

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

Epuration des eaux chargées en sulfaméthazine et tétracycline par adsorption sur les charbons actifs

Présenté par :

M^{elle} MAATI Hassiba

M^{elle} RAHMOUNE 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

Co-Promotrice : M^{elle} YAHIAOUI Khokha, Doctorante à l'université de BEJAIA

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

2018-2019

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon dieu qui nous a donné la force et le courage de réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Madame Aissani F. professeur au département de génie des procédés, pour nous avoir acceptées au sein de son équipe de recherche au niveau du laboratoire génie de l'environnement.

Nous tenons à remercier également monsieur BOUDRAHEM F. d'avoir accepté d'encadrer ce travail, pour sa disponibilité, sa patience, rigueur et compétence lors de la réalisation de ce mémoire.

On tient également à remercier toute l'équipe du Laboratoire de génie de l'environnement du département de génie des procédés, faculté de technologie de l'université de Bejaia.

Aux membres de jury qui ont bien voulu consacrer un peu de leurs précieux temps pour examiner notre travail.

Nous tenons à inclure à ces remerciements, YAHIAOUI K pour leur aide, leur disponibilité et leur amabilité.

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.

A mes chère sœurs Samia , Fatima ET Nacira et mes chère frères A.Lghani A.Karim , Khaled , Nabil et Hicham avec tous mes vœux de les voir réussir dans leurs vies.

A mes belles sœurs Fouzia, Kenza , Rahima et leurs anges.

A mes chère Malak, Aicha, Ghofran et Nour Han

A mon mari RIAD , à qui je dois une grande part de réussite de mon projet grâce à son soutien et à sa compréhension et à qui je souhaite tout le bonheur du monde et je le dédie également à sa famille .

A mes chère amis Nouria , Ilham , Lamia , Randa .

A ma collègue Hassiba qui a pu me comprendre et me supporter le long de ce travail et tout notre cursus à l'université, et je dédie également sa famille .

MERJEM

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect à :

A mes chers parents : Mon père et ma mère qui m'ont supportée et m'ont aidée dans les pires moments, je leur dédie avec fierté ce mémoire qui reflète le fruit de l'éducation et de l'attention qu'ils m'ont tant réservé.

A ma chère grande mère qui a partagé avec moi le meilleur et le pire, mes joies et mes peines merci beaucoup.

A mes adorables frères et sœurs Chahinaze, Rahima ,Louiza et leurs familles.

A mes belles sœurs Meriem, Lila et Kahina.

A mes très chères Daia edine, barae anis, ranime et anfale hibate arahmane.

A mon fiancé boubekher pour son soutien et sa compréhension et à qui je souhaite tout le bonheur du monde, je le dédie également à toute sa famille.

A mes chères amies Nouria , Farah , Ilham , Halima , Lamia et Kanza.

A ma chère collègue et sœur meriem qui m'a accompagnée durant ce travail et tout notre cursus à l'université, et à toute sa famille.

A Toute ma famille pour l'amour et le respect qu'ils m'ont toujours accordé.

HASSIBA

SOMMAIRE

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

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition des antibiotiques	4
I.3. Antibiotiques dans l'environnement	4
I.3.1. Les antibiotiques à usage humain.....	4
I.3.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire	4
I.3.3. Les activités agricoles	5
I.4. Présence des antibiotiques dans l'environnement.....	5
I.4.1. Sulfaméthazine	6
I.4.2. Les tétracyclines	6
I.5. L'adsorption.....	8
I.5.1. Adsorption physique	8
I.5.2. Adsorption chimique	9
I.5.3. Les étapes d'adsorption.....	9
I.6. Facteurs influents sur l'adsorption.....	10
I.6.1. Matériau	10
I.6.2. les adsorbats	10
I.6.3. Conditions opératoires.....	10
I.6.3.1. Effet de pH initial de la solution.....	10
I.6.3.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de la sulfaméthazine adsorbée	11
I.6.3.3. Effet de la température.....	12
I.6.3.4. Effet de la suspension	13
I.7. Isotherme d'adsorption	14
I.8. Modélisation de l'adsorption	16
I.8.1. Isotherme de Langmuir	16
I.8.2. Isotherme de Freundlich.....	18
I.8.3. Modèle de Redlich-Peterson	18

I.8.4. Modèle de Sips	19
I.8.5. Modèle de Langmuir généralisé	19
I.9. Cinétique d'adsorption	20
I.9.1. Modèle de pseudo-premier ordre	20
I.9.2. Modèle de pseudo-second ordre	20
I.9.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire	21
I.9.4. Modèle de chimisorption-diffusion	21
I.9.5. Modèle d'Elovich	21
I.10. Types des adsorbants	22
I.10.1. Préparation de charbon actif	23
I.10.1.1. Pyrolyse	23
I.10.1.2. Activation	23
I.10.1.3. Oxydation	24

Chapitre II

Plans de mélanges

II.1. Introduction	26
II.2. Contrainte fondamentale des mélanges	26
II.3. Représentation géométrique des mélanges	27
II.4. Emplacement des points expérimentaux	29
II.5. Modèle mathématique	29
II.5.1. Modèle de premier degré	30
II.5.2. Modèle du second ordre	30
II.5.3. Modèle de troisième degré	31
II.6. Validité des modèles	32
II.6.1. Analyse de la variance	32
II.6.1.1. Principe de l'analyse de la variance	32
II.6.1.2. Somme des carrés corrigée de la moyenne	32
II.6.2. Coefficient de corrélation (R^2)	33
II.7.1. Les hypothèses des tests statistiques	34
II.7.2. Le R^2 ajusté	34
II.7.3. Le F de Fisher	35

Chapitre III

Techniques expérimentales

III.1. Synthèse du charbon actif à partir de bouteilles de PET	37
Pyrolyse de bouteilles de PET	37
Imprégnation et activation du pyrolisat	37
III.2. Préparation des composites (charbon /Amidon)	38
III.3. Caractérisation des adsorbants utilisés	38
III.3.1. Détermination de la texture (Surface et volume poreux) du charbon actif	39
Figure III.1: Volume poreux (cm^3/g) en fonction de l'épaisseur t en nm.	40
III.3.2. Masse volumique réelle	40
III.3.3. Masse volumique apparente	41
III.3.4. Volume poreux total	41
III.3.5. Porosité	41
III.3.6. Taux d'humidité des adsorbants synthétisés	41
III.3.7. Thermogravimétrie ATG/DTG.....	42
III.3.8. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PCZ})	42
III.3.9. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	42
III.4. Protocole expérimental de l'adsorption des polluants pharmaceutiques	43
III.4.1. Préparation des solutions	43
III.4.2. Procédure expérimentale d'adsorption	43
III.4.3. Calcul de la quantité adsorbée (q_t)	44
III.4.4. Détermination du rendement d'adsorption de l'antibiotique.....	44
III.5. Spectrophotomètre UV-VIS	45

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV.1. Optimisation des propriétés d'un adsorbant à partir de la composition des constituants d'un mélange	46
IV.1.1. Elaboration du modèle de premier degré	47
IV.1.1.1. Calcul des coefficients du modèle	49
IV.1.1.2. Validation du modèle du premier degré	50
IV.1.2. Elaboration d'un modèle de second degré	50
IV.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle	50

IV.1.2.2. Validation du modèle du second degré.....	51
IV.1.3. Elaboration d'un modèle de troisième degré.....	52
IV.1.4. Optimisation	53
IV.1.4.1. Surfaces de réponses et courbes iso-réponses.....	53
IV.2. Détermination de la texture des charbons actifs	54
IV.2.1. Isothermes d'adsorption- désorption de l'azote à 77 K.....	55
VI.2.2. Surface spécifique et le volume poreux	57
IV.3. Etude du processus d'adsorption.....	58
IV.3.1. Adsorption de SMT sur les composites préparés (CA- H ₂ SO ₄ -Amidon) - influence de l'imprégnation.....	58
IV.3.2. Effet de la suspension sur la quantité de SMT adsorbée	60
IV.3.3. Effet du pH de la solution sur la quantité de SMT adsorbée.....	61
IV.3.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de SMT adsorbée	62
IV.3.5. Etude de la sélectivité.....	63
IV.4. Isotherme d'adsorption	65
IV.4.1. Modélisation de l'isotherme obtenue	65
IV.5. Etude de la cinétique d'adsorption.....	68
IV.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	68
IV.5.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier et pseudo second ordre.....	68
IV.5.1.2. Modèle de diffusion intra-particulaire	69
Conclusion générale	71

Liste des abréviations

ATG: Analyse thermogravimétrique.

DTG: Dérivé thermogravimétrique

T(%): Taux d'imprégnation

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

pH_{PZC} : pH charge point zéro.

V_{tot} : Volume Poreux Total.

R² : Coefficient de corrélation.

CA : Charbon actif .

PET : polyéthylène téréphtalate

T_{hum} (%) : taux d'humidité

TC : Tétracycline

SMT : Sulfaméthazine

SNs : Sulfonamides

CA-H₃PO₄ : Charbon Actif préparé à partir de polyéthylène téréphtalate Activé avec H₃PO₄

CA-H₂SO₄ : Charbon Actif préparé à partir de polyéthylène téréphtalate Activé avec H₃PO₄

CA-H₃BO₃ : Charbon Actif préparé à partir de polyéthylène téréphtalate 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

V_{mic} : Volume microporeux totale

S_{BET} : Surface spécifique

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

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

Etude bibliographique

Figure I.1 : Mécanisme d'adsorption	09
Figure I.2 : Effet du pH sur la quantité adsorbée de SMT.....	10
Figure I.3 . Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration.....	12
Figure I.4 . Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction de la température.....	13
Figure I.5 : Effet de la masse d'argile et de la Montmorillonite sur l'adsorption du DS.....	14
Figure I.5 : Classification des isothermes d'adsorption.....	15

CHAPITRE II

Plan de mélange

Figure II.1 : Représentation dans un système d'axes cartésiens d'un mélange de trois produits.....	27
Figure II.2 : Représentation de l'ensemble des mélanges à trois constituants dans l'espace cartésien des trois produits A, B et C.....	28
Figure II.3 : Représentation des mélanges à trois constituants sur un triangle équilatéral.....	28
Figure II.4 : Plan de mélanges en réseaux (à gauche), plan de mélanges centrés (au milieu), plan de mélanges centrés augmentés (à droite).....	29

Chapitre III

Techniques expérimentales

Figure III.1 : Volume poreux (cm^3/g) en fonction de l'épaisseur t en nm	40
Figure III.2 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	44
Figure III.3 : Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.....	45

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Figure IV.1 : Emplacement des mélanges étudiés sur le domaine d'étude.	47
Figure IV.2 : Emplacement des mélanges utilisés pour le modèle linéaire.....	48

Figure IV.3: Surfaces de réponses.....	53
Figure IV.4: Courbes iso-réponses.....	54
Figure IV.5. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les corps pur.....	55
Figure IV.6. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les mélanges binaires.....	56
Figure IV.7. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les mélanges ternaires.....	56
Figure IV.8. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du Taux d'imprégnation.....	59
Figure VI.9 : Spectres FTIR du CA- H ₂ SO ₄ , du CA- H ₂ SO ₄ -20% et CA- H ₂ SO ₄ -40%.....	59
Figure IV.10. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations en suspension.....	61
Figure IV.11. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du pH de la solution...	62
Figure IV.11. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations.....	63
Figure IV.12. Evolution de la quantité de SMT et TC seul et en mélange en fonction du temps.....	64
Figure IV.13. Evolution de la quantité de SMT et TC seul et en mélange en fonction du temps.....	64
Figure IV.14: Isotherme d'adsorption.....	65
Figure IV.15: Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes.....	68
Figure IV.16 : Représentation de la quantité de SMT adsorbée en fonction de $t^{1/2}$	70

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Etudes bibliographique

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de la TC et SMT	07
Tableau I.2: Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	22

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Tableau IV.1: Matrice des expériences.....	48
Tableau IV.2: Composition aux points de contrôle des différents constituants et les réponses correspondantes.....	49
Tableau IV.3: Matrice de dispersion	49
Tableau IV.4: Valeurs des coefficients du modèle.....	49
Tableau IV.5: Valeurs des erreurs aux points de contrôle.....	50
Tableau IV.6: Matrice de dispersion.....	51
Tableau IV.7: Valeurs des coefficients du modèle.....	51
Tableau IV.8: Valeur d'erreur au point de contrôle.....	51
Tableau IV.9: Valeurs des erreurs aux points de contrôle.....	52
Tableau IV.10. Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir de PET.....	57
Tableau IV.11: Equations des cinq modèles testés.....	66
Tableau IV.12: Paramètres relatifs aux modèles testés pour l'adsorption de SMT sur le charbon actif dans les conditions optimales.....	67
Tableau IV.13: Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-premier.....	69
Tableau IV.14: Constantes de vitesses calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre	69



Introduction générale

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, l'émission de ce qu'on appelle « contaminants émergents » préoccupe de plus en plus la communauté scientifique. Ce groupe de contaminants se compose principalement de composés utilisés en grandes quantités dans la vie quotidienne, comme les produits d'origine pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire, les produits de soins personnels, les agents tensio-actifs, les pesticides et différents additifs. L'élimination de certains de ces contaminants émergents lors de l'épuration des eaux usées étant faible en raison du fait que la plupart d'entre eux sont résistants à la dégradation biologique, par conséquent, les effluents d'eaux usées sont une des principales sources de contamination des eaux potables par ces composés et leurs métabolites.

Comme l'eau est une ressource vitale pour tous les écosystèmes, un grand effort est réalisé ces dernières années afin de dépolluer les eaux provenant du milieu industriel. Parmi les procédés de dépollution utilisés, on rencontre l'adsorption sur des matériaux carbonés largement utilisés dans le traitement des eaux usées pour son efficacité reconnue et sa capacité à éliminer les polluants présents à faibles concentrations. En effet, les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés en raison de leurs grandes performances, leur faible coût et pour leur possibilité de régénération. Les excellentes performances de ces matériaux sont liées à leurs grandes surfaces et volume poreux ainsi que la nature des groupements fonctionnels de surface.

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

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 les antibiotiques notamment; la sulfaméthazine et la tétracycline, le phénomène de l'adsorption, les charbons actifs 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.



Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produit pharmaceutiques ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Compte tenu du fait que les produits pharmaceutiques sont spécialement développés pour provoquer des effets pharmacologiques dans les organismes vivants, il n'est pas surprenant qu'un nombre croissant d'études aient démontré que les produits pharmaceutiques ont des effets secondaires sur la faune et la flore et sur la santé de l'écosystème. L'évaluation des risques potentiels de dommages à long terme sur la santé de quantités infimes de produits pharmaceutiques dans l'eau potable est un véritable défi, d'autant plus que l'eau potable ne fait pas l'objet d'un suivi systématique en ce qui concerne ces résidus.

Les composés pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement proviennent principalement de l'élimination de ces molécules et leurs métabolites par les hommes ou les animaux sous traitement thérapeutique. Leurs concentrations dans les eaux, variables d'un site à l'autre mais également d'un composé à l'autre, sont généralement faibles. Cependant, des concentrations non négligeables de ces composés, de quelques nano-grammes par litre de quelques centaines de microgrammes par litre ont parfois été observées. Les risques potentiels dus à la présence de telles substances dans les eaux sont mal connus et l'effet cumulatif de cette pollution sur la santé humaine et l'environnement reste encore difficile à évaluer.

I.2. Définition des antibiotiques

Un antibiotique est une substance antibactérienne d'activité sélective et non toxique pour l'hôte, d'origine biologique, c'est-à-dire produite par les microorganismes (champignons microscopiques et bactéries) ou de synthèse chimique, qui est capable d'inhiber la croissance bactérienne (bactériostatique) ou de tuer les bactéries (bactéricide) [1].

Actuellement, il existe plus de 10 000 molécules d'antibiotiques, mais seulement une centaine (dont un quart sont des pénicillines) sont efficaces et utilisables pour des applications

thérapeutiques. Les autres sont trop toxiques, trop instables ou ont une biodisponibilité insuffisante chez l'Homme. La plupart des antibiotiques sont des molécules naturelles, synthétisées par des procaryotes, des champignons, des végétaux supérieurs, des animaux ou des lichens [2].

I.3. Antibiotiques dans l'environnement

I.3.1. Les antibiotiques à usage humain

Les antibiotiques à usage humain sont introduits dans l'environnement sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées avant d'arriver dans les stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces [3], ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface puis les eaux souterraines par lixiviation.

En outre, certains antibiotiques périmés rejetés via les déchets ménagers et qui se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire, pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites [4].

I.3.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration [5, 6,7]. Les antibiotiques destinés à l'aquaculture représentent un cas particulier. En effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage [8]. Par exemple, les tétracyclines sont administrées aux élevages aquacoles (algues, poissons ou mollusques) sous forme de nutriments alimentaires [9]. La nourriture non consommée, l'excrétion des différents élevages et les effluents aquacoles constituent d'importantes sources de dispersion d'antibiotiques dans l'eau et les sédiments.

I.3.3. Les activités agricoles

L'agriculture constitue aussi une source importante de contamination du milieu aquatique. En effet, les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes.

Des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont utilisés en agriculture céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux. Par ailleurs, l'épandage de boues municipales sur les terres agricoles peut causer le même problème que celui des fumiers [8,10]. L'érosion, le lessivage, le ruissellement et la lixiviation de ces terres, à la suite d'une pluie, contaminent les sols, les eaux souterraines et les eaux de surfaces.

Finalement, les eaux de surface contaminées peuvent pénétrer dans les stations de traitement d'eau potable, qui ne sont pas conçues pour éliminer ces composés, ce qui permet à ces polluants d'accéder aux systèmes de distribution d'eau [10].

I.4. Présence des antibiotiques dans l'environnement

La présence des antibiotiques dans les matrices environnementales a été mise en évidence grâce aux progrès des techniques analytiques, et plus particulièrement le couplage de techniques chromatographiques (chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance) avec la spectrométrie de masse. Ce couplage permet d'évaluer des quantités de plus en plus faibles des molécules organiques, de mieux les séparer et de mieux les identifier.

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et al. [11], ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eau de surface [12], eaux souterraines [3], eau de mer [13], eau potable [14], effluents des stations d'épuration [15] et effluents hospitaliers [12]. Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les effluents hospitaliers et les eaux usées municipales, et de l'ordre du $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les eaux de surface, les eaux de mer et les eaux souterraines [10]. Les composés qui ont été analysés jusqu'à présent

appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et triméthoprim [8].

Les antibiotiques sont classés en famille en fonction de leurs origines, nature chimique, mode d'action. Parmi celles-ci, les β -lactamines, les tétracyclines, les aminoglycosides, les macrolides, les glycopeptides, les sulfamides et les fluoroquinolones sont les plus importants [16].

I.4.1. 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 [17].

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. [18], 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.1 [17].

I.4.2. Les tétracyclines

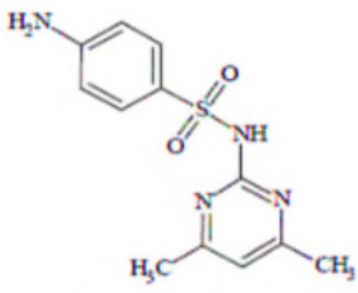
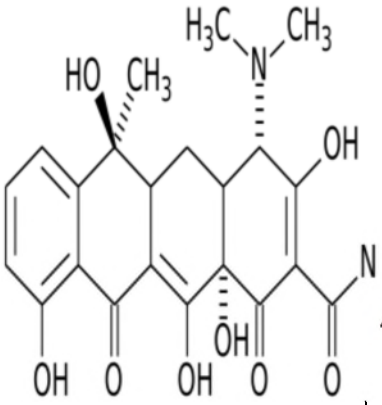
Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques qui pénètrent bien dans les cellules [19]. Découverte en 1948, la tétracycline est produite par une bactérie du genre streptomyces. Elle agit en empêchant la fixation de l'aminoacyl-ARNt sur l'accepteur constitué par le complexe ARNm-ribosome, ce qui arrête la synthèse protéique [20], et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication [21].

On distingue 4 molécules principales de la tétracycline : la chlortétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC). En médecine vétérinaire, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline sont administrés aux élevages pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [21].

Quant à la médecine humaine, les tétracyclines sont utilisées pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [21].

Afin de protéger l'environnement aquatique chargé par des composés pharmaceutiques, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. 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 [22]. 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 [23].

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de la TC et SMT [21, 24,25].

Molécules	Formule brute	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
SMT	$C_{12}H_{14}N_4O_2$		278.33g/mol	1.5g/L	pKa ₁ =2.65 pKa ₂ =7.65
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

I.5. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface qui permet la fixation des molécules sur la surface d'un solide, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [26].

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique [27]. Elle est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [27, 28], et selon les énergies de liaisons mises en jeu.

I.5.1. Adsorption physique

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 [29]. 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 [30]. Ce type d'adsorption est exothermique, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes), se produit à des températures basses.

I.5.2. Adsorption chimique

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique (réaction chimique) supérieures aux forces de Van der Waals, avec mise en commun ou transfert d'électrons. Ces forces attractives sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente [31].

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre un peu long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- ✓ La non-réversibilité [32].

I.5.3. Les étapes d'adsorption

Lors d'un transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, le phénomène suit généralement quatre étapes (Figure I.1) [33] :

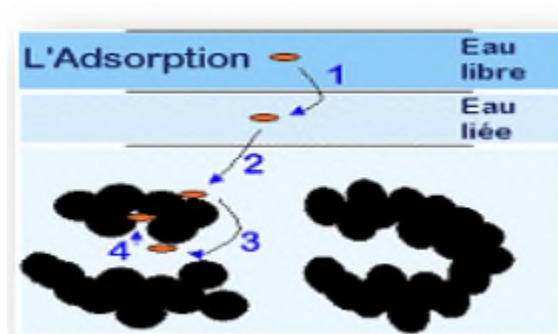


Figure I.1 : Mécanisme d'adsorption

Etape 1 : Transfert de la particule (représente la migration du soluté à partir de la phase liquide vers la surface du solide).

Etape 2 : Déplacement de l'adsorbat liée jusqu'à être en contact du solide (diffusion externe).

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration (diffusion interne).

Etape 4 : Adsorption de surface dans un micropore.

I.6. 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 [34] :

I.6.1. Matériau

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

I.6.2. les adsorbats

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

- leur solubilité.

I.6.3. 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.6.3.1. 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 sulfaméthazine a été suivie par Huang et al. [35] en utilisant un charbon (BC) et un nanocomposite de charbon recouvert d'oxyde de graphène (GO-BC), pour une concentration initial en SMT de 36,52 mmol/L, sous une agitation de 170 tr/min pendant 24h et une température de 25 °C. Les résultats obtenus (figure I. 2), montrent que la quantité de SMT diminue au-delà de pH 7. Ces auteurs suggèrent qu'à valeurs du pH élevées (pH>7), le pH > p*H*_{pcz} et au p*K*_a (7.24) de la SMT, la quantité de SMT éliminée est faible. Cet effet est dû au fait que la surface des adsorbants testés et de la SMT sont chargées négativement ce qui engendre une répulsion entre la SMT et la surface des adsorbants.

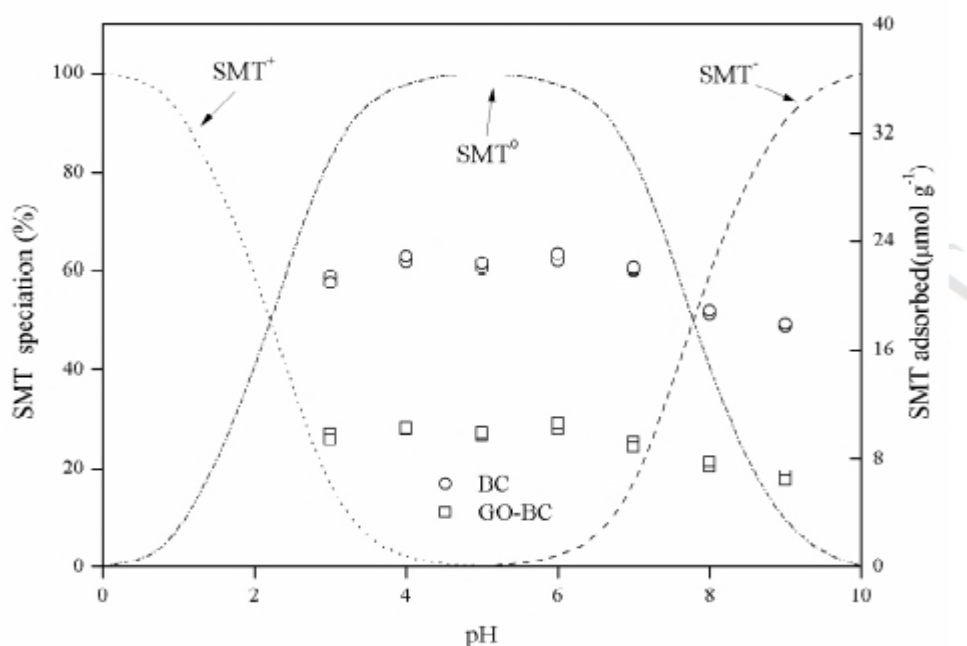


Figure I.2: Effet du pH sur la quantité adsorbée de SMT [35].

Guo et al. [36] ont également étudié l'élimination de la SMT par adsorption sur une goethite. 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.

I.6.3.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de la sulfaméthazine adsorbée

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.

Guo et al. [36] ont étudié l'adsorption de la SMT sur une goethite en maintenant le pH de la solution à 7 et la température à 25°C (figure I.3). Les auteurs rapportent que la fixation de la SMT 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 Rajapaksha et al.[37] pour l'adsorption de la SMT en solutions aqueuses sur un charbon actif (biochar).

Ils ont constaté également que la quantité de sulfaméthazine adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette augmentation de la quantité adsorbée est due l'existence d'un fort gradient de concentration en sulfaméthazine entre la solution et la surface de l'adsorbant.

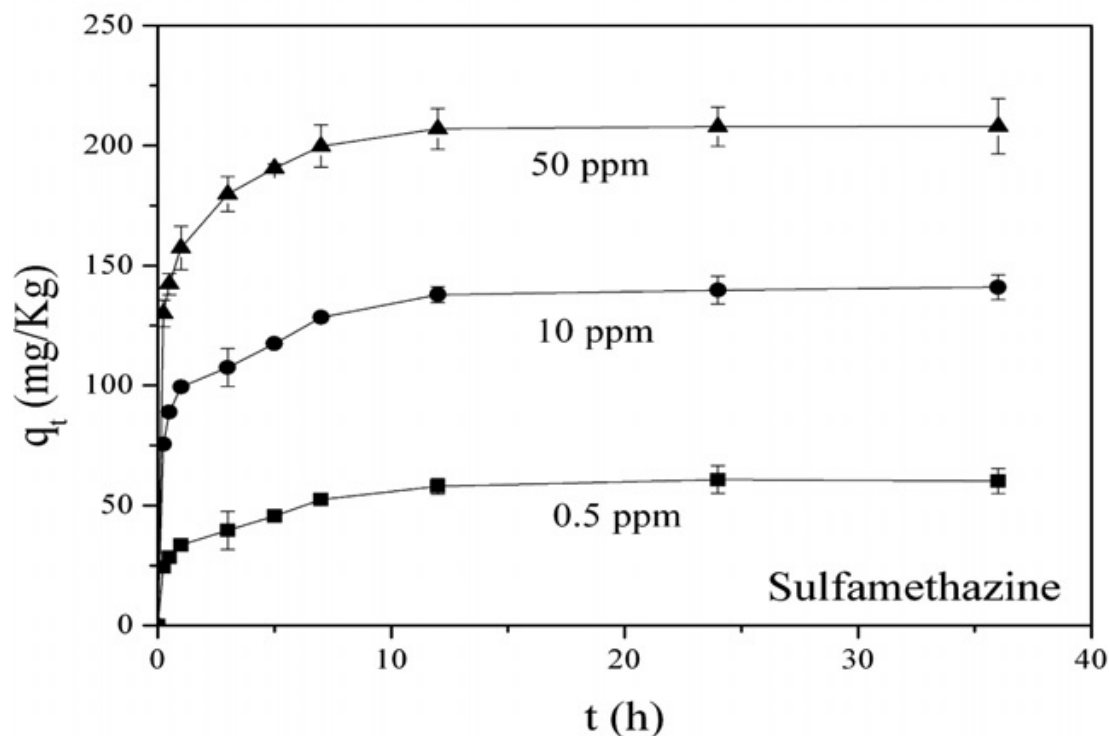


Figure I.3. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations [36].

I.6.3.3. Effet de la température

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

Guo et al. [36] ont étudié l'influence de la température sur la quantité de SMT adsorbée par la goethite. Les résultats des expériences d'adsorption effectuées avec différentes températures (15, 25, 35 et 45 °C) en présence de la goethite avec des solutions à 10 mg/L en SMT et pH de 7, sont présentés sur la figure I.4. Ces auteurs ont montré que la capacité de l'adsorption de la SMT est proportionnelle à la température. D'après ces auteurs, cette augmentation est due à la présence d'un phénomène chimique.

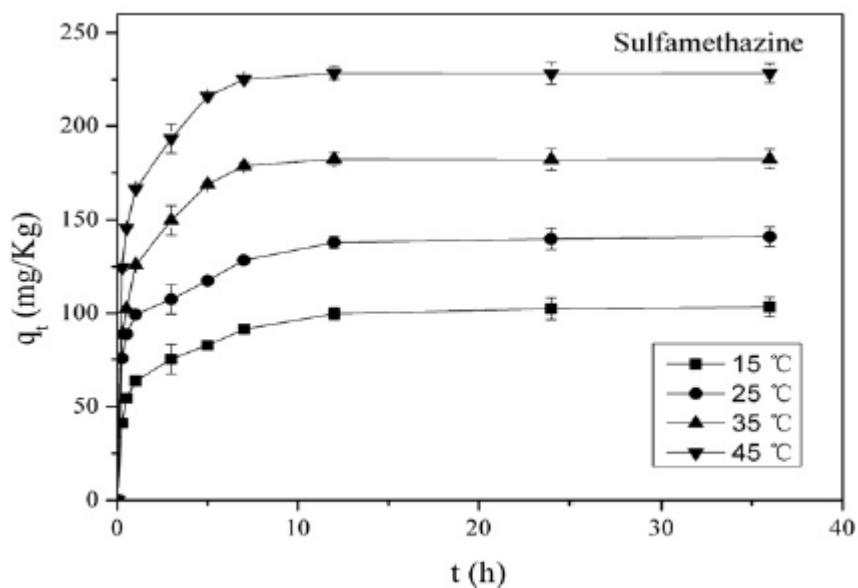


Figure I.4. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction de la température [36].

I.6.3.4. 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 [38] 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 sodium augmente 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.

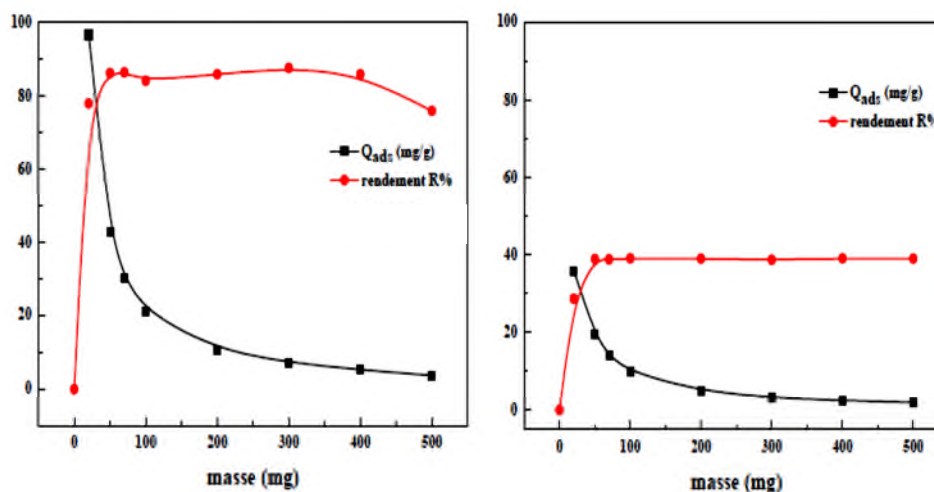


Figure I.5: Effet de la masse d'argile et de la Montmorillonite sur l'adsorption du DS [38].

I.7. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (q_e) et la concentration de soluté en solution à l'équilibre (C_e). L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant [39]. 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.5.

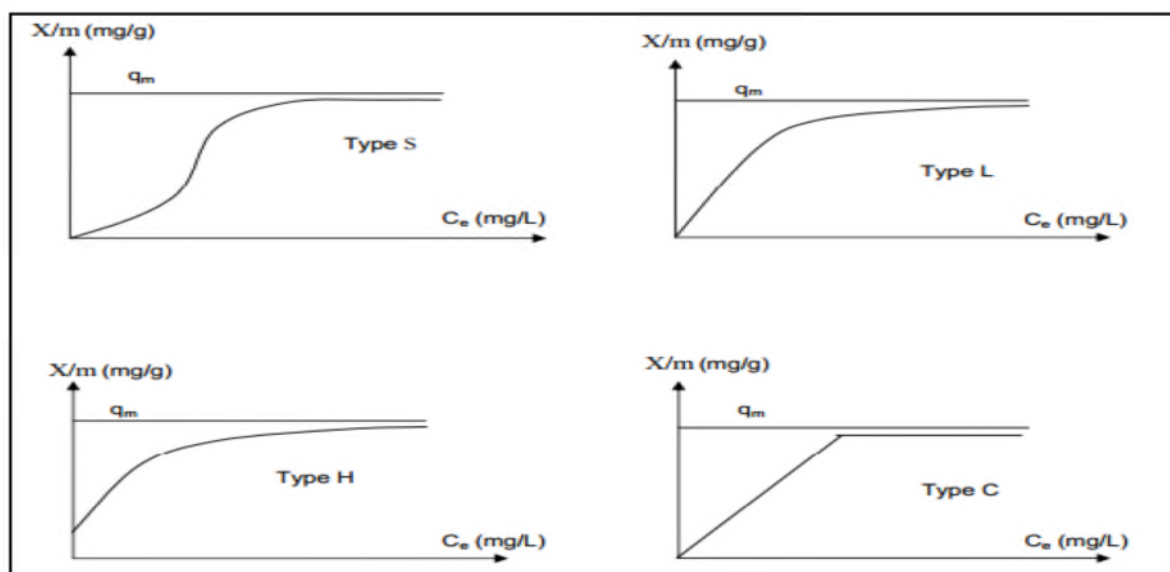


Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption.

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

- **Isothermes de type L**

Les isothermes de type L à faible concentration de l'adsorbé en solution présentent 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 entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales [40]. Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich [40].

- **Isothermes de type H**

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 [40].

- **Isothermes de type S**

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

Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [40].

- **Isothermes de type C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [40].

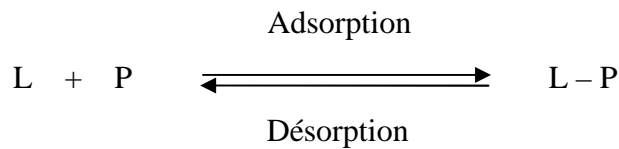
I.8. Modélisation de l'adsorption

I.8.1. Isotherme 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'adsorbant 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 [41]:

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

Avec : $K_L = \frac{K_a}{K_d}$ (coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir)

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

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 mono moléculaire 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 [34] :

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

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.8.2. 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 [41].

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

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

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 [42].

I.8.3. 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 que 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 [34,43]:

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

Où : A_R (m^3/kg), K_F (m^3/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 [34,43]:

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

Dans ce cas, (A_R/K_F) et $(1-\beta)$ représentent les paramètres K_F et n de l'équation de Freundlich [34, 42, 43].

I.8.4. 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 :

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

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 [34, 42, 43].

I.8.5. Modèle de Langmuir généralisé

Il est donné sous la forme générale suivante :

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

Cette isotherme tend vers celle de Langmuir lorsque $1/n$ tend vers 1 [43].

I.9. 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 [44].

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Nous avons adopté quatre modèles : modèle de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre, la diffusion intra particule et le modèle de chimisorption-diffusion.

I.9.1. 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.9.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle attribué à Ho et Mckay s'exprime comme suit [45]:

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

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.9.3. 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 [45].

I.9.4. Modèle de chimisorption-diffusion

Le modèle de chimisorption-diffusion s'exprime par la relation suivante [46] :

$$\frac{t^{1/2}}{q_t} = \frac{1}{k_{cd}} + \frac{1}{q_e} t^{1/2}$$

avec :

k_{cd} : constante de chimisorption-diffusion.

Si la représentation de $\frac{t^{1/2}}{q_t}$ en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire et l'adsorption chimique.

I.9.5. Modèle d'Elovich

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de d'Elovich et son équation s'écrit [47] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_e C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right)$$

K_e : constante d'équilibre d'Elovich (L/mg) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg/g).

I.10. Types des adsorbants

Dans la littérature, il existe, une grande variété de matériaux pouvant être utilisés comme adsorbants. Parmi les solides microporeux, on rencontre les gels de silice, les alumines activées et les charbons actifs qui présentent en plus des micropores, des méso et macropores ainsi que les aluminosilicates cristallins appelés zéolithes.

Tableau I.2: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [48].

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Tailles des pores (nm)	Porosité Interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbon actifs	400-2000	1-4	0,4-0,8	300-600
Zéolithes	500-800	0,3-0,8	0,3-0,4	600-750
Gels de Silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800
Alumines Activées	200-400	1-6	0,3-0,6	800-950

Les charbons actifs (CAs), produits très convoités pour leurs excellentes propriétés, sont des matériaux carbonés essentiellement amorphes et dotés d'une porosité très développée. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone [49, 50]. Ils sont les premiers matériaux utilisés comme adsorbants à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Ils sont devenus un produit industriel conventionnel et de haute technologie grâce aux nombreuses recherches entreprises pendant la première guerre mondiale (usage des masques à gaz) et l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle.

Actuellement, ils sont très sollicités grâce à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques dans le domaine du traitement des effluents industriels, notamment dans la purification, la décoloration, la désintoxication ect...

I.10.1. Préparation de charbon actif

Il existe plusieurs centaines de qualités de CA, suivant le précurseur et les conditions de traitement [51]. La structure et la nature chimique d'un CA évoluent tout au long des processus de fabrication [52].

Trois étapes sont nécessaires lors de leur fabrication [53]:

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

I.10.1.1. Pyrolyse

Aussi dite carbonisation (ou pyrolyse), C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 400 et 1000°C 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), 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 [54].

I.10.1.2. Activation

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [55].

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs. Il s'agit de l'activation physique ou de l'activation chimique

➤ Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (750-1000 °C) sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants utilisés, seuls ou en mélange, sont le dioxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique

d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [56].

➤ **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 les plus utilisés sont : des acides comme H_3PO_4 , $ZnCl_2$, H_2SO_4 , ou des bases tels que NaOH et KOH.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. 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 termes de volume poreux, de répartition de taille de pores 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.

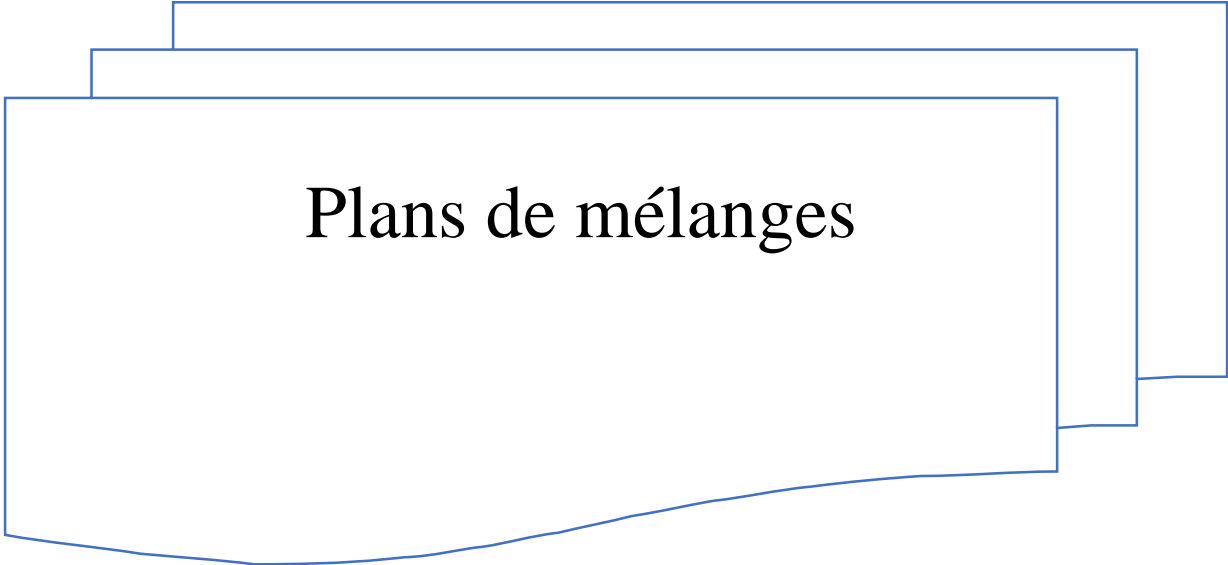
I.10.1.3. Oxydation

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation, et mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface des CA. Elle peut se faire soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée, acide nitrique, ou peroxydisulfate d'ammonium,...) ou sous forme gazeuse (air, vapeur d'eau, ou dioxyde de carbone) [57].

Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxyphénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres, et même de modifier la structure poreuse du charbon actif tout en retenant sa microporosité.

L'oxydation du charbon actif en phase gazeuse s'effectue sous flux oxydant à 400°C environ et permet de développer le volume poreux du charbon actif, tandis que l'oxydation en

phase aqueuse s'effectue à la température ambiante en imprégnant du charbon actif par l'agent oxydant pendant différents temps et développe plutôt l'acidité de surface. Les processus d'oxydation permettent d'augmenter le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique, ce qui décroît la basicité à la surface du charbon actif [58].



Plans de mélanges

Chapitre II

Plans de mélanges

II.1.Introduction

Les plans de mélanges sont des plans d'expériences que l'on utilise lorsque l'on étudie des produits composés de plusieurs constituants. L'objectif est de trouver la loi qui régit une ou plusieurs réponses en fonction de la composition du mélange [59].

Les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange. Or ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100 %. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés. C'est la raison pour laquelle les plans de mélange sont traités à part.

Les plans de mélanges sont aussi caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants. Par exemple, la concentration d'un produit doit être au moins deux pour-cent ou cette concentration ne peut excéder une valeur donnée. En fonction de ces contraintes, la planification de l'étude est modifiée et elle doit être adaptée à chaque cas [60].

II.2.Contrainte fondamentale des mélanges

Si l'on note par x_i la teneur en constituant i , la somme des teneurs de tous les constituants du mélange satisfait la relation :

$$\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 100\%$$

Si, au lieu d'utiliser les pourcentages, on ramène la somme des teneurs des différents constituants à l'unité, on écrira :

$$\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1$$

Cette relation s'appelle la contrainte fondamentale des mélanges.

Les représentations géométriques des plans de mélanges sont différentes de celles utilisées pour les plans d'expériences classiques et les modèles mathématiques sont eux aussi profondément modifiés [61].

II.3.Représentation géométrique des mélanges

Comme pour les plans d'expériences on pourrait utiliser des axes cartésiens. Le premier axe serait attribué au premier constituant ou premier facteur. Le second axe, orthogonal au premier, serait attribué au second constituant, et ainsi de suite. Mais, la contrainte fondamentale des mélanges va modifier cette représentation.

Prenons l'exemple d'un mélange à trois constituants. Trois axes orthogonaux représentent chacun les teneurs d'un produit dans le mélange (figure II.1).

Le point ayant pour coordonnées x_a , x_b et x_c représente le mélange ayant une teneur x_a du produit A, une teneur x_b du produit B et une teneur x_c du produit C.

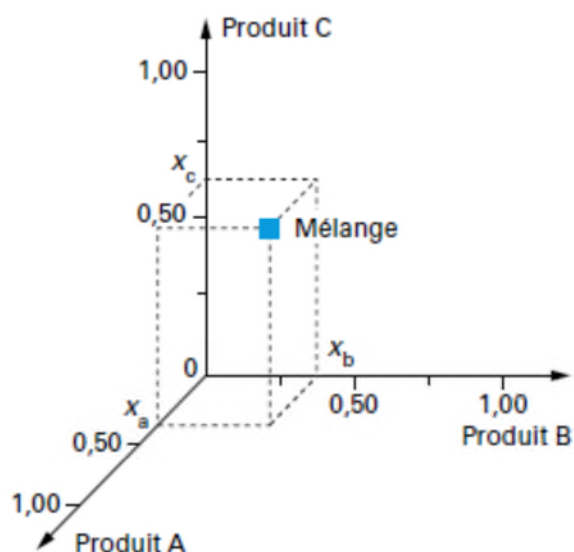


Figure II.1: Représentation dans un système d'axes cartésiens d'un mélange de trois produits [60, 61,62].

La contrainte des mélanges introduit la relation :

$$x_a + x_b + x_c = 1$$

qui exprime que les points de coordonnées x_a , x_b et x_c sont sur un plan passant par les trois points d'abscisses 1 sur les axes de coordonnées. Les teneurs x_a, x_b et x_c varient entre 0 et 1, par conséquent le domaine des mélanges se limite à un triangle équilatéral ayant pour

sommets les trois points d'abscisses 1 (figure II.2). C'est ce triangle que l'on utilise pour représenter les mélanges à trois constituants.

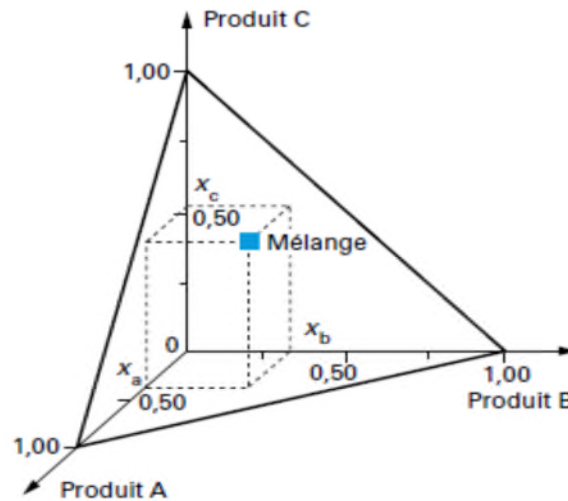


Figure II.2: Représentation de l'ensemble des mélanges à trois constituants dans l'espace cartésien des trois produits A, B et C [60, 61, 62].

Les produits purs sont aux sommets du triangle équilatéral. Les mélanges binaires sont représentés par les côtés du triangle. Par exemple, le côté gauche du triangle (figure II.3) représente les compositions des mélanges des seuls produits A et B [60, 61, 62].

Un point de la surface intérieure du triangle équilatéral représente un mélange tertiaire. Les compositions de chaque produit se lisent sur les côtés du triangle [63].

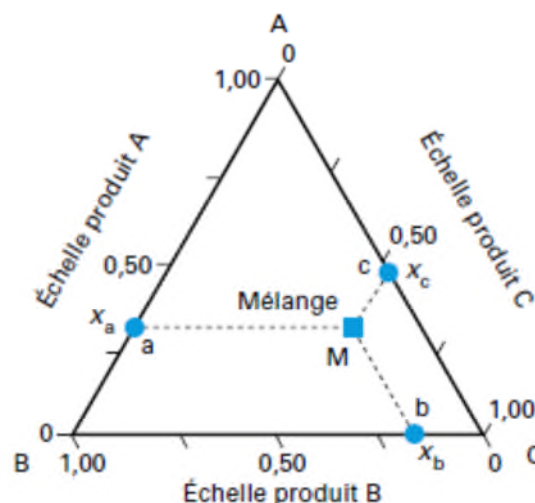


Figure II.3: Représentation des mélanges à trois constituants sur un triangle équilatéral [60, 61, 62].

Les teneurs respectives de trois produits dans le mélange sont données par les relations [62] :

$b_M = B_a =$ teneur en A dans le mélange M

$c_M = C_b =$ teneur en B dans le mélange M

$a_M = A_c =$ teneur en C dans le mélange M

Les propriétés géométriques du triangle équilatéral assurent que la contrainte fondamentale des mélanges est bien respectée [63].

$$M_a + M_b + M_c = A_c + B_a + C_b = AB + AC + BC = 1$$

II.4. Emplacement des points expérimentaux

Lorsque n'y a pas de contraintes [61], Il existe plusieurs manières de disposer les points expérimentaux dans le domaine d'étude (figure II.5) :

- plans de mélanges en réseaux (Simplex lattice designs) ;
- plans de mélanges centrés (Simplex-centroid designs) ;
- plans de mélanges centrés augmentés (augmented simplex centroid designs) [60, 61, 63].

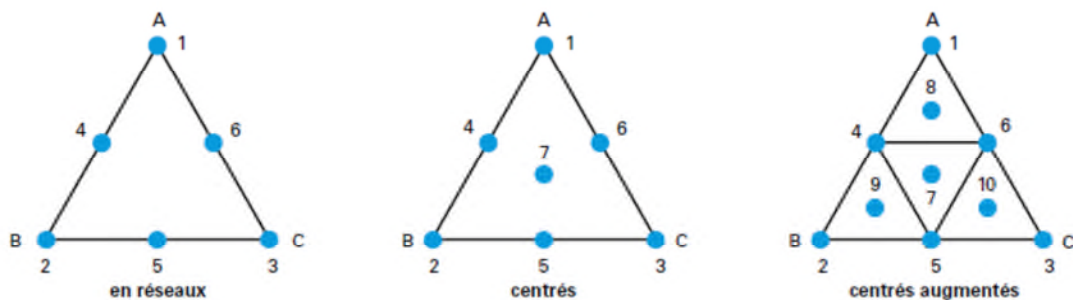


Figure II.4: Plan de mélanges en réseaux (à gauche), plan de mélanges centrés (au milieu), plan de mélanges centrés augmentés (à droite) [60, 63].

II.5. Modèle mathématique

Pour traduire les variations de la propriété y en fonction de la composition du mélange, les expérimentateurs choisissent des modèles polynomiaux classique qui peuvent être écrits sous une forme simplifiée appelée forme canonique et qui résulte de l'existence de la contrainte égalité sur les fractions des constituants en mélange [61].

II.5.1. Modèle de premier degré

Le modèle mathématique de premier degré postulé pour l'étude d'un mélange à trois constituants s'obtient à partir d'un polynôme classique d'ordre un, soit :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

ou :

y est la réponse au point de composition choisi ;

x_1 , x_2 et x_3 sont les teneurs respectives des produits A, B et C ;

a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont les coefficients inconnus que l'on cherche à déterminer.

Sur lequel on applique la contrainte fondamentale suivante des mélanges :

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

D'où :

$$y = a_0(x_1 + x_2 + x_3) + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

ou en regroupant les coefficients :

$$y = (a_0 + a_1)x_1 + (a_0 + a_2)x_2 + (a_0 + a_3)x_3$$

Le modèle prend alors la forme suivante :

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

Avec :

$$b_1 = a_0 + a_1$$

$$b_2 = a_0 + a_2$$

$$b_3 = a_0 + a_3$$

Pour un mélange à trois constituants, c'est le modèle général d'une réponse qui obéit à un modèle du premier degré. Il n'y a pas de terme constant. Cette disparition est la conséquence directe de la contrainte fondamentale des mélanges.

II.5.2. Modèle du second ordre

Le modèle mathématique de second degré comprend les termes de premier degré, les termes d'interaction et les termes carrés. Soit :

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2$$

De même :

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3$$

Mais de plus [61] :

$$\begin{cases} x_1^2 = x_1(1 - x_2 - x_3) \\ x_2^2 = x_2(1 - x_1 - x_3) \\ x_3^2 = x_3(1 - x_1 - x_2) \end{cases}$$

II.5.3. Modèle de troisième degré

Le modèle mathématique du troisième degré, particulier aux plans de mélanges, peut s'obtenir à partir d'un polynôme du troisième degré sur lequel on applique la contrainte fondamentale des mélanges. Le modèle, appelé modèle cubique complet est le suivant [62] :

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + b_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + b_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Il est plus courant d'utiliser le modèle simplifié qui ne comprend que les termes du premier degré, les termes rectangles et le produit des trois constituants, est le suivant :

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

On est souvent amené à utiliser des modèles de degré supérieur, quatre si les surfaces de réponses sont compliquées. Plus le degré du modèle est élevé, plus il faut réaliser de points d'expériences pour pouvoir déterminer tous les coefficients. Ces coefficients sont calculés à partir de la relation de régression suivante [62]:

$$b = (^tXX)^{-1} {}^tX y$$

avec :

X : matrice de calcul ;

tX : matrice transposée de X ;

tXX : matrice d'information ;

$({}^tXX)^{-1}$: matrice de dispersion.

Cette Formule montre que les coefficients ne dépendent que des réponses y et de la matrice X . Le calcul numérique des coefficients est facilement réalisé avec un tableur, soit avec les logiciels de plans d'expérience [63].

II.6. Validité des modèles

La qualité globale de la modélisation est en général contrôlée par une analyse de la variance. Bien que cette méthode ait été publiée la première fois par un français (Adrien-Marie Legendre en 1805), l'habitude a fait dénommer cette technique par le sigle **ANOVA** de l'anglais analysis of variances.

II.6.1. Analyse de la variance

II.6.1.1. Principe de l'analyse de la variance

L'analyse de la variance se décompose en deux phases tout à fait indépendantes. La première phase consiste à décomposer la somme des carrés des réponses mesurées, diminuée de la somme des carrés de la moyenne, en plusieurs carrés. Cette somme de carrés est décomposée en deux carrés, l'un relatif au modèle mathématique, l'autre aux résidus.

La seconde phase consiste à évaluer l'importance de ces différents carrés par rapport à la variance de la réponse. Lorsqu'on connaît cette variance, on obtient une bonne estimation de l'importance des carrés. Lorsqu'on ne connaît pas cette valeur, on est amené à faire des hypothèses pour la remplacer.

II.6.1.2. Somme des carrés corrigée de la moyenne

L'analyse de la variance fait intervenir la somme des carrés due à la moyenne. Cette somme, notée SCM , est égale à :

$$SCM = {}^t\bar{y}\bar{y}$$

La somme des carrés des réponses mesurées corrigé de la moyenne, notée $SCRMm$, est égale à la somme des carrés des réponses mesurées moins la somme des carrés de la moyenne :

$$SCRMm = {}^t y y - {}^t \bar{y} \bar{y}$$

On définit de même la somme des carrés des réponses calculées corrigée de la moyenne. Cette somme, notée $SCRCm$, est égale à la somme des carrés des réponses calculées moins la somme des carrés de la moyenne, soit :

$$SCRC_m = \sum y y - \bar{y} \bar{y}$$

L'analyse de la variance introduit les quantités $SCRM_m$ et $SCRC_m$:

$$SCRM_m = SCRM - SCM$$

$$SCRC_m = SCRC - SCM$$

Si l'on retire la SCM aux deux membres de la relation : $SCRM_m = SCRM + SCE$

on obtient :

$$SCRM - SCM = SCRC - SCM + SCE$$

Soit :

$$SCRM_m = SCRC_m + SCE$$

La somme $SCRM_m$ est une somme d'écart à la moyenne, elle a donc un degré de liberté de moins que $SCRM$. Il en est de même de $SCRC_m$.

II.6.2. Coefficient de corrélation (R^2)

C'est un coefficient qui permet de se rendre compte si le modèle de régression choisi passe globalement près des points représentatifs des réponses mesurées :

$$R^2 = \frac{SCRC_m}{SCRM_m}$$

Le numérateur est la somme des carrés des réponses calculées corrigée de la moyenne.

Le dénominateur est la somme des carrés des réponses mesurées corrigée de la moyenne.

Le R^2 varie entre 0 et 1. Si le R^2 est proche de 0, la courbe est mal ajustée. Dans ce cas le modèle n'explique pas mieux la réponse mesurée que la moyenne des réponses. La courbe est globalement bien ajustée si le R^2 est proche de 1. Le R^2 mesure donc l'adéquation globale du modèle de régression choisi aux réponses effectivement mesurées.

II.7. Tests statistiques

II.7.1. Les hypothèses des tests statistiques

Si l'on veut réaliser des tests statistiques, il faut faire des hypothèses supplémentaires. Les tests ne seront valables que si les hypothèses sont respectées.

Ces hypothèses sont nombreuses et nous indiquons les principales:

- les erreurs expérimentales sont des variables aléatoires provenant de la même population pour tout le domaine d'étude. Elles ont espérance mathématique nulle et sont distribuées normalement ;
- Le modèle choisi est proche de celui qui représente le phénomène étudié ;
- La réponse est la somme d'un modèle mathématique qui n'introduit pas l'erreur et d'un terme, le résidu, cumulant l'erreur expérimentale et le manque d'ajustement ;
- Les résidus doivent pouvoir être considéré comme des variables aléatoires ;
- Les résidus doivent être distribués normalement ;
- les résidus doivent être statistiquement indépendants, il ne doit pas y avoir de corrélation entre eux.

On peut alors définir plusieurs tests statistiques dont les deux suivant les plus utilisés :

- le coefficient R^2 ajusté ou R^2_A ;
- le coefficient F de Fisher.

II.7.2. Le R^2 ajusté

Le R^2 peut s'écrire:

$$R^2 = \frac{SCRCm}{SCRMm} = \frac{SCRMm - SCE}{SCRMm} = 1 - \frac{SCE}{SCRMm}$$

Le R^2 ajusté est un test dérivé du R^2 qui tient compte de la nature aléatoire des sommes de carrés. En effet, les réponses mesurées sont des grandeurs aléatoires. Si l'on refait le même plan de mélange une seconde fois, on obtiendra des réponses un peu différentes pour les mêmes compositions. On aura donc un jeu de coefficients un peu différent et les sommes de carrés seront également un peu différentes. Si on refait un grand nombre de fois le même plan de mélangés, on aura une population de valeurs pour SCE, SCRC et SCRM. Ce sont des grandeurs aléatoires caractérisées par leur moyenne, leur variance et leur distribution.

- La variance des résidus $V(\text{SCE})$ est obtenue en divisant la somme des carrés des résidus par le nombre des degrés de liberté correspondant, soit :

$$V(\text{SCE}) = \frac{\text{SCE}}{n - p}$$

- La variance des écarts à la moyenne $V(\text{SCRMm})$ est égale à la somme des carrés des réponses mesurées corrigée de la moyenne, somme divisée par le nombre de degrés de liberté correspondants, soit :

$$V(\text{SCRMm}) = \frac{\text{SCRMm}}{n - 1}$$

Le R^2 ajuste prend en compte ces deux variances. On remplace les deux sommes de carrés de R^2 par les variances correspondantes, soit:

$$R^2_A = 1 - \frac{V(\text{SCE})}{V(\text{SCRMm})}$$

Chaque modèle de régression donne une valeur particulière à la variance des résidus $V(\text{SCE})$. Plus cette variance est faible, plus le modèle de régression est explicatif par rapport à la moyenne des réponses.

- Si $V(\text{SCE})=V(\text{SCRMm})$, le modèle n'explique rien de plus que la moyenne des réponses. Donc $R^2_A=0$;
- Si $V(\text{SCE})< V(\text{SCRMm})$, le modèle explique plus que la moyenne des réponses et, dans ce cas, le R^2 ajuste est supérieur à zéro.

Lorsqu'on compare plusieurs modèles, le modèle ayant le R^2 ajustée plus proche de 1 expliquera mieux les réponses mesurées.

II.7.3. Le F de Fisher

Le F de Fisher compare deux variances:

- La variance des résidus $V(\text{SCE})$:

$$V(\text{SCE}) = \frac{\text{SCE}}{n - p}$$

- La variance de régression $V(\text{SCRCm})$ qui est donnée par la somme des carrés des réponses calculées corrigée de la moyenne divisée par le nombre de degrés de liberté correspondants, soit :

$$V(\text{SCRCm}) = \frac{\text{SCRCm}}{p-1}$$

Soit :

$$F = \frac{\frac{\text{SCRCm}}{p-1}}{\frac{\text{SCE}}{n-p}}$$

Si les hypothèses statistiques sont respectées, on connaît la distribution théorique de F.

Si le F de Fisher est élevé, la variance de la régression est plus grande que la variance des résidus. La probabilité que les coefficients du modèle soient tous nuls est alors très faible. Pour avoir des coefficients significatifs, il faut un Fisher élevé.



Techniques expérimentales

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 bouteilles de PET ;
- ✓ La caractérisation des différents matériaux élaborés ;
- ✓ Elaboration des composites (charbon actif/Amidon) ;
- ✓ La procédure expérimentale de l'adsorption des polluants (sulfaméthazine et tétracycline) 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. Synthèse du charbon actif à partir de bouteilles de PET

Les charbons actifs produits sont obtenus à partir de bouteilles de PET, récoltées au niveau de l'université A. Mira de Béjaia, elles ont été réduites en morceau de surface d'environ 1 cm^2 , par la suite lavés abondamment avec de l'eau à froid puis à chaud afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau. En fin pour sécher, nous avons placé le produit dans l'étuve réglée à 110 °C pendant 24 heures. Après le séchage une pyrolyse du précurseur a été réalisée.

Pyrolyse de bouteilles de PET

Des échantillons de 25 g chacun de précurseur sec sont introduit dans un four (NABERTHERM) soumis à une vitesse de chauffe fixée à 10 °C/min et une température finale de carbonisation (ou pyrolyse) fixée à 500 °C sous un flux d'azote de $43 \text{ cm}^3/\text{min}$. L'échantillon est maintenu pendant 30 minutes à la température finale de pyrolyse avant de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Le carbonisât obtenu est pesé et ensuite lavé abondamment à l'eau distillée. Le lavage est arrêté lorsque la conductivité de l'eau de lavage est pratiquement identique à celle de l'eau distillée utilisée.

Imprégnation et activation du pyrolisat

Les charbons préparés ont été activés chimiquement avec l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide borique seuls ou en mélange. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

1. imprégnation d'une masse de 10 grammes du pyrolysat obtenu précédemment avec une solution d'agents d'activation seuls ou en mélange de concentration désirée ;
2. introduction du mélange pyrolysat-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 500 °C sous un flux d'azote;
5. maintien de l'échantillon pendant 30 minutes 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 pyrolysat obtenu ;
7. lavage du pyrolysat.

III.2. Préparation des composites (charbon /Amidon)

Afin d'exploiter d'avantage les propriétés du charbon actif, il est crucial d'accroître fortement ces propriétés physico-chimiques en le modifiant. Différentes voies en post-préparatoires peuvent être envisagées comme la modification chimique par différents agents comme HNO₃, KOH... d'une part, et d'autre part, par des agents d'imprégnations comme le amidon et β-cyclodextrine afin de générer plus de fonctions en surface.

Dans cette étude, nous avons opté pour l'imprégnation du charbon par un agent d'imprégnation à savoir amidon.

III.3. 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.3.1. 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 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 16 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 [64] 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 [1], 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.

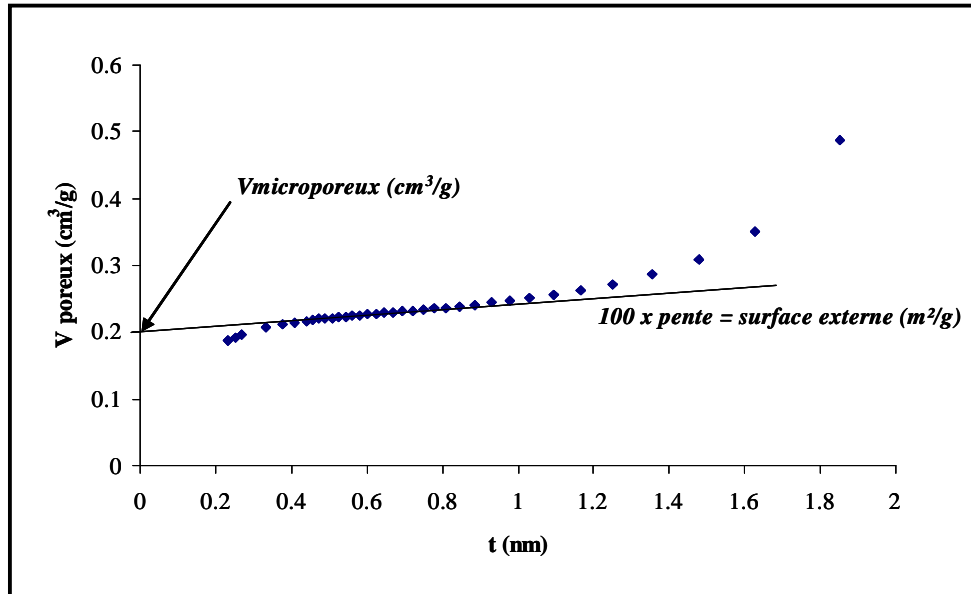


Figure III.1: Volume poreux (cm^3/g) en fonction de l'épaisseur t en nm.

III.3.2. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle associée au volume poreux, permet d'évaluer la porosité de l'adsorbant. Le mode opératoire consiste à placer un échantillon dans une étuve à 110°C pendant 24 heures afin de le débarrasser de toute son humidité. Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit de méthanol.

La connaissance du volume du pycnomètre, de la masse du matériau utilisé et de la masse volumique du méthanol (ρ_m), permet de calculer la masse volumique réelle de la biomasse ($\rho_{\text{réelle}}$).

Soit :

- m_1 : masse du matériau (g).
- m_2 : masse de méthanol (g).
- m_t : masse totale (matériau + méthanol).
- V_t : volume total du pycnomètre.
- ρ_m : masse volumique du méthanol.
- V_m : volume du méthanol utilisé.
- V_R : volume réel du matériau.
- V_{ch} : volume du matériau

$$V_m = m_2 / \rho_m \quad V_{ch} = V_t - V_m$$

$$\rho_{réelle} = m_1 / V_{ch}$$

III.3.3. Masse volumique apparente

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de l'adsorbant correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de celle-ci. La connaissance de la masse de l'échantillon m_1 et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) du matériau.

$$\rho_{app} = m_1 / V_{app}$$

III.3.4. Volume poreux total

Le volume poreux total de l'adsorbant que nous avons exprimé par V.P.T est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle.

$$V.P.T = (1 / \rho_{app}) - (1 / \rho_{réelle}).$$

III.3.5. Porosité

La porosité de l'adsorbant est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit :

$$\varepsilon = 1 - (\rho_{app} / \rho_{réelle}).$$

III.3.6. Taux d'humidité des adsorbants synthétisés

Le taux d'humidité du matériau est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons de charbons de masse connue dans une étuve réglée à 110°C. Au bout de 24 heures, l'échantillon est pesé et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_1] \cdot 100$$

Ou :

m_1 : masse de l'adsorbant avant étuvage ;

m_2 : masse de l'adsorbant séché à 110°C pendant 24 heures.

III.3.7. Thermogravimétrie ATG/DTG

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée, à différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

Afin de déterminer la température de carbonisation du PET, une étude de la cinétique de dégradation thermique du poly-téréphtalate d'éthylène a été réalisée par analyse thermogravimétrique.

Nous avons utilisé un appareil de type « LINSEIS STA PT 1600 », constitué essentiellement d'une thermobalance, reliée par un circuit électrique à une unité d'acquisition de données assistée par ordinateur, qui permet d'enregistrer et de tracer des thermogrammes, variation de la masse Δm (en mg) en fonction de la variation de la température $\Delta T(^{\circ}\text{C})$, d'un échantillon solide sous forme de poudre fine ou compact.

III.3.8. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC})

$\text{Le pH}_{\text{PZC}}$ correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Selon le protocole proposé par Boudrahem [34], 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_{PZC} correspond au point où $\text{pH}_i = \text{pH}_f$.

III.3.9. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative des matières organiques. Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU IR AFFINITY », piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les pastilles des différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de charbon actif - KBr avec une proportion 1 – 99 %, respectivement, puis fixées sur un porte échantillon et mises à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de 4000-400 cm^{-1} .

III.4. Protocol expérimental de l'adsorption des polluants pharmaceutiques

III.4.1. 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 :

- Sulfaméthazine SMT ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$), pureté 99%, de masse molaire égale à 278.33g/mol;
- Tétracycline TC ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$), pureté 97%, de masse molaire égale à 444.43 g/mol ;
- L'acide nitrique (HNO_3), pureté 52,5%, densité 1,33 ;
- La soude caustique (NaOH), pureté 97 %.

III.4.2. Procédure expérimentale d'adsorption

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié ont été réalisées dans un réacteur batch (figure III.2) en mettant en contact une masse d'adsorbant avec 250 mL d'une solution de polluant. 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 des courbes d'étalonnages adéquats.

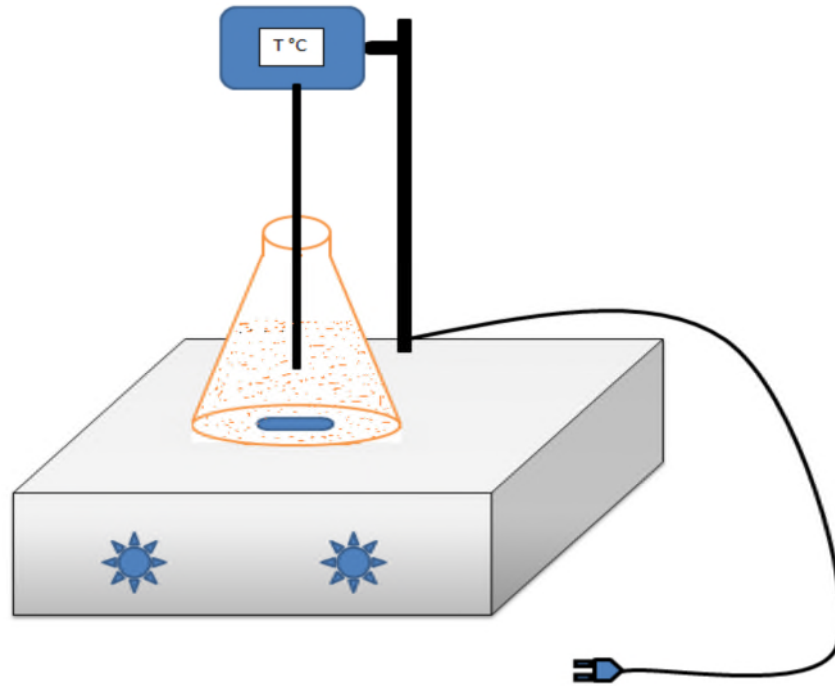


Figure III.2: Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

III.4.3. 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 :

C_0 : 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.4.4. 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.5. Spectrophotomètre UV-VIS

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude (figure III.3), 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 les deux molécules utilisées (sulfaméthazine et tétracycline), le maximum d'absorption est obtenu à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ et 360.1 nm respectivement.

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.3: Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.



Résultats & discussions

Chapitre IV

Résultats et interprétations

L'utilisation de la méthodologie de plans de mélange a permis d'optimiser les propriétés d'un adsorbant à partir de la composition des constituants d'un mélange. Cette partie consiste à chercher une relation qui existe entre la quantité de SMT adsorbée avec les propriétés d'adsorption des matériaux synthétisés à partir de bouteilles PET activés chimiquement avec l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide borique et la composition de leurs mélanges.

L'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption de SMT sur le charbon actif préparé à partir de bouteilles PET activé avec l'acide sulfurique est mis en évidence.

La cinétique du processus est étudiée et modélisée au moyen de trois modèles empiriques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire).

Les isothermes d'adsorption sont déterminées. Les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Sips, de Redlich-Peterson et le modèle généralisé ont été testés afin de déterminer celui qui décrit parfaitement les isothermes d'adsorption de SMT sur le charbon testé.

Après avoir confirmé l'adsorption de SMT par le charbon actif préparé à partir de bouteilles PET activé avec l'acide sulfurique dans les conditions optimales, il nous a semblé intéressant d'examiner l'efficacité de ce procédé dans le cas d'une solution contenant un mélange de tétracycline et de sulfaméthazine pour un éventuel traitement des effluents réels.

IV.1. Optimisation des propriétés d'un adsorbant à partir de la composition des constituants d'un mélange

L'étude portant sur l'élimination de SMT par adsorption sur des charbons activés chimiquement avec différents agents chimiques a été réalisée en utilisant la méthodologie de plans de mélange.

Les facteurs étudiés sont les proportions de chacun des agents chimiques utilisés. Ces proportions sont variées de 0 % à 100 %.

La réponse (y) à modéliser est la quantité de SMT adsorbée, calculé comme suit :

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

Avec :

C_0 : 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).

La conception d'un plan de mélange nécessite le tracé du domaine d'étude sur lequel on indique l'emplacement des mélanges étudiés. La figure IV.1 regroupe tous les points expérimentaux (produits purs, mélanges moitié-moitié, centre de gravité et centre des simplex unitaires) utilisés pour modéliser le phénomène étudié.

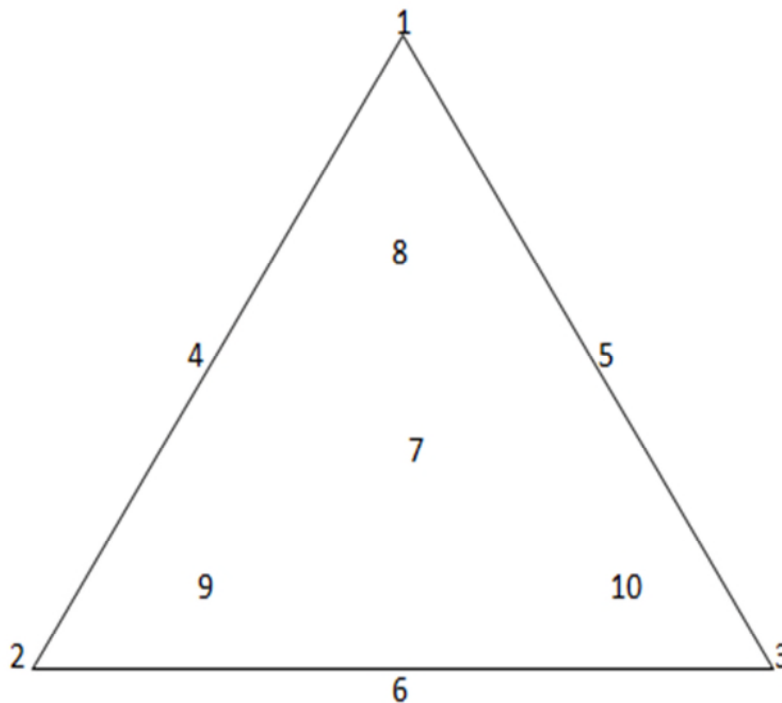


Figure IV.1: Emplacement des mélanges étudiés sur le domaine d'étude.

IV.1.1. Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique de premier degré postulé pour l'étude d'un mélange à trois constituants (voir chapitre II) s'écrit:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

avec:

y : la réponse estimée par le modèle ;

x_1, x_2, x_3 : teneurs des matériaux étudiés ;

b_1, b_2, b_3 : coefficient linéaires du modèle ;

et:

$$b_1 = a_0 + a_1$$

$$b_2 = a_0 + a_2$$

$$b_3 = a_0 + a_3$$

a_0, a_1, a_2, a_3 : coefficients linéaires du polynôme classique de premier degré.

L'élaboration du modèle de premier degré ne nécessite l'utilisation des mélanges qu'aux sommets du domaine d'étude (figure IV.2)

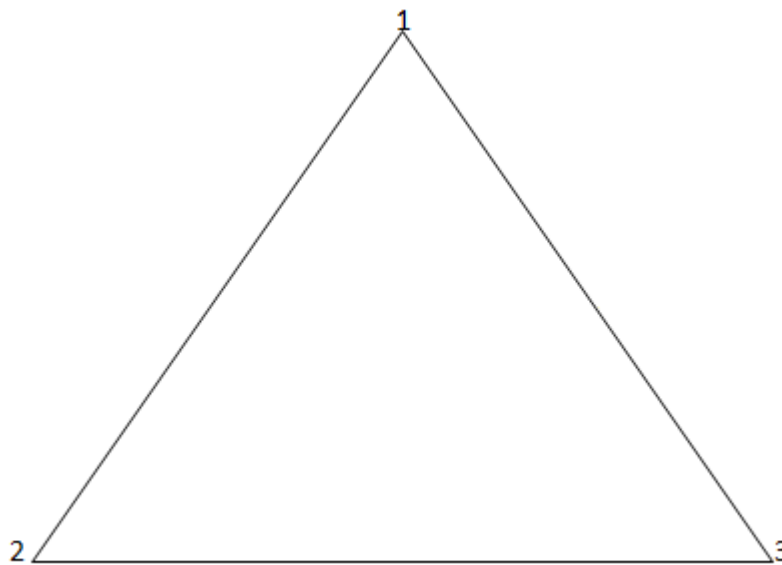


Figure IV.2: Emplacement des mélanges utilisés pour le modèle linéaire.

La composition des trois constituants en ces points et leurs réponses sont représentées dans le tableau IV.1:

Tableau IV.1: Matrice des expériences.

Points \ Constituants	CA-H ₂ SO ₄	CA-H ₃ PO ₄	CA-H ₃ BO ₃	y=q _t (mg/g)
1	1	0	0	45,80
2	0	1	0	13,19
3	0	0	1	20,67

Cette matrice d'expériences est obtenue en respectant la contrainte fondamentale des mélanges.

Afin de pouvoir valider le modèle, des essais aux milieux des arêtes sont effectués. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2:

Tableau IV.2:Composition aux points de contrôle des différents constituants et les réponses correspondantes.

Points \ Constituants	CA-H ₂ SO ₄	CA-H ₃ PO ₄	CA-H ₃ BO ₃	y = q _t (mg/g)
4	1/2	1/2	0	28.85
5	1/2	0	1/2	21.99
6	0	1/2	1/2	17.03

IV.1.1.1.Calcul des coefficients du modèle

L'estimation des coefficients de l'équation de régression s'obtient par la formule suivante :

$$b = ({}^tXX)^{-1} {}^tX y$$

La matrice de dispersion ({}^tX.X)⁻¹ utilisée dans le calcul et les valeurs obtenues des coefficients sont rassemblées dans les tableaux IV.3 et IV.4 respectivement.

Tableau IV.3: Matrice de dispersion.

1	0	0
0	1	0
0	0	1

Tableau IV.4: Valeurs des coefficients du modèle.

Effets linéaires		
b ₁	b ₂	b ₃
45.8	13.19	20.67

Ces coefficients permettent d'écrire un modèle avec lequel on peut calculer les réponses dans l'ensemble du domaine d'étude :

$$y = 45.8 x_1 + 13.19 x_2 + 20.67 x_3$$

IV.1.1.2. Validation du modèle du premier degré

IV.1.1.2.1. Validation aux points de contrôle

Les résultats de la comparaison des réponses obtenues expérimentalement à celles calculées par le modèle sont consignés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Valeurs des erreurs aux points de contrôle.

N° du mélange	y	y (expérience)	Erreurs relatives (%)
4	29,495	28,85	2,23
5	33,235	21,99	51,14
6	16,93	17,03	0,59

Comme l'écart maximal entre les réponses obtenues expérimentalement à celles calculées dépassent largement les 5 %, le modèle linéaire qui a été élaboré est rejeté car il est non valide. Dans ce qui suit, un autre modèle est testé.

IV.1.2. Elaboration d'un modèle de second degré

Le modèle mathématique de second degré postulé s'écrit comme suit :

$$y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_{12} + b_{13}X_{13} + b_{23}X_{23}$$

avec:

b_1, b_2, b_3 : les effets linéaires du modèle regroupant le terme a_0 ;

b_{12}, b_{13} et b_{23} : les effets d'interaction du modèle regroupant le terme a_0 .

Pour pouvoir établir l'équation ci-dessus, on conserve les six essais effectués pour établir et valider le modèle de premier degré et utilisé le point (centre de gravité) pour la validation.

IV.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle

Comme précédemment, les coefficients du modèle sont déterminés par la formule suivante :

$$b = ({}^tXX)^{-1} {}^tX y$$

Les tableaux IV.6 et IV.7 représentent respectivement, la matrice de dispersion $(X^T.X)^{-1}$ utilisée dans le calcul et les valeurs obtenues des coefficients.

Tableau IV.6: Matrice de dispersion.

1	0	0	-2	-2	0
0	1	0	-2	0	-2
0	0	1	0	-2	-2
-2	-2	0	24	4	4
-2	0	-2	4	24	4
0	-2	-2	4	4	24

Tableau IV.7: Valeurs des coefficients du modèle.

b1	b2	b3	b12	b13	b23
45.8	13.19	20.67	-2.58	-44.98	0.4

L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc :

$$y=45.8 x_1+13.19 x_2+20.67 x_3-2.58 x_1 x_2-44.98 x_1 x_3+0.4 x_2 x_3$$

IV.1.2.2. Validation du modèle du second degré

- **Validation aux points de contrôle**

Les résultats de la comparaison des réponses obtenues expérimentalement à celles calculées par le modèle sont consignés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Valeur d'erreur au point de contrôle.

N° du mélange	y	y (expérience)	Erreurs relatives (%)
7	21.31	20.59	3.51

D'après ce tableau, on remarque que l'écart entre la réponse obtenue expérimentalement à celle calculée ne dépasse pas 5 %, ce qui confirme la validation du modèle.

- **Validation avec des tests statistiques**

$$R^2 = \frac{SCR_{Cm}}{SCR_{Mm}} = \frac{SCR_{Mm}-SCE}{SCR_{Mm}} = 1 - \frac{SCE}{SCR_{Mm}} = 1$$

$$R^2A = 1 - \frac{V(SCE)}{V(SCR_{Mm})} = 1$$

Les forts coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0.99999$) nous permettent de conclure que l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est validé à 95%.

IV.1.3.Elaboration d'un modèle de troisième degré

Le modèle mathématique de troisième degré postulé s'écrit comme suit :

$$y=b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+ b_{12}x_1x_2+ b_{13}x_1x_3+ b_{23}x_2x_3+ b_{123} x_1x_2x_3$$

Pour pouvoir établir l'équation ci-dessus, on conserve les sept essais effectués pour établir et valider le modèle de second degré et utilisés les points (centre des simplex unitaires) pour la validation.

Comme précédemment, les coefficients du modèle sont déterminés et l'équation retenue pour le modèle s'écrit :

$$y=45.8x_1+13.19x_2+20.67x_3-2.58x_1x_2-44.98x_1x_3+ 0.4x_2x_3-19.53 x_1x_2x_3$$

Afin de valider le modèle aux points de contrôles (centre des simplex unitaires), nous avons comparés les réponses obtenues expérimentalement à celles calculées par le modèle. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9: Valeurs des erreurs aux points de contrôle.

N° du mélange	y	y (expérience)	Erreurs relatives (%)
8	30.5416667	23.97	27.4162147
9	18.0183333	26.54	32.1087666
10	18.225	26.79	31.9708847

Comme l'écart maximal entre les réponses obtenues expérimentalement à celles calculées dépasse largement les 5 %, le modèle linéaire qui a été élaboré est rejeté car il est non valide.

En conclusion de cette partie, le modèle de second degré obtenu précédemment simule parfaitement le procédé de l'élimination de SMT par adsorption. Il sera donc exploité pour l'optimisation du rendement de ce procédé.

IV.1.4. Optimisation

Après l'étape de la validation du modèle qui nous a permis d'aboutir à un modèle de second degré, la recherche des valeurs optimales des compositions des agents chimiques utilisés a été réalisée par le tracé des courbes de surfaces de réponses et iso-réponses, tracées à l'aide du logiciel STASTICA.

IV.1.4.1. Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

a- Surfaces de réponses

La surface de réponse obtenue en traçant la quantité de SMT adsorbée dans le plan x_1 , x_2 et x_3 (CA-H₂SO₄, CA-H₃PO₄ et CA-H₃BO₃) est représentée sur la figure IV.3.

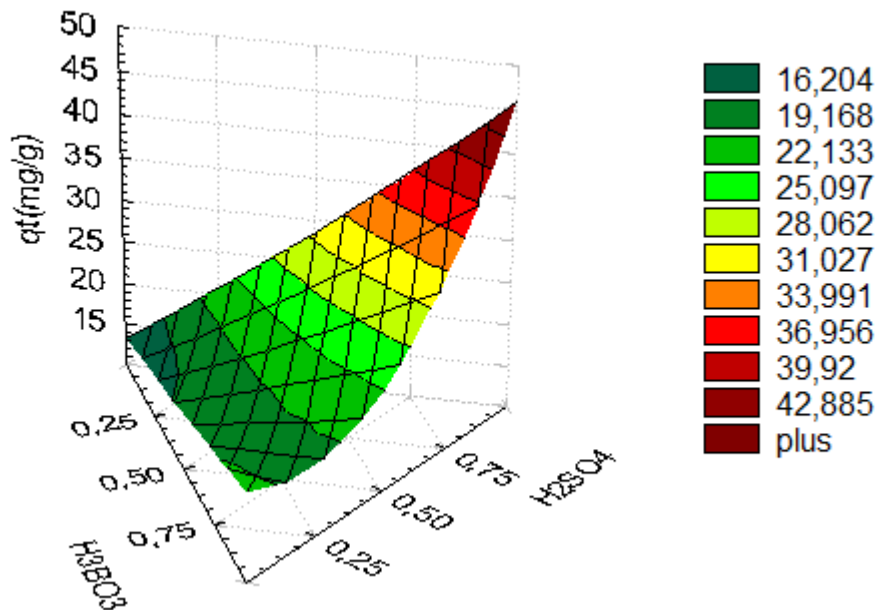


Figure IV.3: Surfaces de réponses.

L'examen de surface de réponse révèle que la meilleure quantité de SMT adsorbée est obtenue pour un adsorbant composé de PET activé de 100 % avec H₂SO₄.

b- courbes iso-réponses

Vue leur importance, le tracé des courbes des iso réponses doit accompagner les courbes de surfaces de réponses afin de visualiser l'optimum et de cerner la zone où se situent les meilleurs réponses.

La figure IV.4 représente la projection de la courbe de surface de réponse dans le plan CA-H₂SO₄-CA-H₃PO₄-CA-H₃BO₃. L'examen de cet abaque confirme que la meilleure quantité de SMT adsorbée est obtenue pour un adsorbant composé de PET activé de 100 % avec H₂SO₄.

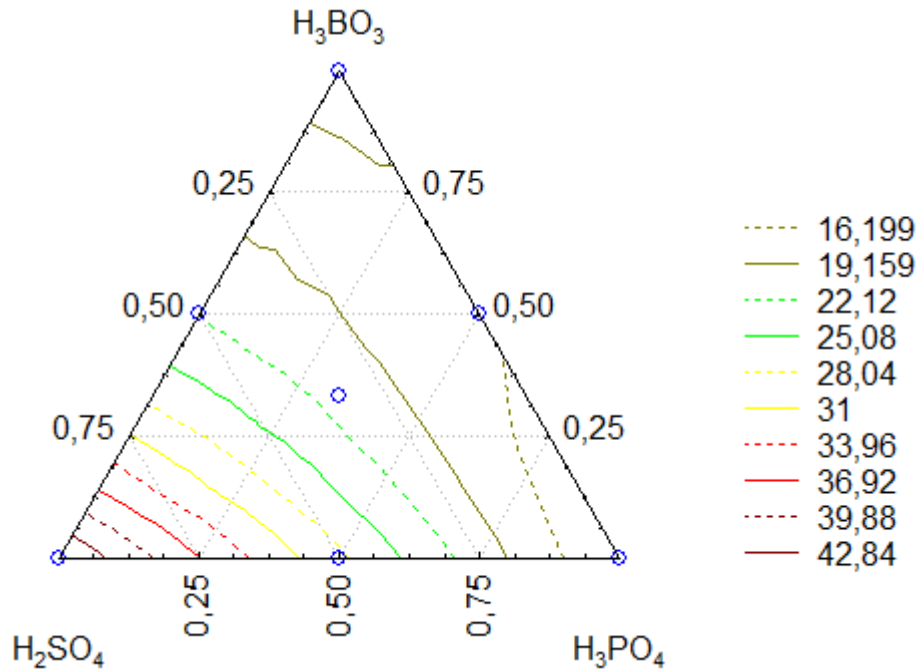


Figure IV.4: Courbes iso-réponses.

IV.2. Détermination de la texture des charbons actifs

La détermination de la texture des charbons actifs est basée sur les courbes d'adsorption et de désorption obtenues avec l'azote à 77 K. Rappelons que la structure d'un solide peut-être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores ainsi que la distribution de la taille des pores. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante pour expliquer la capacité d'adsorption d'un adsorbant puisque l'efficacité du processus d'adsorption dépend de la surface spécifique de l'adsorbant. La forme et les dimensions des pores influencent quant à eux l'accessibilité de la surface aux adsorbats.

IV.2.1. Isothermes d'adsorption- désorption de l'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sont déterminées pour les dix échantillons préparés. Les molécules d'eau et tous autres gaz contenus dans la structure poreuse des échantillons sont éliminés par dégazage sous vide à une température de 150°C pendant vingt heures.

Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les dix échantillons analysés sont représentées sur les figures IV.5 à IV.7.

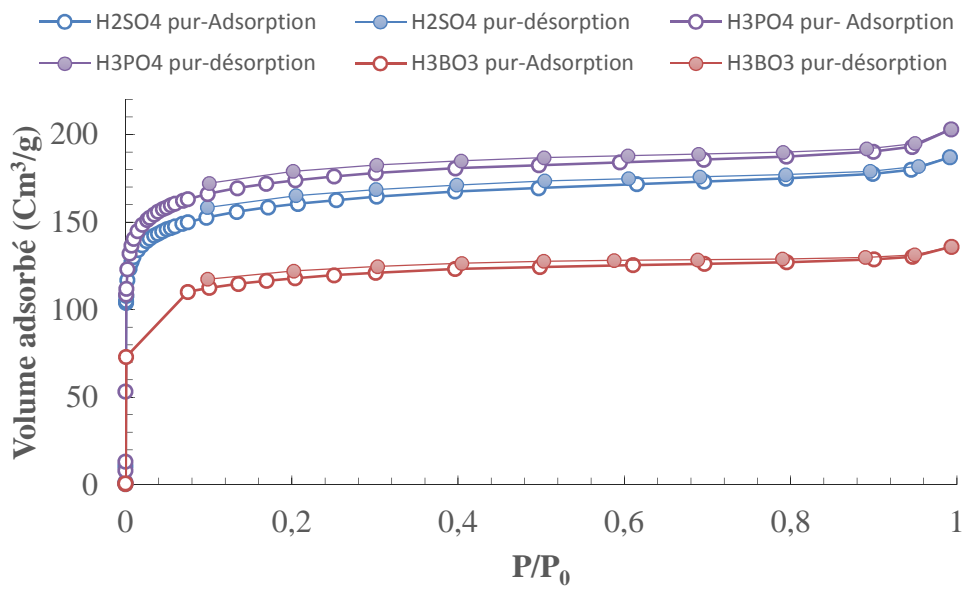


Figure IV.5. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les corps pur

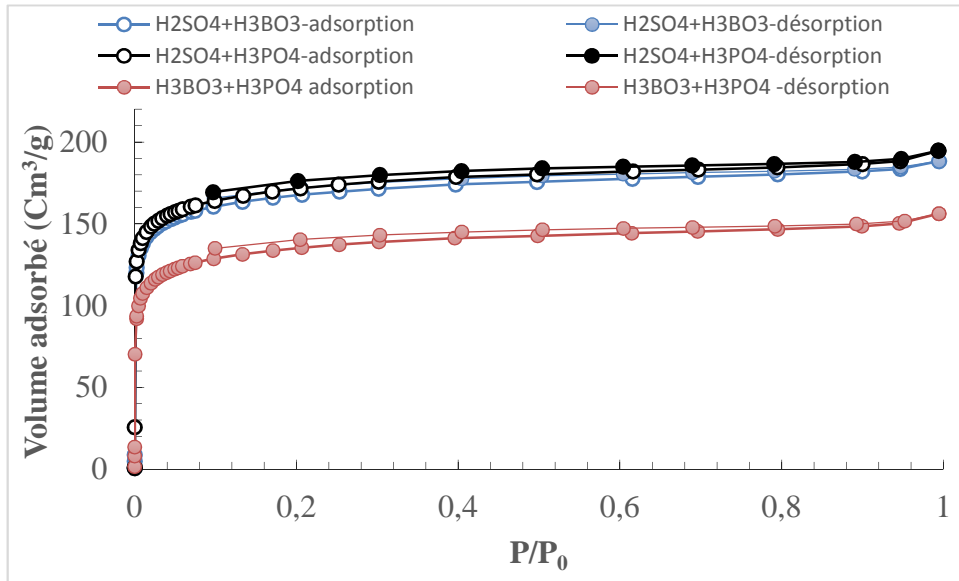


Figure IV.6. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les mélanges binaires

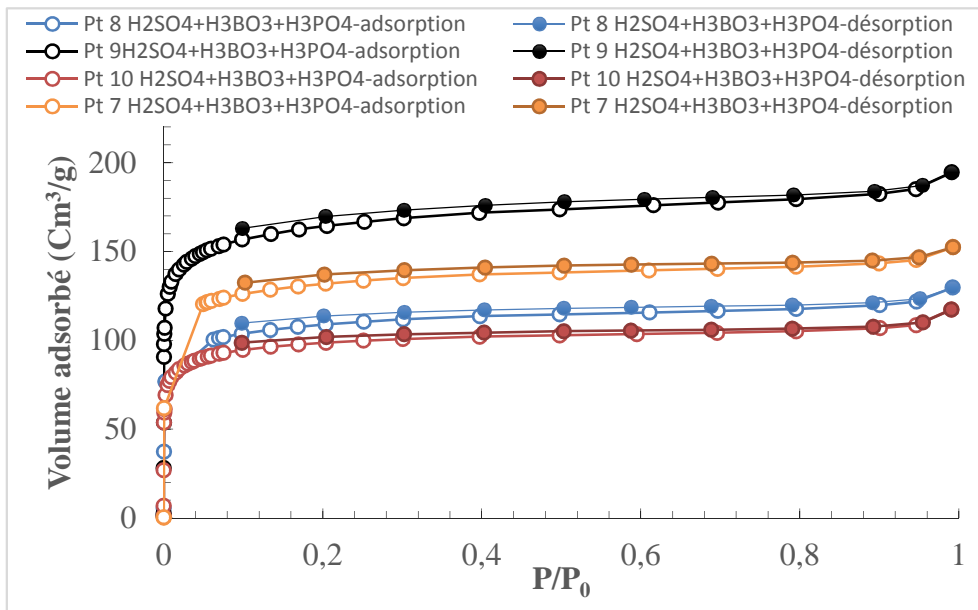


Figure IV.7. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les mélanges ternaires

L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption correspondantes aux différents charbons actifs préparés change graduellement avec la nature et la composition de l'agent

d'activation. Tous les charbons présentent des isothermes de type I, relatives à des adsorbants microporeux.

Pour tous les charbons préparés, les courbes d'adsorption montrent une augmentation rapide du volume d'azote adsorbé pour des pressions relatives inférieures à 0.1 et l'apparition d'un plateau pour des pressions relatives plus élevées.

Les branches d'adsorption et de désorption sont parallèles dans un domaine important vers les pressions relatives élevées. Ce fait indique qu'on est réellement en présence de matériaux microporeux dont la distribution de la taille des pores ayant une forme en fente est très étroite.

VI.2.2. Surface spécifique et le volume poreux

Les résultats des mesures de la surface spécifique (S_{BET}) et du volume des pores (V_{mic} , V_{mes} et V_{tot}) des charbons actifs préparés sont regroupés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir de PET

Matériau	S_{BET} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{tot} (cm ³ /g)
01	528	394	134	0.1883	0.2893
02	573	438	135	0.2087	0.3141
03	370	271	99	0.1384	0.2103
04	550	428	122	0.2046	0.2912
05	565	527	38	0.2540	0.3011
06	446	415	31	0.2001	0.2416
07	434	408	26	0.1970	0.2357
08	353	329	24	0.1618	0.2007
09	542	498	44	0.2399	0.3009
10	325	309	16	0.1490	0.1815

L'analyse des données de tableau IV.8 nous révèlent que les charbons actifs préparés à partir de PET activés avec H₃PO₄ et H₂SO₄ sont caractérisés par de grandes surfaces spécifiques comparées à celles activés par H₃BO₃. Ces résultats révèlent également que les meilleures

caractéristiques (S_{BET} , V_{mic} , V_{mes} et V_{tot}) sont obtenues pour un adsorbant activé de 100 % d'acide sulfurique.

IV.3. Etude du processus d'adsorption

IV.3.1. Adsorption de SMT sur les composites préparés (CA- H_2SO_4 -Amidon) - influence de l'imprégnation

Afin d'exploiter d'avantage les propriétés du charbon actif (CA- H_2SO_4), il est crucial d'accroître fortement ces propriétés chimiques de surface en l'imprégnant.

L'étude de l'effet du taux d'imprégnation est réalisée dans l'intervalle 0 – 100 % en maintenant le pH des solutions à 6 pour une suspension de 0.1 g/250mL, une température de 20°C et pour une concentration initiale en SMT de 50 mg/L.

La Figure IV.8 met en évidence une diminution de la quantité de SMT adsorbée lorsque le taux d'imprégnation augmente. Cependant, pour des concentrations relatives en Amidon de 40, 60, 80 et 100 %, les quantités de SMT adsorbées sont pratiquement identiques. La diminution de la quantité adsorbée peut s'expliquer par la diminution des caractéristiques physiques (S_{BET} , V_{mic} , V_{mes} et V_{tot}) du charbon actif (CA- H_2SO_4).

De cette étude, nous déduisons que même si les composites préparés adsorbent SMT, ils n'en demeurent pas moins que les résultats obtenus ne sont pas intéressants comparés à ceux que l'on obtient avec le charbon activé avec H_2SO_4 . De ce fait, l'adsorbant utilisé pour la suite de notre étude est préparé à partir de PET activé avec H_2SO_4 .

Le processus de l'imprégnation du charbon actif (CA- H_2SO_4) en présence d'amidon, induit des modifications sur la surface du charbon actif, détectées facilement par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les spectres de transmission IRTF du charbon actif préparés à partir du déchet de PET et des composites à 20 % et 40 % sont montrés sur la figure IV.9.

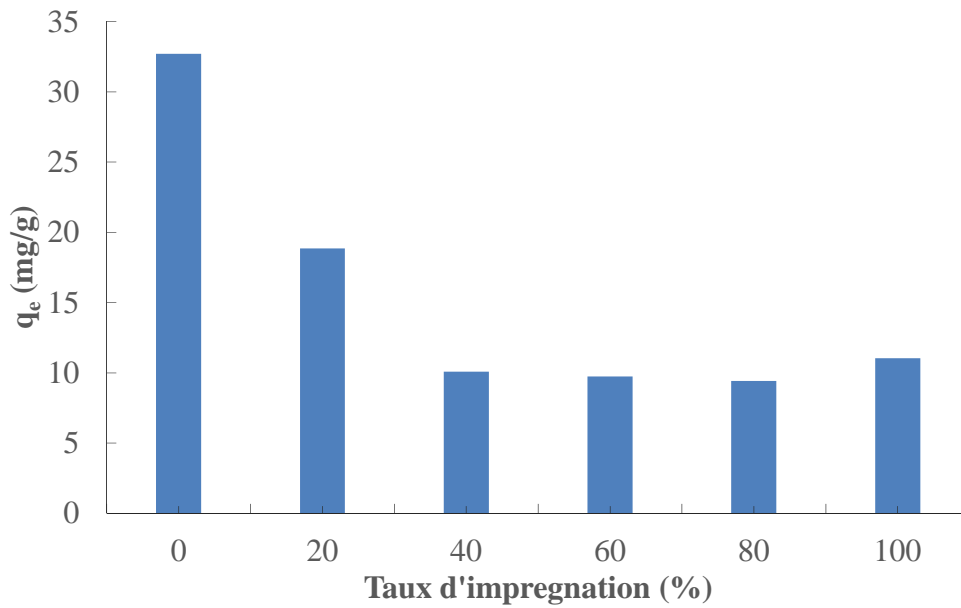


Figure IV.8. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du Taux d'impregnation.

Conditions : pH= 6, [susp]=0.1g/250 mL et [SMT]= 50 mg/L.

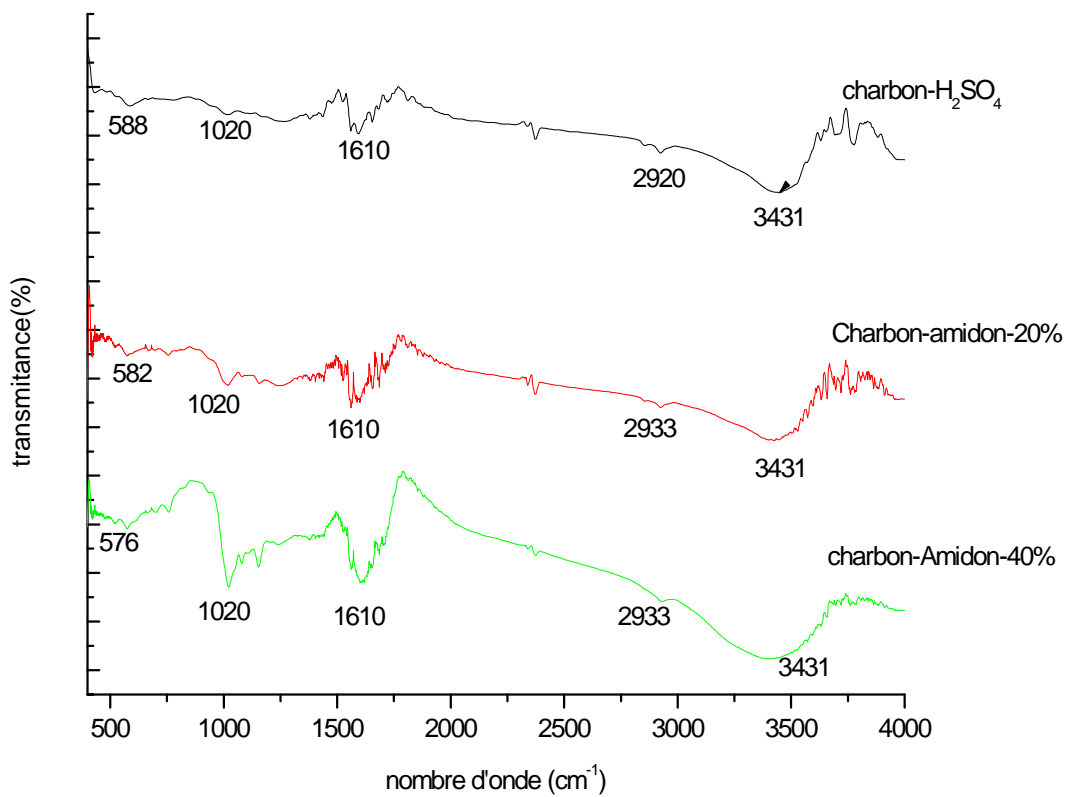


Figure VI.9 : Spectres FTIR du CA- H₂SO₄, du CA- H₂SO₄-20% et CA- H₂SO₄-40%

On remarque que ces spectres correspondants aux charbons actifs imprégnés avec amidon et le charbon non imprégné sont similaires par rapport au type de fonctions. La différence entre ces spectres réside seulement dans l'intensité des pics. Plus le taux d'imprégnation est élevé, plus les pics de bandes d'absorption observées à 3430 cm^{-1} , à 1610 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} sont intenses. Ces résultats confirment l'imprégnation du charbon actif avec l'amidon.

Une large bande d'absorption observée entre $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum vers 3430 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupements hydroxyles (carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau absorbée par les matériaux analysés [65].

Les bandes observées à 2900 cm^{-1} sont des bandes d'absorption attribuées à la vibration de valence asymétrique et symétrique du groupement -CH_3 [66].

La bande observée entre $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum vers 1610 cm^{-1} est causée par la vibration d'élongation de C=O dans les groupes de cétones, d'aldéhydes, de lactones, et de carbonyle et du cycle aromatique. Ceci indique la formation de groupements contenant un carbonyle [67].

Les bandes entre $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques différemment substitués.

IV.3.2. Effet de la suspension sur la quantité de SMT 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 SMT adsorbée par le charbon actif a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de $0,1$ à $0,3\text{ g} / 250\text{ mL}$. La cinétique de l'adsorption a été effectuée pour une concentration initiale en SMT de 50 mg/L , un pH de 6, une agitation de 360 tr/min et à une température de 25 °C . Les résultats des expériences sont présentés sur la figure IV.10.

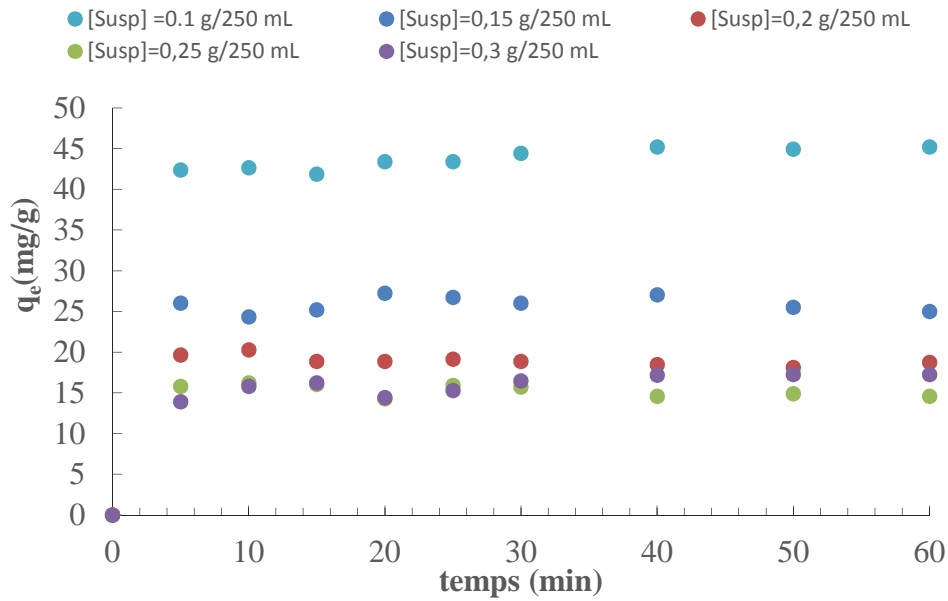


Figure IV.10. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations en suspension.

Conditions : pH= 6, agitation= 360 tr/min et [SMT]= 50 mg/L.

Cette figure montre que la quantité de SMT 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 du charbon actif. 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.

IV.3.3. Effet du pH de la solution sur la quantité de SMT 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 SMT sur le charbon actif a été étudiée en fonction du pH de la solution. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en SMT de 50 mg/L, une suspension de 0.1 g/250 mL et une température de 25 °C.

La figure IV.11 donne la quantité de SMT adsorbée en fonction du pH de la solution. L'élimination de SMT est meilleure à pH acide inférieur au pH_{PCZ} (pH_{PCZ} du charbon actif est 5.95) où l'adsorbant est chargé positivement et la SMT est sous sa forme moléculaire (Figure IV.11). Pour des valeurs du pH élevées ($pH > 7$), le $pH > pH_{pcz}$ et au pKa (7.24) de la SMT, la quantité de SMT éliminée est faible. Cet effet est dû au fait que la surface du charbon actif et la molécule SMT sont chargées négativement ce qui engendre une répulsion entre SMT et la surface du charbon.

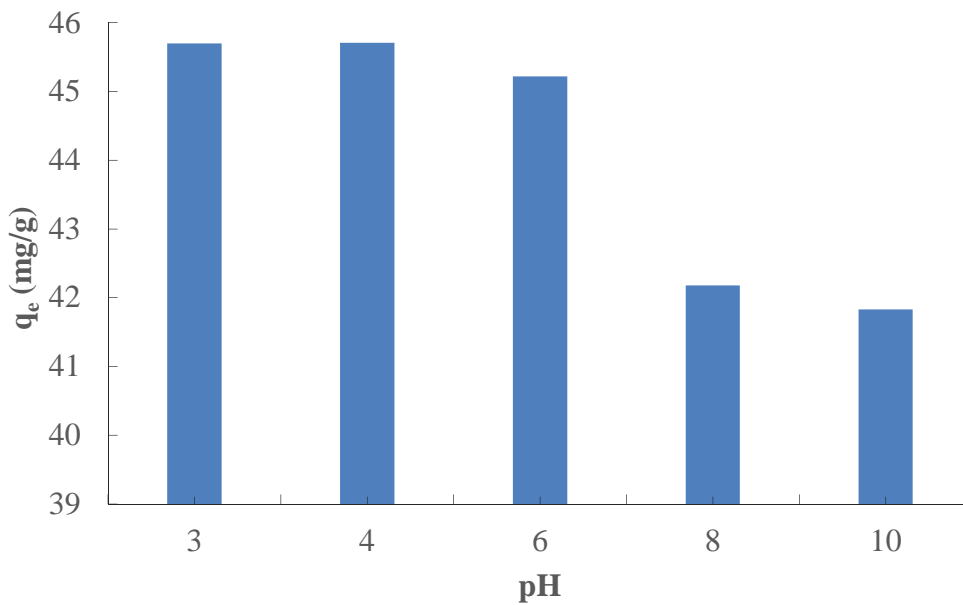


Figure IV.11. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du pH de la solution.

Conditions : [Susp]= 0.1 g/250 mL, agitation=360 tr/min et [SMT]= 50 mg/L.

IV.3.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de SMT adsorbée

Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer la majeure partie de SMT, nous avons suivi 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 360 tr/min et à une température de 25 °C.

Les résultats obtenus révèlent que la fixation de SMT est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre (figure IV.12). 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 10 minutes.

Ces résultats révèlent également que la quantité de SMT 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 SMT entre la solution et la surface de l'adsorbant.

Entre la solution et la surface de l'adsorbant.

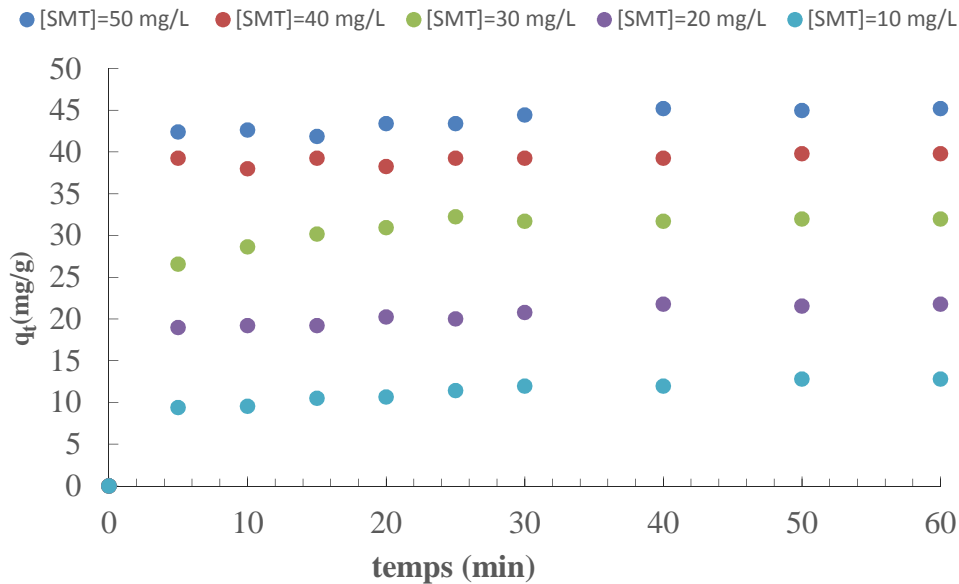


Figure IV.11. Evolution de la quantité de SMT adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations.

Conditions : [Susp]= 0.1 g/250 mL, pH=6 et agitation=360 tr/min.

IV.3.5. Etude de la sélectivité

Comme les rejets réels contiennent en générale des mélanges de polluants, nous avons étudié l'élimination de deux antibiotiques se trouvant ensemble (SMT et TC), dans deux solutions à 10 mg/L et 50 mg/L pour chacune des deux espèces. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.12 et IV.13.

On constate que la quantité de SMT adsorbée est nettement plus grande que celle de TC adsorbée lorsque les polluants se trouvent seuls en solution aqueuse. Ce résultat peut être attribué à la faible taille de la molécule de SMT et à la nature microporeuse de l'adsorbant.

Dans le cas des mélanges, quelle que soit la concentration initiale du mélange traité, c'est la molécule de TC qui s'adsorbe le mieux malgré sa masse molaire la plus importante (444.43 g/mol) comparée à celle de SMT (278.33 g/mol). Ce résultat ne peut donc être attribué qu'aux propriétés acido-basiques des molécules testées.

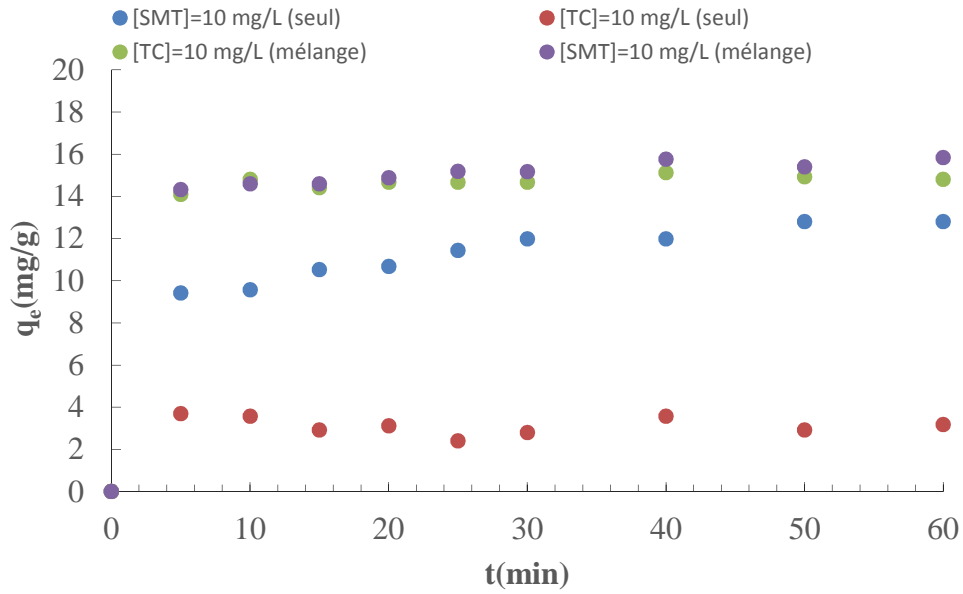


Figure IV.12. Evolution de la quantité de SMT et TC seul et en mélange en fonction du temps.
 [SMT]=10 mg/L, [TC]=10 mg/L, pH=6 [Susp]= 0.1 g/250 mL et agitation=360 tr/min.

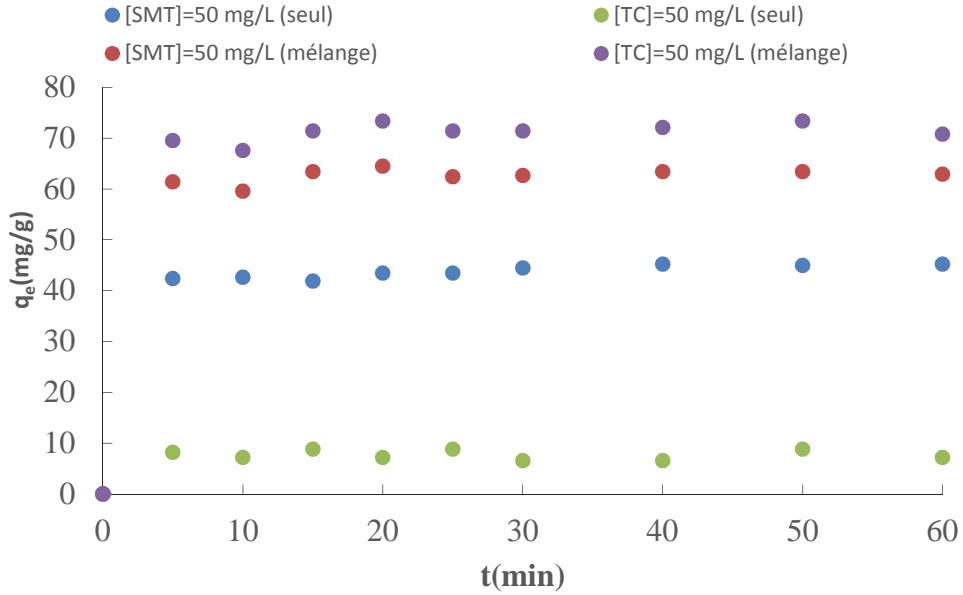


Figure IV.13. Evolution de la quantité de SMT et TC seul et en mélange en fonction du temps.
 [SMT]=50 mg/L, [TC]=50 mg/L, pH=6 [Susp]= 0.1 g/250 mL et agitation=360 tr/min.

IV.4. Isotherme d'adsorption

La représentation de la répartition à l'équilibre (60 minutes) de SMT en solution aqueuse et ceux retenus par le charbon actif, conduit au tracé d'isotherme d'adsorption (figure IV.14) obtenue dans ces conditions : température 25 °C, pH et vitesse d'agitation de 6 et 360 tr/min respectivement.

L'allure d'isotherme est de type L 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 sulfaméthazine et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.

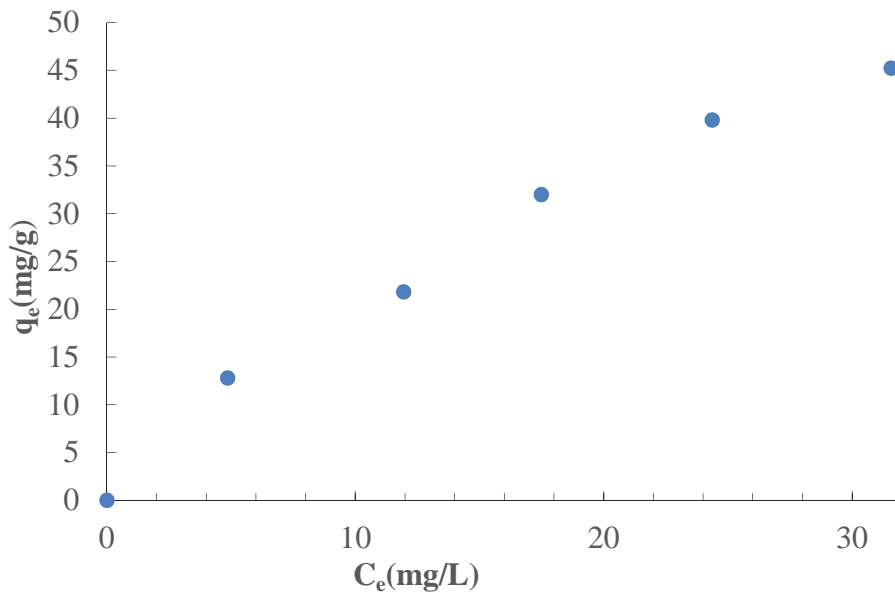


Figure IV.14: Isotherme d'adsorption.

IV.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.11).

Tableau IV.11: 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.12.

Tableau IV.12: Paramètres relatifs aux modèles testés pour l'adsorption de SMT sur le charbon actif dans les conditions optimales.

Modèles		
Langmuir	q_m	81.75
	K_L	0.038
	R^2	0.990
Freundlich	K_F	4.404
	$1/n$	0.675
	R^2	0.994
Sips	q_m	156.80
	K_L	0.021
	$1/n$	0.866
	R^2	0.996
Redlich-Peterson	A_R	5.346
	K_F	0.545
	β	0.459
	R^2	0.996
Modèle Généralisé	q_m	136.75
	K_L	0.012
	$1/n$	0.840
	R^2	0.996

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.10 (figure IV.15). Les modèles de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et Généralisé sont ceux qui décrivent d'une manière très satisfaisante l'adsorption de SMT par le charbon actif.

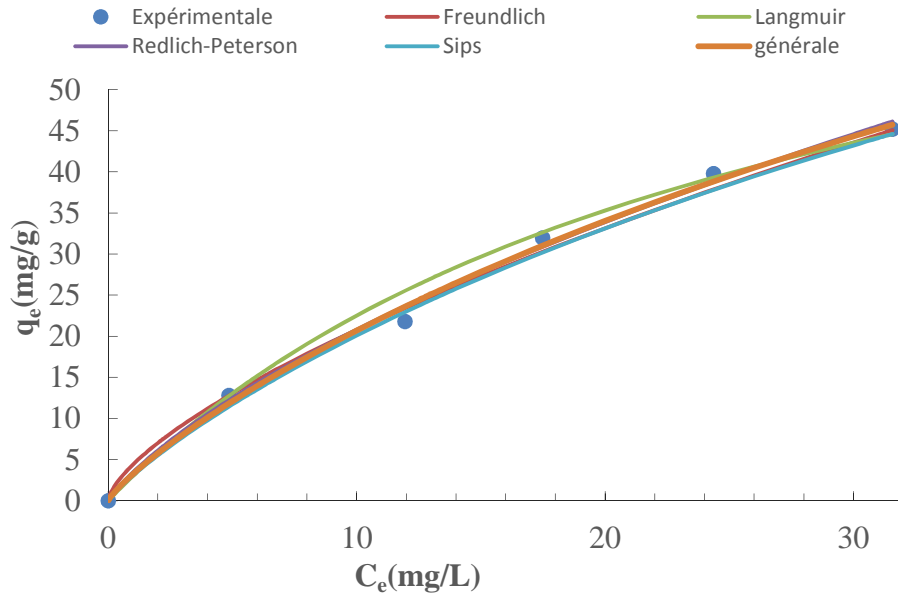


Figure IV.15: Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes.

IV.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 cinq modèles décrits dans la partie théorique pour différentes concentrations initiales SMT à une température de 25°C.

IV.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

IV.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.13 à IV.14.

Les forts coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0,98$) et le faible écart entre q_e^{exp} et q_e^{th} (tableaux IV.13 à IV.14) nous permettent de conclure que la cinétique suit les deux modèles.

Tableau IV.13: 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	0.2350	11.81	12.80	0.9822
20	0.4695	20.64	21.80	0.9822
30	0.3805	31.25	31.98	0.9925
40	2.2954	39.29	39.80	0.9978
50	1.1630	43.42	45.22	0.9929

Tableau IV.14: 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	0.0302	12.32	12.80	0.9812
20	0.0367	21.20	21.80	0.9886
30	0.0333	31.14	31.98	0.9924
40	2.9452	39.30	39.80	0.9979
50	0.0334	44.95	45.22	0.9952

IV.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.16 représente la cinétique d'adsorption de SMT sur l'adsorbant testé, pour 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.16 montre également que la variation de la quantité de SMT adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ présente un segment de droite. Ce segment de droite est relatif à la diffusion du soluté dans les pores du matériau.

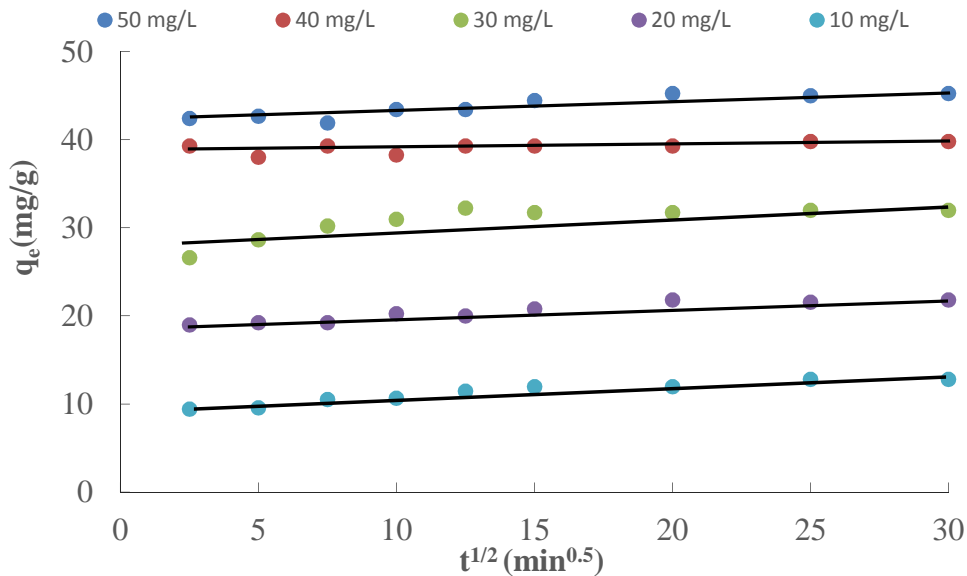


Figure IV.16 : Représentation de la quantité de SMT adsorbée en fonction de $t^{1/2}$.



Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail avait pour but deux principaux objectifs :

- Préparer des adsorbants performants à partir de déchets à 100% PET activés chimiquement avec l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide borique après l'étape de pyrolyse.
- Etudier l'élimination par adsorption sur les adsorbants préparés deux médicaments largement utilisés en médecine humaine et vétérinaire (SMT et TC). Les tests concernant l'adsorption de ces molécules seules ou en mélange en solutions aqueuses ont été effectués pour tester nos adsorbants.

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 SMT adsorbée est obtenue pour un adsorbant composé de PET activé de 100 % avec H_2SO_4 .

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 SMT en solution aqueuse. Nous avons limitée cette étude à l'influence, du temps de contact adsorbant-adsorbat, de la concentration initiale en SMT, 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 adsorbat-adsorbant à 60 minutes ;
- Le volume de la solution traitée à 250 mL ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 360 tr/min.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur l'adsorption de SMT 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 SMT (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 SMT entre la solution et la surface de l'adsorbant.

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

- [1] M.G.Miquel « les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, office parlementaire d'évolutions des choix scientifiques et technologiques », France, 2001.
- [2] D.Mohan et C.U.Pittman «Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents— A Critical Review » J. Hazardous Materials 142 (2007) 1-53.
- [3] D.Mohan et K.P. Singh « Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc using Activated Carbon Derived from Bagasse An Agricultural» Journal of waste water research 36(2002) 2304-2318.
- [4] I.K. Shakir et B.I. Husein «LEAD Removal from Industrial Wastewater by Electrocoagulation process» Journal of Chemical and Petroleum Engineering 10 (June 2009) 35-42.
- [5] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres et P. Le Cloirec « Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies » journal of Environmental science and technology 36 (2002) 2067-2073
- [6] G. Annadurai, R.S. Juang et D.J. Lee «Adsorption of heavy metal using banana and orange peels» journal of water science and technology 47 (2000) 185-190.
- [7] T.Huynh « Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique »Thèse doctorat, Ecole doctorale science de la vie et de la santé, 2009.
- [8] N.CHAOUCH « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées » Thèse doctorat (2014) Université Hadj Lakhdar – Batna.
- [9] A.B.Mchenzie, «Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead and radiocesium in swedish brofic» The science of the total environment 203 (1997) 115-127.
- [10] J.Stektee « Métaux lourds » Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol, Edition 2010,75p.
- [11] T.Kebi « étude de contamination, d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans des légumes, des fruits et des sols agricoles situés près d'une décharge industrielle de l'usine ALZINC de la ville de GHAZAOUET » Thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen ,2012.
- [12] N. SEDIRA « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes » Mémoire magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [13] Direction de la surveillance et de la prévention des risques plomb et cadmium, centre antipoison et institut national d'hygiène du Maroc, 2005.
- [14] M.S.P.H. Henry Abadin, Ph.D. Annette Ashizawa, M.S. Yee-Wan Stevens, « Toxicological profile for: Lead » Agency for toxic substances and disease registry-Etat-Unis, Edition 2007.

- [15] G.M.Moreaux « Plomb et principaux composés » INERIS, France, 2015.
- [16] F. Boudrahem «Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale» Thèse doctorat, Université A. MIRA-BEJAIA, 2012.
- [17] A. Amara, M. Bisson, C. Hulot, N. Marescaux « Plomb et ses dérivés inorganiques » INERIS, France, 2016.
- [18] A.Tukker, H.Buijst,L. van Oers L « Risks to Health and the environment Related to the Use of Lead in Products» (2001).
- [19] T.R. Rajeswari et S. Namburu «Impact of heavy metals on environmental pollution» National Seminar on Impact of Toxic Metals, Minerals and Solvents leading to Environmental Pollution-2014.Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences.
- [20] B.W.L.Graham « Exposure to heavy metals in workspace royal society of NewZealand» 15(1985) 399-402.
- [21] B.Sancey « Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels » Thèse doctorat(2011) L'UFR des sciences & techniques de l'université de Franche-Comté.
- [22] D.Baghdadi Mazini « Pollution de l'environnement marin et santé humaine : Mesure, évaluation et Impact des contaminants chimiques et biologiques dans les produits de la pêche au niveau du littoral marocain » thèse doctorat(2012) UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES – Tanger.
- [23] N.F.Angell et J.P.Lavery «The relationship of blood lead levels to obstetric outcome » American Journal of Obstetrics and Gynecologie 142(1982) 40-6.
- [24] R.Naseem et S.S Tahir «Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent» journal of Water Research. 35(2001) 3982-3986.
- [25] F.Fenglian et Q.Wang «Removal of heavy metal ions from waste waters» Journal of Environmental Management 92 (2011) 407-418.
- [26] J.Gonzalez-Riola, ER.Hernandez et A.Escribano «Effect of lead on bone and cartilage in sexually mature rats: a morphometric and histomorphometry study» journal of Environmental research 74(1998) 91-93.
- [27] M.J.Ronis «Skeletal Effects of Developmental Lead Exposure in Rats» Toxicological Sciences 62(2001) 321–329.
- [28] KH.Brown, SE.Wuehler «The importance of zinc in human nutrition and estimation of the global prevalence of zinc deficiency» Food and Nutrition Bulletin 22(2001) 113-203.
- [29] A. GOUZY « ZINC ET PRINCIPAUX COMPOSES» I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France 2015.

- [30] S.Casas « modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg,Cd,Pb,Cu et Zn) chez la moule, mytilus, galloprovincialis, en milieu mediterraneen » Thèse doctorat ,Université de Toulon-Var,France,2005.
- [31] A.PICHARD « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés » INERIS, 2005.
- [32] A.S.Prasad« Zinc in Human Health: Effect of Zinc on Immune Cells» 14 (2008) 353 – 357.
- [33] A.Gouzy et J.M.Brignon, Nickel et ses dérivés, INERIS, France, 2015.
- [34] M. Cempel et G. Nickel« Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology Polish» *EnvirontalStudies*15 (2006), 375-382.
- [35] S.Gagneux-Moreaux « Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans la production des microalgues sur différents milieux de culture : biodisponibilité, bioaccumulation et impact physiologique » Thèse doctorat, Ecole doctorale Chimie-Biologie, 2006.
- [36] AK. Menna, GK. Mishra, PK. Rai, C. Rajagopal et PN.Nagar « Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent » *Journal of Hazardous materials*, 122 (2005) 161-170.
- [37] S.Nouacer « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau » thèse doctorat, 2015, Université Badji Mokhtar– ANNABA.
- [38] Journal officiel de la république algérienne n° 36,21 juin 2009.
- [39] F. Berne, J. Cordonnier, Traitement des eaux, Edition technip, 1991.
- [40] J. Bourgois, B. Debray, V. Laforest, Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets. *Technique de l'ingénieur G2070*, 2000.
- [41] V.J.Violleau « Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant, application au lactosérum » Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 1997.
- [42] L.Rizet et P.E.Charpentier « Métallurgie extractive, hydrométallurgie » *Technique de l'ingénieur M2235*, 1991.
- [43] SY. Kang, JU Lee, SH. Moon et KW. Kim « Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized waste water » *Chemosphere* 56 (2004)141-147.
- [44] K.H Shah, A.Naem, M. Waseem, M.Tahir « Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na) » *Journal of Hazardous Material*. 160(2008) 1–5.

- [45] F. Meinck « Les eaux résiduaires industrielles » 2^{ème} édition, Masson Paris, 1977.
- [46] E.Koller « Aide-mémoire génie chimique » 3^{ème} édition, l'usine nouvelle DUNOD, Paris,n 2009.
- [47] C.CREANGA « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » Thèse doctorat Institut de Toulouse,2007.
- [48] C.E. Chitour « Physico-chimie des surfaces » Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger, 1992.
- [49] Z.kinaly et J. Dekany« Thermodynamics of multilayer adsorption of aqueous butanol solution onto Printex and graphitised Printex carbon blacks » Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 85(1989) 3373-3383.
- [50] E.ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques » Thèse doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [51] R. Desjardins « Le traitement des eaux » 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition de l'école Polytechnique de Montréal ,1990.
- [52] T. Bohli , A. Ouederni, N.Fiol et I. Villaescusa «Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases» C. R. Chimie 18 (2015) 88–99.
- [53] W.P. Putra, A.Kamari, S.N. M. Yusoff, C.F. Ishak, A.Mohamed, N.Hashim et I. M. Isa«Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from aqueous solutions using selected waste materials: adsorption and characterisation studies» Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences,4(2014) 25-35.
- [54] S. Afroze , T. Kanti Sen et H. Ming Ang« Adsorption removal of Zinc (II) from Aqueous Phase by Raw and Base Modified Eucalyptus SheathianaBark: kinetics, mechanism and equilibrium study» Department of Chemical Engineering, Curtin University,2016.
- [55] I. Ghodbane, L. Nouri, O.Hamdaoui et M. Chiha« Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark» Journal of hazardous materials 152 (2008) 148–158
- [56] L. Mouni , D. Merabet a , A. Bouzaza b et L. Belkhiri « Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone» Desalination 276 (2011) 148–153.
- [57] G.Heck« Déchets et risques pour la santé » technique de l'ingénieur G2450, 2000.

- [58] J. T. Nwabanne et P. K. Igbokwe «Thermodynamic and kinetic behaviors of lead (II) adsorption on activated carbon derived from Palmyra Palm Nut» international journal of applied science and technology 2 (2012) 27.
- [59] L. Liu, J. Liu, H. Li, H. Zhang, J. Liuet et H. Zhang.« Equilibrium, kinetic ,and thermodynamic studies of lead(II) Biosorption on sesame leaf»bioresources7 (2012), 3555-3572.
- [60] E.Koller «Aide-mémoire, génie chimique»1ère édition DUNOD, Paris, 2001.
- [61] L. Khezamiet R. Capart «Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies » Journal of Hazardous Materials B123 (2005) 223–231.
- [62] M.Xu, J.Liu, K.Hu, C.Xu et Y.Fang «Nickel(II) removal from water using silica-based hybrid adsorbents: Fabrication and adsorption kinetics» Chinese Journal of Chemical Engineering, 24(2016) 1353–1359 .
- [63] D.Smith et C.H.Giles « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical» Journal of Colloid and Interface Science 47 (3) (1974)755-765.
- [64] N. Bouziane, « Elimination du 2-mercapto benzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine, 2007.
- [65] H. Freundlich et W. Heller «The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene» Journal of the American Chemical Society 61(1939) 2228.
- [66] I.Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum» Journal of American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.
- [67] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad et A. Soualah. «Adsorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees as an Adsorbent» Journal of Chemical and Engineering Data 56 (2011) 1804–1812.
- [68] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad et H.Aït-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.
- [69] R. Sips «On the Structure of a Catalyst Surface» Journal of Chemical Physics, 16(1948) 490–495.

- [70] R.K.SINGH, SH.Kumar, SU.Kumar et . A.Kumar «Developemnt of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution» Journal of Hazradous Materials, 155 (2008) 523-535.
- [71] V.C. SRIVASTAVA, M.M.Swamy, I.D.Mall, B.Prasad et I.M.Mishra «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics» Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 272(2006) 89-104.
- [72] Y. S. Ho «Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods» Polish Journal of Environmental Studies 15 (2006) 81-86.
- [73] G. Mimanne, K Benhabib, A Benghalem et S Taleb «Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien » Journal of Materials and Environmental. Science 5 (2014) 1298-1307
- [74] L. Robert, Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés ». Adsorption,1999.
- [75] M. L. Sun et F. Meunier « Adsorption: aspect théoriques »Techniques de L'ingénieur, J 2 730,2007.
- [76] S.Marsteau « Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés » Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS),2005.
- [77] S. Marsteau «Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail » Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut, 2005.
- [78] L.Meljac « Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène » Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, 2004.
- [79] J. Omlin et L. Chesaux « Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines » Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.
- [80] A. Elabed « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique » Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc,2007.
- [81] T. Ferrera de Oliveira « Etude d'un procédé de dépollution base sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse» Thèse Doctorat, Université d'Orléans, 2011.
- .
- [82] J.Le.Men « Abrégé de biochimie végétale» 2^{ème} édition Masson ,1979

[83] M.Eve seyer «Les fibres alimentaires et le pain de blé entier» maître des sciences Université LAVAL Québec ,2005.

[84] J. Szejtli, «Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry» Chem. Rev. 98 (1998) 1743-1754.

[85] F.R.Tester, J.Karkalas et X.Qi «Starch-composition, fine structure and architecture » Journal of Cereal Science 39 (2004) 151-165.

[86] W. Saenger , «Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry» Angewandte Chemie International Edition 19 (1980) 344-362.

[87] R. Challa, A.Ahuja, J.Ali et R. K. Khar «Cyclodextrins in drug delivery: An updated review» An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists 6 (2005) E329-E357.

[88] Y. Bakkour « Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées» Thèse doctorat, université des sciences et technologies de Lille 1, 2005.

[89] X. Ma, X.Liu, D.P.Anderson et P.R.Chang« Modification of starch for adsorption of heavy metals Food chemistry»181 (2015)133-139

[90] S. Lequin « Etude de l'adsorption et de la diffusion, en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège» Thèse doctorat, Université de Bourgogne, Ecole Doctorale Environnements – Santé – STIC, 2011.

[91] R. Tovar-Gómez, Synergic « Adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon» Journal of Hazardous Materials 199– 200 (2012) 290– 300.

[92] K.Ranganathan, « Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons carbon » 41(2003)1087-1092

Résumé :

L'utilisation de la méthodologie de plan 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 SMT adsorbée est obtenue pour un adsorbant composé de PET activé de 100 % avec H₂SO₄.

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 SMT en solution aqueuse.

- ✓ La durée de contact adsorbant- adsorbant à 10 minutes
 - ✓ pH de la solution à pH=6
 - ✓ La concentration initiale en SMT à 50 mg /L
 - ✓ La suspension à 0.1g/250mL
 - ✓ Adsorption seule q_e (SMT)=45.22 mg /L ; q_e (TC)=7.21 mg /L
 - ✓ Adsorption mélange q_e (SMT)=62.91 mg /L ; q_e (TC)=70.78 mg /L
-
- Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption de SMT sur le charbon actif.
 - La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle second-ordre