

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option

Génie chimique

Thème

**Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par
adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons
d'olives. Adsorption seule et en mélange.**

Présenté par :

M^{elle}KAABACHE Loubna

M^{elle}ZENNACHE Meriem

Membres du jury :

Présidente: M^{me} AISSANI-BENISSAD Farida, Professeur à l'université de BEJAIA

Promoteur: M^r BOUDRAHEM Farouk, M.C. A à l'université de BEJAIA

Examineur : Mr YAHIAOUI Idris, M.C. A à l'université de BEJAIA

Examinatrice : M^{me} KHENNICHE Lamia, M.C. B à l'université de BEJAIA

2017-2018

Remerciement

Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'oeuvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et sincère reconnaissance ainsi que nos vifs remerciements :

- ❖ A dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener ce travail jusqu'au bout.*
- ❖ A notre encadreur Mr F. BOUDRAHEM pour son aide et surtout ses corrections du manuscrit, ses remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au laboratoire, et surtout ses critique judicieuse, On le remercie pour son soutien moral, pour sa disponibilité sa patience lors de la réalisation de ce mémoire. On a trouvé auprès de lui compétence, rigueur, générosité et sympathie.*
- ❖ A toute l'équipe du Laboratoire de Génie de l'Environnement, pour leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils.*

Nos remerciements se tournent également vers Mme. AISSANI.F, professeur à l'université de Bejaia, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre mémoire. Mr. YAHIAOUI.I et Mme. KHENNICHE.L qui ont bien voulu consacrer un peu de leur précieux temps pour examiner notre travail.

Nous témoignons notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'étude.

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect :

- ❖ *A mes chers parents, avec toute ma reconnaissance et ma gratitude pour leurs interminables conseils, soutien et sacrifices.*
- ❖ *Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*
- ❖ *A mes chers frères Bachir et Anis.*
- ❖ *A mes chers sœurs Kahina et son mari et ces enfant Amine et Chaima, Fairouz et son mari, avec tous mes vœux de les voir réussir leur vie. Toute ma famille paternelle et maternelle.*
- ❖ *A celle que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : Wissam et toutes sa famille*
- ❖ *A tous mes amis et à qui m'ont aidé de loin ou de près*
- ❖ *À celle qui ma partager le travail Meriem et sa famille*

LOUBNA

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère et mon père qui m'ont indiqué la bonne voie en me rappelant que le secret de la réussite est la présence et que la volonté fait les grands hommes et femmes.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

Ma chers sœur Yasmina et mes chers frères Zahir, Mehmoudsa femme Tiziri , le petite Abd Alghani et la petite Ferielle avec tous mes vœux de les voir réussir leur vie.

Ma collègue Loubna et sa famille et à ma chères amie Wissam.

Toute ma famille et à toute personne que j'estime.

Meriem/Z

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I**Généralités sur le phénomène d'adsorption**

I.1. Introduction	03
I.2. Définition	03
I.3. Types d'adsorption	04
I.3.1. Adsorption physiques	04
I.3.2. Adsorption chimique	05
I.4. Facteurs influents sur l'adsorption	06
I.4.1. Matériau	06
I.4.2. Adsorbat	06
I.4.3. Conditions opératoires.....	07
I.4.3.1. Effet de pH initial de la solution	07
I.4.3.2. Effet de temps de contact adsorbat adsorbant	08
I.4.3.3. Effet de la temperature	09
I.4.3.4. Effet de la suspension.....	10
I.5. Isothermes d'adsorption	11
I.6. Modélisation de l'adsorption.....	13
I.6.1. Modèle de Langmuir	14
I.6.2. Isotherme de Freundlich.....	15
I.6.3. Modèles mono-soluté à trois paramètres.....	16
I.6.3.1. Modèle de Sips	16
I.6.3.2. Modèle de Redlich-Peterson	16
I.6.3.3. Modèle de Langmuir généralisé.....	17
I.7. Cinétique d'adsorption	17
I.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre	18
I.7.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	19
I.7.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire	19
I.8. Types d'adsorbants	20

Chapitre II

Généralités sur les charbons actifs et les antibiotiques

II.1. Généralité sur le charbon actif	21
II.1.1. Définition	21
II.1.2. Préparation de charbon actif	22
II.1.2.1. Pyrolyse	22
II.1.2.2. Activation.....	23
II.1.2.2.1. L'activation physique.....	23
II.1.2.2.2. L'activation chimique	24
II.1.2.3. Oxydation.....	24
II.2. La pollution par les produits pharmaceutiques	25
II.2.1. Les antibiotiques	26
II.2.1.1. Les tétracyclines.....	27
II.2.1.2. Sulfaméthazine.....	28
II.2.1.3. Amoxicilline	28

Chapitre III

Techniques expérimentales

III.1. Préparation du charbon.....	30
III.1.1. Concassage	30
III.1.2. Lavage à l'eau froide	30
III.1.3. Lavage à l'eau chaude	30
III.1.4. Broyage.....	31
III.1.5. Activation et carbonisation de précurseur	31
III.2. Caractérisation des adsorbants utilisés	32
III.2.1. Détermination de la texture (Surface et volume poreux) du charbon actif	32
III.2.2. Dosage des groupements chimiques de surface (méthode BOEHM).....	33
III.2.3. Détermination du pH charge point zéro (pH_{pzc})	34
III.3. Protocole expérimental de l'adsorption des polluants pharmaceutiques.....	35

III.3.1. Préparation des solutions	35
III.3.2. Procédure expérimentale d'adsorption de tétracycline seul	35
III.3.3. Procédure expérimentale d'adsorption des mélanges de polluants pharmaceutique.....	36
III.3.4. Calcul de la quantité adsorbée (q_t).....	36
III.3.5. Détermination du rendement d'adsorption de l'antibiotique.....	37
III.4. Méthodes expérimentales de dosage	37
III.4.1. Spectrophotomètre UV-VIS	37
III.4.2. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)	38

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV.1. Etude du processus d'adsorption.....	39
IV.1.1. Effet de la suspension sur la quantité de tétracycline adsorbée	39
IV.1.2. Effet du pH de la solution sur la quantité de tétracycline adsorbée	40
IV.1.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de tétracycline adsorbée	42
IV.1.4. Isothermes d'adsorption	44
IV.1.4.1. Modélisation des isothermes obtenues.....	44
IV.1.5. Etude de la cinétique d'adsorption	47
IV.1.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	47
IV.1.5.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo second ordre	47
IV.1.5.1.2. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	48
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

CA: Charbon Actif

CAs : Charbon Actifs

DS : Diclofénac

TC : Tétracycline

CTC : Chlorotétracycline

OTC : Oxytétracycline

DC : Doxycycline

SMT : Sulfaméthazine

Amx : Amoxicilline

SNs : Sulfonamides

GONM : Grignons d'Olive Non Modifié.

CAGOA ZnCl₂ : Charbon Actif préparé à partir de Grignons d'Olives Activé avec ZnCl₂

CAGOA H₃PO₄ : Charbon Actif préparé à partir de Grignons d'Olives Activé avec H₃PO₄

L : Modèle de Langmuir

F :Modèle Freundlich

R.P : Modèle de Redlich Peterson

S : Modèle de Sips

G :Modèle Généralisé

theo : Données obtenues à partir de modèles théoriques

exp : Données obtenues à partir des expériences

K_d : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire

pH_{pcz} : pH charge point zéro

V_t : Volume Poreux Total.

V_{mic} : Volume microporeux totale

S_{BET} : Surface spécifique

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

CLHP : Chromatographie Liquide à Haute Performance

ANOVA : Analysis of variances

SCE : Somme des Carrés des résidus

SCM : Somme des Carrés due à la Moyenne

SCRC : Somme des Carrés des réponses calculées

SCRM : Somme des Carrés des Réponses Mesurées

SCRMm : Somme des Carrés des Réponses Mesurées corrigé de la moyenne

SCRCm : Somme des Carrés des Réponses Calculées corrigée de la moyenne

Liste des figures

Chapitre I

Généralités sur le phénomène d'adsorption

Figure I.1 : Schéma de l'adsorption physique	05
Figure I.2 : Effet du pH sur la quantité adsorbée de TC.....	07
Figure I.3 : Effet de temps de contact sur l'adsorption de tétracycline	09
Figure I.4 : Effet de la température sur l'adsorption de la tétracycline	10
Figure I.5 : Effet de la masse d'argile et de la Montmorillonite sur l'adsorption du DS	11
Figure I.6 : Classification des isothermes d'adsorption	12
Figure I.7 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption	18

Chapitre II

Généralités sur les charbons actifs et les antibiotiques

Figure II.1 : Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure.	22
Figure II.2 : Diagramme schématique de processus de la production du CA.....	25

Chapitre III

Techniques expérimentales

Figure III.1 : Volume poreux (cm^3/g) en fonction de l'épaisseur t en nm.....	33
Figure III.2 : Classification de BOEHM.....	34
Figure III.3 : Différents groupements fonctionnels présents sur la surface des charbons actifs	34
Figure III.4 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	36

Figure III.5 : Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel	37
Figure III.6 : Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) avec détecteur UV/vis.....	38

Chapitre IV

Résultats et discussions

Figure IV.1 : Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration en suspension. « GOAH_3PO_4 ».....	39
Figure IV.2 : Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du temps pour différents pH de la solution. « GOAH_3PO_4 »	41
Figure IV.3 : Structure de la Tétracycline	41
Figure IV.4 : Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH.....	42
Figure IV.5 : Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration initiale en tétracycline. « GOAH_3PO_4 »	43
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption	44
Figure IV.7 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes.....	47
Figure IV.8 : Représentation de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction de $t^{1/2}$	50

Liste des tableaux**Chapitre II****Généralités sur les charbons actifs et les antibiotiques**

Tableau II.1 : Formes principales de la tétracycline	27
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de la TC, SMT, Amx.....	29

Chapitre IV**Résultats et interprétations**

Tableau IV.1 : pH initial et mesuré à la fin de l'expérience	42
Tableau IV.2 : Equations des cinq modèles testés.	45
Tableau IV.3 : Paramètres relatifs aux modèles testés pour l'adsorption de tétracycline sur le charbon actif dans les conditions optimales	46
Tableau IV.4 : Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-premier	48
Tableau IV.5 : Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre.	48
Tableau IV.6 : Constantes de vitesse calculées à partir du modèle de diffusion intraparticulaire.....	50

Introduction
générale

Introduction générale

L'industrie représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration constante de ses procédés, elle est sans cesse confrontée aux difficultés de gestion des effluents et des produits usagés qu'elle produit.

Ces dernières décennies, les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique. Cette pollution provient de la consommation humaine. En effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain. En outre, les antibiotiques vétérinaires concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage contribuent à cette contamination. L'agriculture et l'industrie pharmaceutique constituent aussi des sources importantes de pollution du milieu aquatique. L'accumulation de ces substances dans l'environnement peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre. Cette pollution accrue suscite d'une part, une prise de conscience du problème dans le monde et d'autre part, un effort de recherche considérable est réalisé pour remédier à ce problème.

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. Les charbons actifs, connus pour leurs bonnes caractéristiques physico-chimiques sont d'excellents candidats en tant qu'adsorbants des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère mais aussi comme adsorbants de fin de filière pour la dépollution de l'eau. Ils présentent en effet, un large spectre d'adsorption et en particulier de très bonnes capacités d'adsorption en phase liquide, pour des polluants de taille nanométrique et à l'état de traces.

Le but de cette étude est double puisqu'elle vise tout d'abord à valoriser un déchet solide en l'occurrence grignons d'olives, rejeté en grande quantité dans notre environnement et d'autre part à éliminer des polluants d'origine pharmaceutiques seuls et en mélange (tétracycline, sulfaméthazine et amoxicilline) à partir de solutions aqueuses par adsorption sur les adsorbants testés.

Le travail présenté dans ce mémoire est orienté essentiellement sur quatre chapitres présentés comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le phénomène de l'adsorption, les matériaux adsorbants, les antibiotiques notamment ; la tétracycline, la sulfaméthazine et l'amoxicilline et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à l'adsorption des antibiotiques par le phénomène de l'adsorption.
- Dans le second chapitre, une description détaillée des plans de mélanges a été donnée
- Le troisième chapitre quant à lui est une présentation du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse exploitées.
- Dans le quatrième chapitre-nous interprétons les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en tracerons quelques perspectives.

Chapitre I

Chapitre I

Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1. Introduction

Le procédé de traitement par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques[1]. C'est une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [2].

Dans cette partie nous avons donné quelques généralités sur l'adsorption, pour mieux définir l'importance de ce processus.

I.2. Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz[3].

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celle-ci sont :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un fluide et un solide.
- L'adsorption peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.
- L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [4].

I.3. Types d'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique [5]. Elle est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [5, 6].

I.3.1. Adsorption physiques

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [5]. Ce type d'adsorption est exothermique [7], atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) [8], se produit à des températures basses [9].

Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante [10].

- **Adsorption physique non spécifique**

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de types électrostatiques. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe "outer-sphere", soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eaux plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe [11].

- **Adsorption physique spécifique**

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques, et les complexes formés sont de type "inner-sphere" (figure I.1).

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) [10].

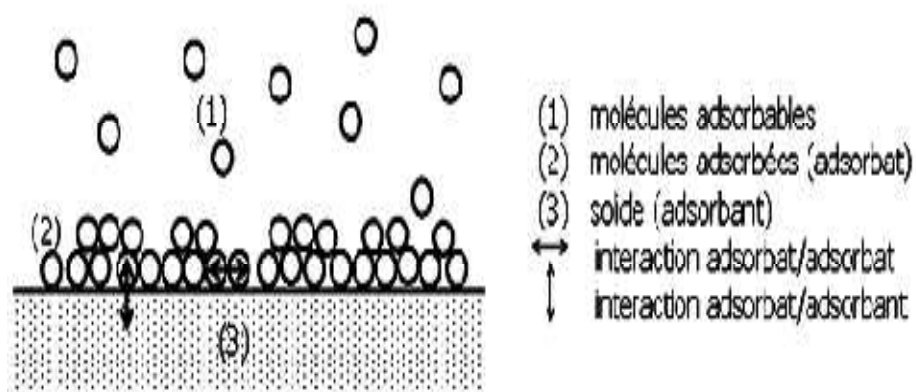


Figure I.1: Schéma de l'adsorption physique [12].

I.3.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [13]. Ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif) [14].

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente [8].

La chimisorption ou réaction entre l'adsorbant et l'adsorbé est un phénomène endothermique [11]. L'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées. Les atomes de surface peuvent aussi tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface[13].L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est irréversible [14].

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouche, alors que l'adsorption chimique est uniquement monocouche (la première couche est due aux interactions adsorbé/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbé/adsorbé)[14], car la présence des liaisons de valences entre l'adsorbés et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaire[15].

I.4. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de l'adsorption du soluté en phase liquide. Parmi eux, on distingue les facteurs liés au[10] :

I.4.1. Matériau

- la texture (surface et distribution de la taille des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés;
- la nature des groupements fonctionnels de surface.

I.4.2. Adsorbé

- leur taille moléculaire (rayon ionique);
- leur valence;
- leur solubilité.

I.4.3. Conditions opératoires

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs suivants :

I.4.3.1. Effet de pH initial de la solution

Le pH de la solution est le paramètre le plus critique affectant, aussi bien la charge de la surface de l'adsorbant que le degré d'ionisation des espèces polluantes, se trouvant en solution. L'influence de pH de la solution sur l'adsorption de la TC a été suivie par Boudrahem et al. [16] en utilisant un charbon actif préparé à partir de déchet textile (coton), pour une concentration initial en TC de 100 mg/L, sous une agitation de 360 tr/min pendant 3h et une température de 20 °C. Les résultats obtenus (figure I. 2), montrent que la quantité de TC diminue au-delà de pH 7. Ces auteurs suggèrent qu'à valeurs du pH élevées ($pH > 7$), le $pH > pH_{pcz}$ et au pK_a (7.7) de la tétracycline, la quantité de tétracycline éliminée est faible. Cet effet est dû au fait que la surface des charbons actifs et de la tétracycline sont chargées négativement ce qui engendre une répulsion entre la tétracycline et la surface des charbons.

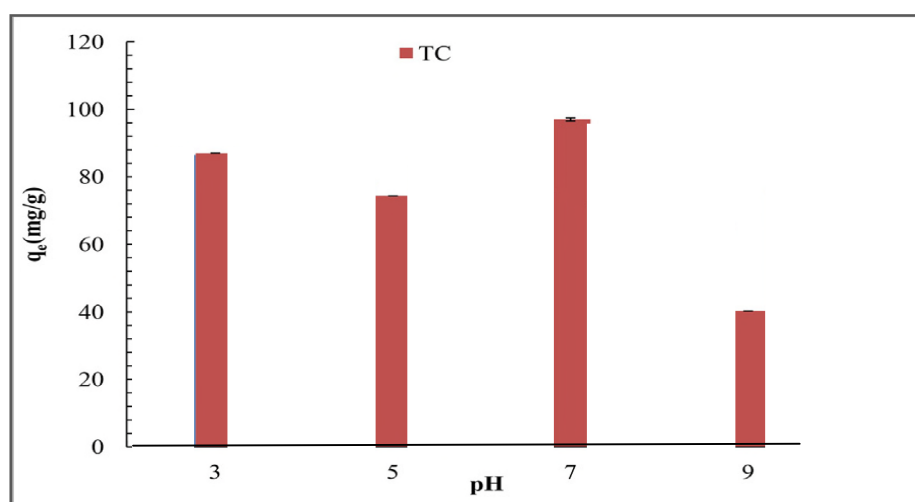


Figure I.2: Effet du pH sur la quantité adsorbée de TC. [16]

José Rivera-Utrilla et al. [17] ont également étudié l'élimination de la TC par adsorption sur des charbons actifs. Leur étude a montré que la quantité absorbée reste constante pour des pH compris entre 2 et 7 avant d'entamer une diminution pour des valeurs de pH plus élevées.

I.4.3.2. Effet de temps de contact adsorbant adsorbant

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est un paramètre important dans le traitement des eaux chargées en polluants par le processus d'adsorption. L'établissement de l'équilibre dans une période courte signifie l'efficacité de l'adsorbant pour son usage dans le traitement des eaux résiduaires. Dans l'adsorption physique, la majeure partie du polluant est adsorbée dans un intervalle court de temps de contact. Cependant, l'adsorption chimique a besoin d'un plus long temps de contact pour l'établissement de l'équilibre.

Xiong et al.[18] ont étudié l'adsorption de la TC sur des nanotubes de carbone à paroi multiple modifié en maintenant le pH de la solution à 7, la concentration de la suspension à 0.2 g/L et la température à 25°C (figure I.3). Les auteurs rapportent que la fixation de la TC est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface du matériau utilisé. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les réseaux de soluté en solution et celles adsorbées. Des résultats semblables ont été rapportés par Boudrahem et al.[16] pour l'adsorption de la TC en solutions aqueuses sur un charbon actif préparé à partir de déchet textile (coton).

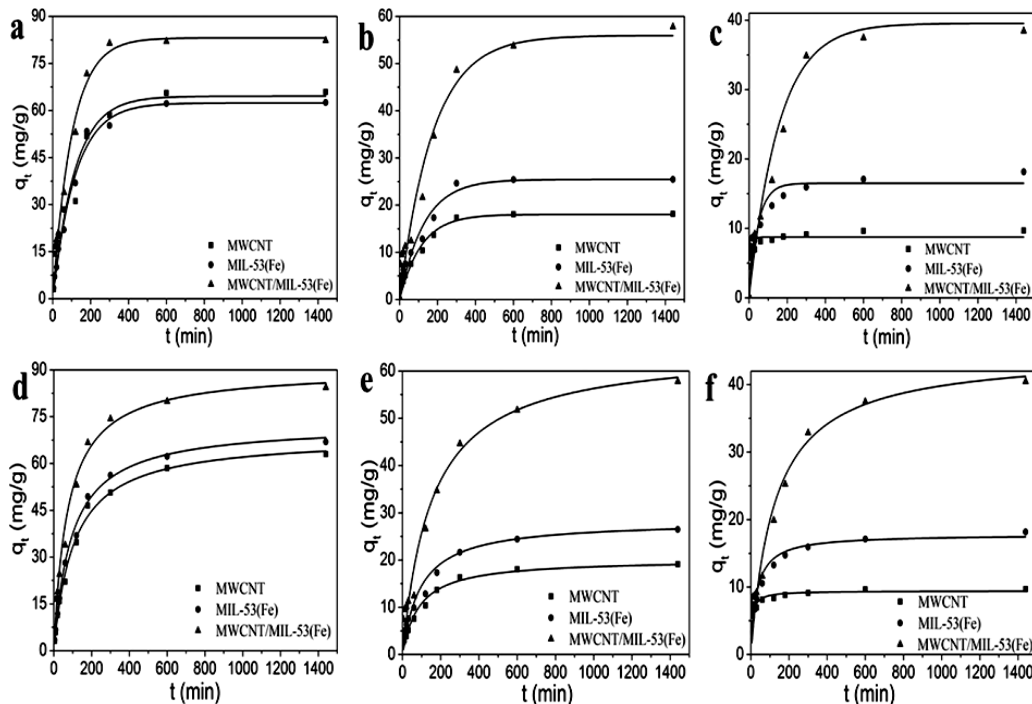
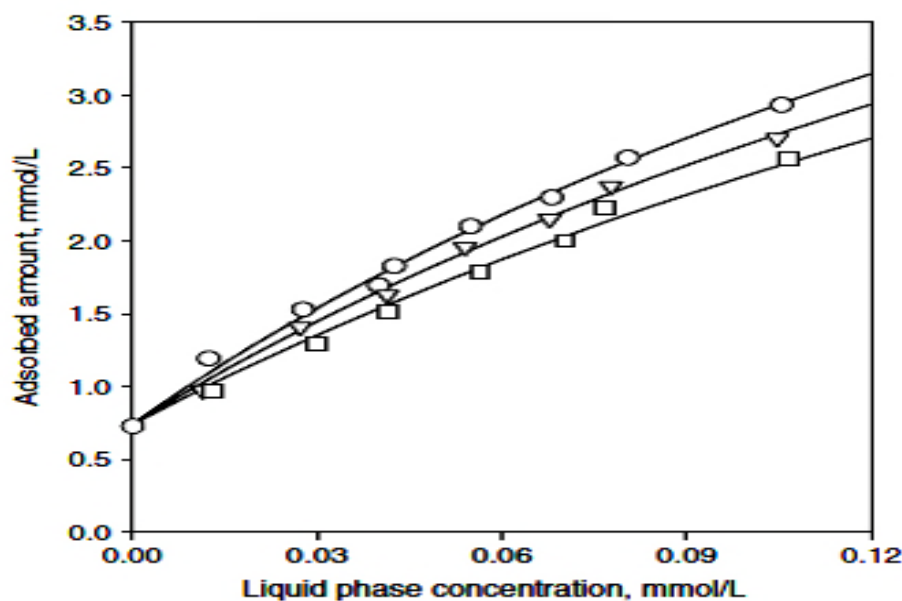


Figure I.3: Effet de temps de contact sur l'adsorption de tétracycline.[18]**I.4.3.3.Effet de la température**

Comme tout procédé physicochimique, le changement de température affecte largement l'adsorption.

Turku et al. [19] ont étudié l'influence de la température sur la quantité de tétracycline adsorbée par la silice. Les résultats des expériences d'adsorption effectuées avec différentes températures (296, 303 et 310 K) en présence de la silice avec des solutions à 0.1 mmol/L en TC et pH de 6, sont présentés sur la figureI.4.Ces auteurs ont montré que la capacité de l'adsorption de la TCest inversement proportionnelle à la température. D'après ces auteurs, cette diminution est due à la présence d'un phénomène physique.

**Figure I.4:** Effet de la température sur l'adsorption de la tétracycline.

(◯ 296 K, ◻ 303 K et ◻ 310 K)[19].

I.4.3.4. Effet de la suspension

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption des polluants sur un adsorbant, jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption.

Boukhalfa [20] a étudié l'influence de la suspension d'une argile anionique et d'une montmorillonite sur la quantité du diclofénac de sodium adsorbée (figure I.5). La concentration en suspension a été variée dans l'intervalle compris entre 0 et 500mg/50 mL. Les auteurs rapportent que la quantité du diclofénac de sodiumaugmente avec l'accroissement de la concentration en adsorbant. Les auteurs imputent cette augmentation par l'augmentation de la surface d'adsorption et donc un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surface participants au processus d'adsorption du diclofénac de sodium sur les deux adsorbants testés.

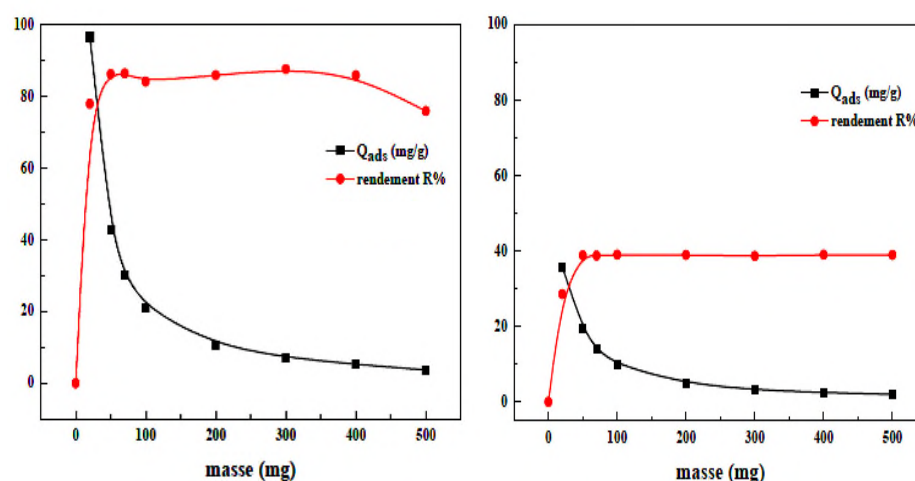


Figure I.5: Effet de la masse d'argile et de la Montmorillonite sur l'adsorption du DS [20].

I.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre.

Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbant en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbé – adsorbant étudié. Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [21].

L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz tandis que Giles et Smith (1974) en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type S, L, C et H dont les allures sont présentées sur la figure I.6[14].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbés et l'adsorbant [18].

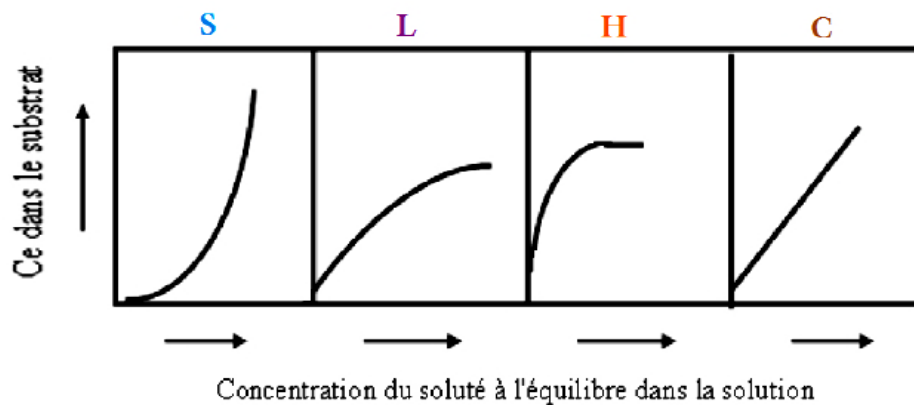


Figure I.6: Classification des isothermes d'adsorption [22].

S : Sigmoïde ; **L :** Langmuir ; **H :** Haute affinité ; **C :** partition Constante.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [22].

➤ **Classe S :** (dite Sigmoïde)

L'isotherme de type -S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (figure I.6). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux molécules opposées. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées[21].

➤ **Classe L** :(dite Langmuir)

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[13].

➤ **Classe C** : (dite partition Constante)

L'isotherme de type-C décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (figure I.6). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_d ou k_p ($L.kg^{-1}$)[21].

➤ **Classe H** :(dite 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 formées à partir des molécules de soluté[13].

I.6. Modélisation de l'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de

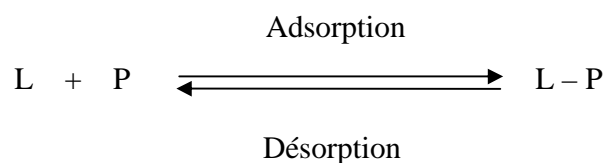
Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [6].

I.6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé.



Où L représente une molécule d'adsorbat et P un site d'adsorption.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques, et après réarrangement de l'équation obtenue, on obtient[10] :

$$\theta = \frac{K_a.C_e}{K_d + K_a.C_e} = \frac{K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$$

Avec :

$$K_L = \frac{K_a}{K_d} \text{ (Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir)}$$

$$\text{Or } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m}$$

$$\text{Donc : } q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où :

q_e = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

x = quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m = masse de l'adsorbant (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L C_e$ est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit[10]:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m$$

I.6.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Existence de multicouches adsorbées ;
- Pas de phénomène de saturation ;
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées;
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

Ce modèle a été utilisé par différents auteurs pour représenter l'adsorption de composés organiques sur charbon actif[21].

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_{F..} C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

K_f : capacité d'adsorption, (constante de Freundlich) ;

n : intensité d'adsorption.

Les constantes de Freundlich (K_f et $1/n$) dépendent du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur $1/n$ est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable. La constante K_f représente l'affinité du solide pour les composés[23].

I.6.3. Modèles mono-soluté à trois paramètres

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature. La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich.

I.6.3.1. Modèle de Sips

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Freundlich et de Langmuir et elle est donnée sous la forme générale suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$$

L'isotherme de Sips a l'avantage de tendre vers l'isotherme de Freundlich à faible concentration et s'approche de la capacité de la monocouche à fortes concentrations à l'isotherme de Langmuir[10, 23, 24].

I.6.3.2. Modèle de Redlich-Peterson

C'est le modèle mono-soluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Son expression est de la forme [10,24]:

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta}$$

Où : A_R (m³/kg), K_F (m³/mol) et $\beta < 1$ sont les trois constantes de ce modèle. On peut retrouver la signification de ces paramètres en procédant à une simplification de l'équation précédente.

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, celle-ci peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante[10,24]:

$$q_e = \frac{A_R}{K_F} C_e^{(1-\beta)}$$

Dans ce cas, (A_R/K_F) et $(1-\beta)$ représentent les paramètres K_F et n de l'équation de Freundlich[10,23,24].

I.6.3.3. Modèle de Langmuir généralisé

Il est donné sous la forme générale suivante :

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]^{1/n}$$

Cette isotherme tend vers celle de Langmuir lorsque $1/n$ tend vers 1[24].

I.7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la

connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible[6].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [13].

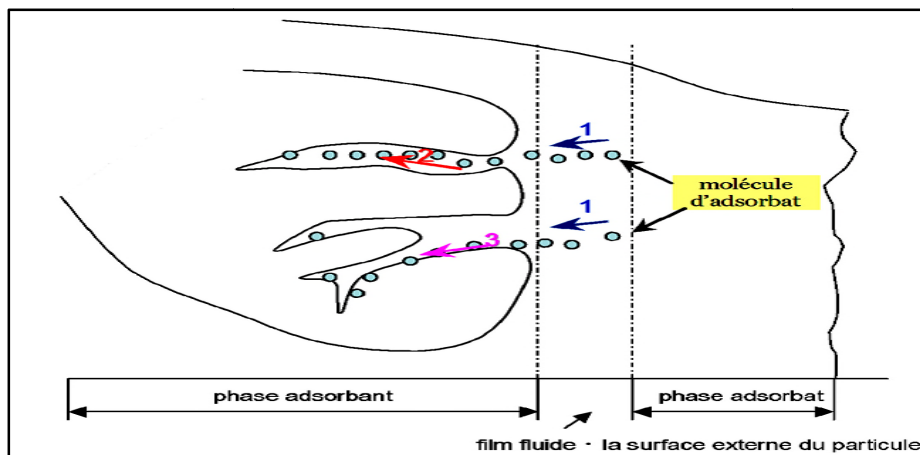


Figure I.7: étapes décrivant le phénomène d'adsorption [25].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbate de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [13].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire[13].

I.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée, on obtient :

$$q_t = q_e (1 - \exp(-K_1 t))$$

Avec ;

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et K_1 la constante de vitesse (min^{-1}).

I.7.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle attribué à Ho et Mckay s'exprime comme suit:

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

L'intégration entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à:

$$q_t = q_e^2 K_2 t / (1 + q_e k_2 t)$$

K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

I.7.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intraparticulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C$$

Où :

K_d est la constante de vitesse ($\text{mg/ g}\cdot\text{min}^{-1/2}$) et C une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière. Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intraparticulaire [13].

I.8. Types d'adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ [2].

Certains adsorbants, tels que le charbon, l'alumine, les gels de silice n'acquièrent leur efficacité maximum qu'après avoir été soumis à un traitement d'activation, afin de créer une surface interne développée et une porosité appropriée et de débarrasser la surface interne des impuretés qu'elle retient libérant ainsi les centres actifs. En pratique, cependant le charbon actif reste le meilleur adsorbant [11].

Le choix des adsorbants repose sur un certain nombre de paramètres. Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Coût peu élevé [4].

Chapitre II

Chapitre II

Généralités sur les charbons actifs et les antibiotiques

II.1 Généralité sur le charbon actif

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis longtemps se caractérisant par, entre autres, sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermo-stabilité. Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone [26].

Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau et comme décolorant [27,28].

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [27].

II.1.1. Définition

Le CA est une poudre noire, insoluble, sans odeur ni saveur, obtenue par la pyrolyse de substrats organiques et lavée à l'acide pour éviter tout relargage de produit toxique qui leur confèrent de bonnes capacités d'adsorption sur des polluants [1,29]. Il peut être obtenu à partir de tout type de matériaux solides à base de carbone qui peuvent être d'origines variées [30]: végétale, animale ou minérale [31].

Le CA est un matériau principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse [11], qui est due à des millions des micropores créés lors de sa fabrication [30]. De part cette porosité, la surface développée par le CA est énorme, un gramme de CA présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [11]. Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber certains composés de manière préférentielle, dans une phase liquide ou gazeuse.



Figure II.1: Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure [32].

II.1.2. Préparation de charbon actif

Il existe plusieurs centaines de qualités de CA, suivant le précurseur et les conditions de traitement [33]. La structure et la nature chimique d'un CA évoluent tout au long des processus de fabrication [34].

Trois étapes sont nécessaires lors de leur fabrication [35]:

1. La carbonisation ou la pyrolyse ;
2. L'activation ;
3. L'oxydation.

II.1.2.1. Pyrolyse

Aussi dite carbonisation (ou pyrolyse), C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées [36] comprises entre 400 et 1000°C [9] sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone (La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées) [13], avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur [36].

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont [9]:

- **La vitesse du chauffage du four (°C/min)** : influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale.

- **La température finale de pyrolyse (°C)** : détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau.
- **Le temps de résidence dans le four (h ou min)** : correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question.
- **La nature du matériau de départ** : Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un charbon avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible [8,36].

II.1.2.2. Activation

Après l'étape de la carbonisation (prétraitement), le matériau n'est que faiblement poreux. Il doit subir un autre traitement thermique appelé activation [37].

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne [33], en éliminant les goudrons qui obstruent les pores durant le processus de pyrolyse [32,36], ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation [33] et de créer des fonctions de surface généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [12].

Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées [33]:

II.1.2.2.1. L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) du charbon [10] à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange [33]. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption [34].

Le contrôle de la température est un paramètre important [33]. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées [34]. Généralement, CAs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [33].

Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante [31].

II.1.2.2.2. L'activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont: des acides comme le H_3PO_4 , $ZnCl_2$, H_2SO_4 , $AlCl_3$, ou des bases comme le KOH, NaOH [31,37]. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation, puis la réorganisation structurale à des températures plus faibles [38]. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activants sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final [31].

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape [8]. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles [31].

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le CA final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [8].

II.1.2.3. Oxydation

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation. Cette étape mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface du CA. Elle peut se faire soit par des

agents oxydants en solution (eau oxygénée, acide nitrique, ou peroxydisulfate d'ammonium,...) ou gazeux (air, vapeur d'eau, ou dioxyde de carbone). Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxyphénol). mais aussi des fonctions basiques, et même de modifier la structure poreuse du charbon préparé.

- L'oxydation du charbon en phase gazeuse s'effectue sous flux oxydant à 400 °C environ et permet de développer le volume poreux et par conséquent la surface spécifique du CA;
- L'oxydation en phase aqueuse quant à elle, s'effectue à température ambiante. L'imprégnant du matériau par l'agent oxydant pendant un temps donné a tendance à développer l'acidité de surface des CAs.

L'oxydation améliore l'activation de la surface en augmentant la surface spécifique par création d'ultra micropore et par création de groupements contenant l'oxygène [35].

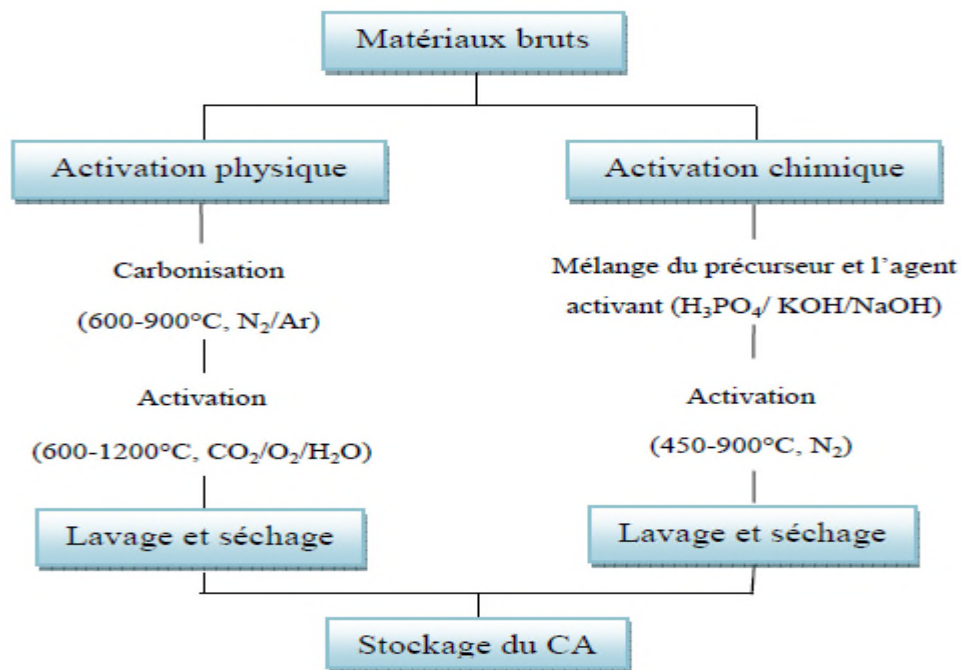


Figure II.2: diagramme schématique de processus de la production du CA [39].

II.2. La pollution par les produits pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement

représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction).

II.2.1. Les antibiotiques

Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, les rejets d'antibiotiques sont particulièrement préoccupants [40].

Les antibiotiques sont des substances anti microbiennes ayant une activité sélective et non toxique pour l'hôte. Ils sont utilisés dans le traitement de la majorité des infections grâce au site d'action bien définies ainsi que son mécanisme précis.

Il existe plus de 10000 molécules d'antibiotiques mais seulement une centaine sont efficaces et utilisables pour les applications thérapeutiques, le reste sont toxique, instable ou ont une biodisponibilité insuffisant chez l'homme [41].

Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés physicochimiques [40].

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme. La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement. De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes

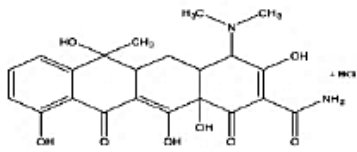
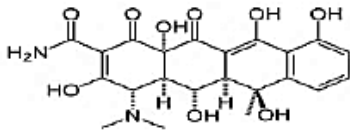
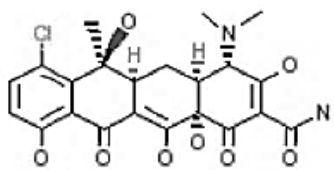
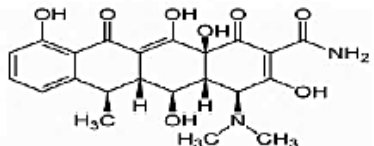
pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [41].

Les antibiotiques sont classés en familles en fonction de leurs origines, de leur nature chimique, de leur mode d'action [42].

II.2.1.1. Les tétracyclines

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques qui pénètrent bien dans les cellules. Découverte en 1948 [24], utilisés en thérapie dans la médecine humaine et vétérinaire et comme additif alimentaire dans le secteur agricole, en raison de leur plus faible coût et leur grande activité antimicrobienne. On distingue 4 molécules principales de la tétracycline la chlorotétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC).

Tableau II.1: Formes principales de la tétracycline [24].

Type de tétracycline	Structure
Tétracycline hydrochloride (TC)	
Oxytétracycline (OTC)	
Chlortétracycline (CTC)	
Doxycycline (DC)	

La tétracycline se présente sous forme cationique pour un pH inférieur au $pK_{a1}=3.3$, lorsque le pH est entre les valeurs du $pK_{a1}=3.3$ et $pK_{a2}= 7.7$ la chlorotétracycline se trouve

sous forme neutre et lorsque le pH est supérieur au $pK_{a3}=9.7$ la chlorotétracycline se trouve sous forme anionique [41].

Du fait de leur utilisation intensive, les TCs sont souvent décelées dans l'environnement : eaux de surfaces, eaux souterraines, eaux usées, boues municipales, sol et sédiments ; qui peut causer une toxicité aiguë et même chronique chez les espèces aquatiques et terrestres et entraîner des perturbations dans le système endocrinien [42].

II.2.1.2. Sulfaméthazine

Un antibiotique de la famille des sulfonamides (SNs), qui est largement utilisée en médecine, et en application vétérinaire comme médicament antibactérien dans les préparations pharmaceutiques [43].

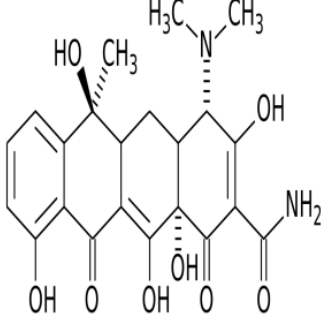
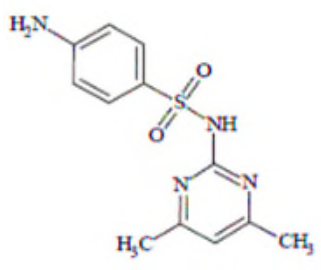
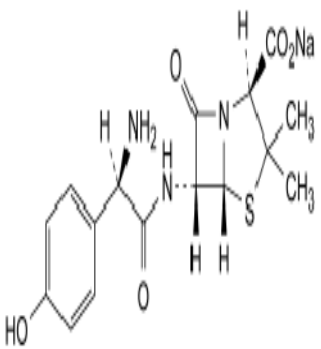
La Sulfaméthazine (SMT) a été détectée dans les eaux de surface et les eaux souterraines, à respectivement des concentrations de 19.2 et 0.24 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Des études expérimentales antérieures ont montré que la concentration de la SMT dans les tissus végétaux est de l'ordre de 0.1 à 1.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. D'après Dolliver et al. [44], la concentration maximale de cet antibiotique déterminée dans le maïs, les tomates et la laitue, est de 0.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. La SMT a été également détectée dans les fumiers des porcs dont le régime alimentaire contient des SNs, elle a été présente dans presque 50% des échantillons avec une concentration moyenne de 7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Sa masse molaire, sa structure chimique, sa solubilité dans l'eau et ces deux pKa sont regroupés dans le tableau I.2[43].

II.2.1.3. Amoxicilline

L'amoxicilline (Amx) est un antibiotique de la famille β -lactamines de groupe des pénicillines, il est fréquemment utilisé en médecine, qui agit contre de multiples infections bactériennes en raison de son large spectre d'activité antimicrobienne et sa faible toxicité [45], Il possède trois groupements ionisables : groupement acide carboxylique COOH, groupement hydroxyle OH et le groupement amine (tableau II.2) [46].

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de la TC, SMT, Amx [42, 46,47].

molécules	Formule brute	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
TC	$C_{22}H_{24}N_2O_8$		444.43g/mol	2.31g/L	pKa ₁ =3.3 pKa ₂ =7.7 pKa ₃ =9.7
SMT	$C_{12}H_{14}N_4O_2$		278.33 g/mol	1.5g/L	pKa ₁ = 2.65 pKa ₂ = 7.65
Amx	$C_{16}H_{18}N_3NaO_5S$		387.4 g/mol	3.430g/L	PKa=2.8

Chapitre III

Chapitre III

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir :

- ✓ L'élaboration des charbons actifs à partir de grignons d'olives ;
- ✓ La caractérisation des différents matériaux élaborés ;
- ✓ La procédure expérimentale de l'adsorption des polluants (tétracycline, amoxicilline et sulfaméthazine) en solution aqueuse seuls et en mélange sur les matériaux synthétisés et la description des techniques de mesure et d'analyses sont également décrites.

III.1. Préparation du charbon

Le déchet de grignons d'olives a été récolté dans l'industrie de dénoyautage de la région d'Akbou. Ce déchet solide, rejetés en grandes quantités dans notre environnement, peut être récupéré et transformé en adsorbants. Pour ce faire, nous avons mis au point une procédure permettant son transformation et comportant les étapes suivantes :

III.1.1. Concassage

Le déchet récolté est soumis à un traitement mécanique qui permet de réduire les diamètres des plus gros grains en une granulométrie de quelques millimètres à l'aide d'un concasseur à mâchoires de laboratoire.

III.1.2. Lavage à l'eau froide

L'échantillon concassé (grignons d'olives) est lavé avec une eau froide à la température ambiante. Ce lavage a été répété plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau résiduaire soit la plus claire possible. L'intérêt de cette étape est l'élimination des impuretés solubles dans l'eau froide.

III.1.3. Lavage à l'eau chaude

L'échantillon lavé à l'eau froide est ensuite lavé à l'eau chaude pour éliminer les impuretés solubles à haute température. La procédure consiste à introduire dans une eau portée à ébullition la biomasse et de maintenir la suspension à ébullition et sous agitation

pendant deux heures. Après filtration, le matériau récupéré est refroidi à l'air libre. Afin de faciliter l'étape de broyage, les grignons d'olives sont séchés dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures.

III.1.4. Broyage

Le matériau sec est broyé pendant 1 h à l'aide d'un broyeur planétaire à billes qui comporte deux jarres avec une vitesse de rotation de 300 tr/min. Les particules récupérées sont tamisées et la fraction de diamètres compris entre 200 et 315 µm est retenue pour l'étude de l'adsorption des polluants pharmaceutiques.

III.1.5. Activation et carbonisation de précurseur

Les charbons préparés ont été activés chimiquement avec le chlorure du zinc et l'acide phosphorique. Le mode opératoire utilisé est le suivant [48]:

1. deux échantillons de 200 g chacun de grignons d'olives sont imprégnés avec deux solutions aqueuses ayant un taux d'activation égal à 100 % (Taux d'activation (%) = $\frac{\text{masse ZnCl}_2 \text{ ou de H}_3\text{PO}_4}{\text{masse grignons d'olives}}$);
2. introduction du mélange précurseur-solution dans une étuve réglée à 85 °C. Le mélange est maintenu à cette température pendant 7 heures ;
3. répartition de l'échantillon dans des creusets en porcelaine puis séjour de ceux-ci pendant 24 heures dans l'étuve réglée à 110 °C;
4. introduction des creusets dans un four soumis à une vitesse de chauffe fixée à 10 °C/min et une température finale de carbonisation (ou pyrolyse) fixée à 600 °C sous un flux d'azote ;
5. maintien de l'échantillon pendant 1 heure à la température finale de pyrolyse avant de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante sous atmosphère d'azote pour éviter son oxydation ;
6. pesée du pyrolisat obtenu ;
7. lavage du pyrolisat.

III.2. Caractérisation des adsorbants utilisés

Afin de connaître au mieux les propriétés physico-chimiques des adsorbants mis en œuvre, nous avons fait appel à diverses techniques d'analyses. D'une part, nous cherchons à caractériser les groupements fonctionnels de surface et notamment à connaître la nature et la quantité des fonctions acido-basiques présentes à la surface de l'adsorbant. D'autre part, les caractéristiques physiques tels que la surface spécifique, les volumes microporeux et éventuellement mésoporeux des différents solides ont été déterminées.

III.2.1. Détermination de la texture (Surface et volume poreux) du charbon actif

Parmi les différentes techniques existantes pour caractériser la porosité des solides, nous avons sélectionné la technique d'adsorption d'azote. Les isothermes obtenues nous renseignent sur les différents types de porosités (micro, mésoporosité) et permettent d'estimer la surface spécifique des solides.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000 par injection automatique d'azote. Les échantillons sont prétraités sous vide primaire puis sous vide secondaire à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h puis à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 h et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1. Les calculs de surface BET et de volume poreux sont effectués à partir du logiciel ASAP 2000.

La méthode du t-plot permet de déterminer le volume microporeux et la surface externe des matériaux microporeux de type charbon. Différentes équations ont été proposées pour le calcul de t (épaisseur statistique de la couche adsorbée). Le logiciel utilise l'équation de Harkins-Jura[49] dont l'expression est la suivante :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \text{Log} \frac{P}{P_0}}} \text{ (en } \text{Å})$$

L'extrapolation à $t = 0$ de la partie linéaire du t-plot donnera la valeur du volume microporeux de l'adsorbant tandis que la pente permettra d'accéder à la valeur de la surface externe (figure III.1).

D'après l'équation de Dubinin-Raduskevich[49], la variation de $\log(V)$ en fonction de $[\log(P/P_0)]^2$ est linéaire sur l'intervalle $0,04 < P/P_0 < 0,06$. L'extrapolation à $[\log(P/P_0)]^2 = 0$ permet de calculer le volume microporeux total (V_{mic}) qui correspond à la somme des volumes microporeux et ultramicroporeux.

Le volume poreux total (V_t) est déterminé à $P/P_0 = 0,97$. La différence entre V_t et V_{mic} permet de déterminer le volume mésoporeux.

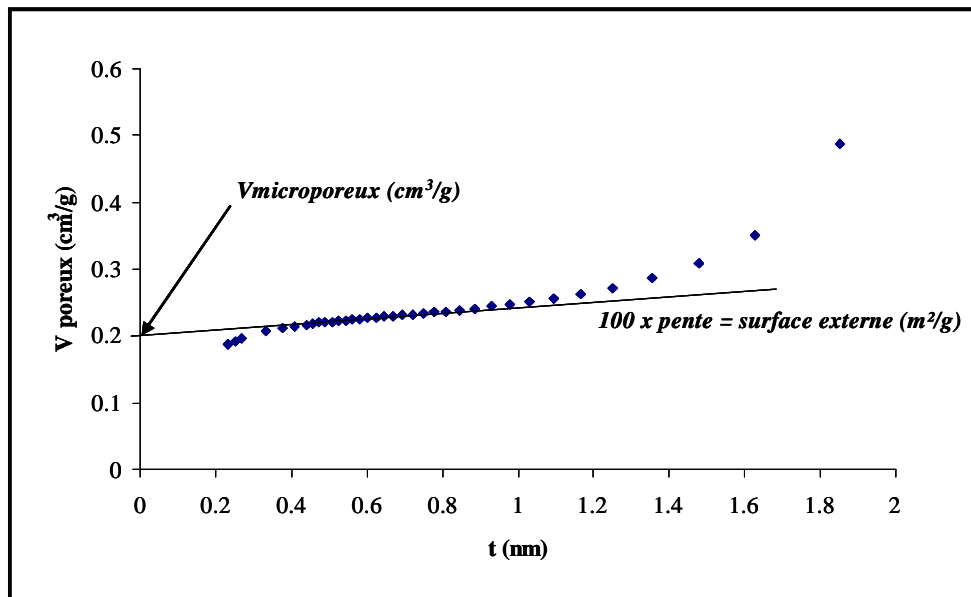


Figure III.1: Volume poreux (cm^3/g) en fonction de l'épaisseur t en nm.

III.2.2. Dosage des groupements chimiques de surface (méthode de BOEHM)

La méthode de Boehm permet de doser les fonctions de surface en mettant en contact pendant 72 heures, sous agitation, 1g de matériau avec 50 ml de chacune des solutions basiques à 0,1 N suivantes : HCO_3Na , Na_2CO_3 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}$ et NaOH . Après filtration de la suspension, l'excès de base en retour est dosé au moyen d'une solution d' HCl à 0,1N. Pour le dosage des fonctions basiques, l'échantillon est mis en contact avec une solution de HCl et la neutralisation de l'excès se fera avec une solution de soude à 0,1N [48].

La quantification des principales fonctions de surface présentes sur les différents matériaux testés se fait selon le schéma présenté en figure III.2:

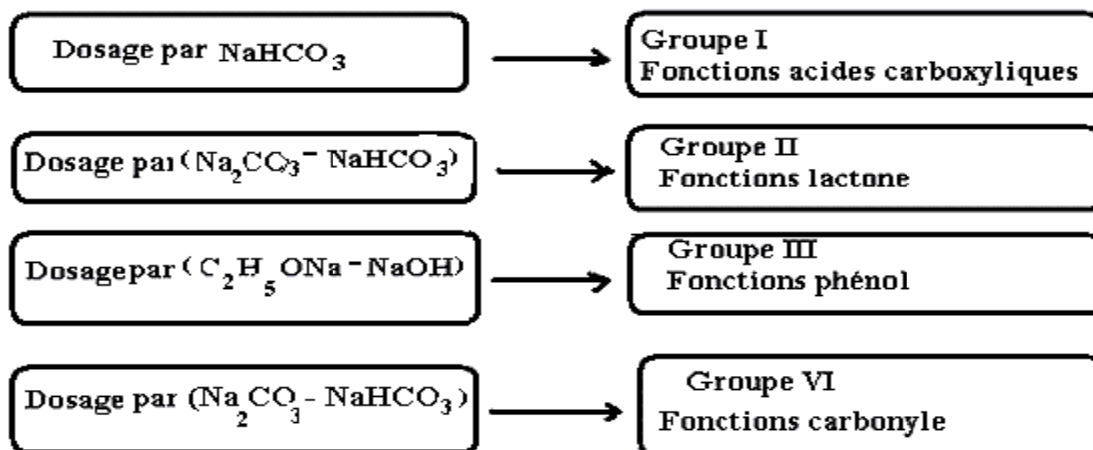


Figure III.2: Classification de BOEHM [1].

En général, les groupements fonctionnels sont des fonctions oxygénées (figure III.2).

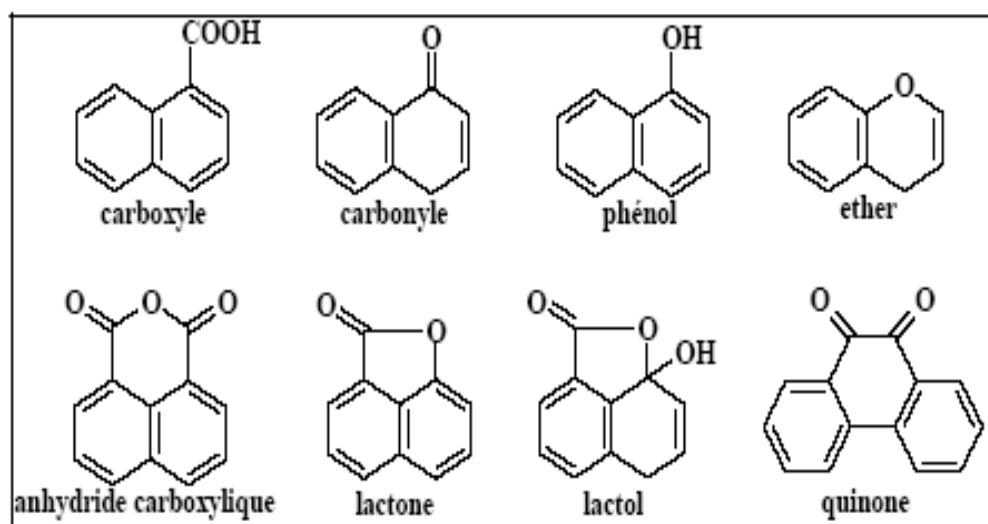


Figure III.3: Différents groupements fonctionnels présents sur la surface des charbons actifs.

III.2.3. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PCZ})

pH_{PCZ} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Selon le protocole proposé par Rivera – Utrilla et al. [50], des aliquotes de 50 ml de solution de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leur pH sont ajustés aux valeurs

désirées au moyen de solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH constant, 0,15 gramme de matériau est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont ensuite récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{PCZ} correspond au point où $pH_i = pH_f$ [50].

III.3. Protocol expérimental de l'adsorption des polluants pharmaceutiques

III.3.1. Préparation des solutions

Les solutions mères de chacun des polluants modèles choisis ont été préparées par dissolution d'une masse (m) de sel dans un litre d'eau distillée. Les solutions filles de concentrations plus faibles sont préparées par simples dilutions à partir de la solution mère que ce soit pour l'étalonnage de l'appareil d'analyse ou pour les différents essais d'adsorption réalisés.

Les produits utilisés dans cette étude sont :

- Tétracycline TC ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), pureté 97%, de masse molaire égale à 444.43 g/mol ;
- Amoxicilline Amx ($C_{16}H_{18}N_3NaO_5S$), pureté 99%, de masse molaire égale à 387.4 g/mol ;
- Sulfaméthazine SMT ($C_{12}H_{14}N_4O_2$), pureté 99%, de masse molaire égale à 278.33g/mol;
- L'acide nitrique (HNO_3), pureté 52,5%, densité 1,33 ;
- La soude caustique (NaOH), pureté 97 %.

III.3.2. Procédure expérimentale d'adsorption de tétracycline seul

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié ont été réalisées dans un réacteur batch (figure III.4) en mettant en contact une masse d'adsorbant avec 250 mL d'une solution de tétracycline. L'ensemble de concentration C (mg/L) et de pH désirés est soumis à une agitation fixe de 300 tr/min. Le suivi de la concentration résiduelle de la solution en fonction du temps de contact solide-solution est réalisé en faisant des prélèvements du mélange à intervalles réguliers.

Les échantillons prélevés sont immédiatement filtrés et la concentration résiduelle est déterminée grâce à un spectrophotomètre UV-Visible de marque MACHEREYNAGEL après établissement d'une courbe d'étalonnage.

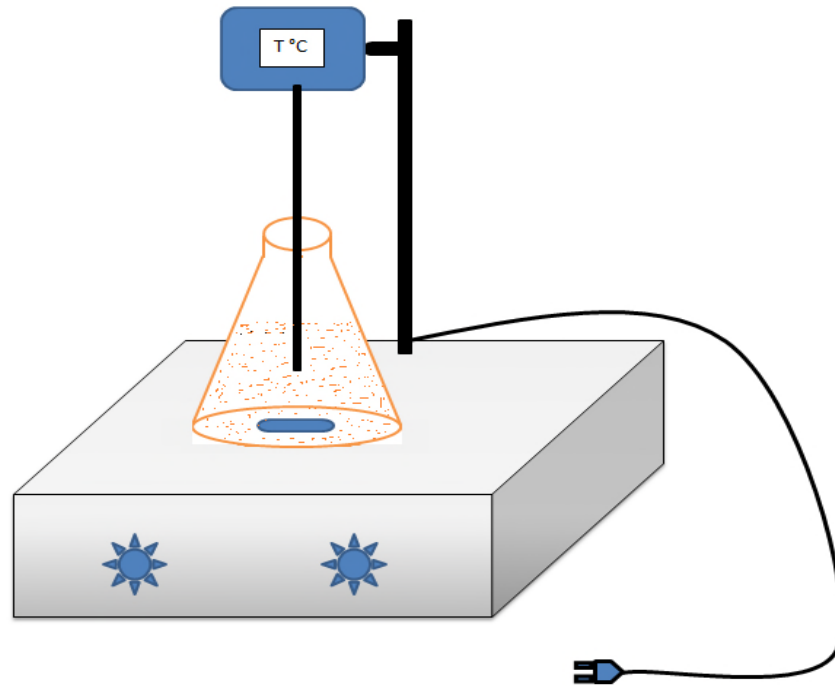


Figure III.4: Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

III.3.3. procédure expérimentale d'adsorption des mélanges de polluants pharmaceutique

Dans les effluents naturels, la tétracycline n'est jamais seul en solution, Il existe un grand nombre de composés pouvant interagir avec cette molécule et modifier son affinité vis à-vis de l'adsorbant. Des essais d'adsorption de tétracycline en présence d'Amoxicilline et de Sulfaméthazine sur les charbons actifs préparés ont été réalisés.

On détermine à l'aide d'une chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) de marque DIONEX UltiMate 3000 UHPLC⁺ focused et les courbes d'étalonnages adéquats la concentration de chaque échantillon en mesurant son absorbance à la longueur d'onde de 360.1nm, 232nm et 260 nm pour la tétracycline, l'Amoxicilline et la Sulfaméthazine respectivement.

III.3.4. Calcul de la quantité adsorbée (q_t)

La quantité fixée sur un adsorbant est calculée à partir de la formule suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot v$$

Avec :

C₀: Concentration initiale de l'antibiotique (mg/L);

C_t: Concentration de l'antibiotique dans la solution à l'instant t (mg/L);

m: masse de l'adsorbant (g);

v: Volume de la solution (L).

III.3.5. Détermination du rendement d'adsorption de l'antibiotique

L'estimation du rendement d'adsorption s'est faite en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

III.4.Méthodes expérimentales de dosage

III.4.1. Spectrophotomètre UV-VIS

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude (figure III.5), de marque ACHEREYNAGEL, permet de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde désirée ; en général à la longueur d'onde d'absorption maximale.

La cuve utilisée est une cuve en quartz puisque l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV. Pour la molécule utilisée (la tétracycline), le maximum d'absorption est obtenu à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 360,1 \text{ nm}$.

La concentration des solutions analysées est déterminée à partir de la droite d'étalonnage donnant l'absorbance de la solution en fonction de la concentration eu soluté.



Figure III.5:Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.

III.4.2. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champ d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.)

Les composés pharmaceutiques en mélange (TC, SMT et Amx) ont été dosés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse UltiMat 3000 (figure III.6). Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide d'un logiciel d'analyse chromatographique.

Il y a lieu de rappeler que l'absorbance maximale pour les molécules tétracycline, Amoxicilline et la Sulfaméthazine sont obtenues à 360.1nm, 232nm et 260 nm respectivement.



Figure III.6: Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) avec détecteur UV/vis.

Chapitre IV

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV.1. Etude du processus d'adsorption

IV.1.1. Effet de la suspension sur la quantité de tétracycline adsorbée

La surface de contact entre un adsorbant et la solution joue un rôle déterminant sur le phénomène de l'adsorption. La capacité d'adsorption d'un solide aussi bien que le temps requis pour atteindre l'équilibre est liés également à ce paramètre. L'effet de la suspension sur la quantité de tétracycline adsorbée par le charbon actif préparé à partir de grignons d'olives activé avec H_3PO_4 a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de 0,1 à 0,3 g / 250 mL. La cinétique de l'adsorption a été effectuée pour une concentration initiale en tétracycline de 100 mg/L, un pH de 6, une agitation de 400 tr/min et à une température de 25 °C. Les résultats des expériences sont présentés sur la figure IV.1.

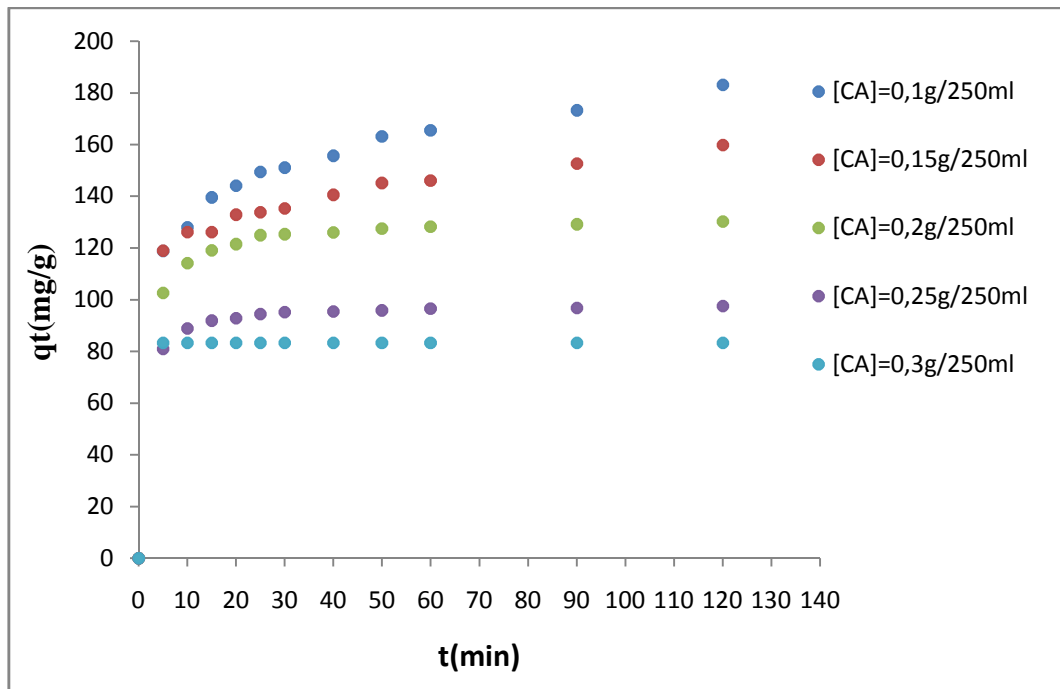


Figure IV.1: Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration en suspension. « $GOAH_3PO_4$ »

Conditions : [TC]=100mg/L, pH = 6, w = 400tr/min et T = 25°C.

Cette figure montre que la quantité de tétracycline adsorbée diminue lorsque la suspension des particules passe de 0,1 à 0,3 g/ 250 mL. Cette diminution peut s'expliquer par agglomération des particules des adsorbants testés. Ceci nous permet de conclure que la concentration de la suspension optimale est 0,1 g/ 250 mL. Celle-ci sera utilisée dans la suite de notre étude. Des résultats semblables ont été rapportés par Boukhalfa[20] pour l'adsorption du diclofénac de sodium sur une argile anionique et une montmorillonite.

IV.1.2. Effet du pH de la solution sur la quantité de tétracycline adsorbée

L'adsorption des produits pharmaceutiques en solution aqueuse sur une surface d'un solide dépend non seulement de la porosité mais également de la surface de l'adsorbant et du degré de dissociation de la charge superficielle du solide. Ce dernier facteur est en relation avec le pH du milieu. L'adsorption de tétracycline sur le charbon actif préparé à partir de grignons d'olives activé avec H_3PO_4 a été étudiée en fonction du pH de la solution. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en tétracycline de 100 mg/L, une suspension de 0.1 g/250 mL et une température de 25 °C.

La figure IV.6 donne la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du pH de la solution. Pour des valeurs de pH inférieures à 8, la figure IV.2 montre que les courbes obtenues sont pratiquement confondues. En revanche, la quantité adsorbée diminue de manière significative pour la solution dont le pH est égal à 10.

Vu la faible différence entre les quantités adsorbées (pH inférieur à 8), le pH a été fixé à celui de l'eau distillée (pH 6) pour le reste des essais.

Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par José Rivera-Utrilla et al. [17] sur l'élimination par adsorption de tétracycline en solution aqueuse sur des charbons actifs. Leur étude a montré que la quantité absorbée reste constante pour des pH compris entre 3 et 7 avant d'entamer une diminution pour des valeurs de pH plus élevées.

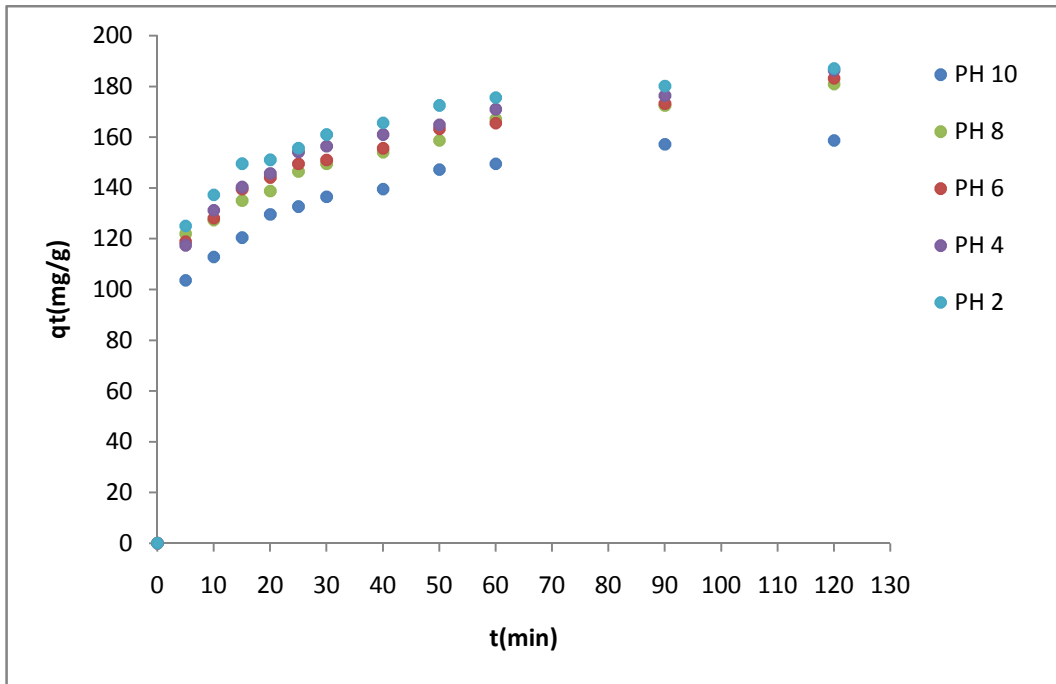


Figure IV.2: Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du temps pour différents pH de la solution. « GOAH₃PO₄ »

Conditions : [TC]=100mg/L, w = 400tr/min et T = 25°C.

La tétracycline possède trois groupes fonctionnels acides distincts (figure IV.7): le tricarbonyl méthane (pK_{a1} 3.3), le dicétone phénolique (pK_{a2} 7.7) et enfin le diméthyle-ammonium cationique (pK_{a3} 9.7).

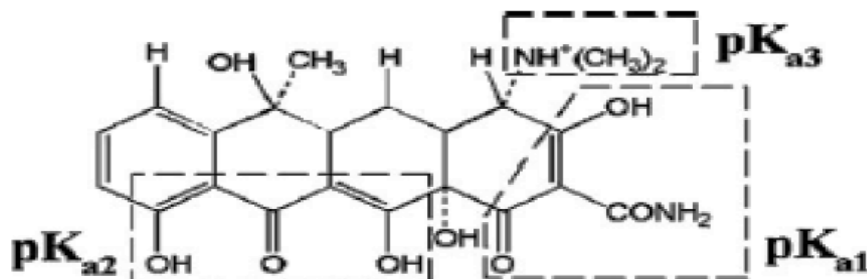


Figure IV.3: Structure de la Tétracycline.

Le diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH est présenté dans la figure IV.4.

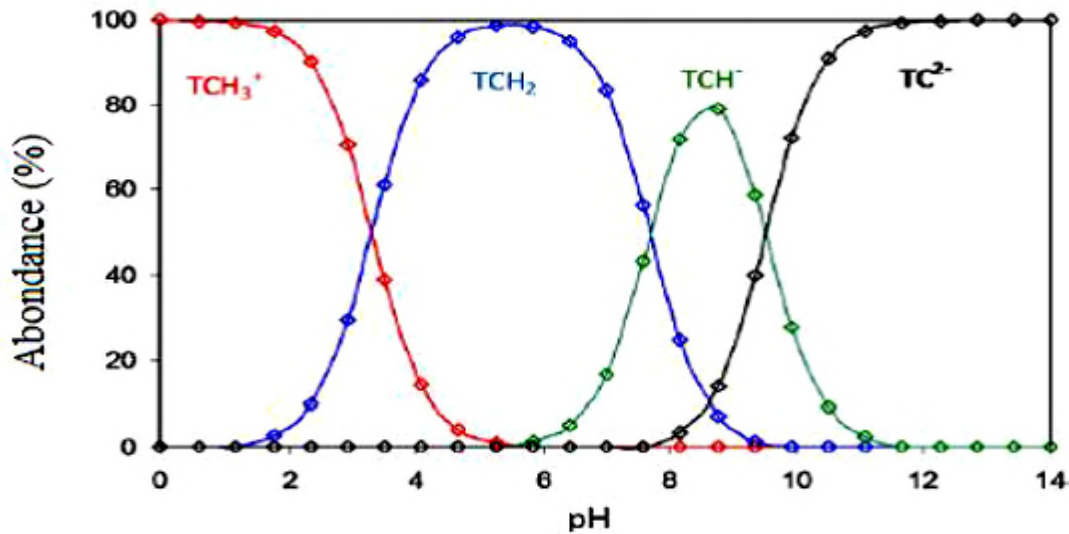


Figure IV.4: Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH.

Dans ce travail lors de nos essais expérimentaux, le suivi du pH de la solution a permis de mettre en évidence sa diminution (tableau IV.1).

Tableau IV.1: pH initial et mesuré à la fin de l'expérience.

pH initial	2	4	6	8	10
pH mesuré	2.21	3.11	4.14	4.61	7.72

À pH = 10, le pH mesuré à la fin de l'expérience est de 7.72, le pH > pH_{pcz} et au pKa (7.7) de la tétracycline, la quantité de tétracycline éliminée est faible. Cet effet est dû au fait que la surface du charbon actif et de la tétracycline sont chargées négativement ce qui engendre une répulsion entre la tétracycline et la surface du charbon.

IV.1.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de tétracycline adsorbée

Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer la majeure partie de tétracycline, nous avons suivie la quantité adsorbée en fonction du temps. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est réalisée pour différentes concentrations en soluté en maintenant le pH des solutions à 6 pour une agitation de 400 tr/min et à une température de 25 °C.

Les résultats obtenus révèlent que la fixation de tétracycline est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre (figure IV.5). La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de matériau utilisé. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption probablement due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et ceux adsorbés.

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que l'adsorption est pratiquement totale au bout de 5 minutes pour des solutions de faibles concentrations en tétracycline (10 et 40 mg/L), et 60 minutes pour des solutions dont la concentration en tétracycline sont supérieures à 40 mg/L.

Ces résultats révèlent également que la quantité de tétracycline adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en tétracycline entre la solution et la surface de l'adsorbant.

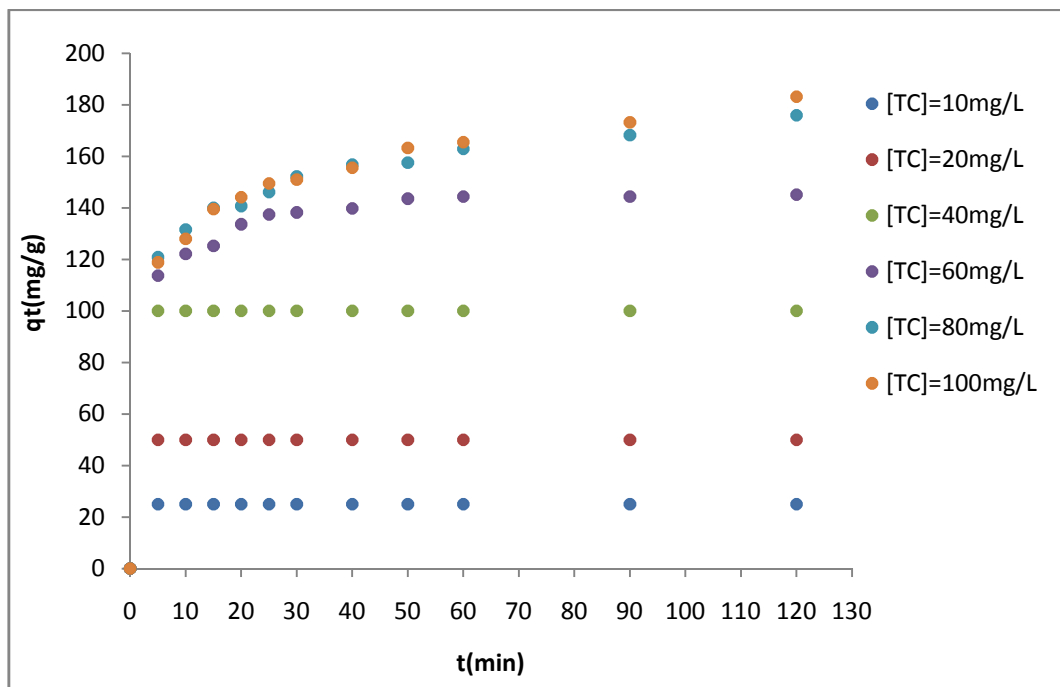


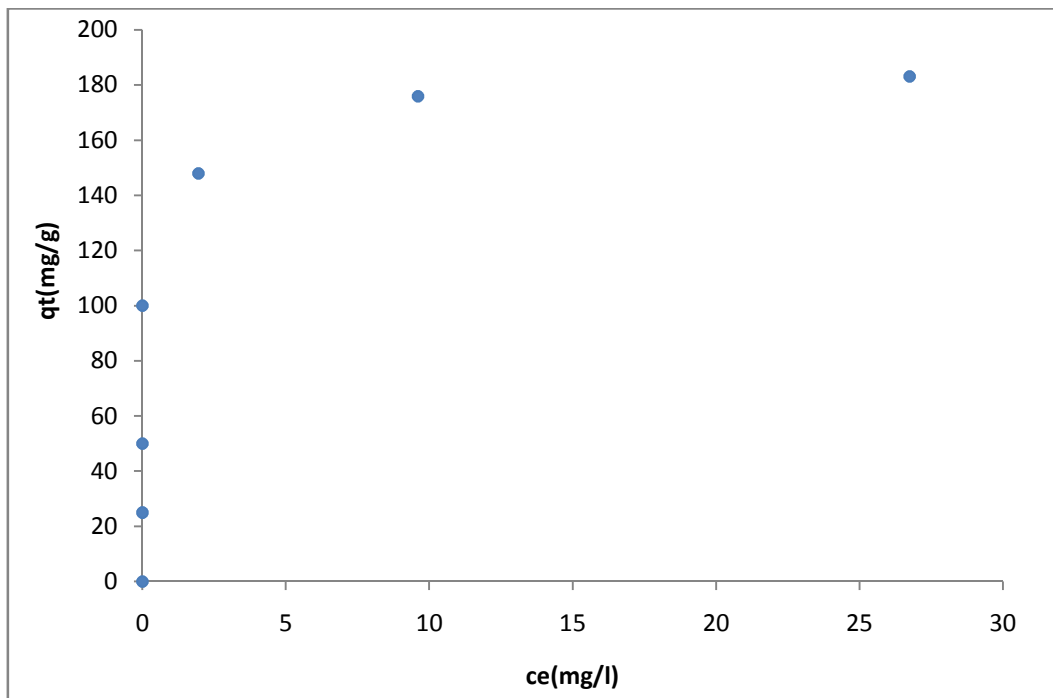
Figure IV.5: Evolution de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration initiale en tétracycline. « $GOAH_3PO_4$ »

Conditions: pH=6 ; w =400 tr/min et T = 25 °C.

IV.1.4. Isothermes d'adsorption

La représentation de la répartition à l'équilibre (120 minutes) de tétracycline en solution aqueuse et ceux retenus par le charbon actif, conduit au tracé d'isotherme d'adsorption (figure IV.6) obtenue dans ces conditions : température 25 °C, pH et vitesse d'agitation de 6 et 400 tr/min respectivement.

L'allure d'isotherme est de type H d'après la classification de Gilles et al. (1974). La forme de cette isotherme indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule de tétracycline et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.



FigureIV.6: Isotherme d'adsorption.

IV.1.4.1. Modélisation de l'isotherme obtenue

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrits dans la littérature (tableau IV.2).

Tableau IV.2: Equations des cinq modèles testés.

Modèles	Equations
Langmuir	$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right]$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta}$
Sips	$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \right]$
Modèle Généralisé	$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right]^{1/n}$

Afin de déterminer les constantes de ces modèles, nous avons procédé par la méthode non linéaire. Les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) ont été déterminés en minimisant la somme des erreurs carrées en utilisant le solveur (Microsoft Excel) comme logiciel. Les paramètres équationnels des cinq modèles ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres relatifs aux modèles testés pour l'adsorption de tétracycline sur le charbon actif dans les conditions optimales.

Modèles		
Langmuir	q_m	185.94
	K_L	1.990
	R^2	0.99999
Freundlich	K_F	136.33
	$1/n$	0.099
	R^2	0.99311
Sips	q_m	188.65
	K_L	2.076
	$1/n$	0.841
	R^2	0.99999
Redlich-Peterson	q_m	334.36
	K_F	1.792
	β	0.999
	R^2	0.99907
Modèle Généralisé	q_m	187.68
	K_L	0.468
	$1/n$	0.321
	R^2	0.99999

Afin de déterminer le modèle qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption étudié, nous avons représenté les isothermes théoriques en utilisant les équations des cinq modèles dans lesquels les constantes ont été fixées à celles présentées dans le tableau IV.11 et la figure IV.11, les modèles de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson et Généralisé sont ceux qui décrivent d'une manière très satisfaisante l'adsorption de tétracycline par le charbon actif. Nous pouvons donc conclure que la tétracycline se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule d'adsorbat et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface énergétiquement homogène).

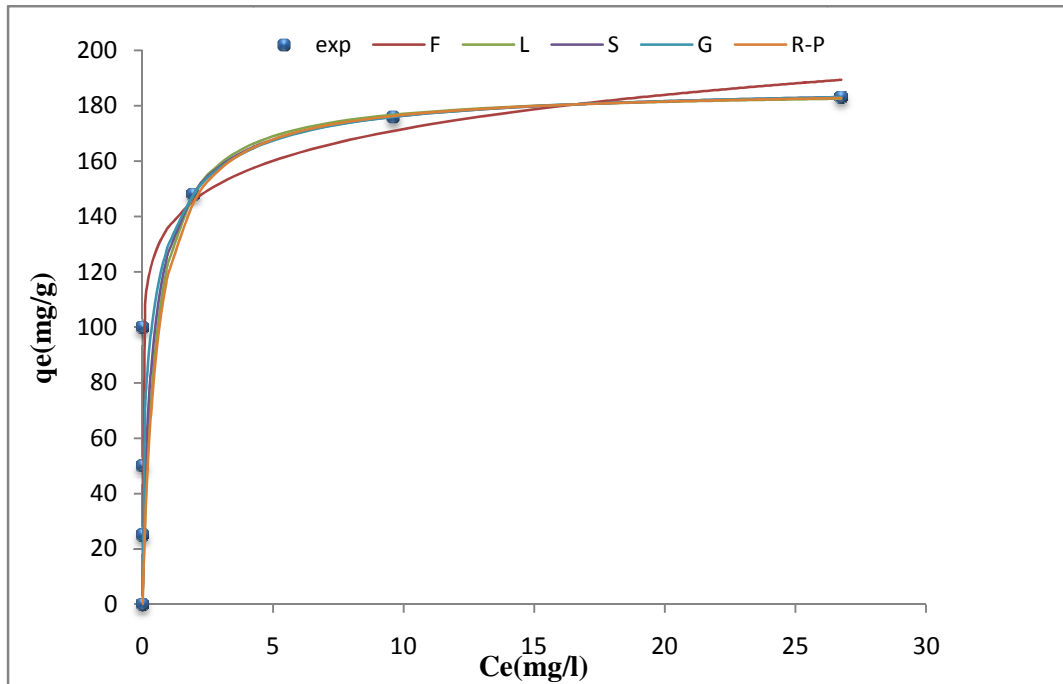


Figure IV.7: Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes.

IV.1.5. Etude de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption. Cette dernière, peut être régit par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente. Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus.

Pour connaître le mécanisme limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps ont été établies. Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces adsorbants dans le domaine d'adsorption. Pour ce faire, nous avons testé les trois modèles décrits dans la partie théorique pour différentes concentrations initiales tétracycline à une température de 25°C.

IV.1.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

IV.1.5.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo second ordre

Les modèles de pseudo-premier et de pseudo-second ordre sont testés dans les conditions optimales. Les différentes constantes de ces modèles et leurs coefficients de corrélation

déterminées en utilisant le solveur-Microsoft Excel comme logiciel sont rassemblées dans les tableaux IV.4 à IV.5.

Les forts coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0,99$) et le faible écart entre q_e^{exp} et q_e^{th} (tableaux IV.4 à IV.5) nous permettent de conclure que la cinétique suit les deux modèles.

Tableau IV.4: Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-premier.

Modèle de pseudo-premier ordre				
C_0 (mg/L)	K_1 (min^{-1})	q_e^{th} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R^2
10	1.744	24.99	24.99	0.99999
20	1.485	49.97	50.00	0.99999
40	1.509	99.95	100.00	0.99999
60	0.296	138.87	138.88	0.99697
80	0.314	205.11	205.11	0.99592
100	0.205	159.74	159.75	0.99105

Tableau IV.5: Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre.

Modèle de pseudo-second ordre				
C_0 (mg/L)	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e^{th} (mg/g)	q_e^{exp} (mg/g)	R^2
10	2.999	24.94	24.99	0.99999
20	3.113	49.95	50.00	0.99999
40	5.267	99.97	100.00	0.99999
60	1.277	135.03	138.88	0.99218
80	9.049	200.28	200.30	0.99234
100	1.321	151.62	159.75	0.99057

IV.1.5.1.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

Modèle dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps a été proposé par Weber et Morris. Il s'exprime comme suit

$$q_t = K_d t^{0.5} + C$$

Avec :

K_d : constante de diffusion intraparticulaire ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption.

La figure IV.8 représente la cinétique d'adsorption de tétracycline sur l'adsorbant testé selon ce modèle, pour les différentes concentrations initiales à 25 °C.

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus C est grand, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus.

La figure IV.8 montre également que la variation de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ présente un segment de droite lorsque les concentrations initiales en tétracycline sont inférieures ou égales à 40 mg/L. Ce segment de droite est relatif à la diffusion du soluté dans les pores du matériau. Pour des concentrations supérieures à 40 mg/L, les courbes obtenues présentent deux segments de droite dont le premier segment est relatif à la diffusion du soluté dans les mésopores tandis que le second correspond à la diffusion dans les micropores. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse, k_{d1} et k_{d2} reliées aux deux étapes.

Les valeurs des constantes de vitesse sont rassemblées dans le tableau IV.6.

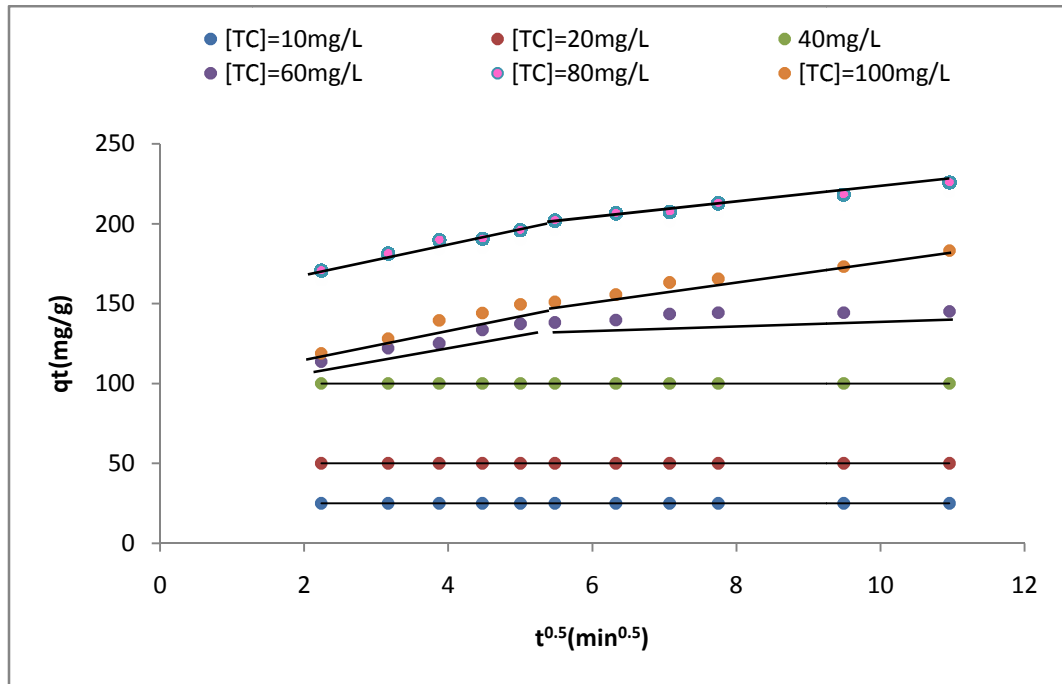


Figure IV.8 :Représentation de la quantité de tétracycline adsorbée en fonction de $t^{1/2}$.

Tableau IV.6: Constantes de vitesse calculées à partir du modèle de diffusion intraparticulaire.

C_0 (mg/L)	K_{d1} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_{d2} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	C
10	0.001	0	25
20	0.001	0	50
40	0.001	0	100
60	8.567	1.325	94.323
80	9.091	4.216	151.9
100	10.431	5.679	96.359

Conclusion
générales

Conclusion générale

Le choix du sujet traité dans ce mémoire réalisé au laboratoire de Génie de l'environnement du département de Génie des procédés n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement. En effet, notre environnement est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. La valorisation d'une partie de ces déchets pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures.

Le but de notre étude est de valoriser les grignons d'olives (déchet solide) en adsorbant pouvant être utilisé dans les traitements des eaux chargées en polluants pharmaceutiques.

L'utilisation de la méthodologie de plans de mélange a permis de choisir et d'optimiser les propriétés d'un adsorbant à partir de la composition des constituants d'un mélange. L'examen d'optimisation a révélé que la meilleure quantité de tétracycline adsorbée est obtenue pour un adsorbant composé de 100 % charbon actif préparé à partir de grignons d'olives activé avec H_3PO_4 . Ce résultat nous l'attribuons aux bonnes propriétés physico-chimiques de ce matériaux ($S_{BET} = 1254 \text{ m}^2/\text{g}$, Fonctions acides = 4.75 mmol/g et $pH_{pcz}=2.21$) comparées à celles des autres matériaux

Les essais réalisés dans un réacteur agité fermé ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption de tétracycline en solution aqueuse. Nous avons limitée cette étude à l'influence, du temps de contact adsorbant-adsorbat, de la concentration initiale en tétracycline, de la concentration de la suspension et du pH de la solution.

Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivants constants :

- La durée de contact adsorbant-adsorbant à 120 minutes ;
- Le volume de la solution traitée à 250 mL ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 400 tr/min.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur l'adsorption de tétracycline a montré que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la

concentration en matériau. Cette diminution peut s'expliquer par agglomération des particules des adsorbants testés. Ceci nous permet de conclure que la concentration de la suspension optimale est 0,1 g/ 250 mL.

Le pH de la solution est un facteur très important car d'une part, il affecte la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes. pH=6 est celui qui donne le meilleur rendement d'adsorption.

Concernant l'influence de la concentration initiale en tétracycline (C_0) sur la quantité adsorbée, nous avons constaté que cette dernière augmente avec l'augmentation de C_0 . Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en tétracycline entre la solution et la surface de l'adsorbant.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentration initiales en tétracycline ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption. Cette dernière est de type (H). L'application des modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé a révélé que les modèles de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson et Généralisé sont ceux qui décrivent d'une manière très satisfaisante l'adsorption de tétracycline par le charbon actif testé.

Pour la cinétique d'adsorption, les modèles de pseudo-premier ordre, le modèle second-ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été testés. La cinétique est limitée par le transfert de matière par diffusion intraparticulaire et la réaction chimique.

En guise de perspectives, il est intéressant de poursuivre cette étude en optimisant les paramètres de carbonisation (temps de carbonisation et débit d'azote), on peut également varier d'autres paramètres susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption telle que la granulométrie, de tester d'autres polluants pharmaceutiques et d'utiliser un réacteur tubulaire à lit fixe fonctionnant en circuit ouvert.

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Sido-Pabyam, M. Guèye, J. Blin, E. Somé, Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. *Sud Science and technologies*, N°17, (2009), 65-73.
- [2] S. Messeaouda, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Mascara, 2016.
- [3] S. Ghali, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétale, les noyaux d'olive. Utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de magister, Université de Skikda, 2008.
- [4] A. Belhaine, Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux. Thèse doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [5] 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.
- [6] F.Z. Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse doctorat, Université de Tlemcen, 2015.
- [7] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse doctorat, Université de Antipolis, 2016.
- [8] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [9] L. Maaza, Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée. Thèse doctorat, Université de Mascara, 2016.
- [10] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale. Thèse doctorat, Université de Bejaia, 2012.
- [11] J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse doctorat, Université de Rbat, 2009.
- [12] Ng. J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [13] N. Bougdah, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Skikda, 2016.
- [14] Z. Belkebir, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Mémoire de magister, Université de Boumerdes, 2007.

- [15] M. Djebbar, Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants. Thèse doctorat, Université d'Oran, 2014.
- [16] N. Boudrahem, S. Delpeux-Ouldriane, L. Khenniche, F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, M. Gineys, Single and mixture adsorption of clofibrac acid, tetracycline and paracetamol onto Activated carbon developed from cotton cloth residue. *Journal of Process Safety and Environmental Protection*, 111, (2017), 544-559.
- [17] J. Rivera-Utrilla, Carla V. Gómez-Pacheco, Manuel Sánchez-Polo, Jesús J. López-Peñalver, Raúl Ocampo-Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 131, (2013), 16-24.
- [18] W. Xiong, G. Zeng, Z. Yang , Y. Zhou, C. Zhanga, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, J. Wan, C. Zhou, R. Xu, X. Li, Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent. *Science of the Total Environment*, 627, (2018), 235–244.
- [19] I. Turku, T. Sainio, E. Paatero, Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. *Environ Chem Lett*, 5, (2007), 225-228.
- [20] N. Boukhalfa, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac. Mémoire de magister, Université de Setif, 2014.
- [21] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse doctorat, Université de Constatine, 2010.
- [22] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse doctorat, Université de Mascara, 2017.
- [23] Gh. Amimer, S. Kedadouche, Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.
- [24] M. Arezoug, I. Ait ouali, Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibracique, la tétracycline et le paracétamol. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2015.
- [25] Ch. Merzouk, L. Taouzinet, valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2017.

- [26] M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara, H. Gougam, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol Agron Soc Environ*, 18, (2014), 492-502.
- [27] M. L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, Etude comparative de la capacité adsorption d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Sciences & Technologie*, B-N°23, (2005), 55-59.
- [28] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat, Université de Saint Etienne, 2004.
- [29] P. Harry, pratique de l'administration du charbon active en toxicologie aigue. *Réanimation urgences*, 2, (1993), 210-2142.
- [30] M. Gueye, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, 2015.
- [31] M. Gueye, synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Mémoire de master, Institut International d'Ingénierie de l'eau et de l'environnement, 2009.
- [32] R. Cherraye, Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant). Mémoire de master, Université Ouargla, 2012.
- [33] N. Kania, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et de procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat, Université d'Artois, 2010.
- [34] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister, Université Souk-Ahras, 2013.
- [35] F. Boudrahem, Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agite ferme(R.A.F). Mémoire de magister, Université Bejaia, 2007.
- [36] T. Djidel, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire de magister, Université Oran, 2011.
- [37] D.Bamba¹, B.Dongui¹, A.Trokourey, G.Elogne Zoro, G.P.Athéba, D.Robert³, J. Vi. Wéber, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *Journal de la Société Ouest Africaine de Chimie*, 028, (2009), 41-52.
- [38] S.Baup, Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques

afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. Thèse de doctorat, Université de Potiers, 2000.

[39] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magister. Université de Setif, 2014.

[40] L. Achouri, H. Touloum, Modélisation et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique directe de la tétracycline sur une électrode en feutre de carbone. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2013.

[41] H. Chabane, K. Tighidet, Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse en utilisant une hydroxyapatite préparée et le PC500. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.

[42] L. Khenniche, dégradation de polluants bio-recalcitants issus des industries textile et pharmaceutique par photocatalyse : faisabilité du couplage photocatalyse-traitement biologique. Thèse doctorat, Université de Bejaia, 2015.

[43] S. Aknour, H. Benmoussa, Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/Fe³⁺/PDS en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier: Faisabilité du couplage de l'Electro/Fe³⁺/PDS au traitement biologique. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.

[44] M. Dorsaf, Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, et à l'unité CENAD de l'INSAT à Tunis. Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2015.

[45] L. Valvo, S. Alimonti, R. Alimenti, C. De Sena, E. Ciranni Signoretti, R. Draisci, L. Giannetti, Investigation of a new amoxicillin sodium impurity unstable in solution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15, (1997), 487-493.

[46] D. Bernier, étude et modélisation de la cinétique orale de l'amoxicilline chez le porcelet sevré. Mémoire de master, Université de Montréal, 2008.

[47] H. Kadji, F. KHerebbache, étude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé EC/Fe³⁺/PDS et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2015.

[48] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management*, 90, (2009), 3031-3039.

[49] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with

phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of chemical and engineering data*, 56, (2011), 1945-195.

[50] J. Rivera-Utrilla, M Sánchez-Polo, The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons. *Carbon*, 40, (2002), 2685-2691.

Résumé

L'utilisation de la méthodologie de plans de mélange a permis de choisir et d'optimiser les propriétés d'un adsorbant à partir de la composition des constituants d'un mélange. L'examen d'optimisation a révélé que la meilleure quantité de tétracycline adsorbée est obtenue pour un adsorbant composé de 100 % charbon actif préparé à partir de grignons d'olives activé avec H_3PO_4 .

Les résultats obtenus de l'étude du processus d'adsorption ont permis de montrer que la meilleure quantité de tétracycline adsorbée est obtenue pour :

- La durée de contact adsorbat-adsorbant de 5 minutes pour des solutions de faibles concentrations en tétracycline (10 et 40 mg/L) ;
- La durée de contact adsorbat-adsorbant de 60 minutes des solutions dont les concentrations en tétracycline sont supérieures à 40 mg/L ;
- pH 6 de la solution ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 400 tr/min ;
- La concentration initiale en tétracycline à 100mg/L ;
- La suspension à 0.1g/250 mL ;
- La cinétique d'adsorption suit les modèles de pseudo-premier et pseudo second-ordre ;
- Le modèle de Langmuir est celui qui décrit de manière très satisfaisante l'adsorption de tétracycline par le charbon actif.

Après avoir confirmé l'adsorption de tétracycline par le charbon actif les conditions optimales, nous avons examiné l'efficacité de ce procédé dans le cas d'une solution contenant un mélange d'antibiotiques pour un éventuel traitement des effluents réels. Les résultats obtenus montrent que :

- la quantité de sulfaméthazine adsorbée est nettement plus grande que celles de tétracycline et d'amoxicilline adsorbée lorsque les polluants se trouvent seuls en solution aqueuse. Dans le cas des mélanges, quelle que soit la concentration initiale du mélange traité, c'est la molécule de tétracycline qui s'adsorbe le mieux malgré sa masse molaire importante.

Mots clés : Adsorption, Grignons d'olives, tétracycline, sulfaméthazine, amoxicilline, plans de mélange, charbon actif, antibiotiques.