actif en poudre et en grain 15

Figure I.6. Les étapes de fabrication d’un charbon actif..... 16

Figure II.1. Structure du paracétamol 18

Figure II.2. Structure semi-développée de l’amoxicilline 20

Figure II.3. Préparation du charbon actif poudre 21

Figure II.4. Spectrophotomètre mono-faisceau..... 22

Figure II.5. Courbe d’étalonnage du bleu de méthylène..... 28

Figure II.6. Représentation du pH_{pcz} de point de charge zéro..... 30

Figure II.7. Courbe d’étalonnage du paracétamol 32

Figure II.8. Coure d’étalonnage d’amoxicilline..... 33

Figure II.9. Evolution du taux d’élimination en fonction du temps..... 35

Figure II.10. Evolution du taux d’élimination en fonction de la dose 37

Figure II.11. Evolution du taux d’élimination en fonction du pH 38

Figure II.12. Taux d’élimination à différentes températures 40

Figure II.13. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ 40

Figure II.14. Isotherme d’adsorption du paracétamol..... 42

Figure II.15. Isotherme d’adsorption d’amoxicilline 42

Figure II.16. Application du modèle de LANGMUIR pour l’adsorption du paracétamol 43

Figure II.17. Application du modèle de FREUDLICH pour l’adsorption du paracétamol 44

Figure II.18. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption d'amoxicilline.....	44
Figure II.19. Application du modèle de FREUDLICH pour l'adsorption d'amoxicilline.....	45
Figure II.20. La cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre	46
Figure II.21. La cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre	47

Introduction générale

L'eau représente le constituant majeur de la matière vivante. Chez la plupart des êtres vivants, la teneur en eau est de l'ordre de 70%, voire davantage [1]. L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Sa pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés développées, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution, si possible à la source, ou dans les effluents, si nécessaire, avec des traitements curatifs appropriés.

Le génie des procédés, très concerné par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, s'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois, en amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement d'effluents adaptés aux divers effluents industriels.

Ainsi, s'agissant du domaine de la santé humaine et animale, chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques qui sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire ont pour conséquence la présence, des molécules pharmaceutiques détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80. Cependant, ce n'est que récemment que des études ont mis en relief l'existence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux. D'où l'intérêt plus accru pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts de ces produits sur l'environnement et la santé [1].

L'objet de ce présent travail est donc l'étude de l'élimination de produits pharmaceutiques « paracétamol et amoxicilline » dans l'eau par adsorption sur le charbon actif en poudre.

Le charbon actif, grâce à son grand pouvoir adsorbant, est un moyen très efficace de traitement des eaux usées.

Notre étude est constituée de deux parties:

Dans la première partie, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble les données essentielles :

- Des généralités sur la pollution.
- Des généralités sur l'adsorption.

La deuxième partie porte sur :

- Les matériels et méthodes utilisés.
- L'étude expérimentale de l'adsorption des polluants sur charbon actif.

Nous terminons l'étude par une conclusion.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons parler de la pollution des eaux et en particuliers de la pollution issue des produits médicamenteux. Nous parlerons aussi de l'adsorption, qui est une technique de traitement ainsi que du charbon actif qui est un des supports utilisés dans les phénomènes d'adsorption.

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, ...etc.), les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces,...etc.

Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc. [2]

I.3. Les médicaments dans l'environnement : présence et impact [3]

À l'heure actuelle, plus de 4.000 molécules actives sont utilisées dans la formulation de médicaments à destination humaine ou vétérinaire. Une fois consommées, ces substances et leurs métabolites sont rejetés par l'organisme et se retrouvent plus ou moins directement dans l'environnement à travers les eaux usées des hôpitaux, des logements ou encore des exploitations agricole.

Si la surveillance et la mesure des polluants ont fortement progressé ces trente dernières années, elles se sont principalement concentrées sur les produits chimiques et les pesticides mais très peu sur les médicaments.

De nombreuses études ont révélé la présence en faible quantité ($\mu\text{g/l}$) d'hormones naturelles et de synthèse, d'antibiotiques, d'antiparasitaires, de produit anti-cholestérol ou encore d'anticancéreux radioactifs, dans les cours d'eau, les eaux souterraines et parfois dans l'eau potable.

Ces molécules, les plus utilisées mais pas forcément les plus toxiques, ne sont pas éliminées par les stations d'épuration et les installations de fabrications d'eau potable qui n'ont pas été conçues dans ce sens. Il peut même se produire parfois une transformation en métabolites actifs au sein des installations.

Certains médicaments peuvent également être absorbés dans les boues issues du traitement des eaux et on ignore quel est leur devenir en cas d'épandage dans les sols agricoles.

Certains effets sur l'environnement sont connus à travers les tests d'écotoxicité effectués sur certains animaux aquatiques en amont de la mise sur le marché des médicaments par les entreprises pharmaceutique. Ces molécules présentent généralement une faible toxicité aiguë (forte dose, courte durée d'exposition) mais aucune donnée n'est disponible concernant les effets de doses à long terme (toxicité chronique).

Certaines études ont révélé des cas de féminisation de certains poissons exposés à des hormones de synthèse féminines provenant de la pilule contraceptive ou encore des phénomènes de résistances aux antibiotiques

Mais de nombreuses questions restent encore sans réponse : impacts sur certains organismes du sol surtout en ce qui concerne les médicaments vétérinaires, effet dû au mélange des substances dans l'environnement ce qu'on appelle « effet cocktail », caractérisation des sous-produits...

I.4. Théorie d'adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide, par l'intermédiaire de liaison de type Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [4].

I.4.2. 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.

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). 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 Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [5].

b) Adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. [5].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.1

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

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Multicouches	Monocouche
Chaleur d'adsorption (kJ/mol)	50	100 à 500

I.4.3. 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.2.

- **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 forées 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).

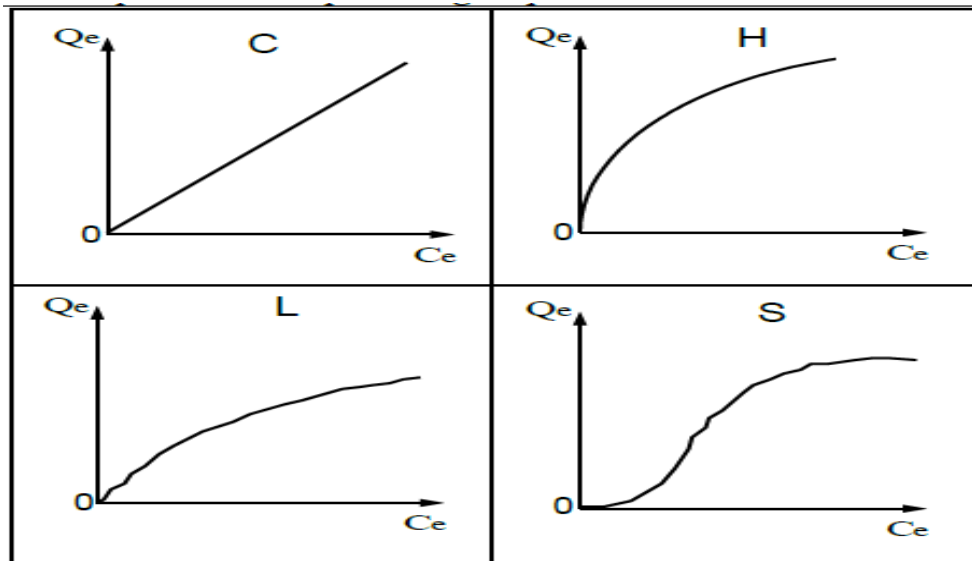


Figure I.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

I.4.4. 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).

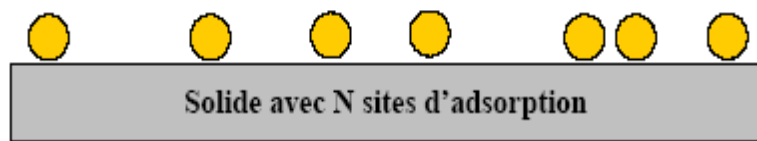


Figure I.2. Modèle d'adsorption en monocouche [6].

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 [7].

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.4.5. 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 :

$$\text{Ln } K_d = (- \Delta H / RT) + (\Delta S / R) \quad (\text{I.4})$$

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 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.4.6. 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 [8] :

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

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

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

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 $\log (q_e)$.

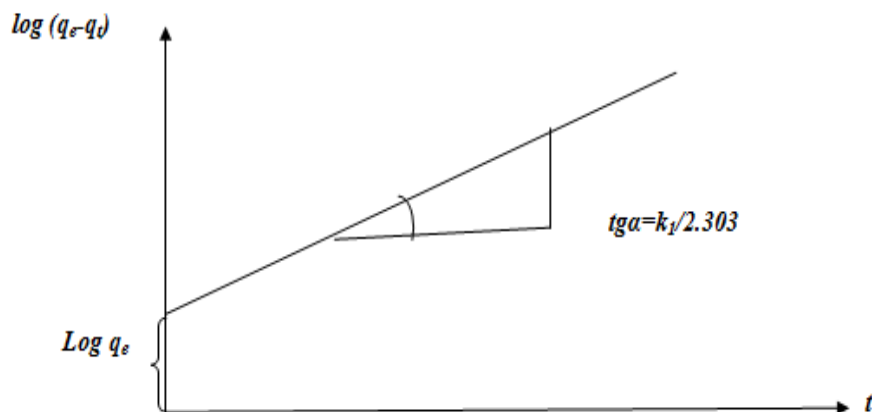


Figure I.3. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

- **Modèle de pseudo-second ordre**

HO et MCKAY ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation suivante [9] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (\text{I.10})$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{I.11})$$

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}).

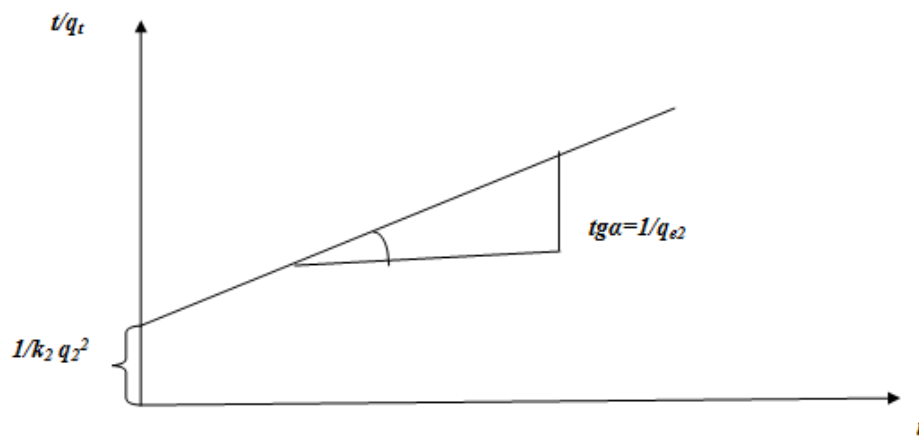


Figure I.4. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

I.5. Principaux adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées.

I.5.1. Charbons actifs

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. Il est obtenu à partir de matières organiques carbonisées, puis activées. Il présente une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant, il existe sous forme de poudre et de grains.

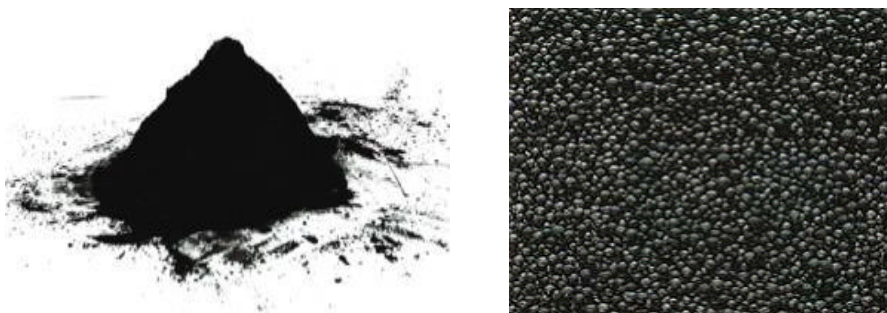


Figure I.5. Charbon actif en poudre et en grain.

I.5.2. La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure I.6). La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulé; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif. La préparation des supports subit les opérations résumées dans l'organigramme

ci –dessous :

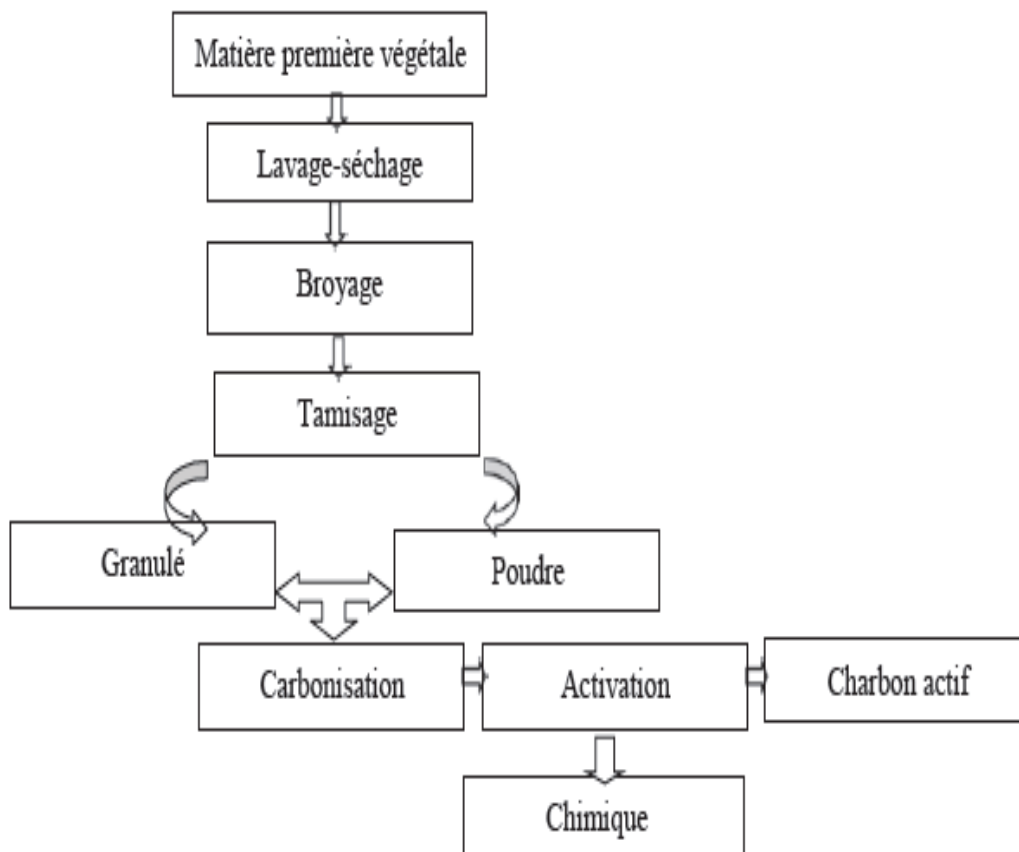


Figure I.6. Les étapes de fabrication d'un charbon actif.

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 suivies pour l'étude d'adsorption et les résultats obtenus.

II.2. Les molécules étudiées

Notre choix s'est porté sur deux polluants organiques : le paracétamol et l'amoxicilline

II.2.1. Paracétamol

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. Il est indiqué dans le traitement des symptômes d'intensité faible à modérée.

Le paracétamol est un dérivé phénolique. Sa structure comporte donc un cycle benzénique substitué par un groupement hydroxyle et un groupement acétamide en position para[10].

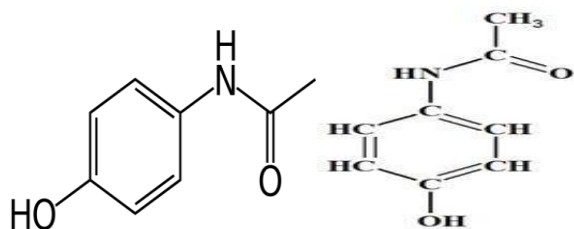


Figure II.1. Structure du Paracétamol.

II.2.1.1. Propriétés chimiques

- **Formule brute** : $C_8H_9NO_2$
- **Masse molaire** : 151,163 g/mol
- **pKa** : 9,38

II.2.1.2. Propriétés physiques

- **Température de fusion** : 170°C
- **Densité** : $d = 1,293$
- **Solubilité** :
 - Eau : 14 g/L à 20°C (peu soluble)
 - Ethanol : très soluble.

II.2.2. Amoxicilline

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.

L'amoxicilline est une molécule dont la masse moléculaire est de 365,4 g/mol. Tel qu'illustré à la figure II.2 ci-dessous, elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β -lactame[11].

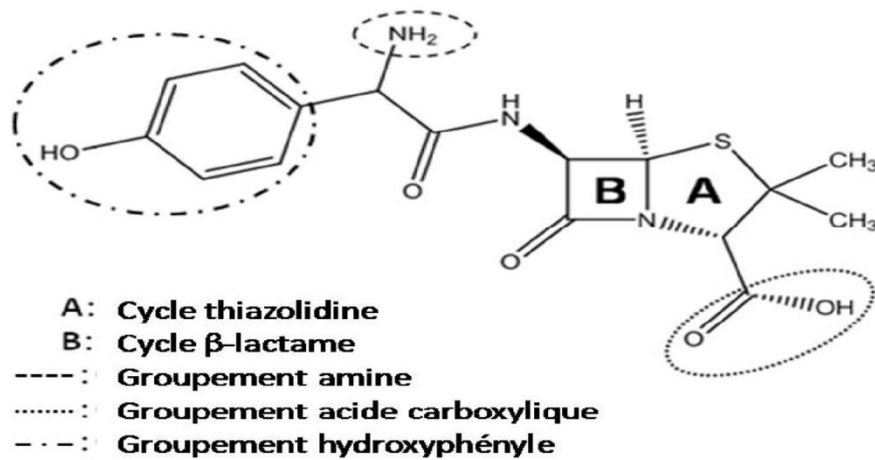


Figure II.2. Structure semi-développée de l'amoxicilline.

II.2.2.1. Propriétés chimiques

- Formule brute : $C_{12}H_{19}N_3O_5S$
- Masse molaire : 365,4 g/mol
- pKa : 2,8

II.2.2.2. Propriétés physiques

- Température de fusion : 194 °C
- Densité : $d = 1,293$
- Solubilité :
 - Eau : 3430mg/Là 25°C

II.3. Préparation de l'adsorbant

Nous avons fabriqué deux charbons actifs à partir d'un déchet végétal, le premier charbon a été obtenu à partir d'un traitement chimique avec du H_3PO_4 avec un rapport 1/3 (masse du $H_3PO_4 = 3 \times$ masse du déchet végétal) et le second charbon a été obtenu avec le

même traitement chimique mais avec un rapport 1/2 (masse du $H_3PO_4 = 2 \times$ masse du déchet végétal). Le protocole suivi pour la fabrication de ces charbons est expliqué dans le schéma ci-dessous :

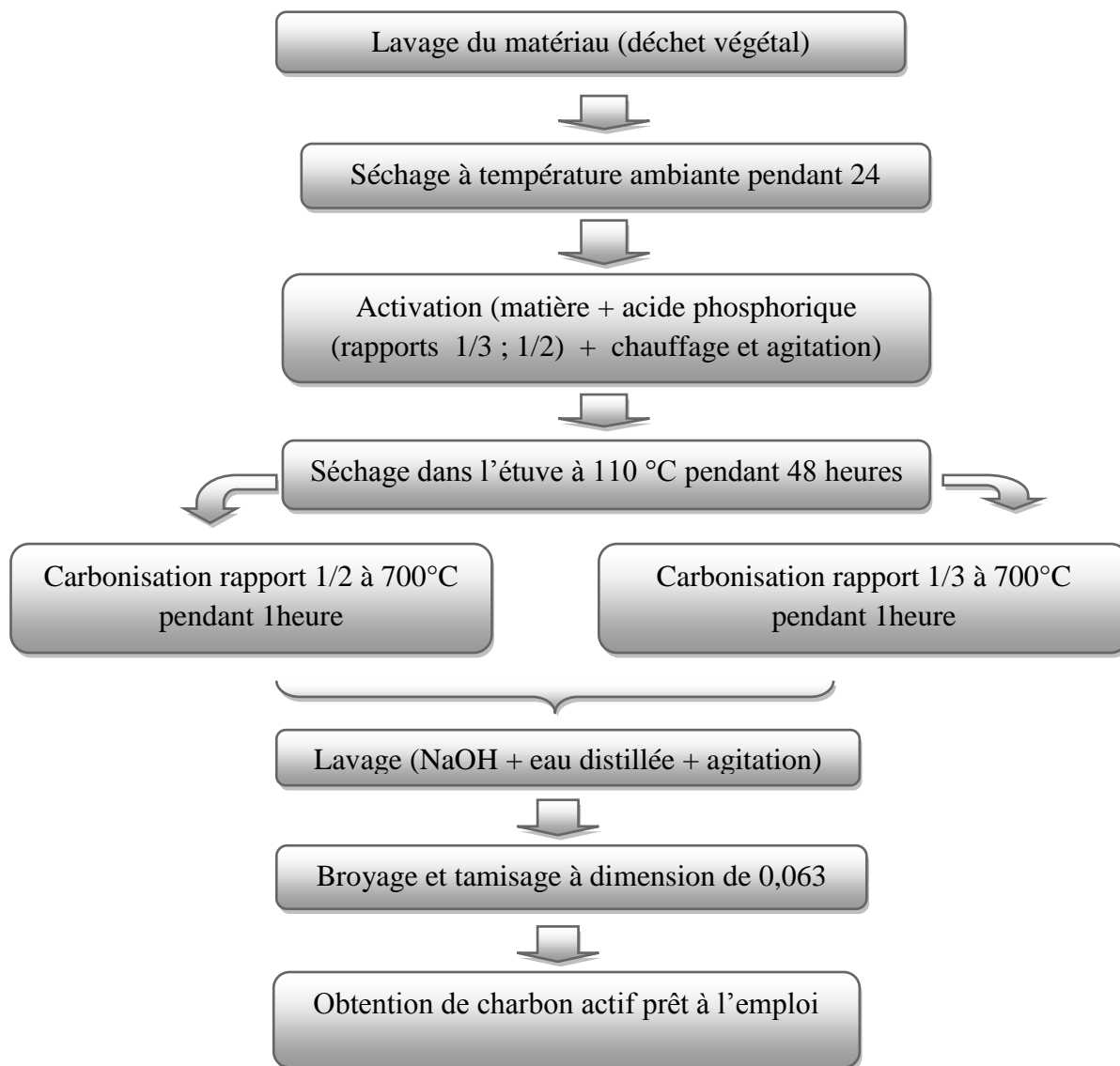


Figure II.3. Préparation du charbon actif poudre.

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 UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm.

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [12].

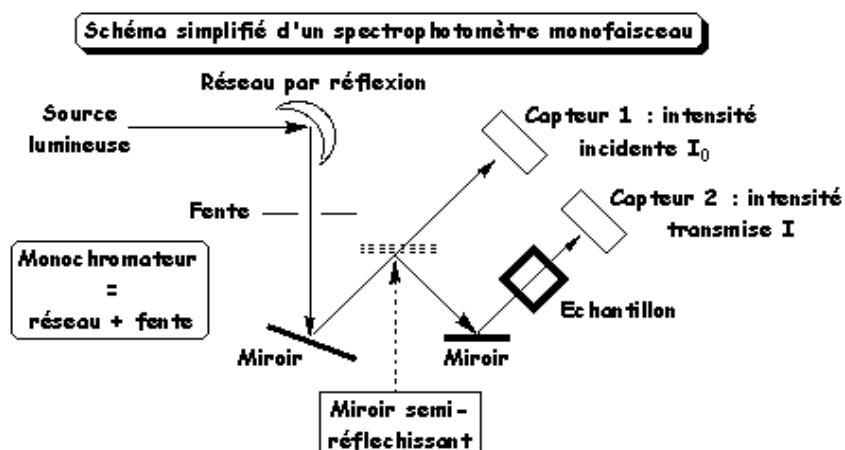


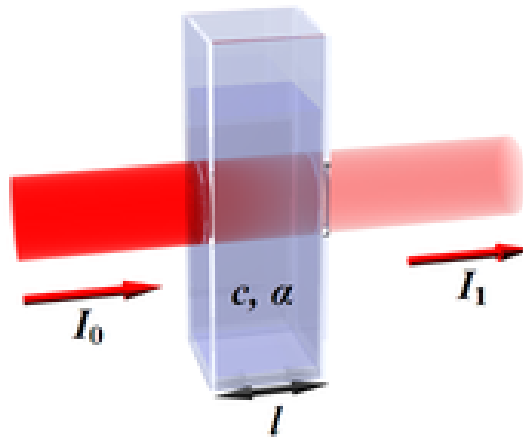
Figure II.4. Spectrophotomètre mono-faisceau.

II.4.2. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

II.4.2.1. Loi de BEER LAMBERT

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur ℓ de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve [13].



La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell \quad (\text{II.1})$$

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.

k : 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

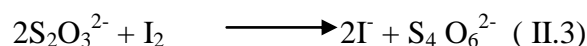
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [14]. L'indice d'iode est déterminé par iodométrie.

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 :

$$I = \frac{(50 - v') * N * 126.93}{m} \quad (\text{II.4})$$

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. Les valeurs d'indice d'iode pour les différents charbons actifs.

Charbon actif	Rapport 1/2	Rapport 1/ 3
Indice d'iode (mg/g)	96,46	255,21

D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'indice d'iode augmente avec l'augmentation de la masse de l'agent chimique H_3PO_4 , il passe de (96.46 mg/g) pour le charbon (rapport 1/2) à (255,21 mg/g) pour le charbon (rapport 1/3).

Augmenter la masse de l'agent chimique permet d'avoir un matériau de porosité plus développée.

D'une façon générale, 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.

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 charbon (rapport 1/3) et du charbon (rapport 1/2) 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 :

$$\frac{x}{m} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m \cdot 1000} * \nu \text{ (II.5)}$$

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

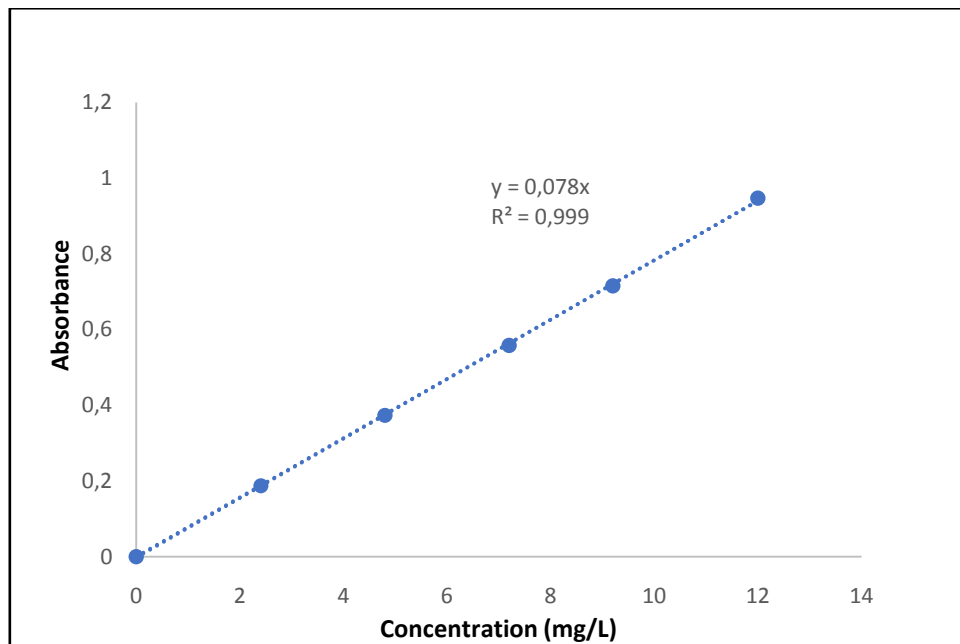


Figure II.5. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

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

Tableau II.3. Valeurs d'indice de BM des deux charbons actifs.

Charbon actif	Rapport 1/2	Rapport 1/3
Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)	120,52	52,61

D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'augmentation de la masse de l'agent chimique H_3PO_4 a un effet sur l'indice de BM ; il est passé de (120,52 mg /g) pour le charbon (rapport 1/2) à (52,61 mg/g) pour le charbon (rapport 1/3).

On peut conclure que l'augmentation de la masse du H_3PO_4 détériore la surface du matériau, sa mésoporosité diminue.

II.6. Choix du charbon

D'après les résultats de l'indice d'iode, nous avons décidé de travailler (application d'adsorption) avec le charbon (rapport 1/3) ; qu'on nommera CHA1/3.

II.7. 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.7.1. 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 CHA1/3 est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl à différents pH

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

Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH (final) = pH (initial)$ 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.6.

Tableau II.4. Point de charge zéro

Adsorbants	pH_{pcz}
CHA1/3	3,29

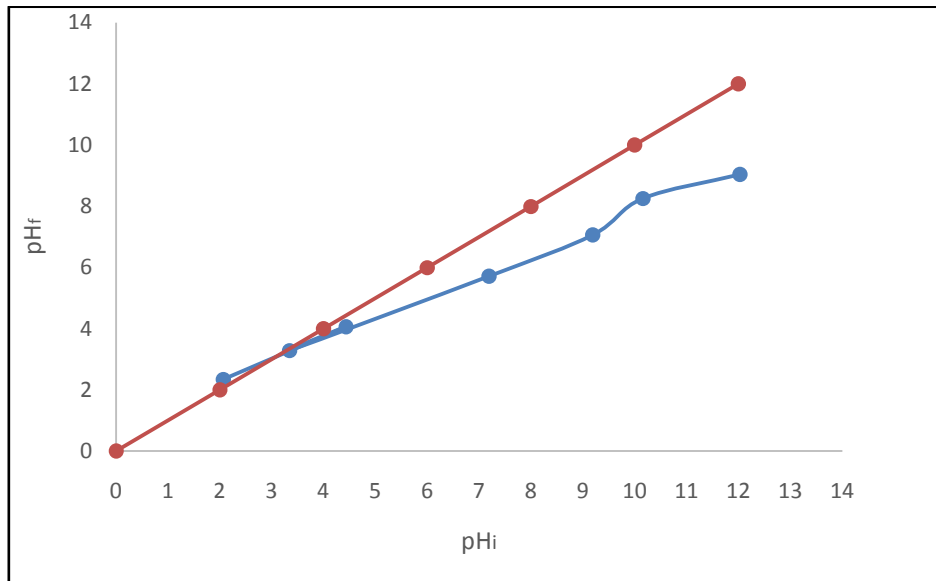


Figure II.6. Représentation du pH de Point de Charge Zéro

Le graphe qui se trouve ci-dessus montre que :

La valeur du pH_{pcz} est égale à 3,29 ; ce qui signifie que pour une valeur de pH de soluté au-dessous de 3,29 ($pH < pH_{pcz}$), la surface du charbon sera chargée positivement et à pH de soluté au-dessus de 3,29 ($pH > pH_{pcz}$), la surface du charbon sera chargée négativement.

II.8. Application à l'adsorption pour l'adsorbant CHA1/3 (T=700°C, 1heure)

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

II.8.1. Etablissement des courbes d'étalonnages

II.8.1.1. Préparation de la solution mère (SM) de paracétamol

Une solution mère est préparée en pesant 0,50 g de paracétamol, qu'on dissout avec de l'eau distillée dans une fiole de 500 mL, la concentration correspondante est de 1000mg/L.

II.8.1.1.1. Préparation des solutions filles

A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 2 à 14 mg/L ont été préparés.

II.8.1.1.2. Courbe d'étalonnage du paracétamol

Chaque étalon a été analysé dans le domaine de visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 242 nm, qui a été déterminée par balayage.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5 et représentés graphiquement sur la figure II.7.

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

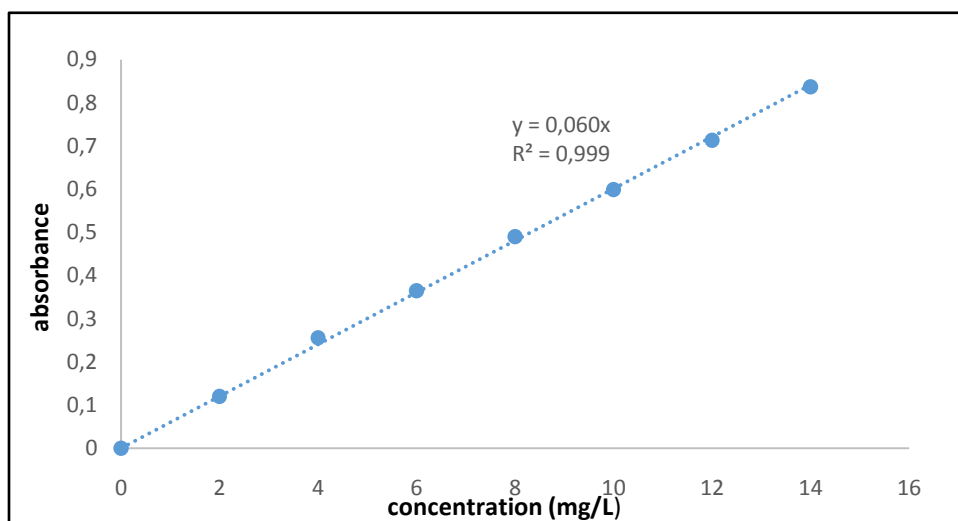


Figure II.7. Courbe d'étalonnage du paracétamol.

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.8.1.2. Préparation de la solution mère (SM) d'amoxicilline

Une solution mère est préparée en pesant 0,50 g d'amoxicilline, qu'on dissout avec de l'eau distillée dans une fiole de 500 mL, la concentration correspondante est de 1000 mg/L.

II.8.1.2.1. Préparation des solutions filles

A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 2 à 30 mg/L ont été préparés.

II.8.1.2.2. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline

Chaque étalon a été analysé dans le domaine de visible par spectrophotométrie 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.8.

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

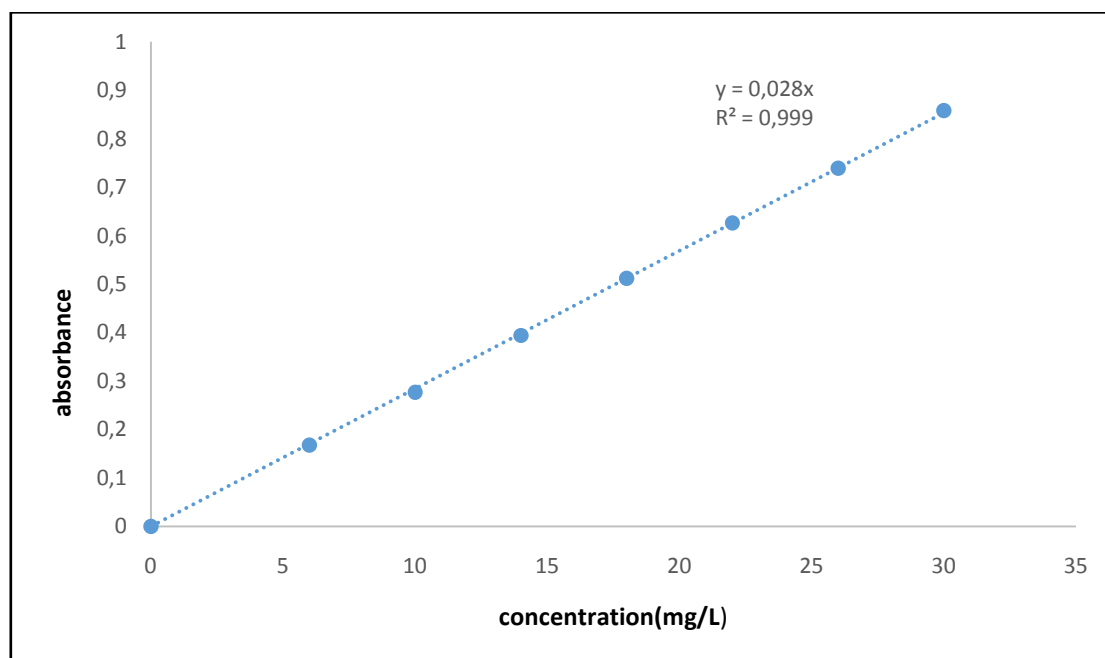


Figure II.8. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline.

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.8.2. Détermination du temps d'équilibre

Afin d'étudier le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour le paracétamol et l'amoxicilline, nous avons préparé deux solutions arbitraires de concentrations de 50 mg/L et 100mg/L (pour le paracétamol) et deux solutions de concentrations de 100 mg/L et 200mg/L (pour l'amoxicilline) et nous avons 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.9.

Tableau II.7. Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du paracétamol (CHA 1/3).

Temps (min)	5	20	30	60	90	120	180
C₀=50 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	5,87	5,07	4,65	4,77	4,83	4,83	4,68
Taux (%) d'élimination	88,27	89,87	90,70	90,47	90,33	90,33	90,63
C₀=100 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	38,42	35,03	33,98	32,77	32,67	32,63	33,33
Taux (%) d'élimination	61,58	64,97	66,02	67,23	67,33	67,37	66,67

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

Temps (min)	5	20	30	60	90	120	180
C₀=100 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	0,32	0,268	0,104	0,04	0,069	0,048	0,031
Taux (%)d'élimination	88,57	90,43	96,29	98,57	97,54	98,29	98,89
C₀=200 (mg/L)							
Ceq (mg/L)	12.71	12.21	11.04	10.54	10.71	10.75	10.89
Taux (%) d'élimination	93.64	93.89	94.48	94.73	94.64	94.63	94.55

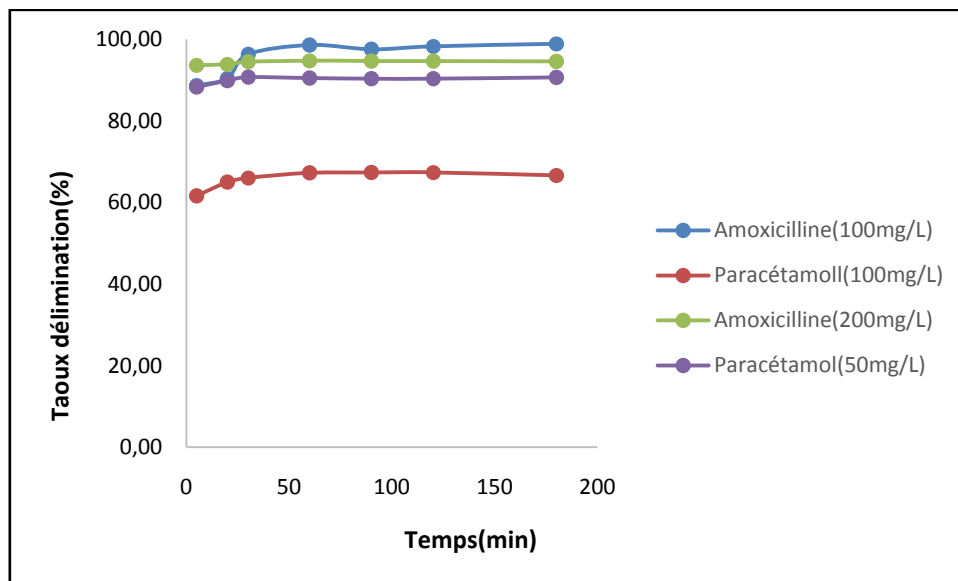


Figure II.9. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps.

On constate d'après la figure II.9 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 1 heure pour les deux polluants ainsi que pour toutes les concentrations étudiées.

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

II.8.3. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption

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 50 mg/L pour le paracétamol et 200 mg/L pour l'amoxicilline. 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 II.10 et représentés graphiquement sur la figure II.10.

Tableau II.9. Effet de la dose sur l'adsorption du paracétamol.

Dose (g/L)	1	2	3	4	5	6	8	12
Paracétamol ($C_0 = 50\text{mg/L}$)								
Ceq(mg/L)	44,08	23,98	8,70	3,97	2,67	1,53	0,73	0,23
Taux (%) d'élimination	11,83	52,03	82,60	92,07	94,67	96,93	98,53	99,53

Tableau II.10. Effet de la dose sur l'adsorption d'amoxicilline.

Dose (g/L)	1	2	3	4	5	6	8	12
Amoxicilline ($C_0 = 200\text{mg/L}$)								
Ceq(mg/L)	66,86	38,39	23,29	9,79	6,21	4,14	3,11	2,29
Taux (%) d'élimination	66,57	80,80	88,36	95,11	96,89	97,93	98,45	98,86

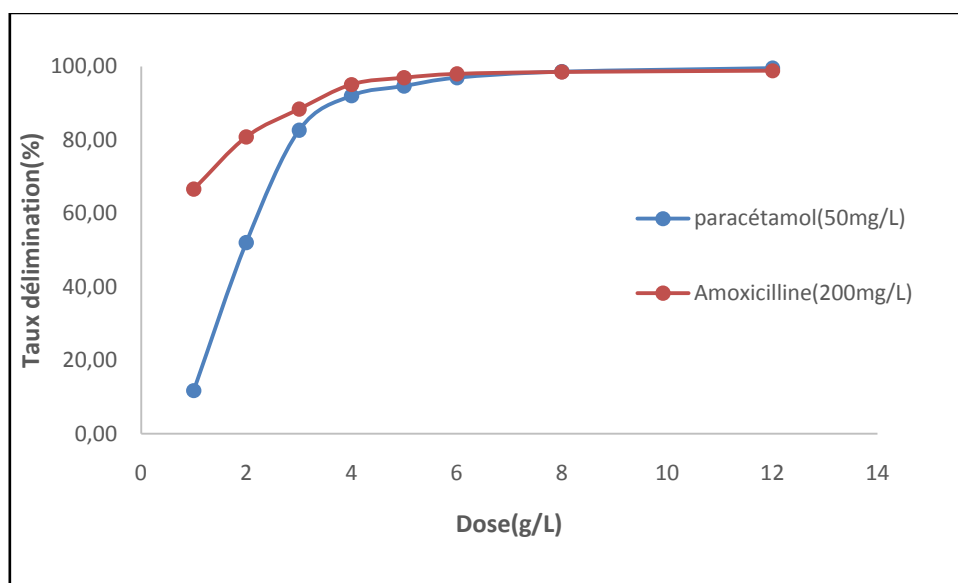


Figure II.10. Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose.

La figure II.10 montre qu'une augmentation dans la masse du charbon cause une 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.8.4. Effet du pH sur le processus d'adsorption

pH signifie le potentiel d'hydrogène. C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. Le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH.

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 CHA1/3 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.11 et II.12 et représentés graphiquement dans la figure II.11.

Tableau II.11. Effets du pH sur l'adsorption du paracétamol (100 mg/L).

pH	2	3	4	5,7	7	9	11	12
Ceq(mg/L)	26,05	29,47	35,90	34,87	34,98	34,48	34,95	28,23
Taux (%)d'élimination	73,95	70,53	64,10	65,13	65,02	65,52	65,05	71,77

Tableau II.12. Effets du pH sur l'adsorption d'amoxicilline (200 mg/L).

pH	2	3	4	5,3	7	9	11	12
Ceq(mg/L)	11,36	10,11	11,50	12,00	12,54	17,07	45,25	49,07
Taux (%)d'élimination	94,32	94,95	94,25	94,00	93,73	91,46	77,38	75,46

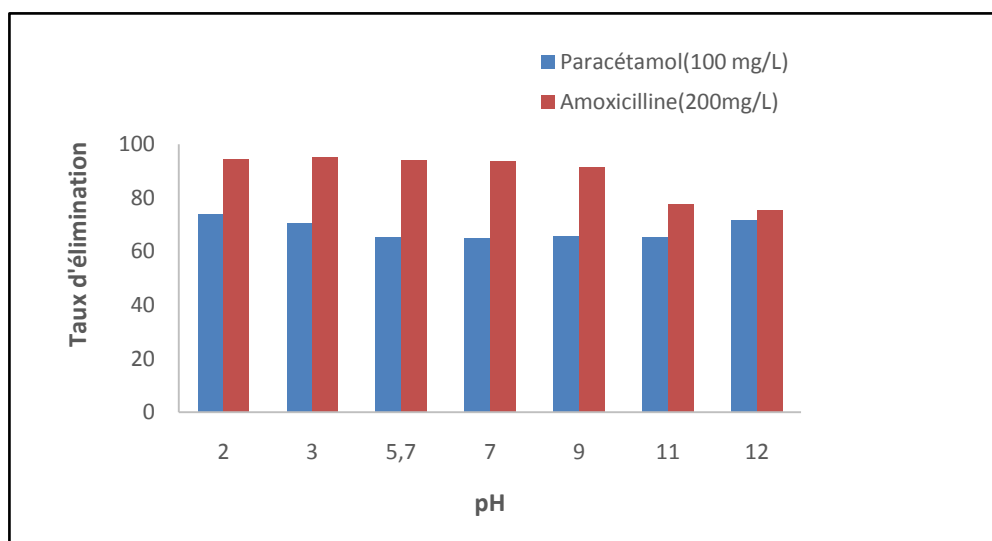


Figure II.11. Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.

D'après la figure II.11 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 2 pour le paracétamol et 3 pour l'amoxicilline.

II.8.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

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 (25 ;30 ;35 ; 40 ;45et 50°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.13 et représentés sur la figure II.12.

Tableau II.13. Effet de la température sur l'adsorption.

Température (K)		298	303	308	313	318	323
1000/ T (K⁻¹)		3,35	3,30	3,24	3,19	3,14	3,09
Paracétamol (C ₀ = 50mg/L)	Céq (mg/L)	2,67	3,23	4,58	4,13	4,52	5,00
	Taux (%) d'élimination	94,67	93,53	90,83	91,73	90,97	90,00
	LnK_d	2,88	2,67	2,29	2,41	2,31	2,20
Amoxicilline (C ₀ = 200mg/L)	Céq (mg/L)	6,29	6,71	6,96	7,29	7,50	8,29
	Taux (%) d'élimination	96,86	96,64	96,52	96,36	96,25	95,86
	Ln K_d	3,43	3,36	3,32	3,28	3,25	3,14

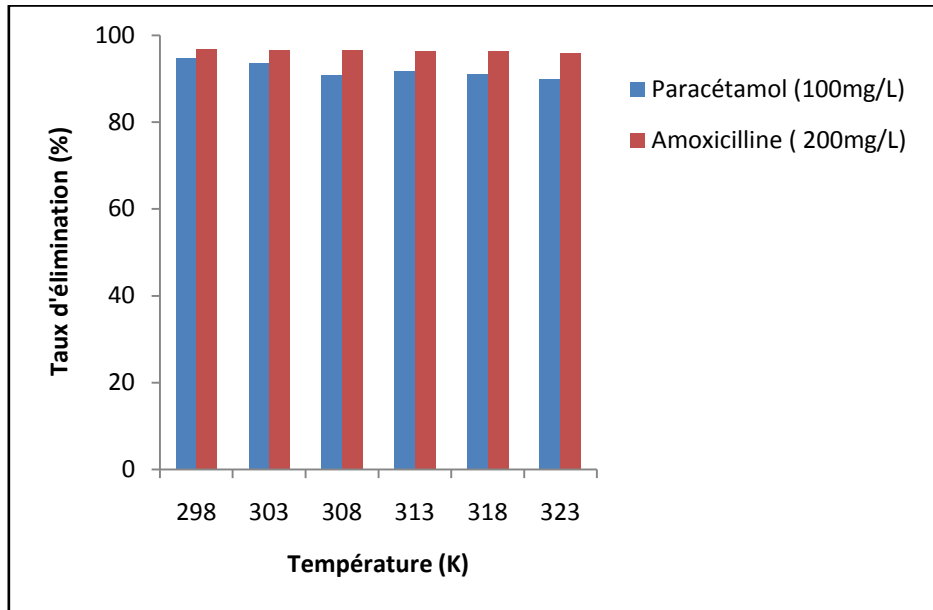


Figure II.12. Taux d'élimination à différentes températures.

D'après la figure II.12, on ne constate que les taux d'élimination du paracétamol et d'amoxicilline diminuent avec l'augmentation de la température.

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.13.

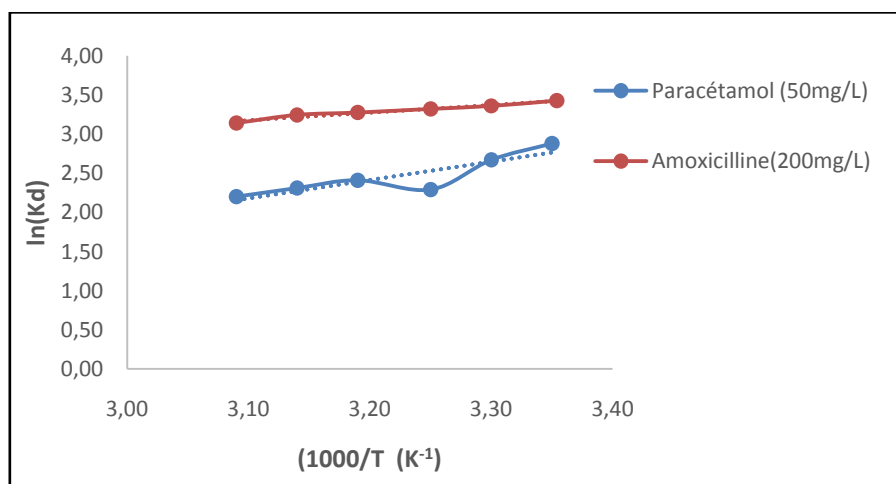


Figure II.13. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$.

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.14 regroupe les grandeurs thermodynamiques pour les deux polluants.

II.8.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Tableau II.14. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.

Adsorbant	Equation : paracétamol ($C_0= 100\text{mg/L}$)						ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
	Y = 2,347X-5,0977 l							
	ΔG° (KJ/mol)							
CHA1/3	298K	303K	308K	313K	318K	323K	-20 ,14	-0,044
	-7,13	-6,73	-5,88	-6,27	-6,11	-5,90		
Adsorbant	Equation : amoxicilline ($C_0= 200\text{mg/L}$)						ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
	Y = 0,9782X+0,145							
	ΔG° (KJ/mol)							
CHA1/3	298K	303K	308K	313K	318K	323K	-8.13	-1.21
	-8.50	-8.47	-8.50	-8.54	-8.60	-8.44		

L'analyse des paramètres thermodynamique montre que le processus d'adsorption des deux polluants par CHA1/3 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'adsorbant.

II.8.7. Isotherme d'adsorption

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 :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (\text{II.6})$$

Où

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

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (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.14.

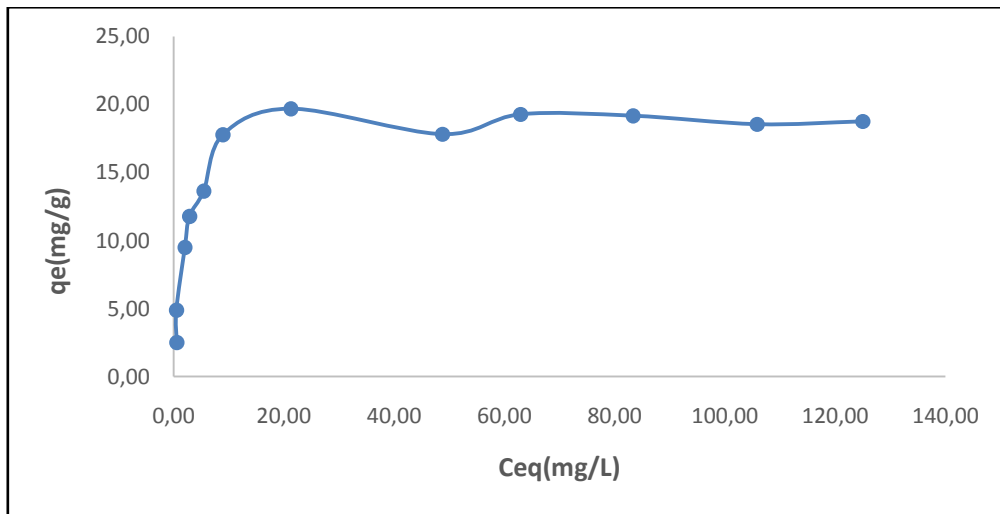


Figure II.14. Isotherme d'adsorption du paracétamol.

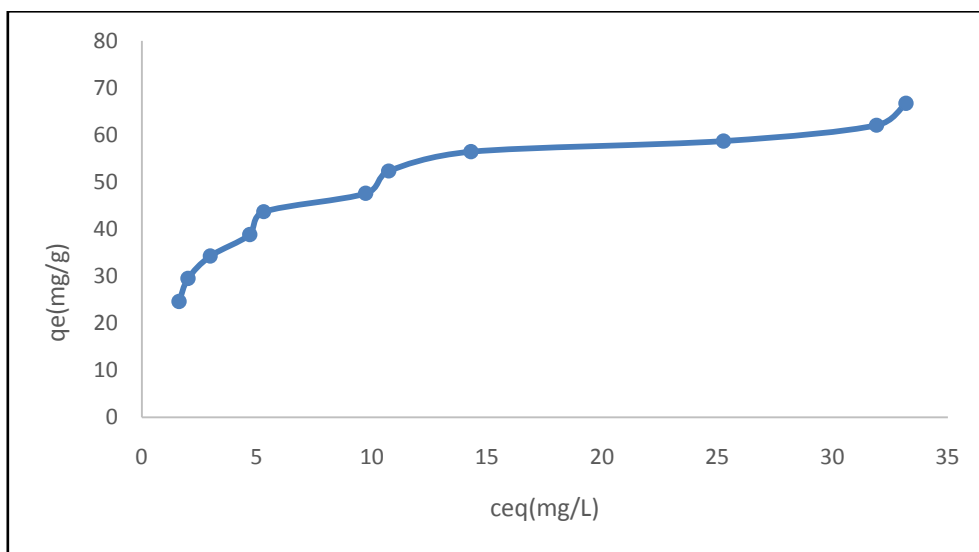


Figure II.15. Isotherme d'adsorption d'amoxicilline.

D'après les figure II.14 et II.15, 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.8.7.1. Application du modèle de FREUNDLICH et de LANGMUIR

Pour quantifier la capacité d'adsorption du CHA1/3 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.16 à II.19.

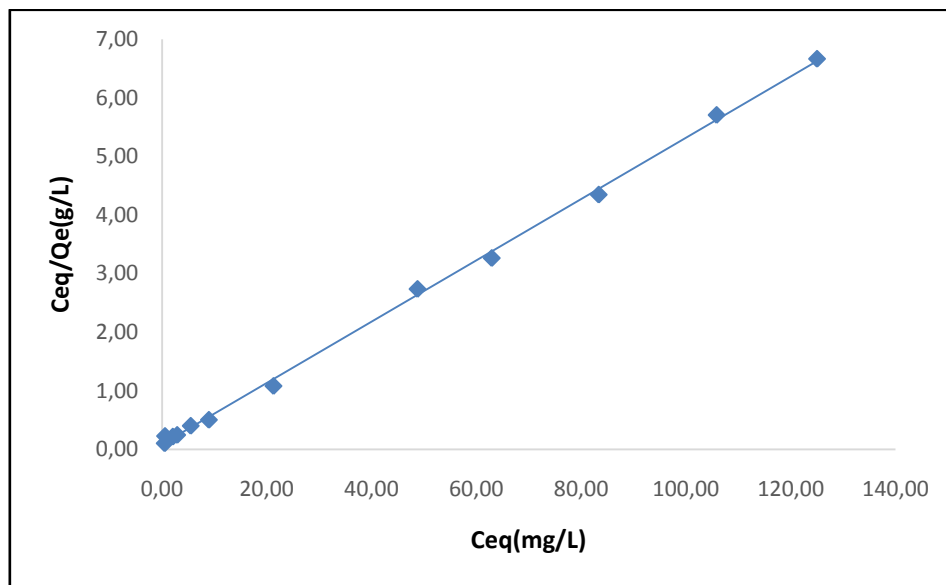


Figure II.16. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption du paracétamol.

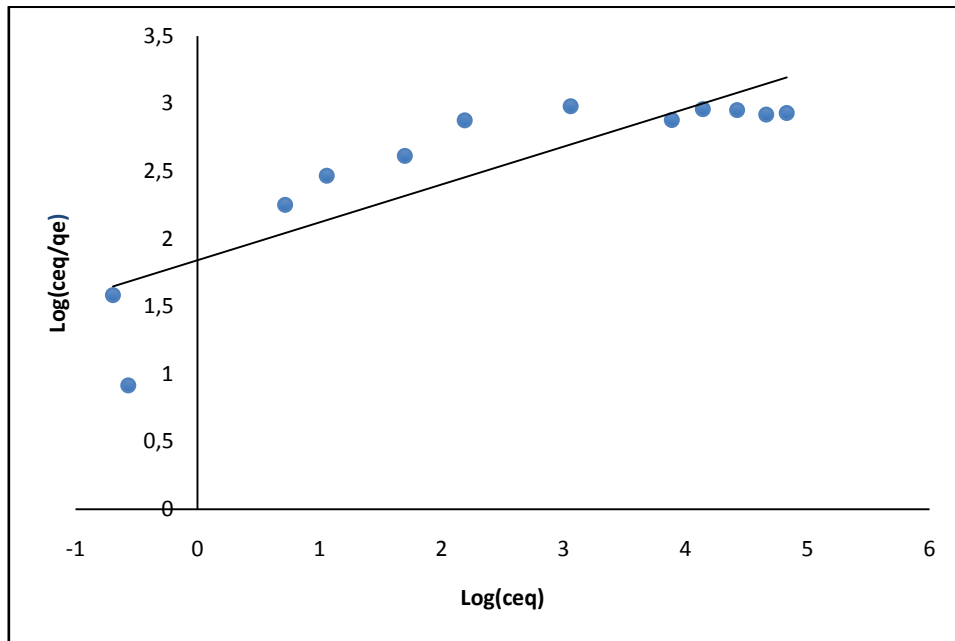


Figure II.17. Application du modèle de FREUNDLICH pour l'adsorption du paracétamol.

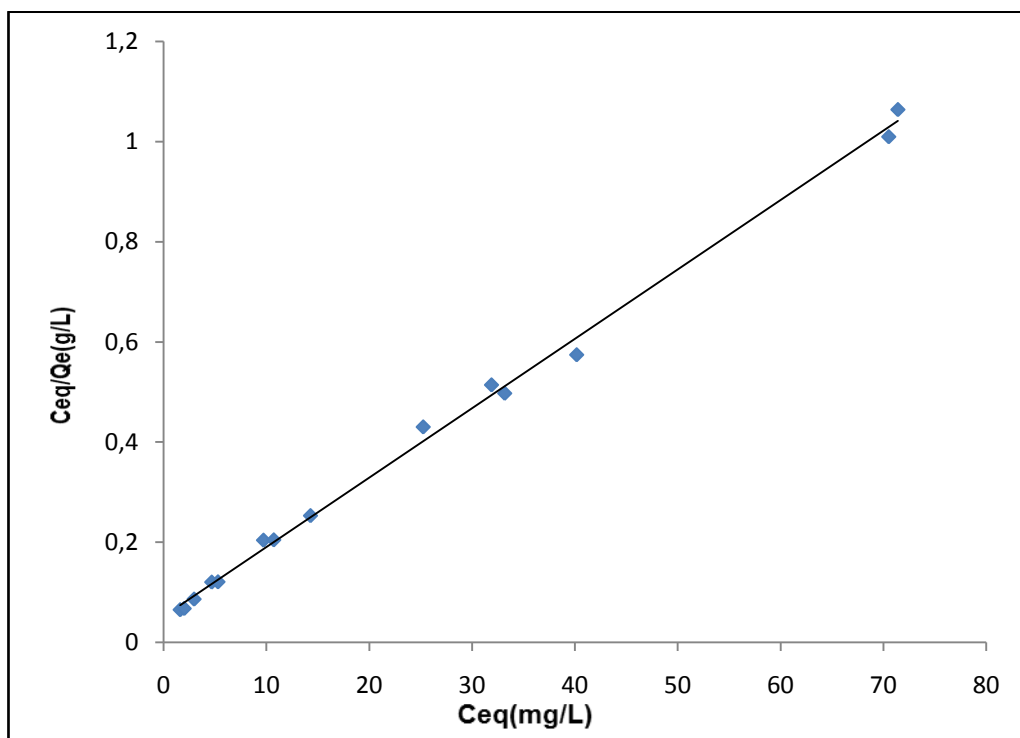


Figure II.18. Application du modèle de LANGMUIR pour l'adsorption d'amoxicilline.

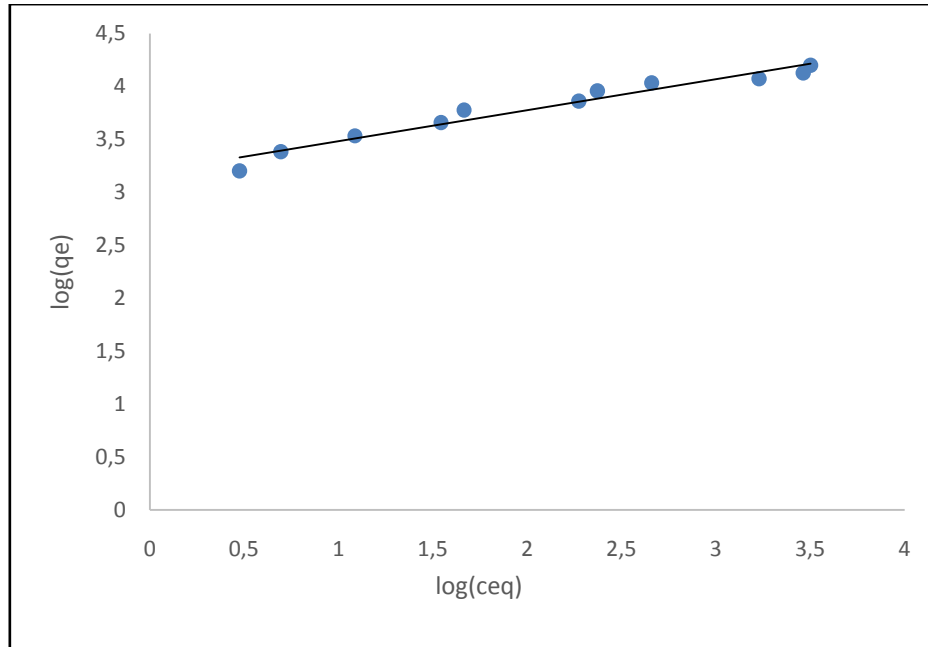


Figure II.19. Application du modèle de FREUNDLICH pour l'adsorption d'amoxicilline.

A partir des modèles tracés dans les figures II.16 à II.19, on a regroupé les principaux paramètres pour chaque modèle et pour chaque polluant dans le tableau II.15.

Tableau II.15. Constantes de FREUNDLICH et LANGMUIR.

Paracétamol					
FREUNDLICH			LANGMUIR		
Y = 0,280X + 0,799			y = 0,052X + 0,085		
N	K_f	R²	b	K_l	R²
3,56	6,299	0,739	19,084	0,614	0,998
Amoxicilline					
FREUNDLICH			LANGMUIR		
y = 0.0415X+1.4019			y =0.0143X+0.0486		
N	K_f	R²	b	K_l	R²
24,09	4,06	0,959	69,93	0,294	0,994

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.8.8. Cinétique d'adsorption

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 CHA1/3 a été étudiée en appliquant les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures II.20 et II.21 et regroupés dans le tableau II.16.

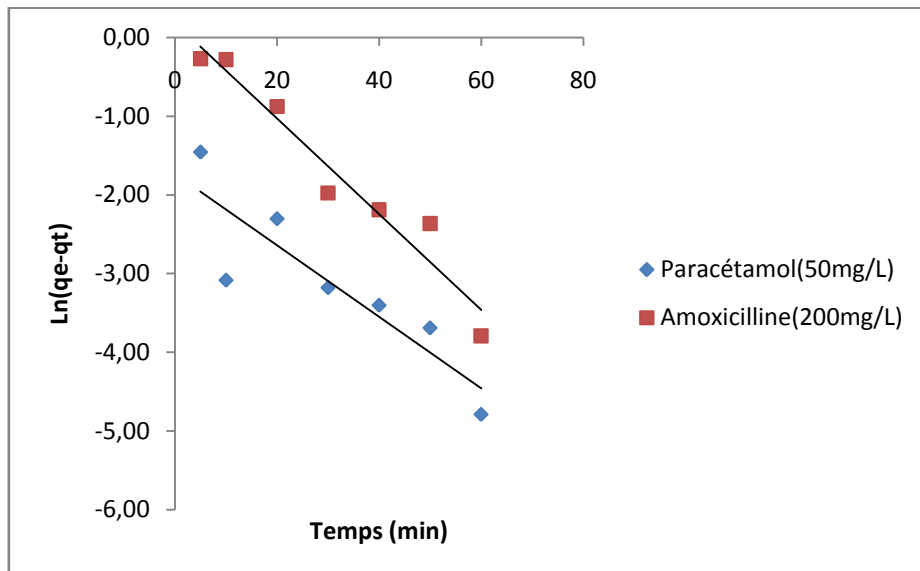


Figure II.20. Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre.

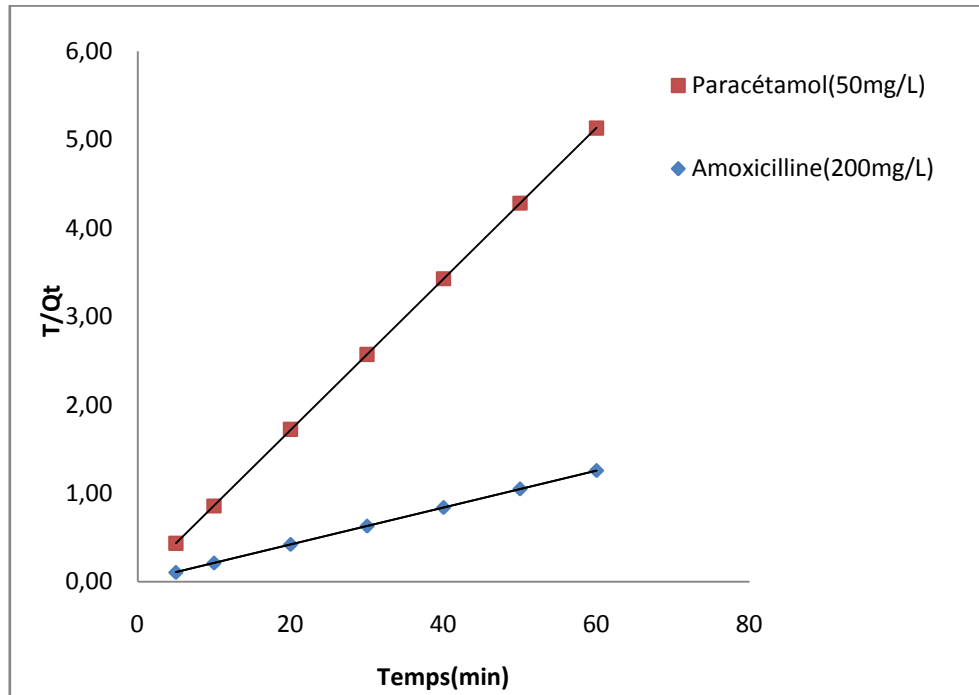


Figure II.21. Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre.

Tableau II.16. Paramètres cinétiques d'adsorption.

		Paracétamol	Amoxicilline
Q_{exp} (mg/L)		11,69	47,69
Pseudo 1 ^{er} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	0,177	2,41
	K1	0,5537	0,5222
	R^2	0,8478	0,9278
Pseudo 2 ^{ième} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	11,71	47,84
	K2(g/mg.min)	0,776	0,14
	R^2	1	1

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.

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif, la valorisation d'un déchet végétal en charbons actifs capables d'éliminer deux molécules médicamenteuses : l'amoxicilline et le paracétamol.

Les deux 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 traitement chimique ; le premier charbon CHA1/3a été obtenu avec un rapport 1/3 (masse du $H_3PO_4 = 3 * \text{masse du déchet végétal}$) alors que le second CHA1/2 avec un rapport 1/2 (masse du $H_3PO_4 = 2 * \text{masse du déchet végétal}$).

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 255,21 mg/g pour CHA1/3 et, 96,46 mg/g pour CHA1/2. Concernant l'indice bleu méthylène, on a trouvé 52,61 mg/g pour CHA1/3 et 120,52 mg/g pour CHA1/2.

Les tests d'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline ont été réalisés en système batch avec CHA1/3.

L'étude de l'influence de certains paramètres comme, le temps de contact, la dose et le pH sur l'élimination de ces produits à partir de solutions aqueuses a montré que :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes pour l'amoxicilline, ainsi que pour le paracétamol
- Le meilleur taux d'élimination du paracétamol et de l'amoxicilline est obtenu pour une dose de CHA1/3 égale à 4g/L
- L'adsorption respective du paracétamol et de l'amoxicilline est très dépendante du pH ; le meilleur taux d'élimination pour le paracétamol étant atteint pour un pH égal à 2, et à un pH égal à 3 pour l'amoxicilline.

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

D'après la classification de Giles et Al, toutes les isothermes étudiées sont de type L, ce qui suggère que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant (monocouche) et que la compétition entre les molécules de soluté et du solvant pour l'occupation des sites actifs est faible. 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 CHA1/3 pour l'amoxicilline et le paracétamol est, respectivement, de 69,93 mg/g et 19,084 mg/g.

Bibliographie

- [1] S. MOUMENINE, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, Mémoire d'ingénieur en chimie, Université de Tlemcen (2011).
- [2] M.S. ZEGHOUD, Etude de système d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel du village de Méghibra, Mémoire de Master, Université D'El-Oued (2014).
- [3] https://www.actu-environnement.com/ae/news/pollution_medicaments_eau_4286.php4
- [4] L.AICHIOU, L.BACHA, Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse, Mémoire de Master, Université de Bejaïa (2017).
- [5] K.BENMEZIANE, S. LEHLLALI, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Mémoire de Master, Université de Bejaïa(2017).
- [6] M.B. SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [7] 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).
- [8] Y.S.HO, G. MC KAY, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [9] Y.S.HO, G. MC KAY, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [10] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Paracétamol>
- [11] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Amoxicilline>
- [12] H. IBRAHIM, Utilisation de la spectrophotométrie uv-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym, Mémoire de Master, Université de Bejaïa (2014)

[13] F. DENAT, Spectroscopie UV-Visible, ICMUB UMR 5260.

[14] S. BRUNAUER, The adsorption of gases and vapors. Oxford University Press. (1944).