

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

AMIMER GHENIMA & KEDADOUCHE SOUAD

Pour l'obtention du diplôme de

Master

**Filière : Génie des Procédés
Option : Génie Chimique**

Thème

**Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine
pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un
déchet textile**

Soutenue le : 26 juin 2016
Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BOUDRAHEM Farouk

MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Président

Mme AISSANI-BENISSAD Farida

Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia

Rapporteur

Mme KHENNICHE Lamia

MCB à l'Université A.MIRA- Bejaia

Examinatrice

Mme HAMAIDI Nacima

MCB à l'Université A.MIRA- Bejaia

Examinatrice

Mme AKKOUCHE Fadila

doctorante à l'Université A.MIRA- Bejaia

Co-rapporteur

Année Universitaire : 2015/2016

Remerciements

Nous remercions tout d'abord dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de Génie de l'environnement, Université Abderrahmane Mira d Bejaia et dirigé par Madame F.AISSANI, Professeur.

Nous remercions tout particulièrement Mme F.Aissani pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire. On voudrait également lui exprimer nos vifs remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition tout au long de la réalisation de ce travail de recherche.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à notre Co-promotrice Melle F.AKKOUCHE pour avoir dirigé ce travail, pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui nous ont été d'un grand profit.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Mr Boudrahem pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de ce mémoire. Nous tenons également à remercier Mesdames Khenniche et Hamaidi pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Mr I.YAHIAOUI, BOUDRAHAM, nous vous sommes très reconnaissantes pour votre disponibilité, votre aide et vos précieux conseils.

Nous voudrions également remercier l'ensemble des ingénieurs et des techniciens du département de Génie des procédés pour leur disponibilité et pour nous avoir permis de réaliser nos analyses dans de bonnes conditions.

Nous adressons un grand merci à l'ensemble personnel de laboratoire pour leurs conseils et leurs aides.

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon père

Tu nous à quitté sans nous avertir, tu es parti pour toujours, hélas ! Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut combler. Mais les souvenirs de ta bonté, ta bravoure, ton amour incommensurable pour tous, reste à jamais gravés dans nos mémoires

Repose en paix mon père.

A ma chère maman qui m'a guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma vie, merci d'avoir été patiente

A mes frères Kossila et Salah

A mes sœurs Assia et ces petits fils (Tinhinan et Ghilas), Kahina et son bébé (dodo) et à toi Dassila

A mes meilleurs amis Hanane.L, Hanane.K, Fahima, Nadia, Samira

Chatila, Zahoo, Karima, Taous, sabrina, chafi3a, et à toi Aissa

A tous les membres de l'association ERRACHAD

A tous Ceux qui me sont chers et que j'ai n'ai pas pu citer ici

Souad

Je dédie ce modeste travail :

***A mes chers parents, qui grâce à leurs sacrifices et leur
patience m'ont permis de réaliser mes ambitions et
atteindre mes objectifs.***

***A tous mes amis (es) et connaissances sans oublier mes
copines et mes cousins.***



Ghenima

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

Introduction	3
I.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques.....	4
I.2. Effets des produits pharmaceutiques sur les éco-toxicologiques	4
I.3. Les polluants type tétracycline et paracétamol	5
I.3.1. Le paracétamol	5
I.3.1.1. Structure et propriétés physico-chimiques	5
I.3.2. La tétracycline	6
I.3.2.1. Structure et propriétés physico-chimiques	6
I.3.2.2. Concentrations en paracétamol et en tétracycline dans Les STEP :	7
I.4. L'adsorption.	7
I.4.1 Définition.....	7
I.4.2. Adsorption physique	8
I.4.3. Adsorption chimique	8
I.4.4. Les différentes étapes de l'adsorption	8
I.4.5. Facteurs influençant l'adsorption	9
I.4.5.1. Les conditions opératoires.....	9
I.4.5.2. Nature de l'adsorbant	10
I.4.5.3. Nature de l'adsorbat	10
I.5. Cinétique d'adsorption	10
I.5.1. Modèles basés sur la composition des milieux	11
➤ Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	11
➤ Modèle cinétique du pseudo-second -ordre.....	11
I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	12
I.6.1. Modèle de Langmuir	12

I.6.2. Modèle de Freundlich.....	13
I.6.3. Modèle de Langmuir généralisé.....	13
I.6.4. Modèle de Sips.....	14
1.7. Traitement des eaux contaminées par le paracétamol et la tétracycline.....	14

CHAPITRE II

Protocole expérimental & Méthodes d'analyse

II.1. Préparation des charbons modifiés.....	20
II.1.1 la pyrolyse.....	20
II.1.2. Modification chimique des échantillons pyrolysés.....	21
II.2. Préparation des solutions.....	21
II.3. Méthodes et appareils de mesure.....	21
II.4. procédure expérimentale.....	23
II.4.1. Méthode expérimentale de dosage.....	23
II.4.2. Détermination des courbes d'étalonnages.....	23
II.4.3. Tests d'adsorption.....	24
II.4.4. calcul des quantités adsorbées.....	25
II.4.5. Rendement d'adsorption.....	25
II.4.6. Mesure du pH des solutions préparées.....	26
II.5. Caractérisation des charbons modifiés.....	26
II.5.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	26
II.5.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge en mode ATR.....	26
II.5.3 Méthode du BET.....	26
II.5.4. Détermination du pH point de charge zéro (pH _{PZC}).....	27

CHAPITRE III

Caractérisation physico-chimique des charbons préparés à partir du coton

III.1. Morphologie des matériaux adsorbants : Caractérisation par Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	30
III.2. Analyse par spectroscopie Infra-rouge (ATR-FTIR).....	30
III.3. Détermination du pH charge point zéro (pH _{Pcz}).....	31

III.4. Caractérisation texturale par (BET).....	31
III.1.Caractéristiques physiques des adsorbants préparés.....	33

CHAPITRE IV

Préparation des charbons modifiés et adsorption du paracétamol de la tétracycline

IV.1. Optimisation de la capacité d'adsorption du charbon modifié avec H_3PO_4	35
IV.1.1 Influence de la concentration initiale en agent d'activation (H_3PO_4) sur les quantités de tétracycline et de paracétamol adsorbés.....	35
IV.1.2. Influence du pH	37
IV.1.2.2. Effet du pH sur l'adsorption de la Tétracycline.....	38
IV.1.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en polluant.....	40
IV.2 Optimisation de la capacité d'adsorption du charbon modifié avec H_2SO_4	41
IV.2.1. Influence de la concentration initiale en agent d'activation (H_2SO_4) sur les quantités de tétracycline et de paracétamol adsorbés	42
V.2.2.Influence du pH sur l'adsorption du Pa et Tc.....	43
IV.2.3. Effet du temps de contact	44
IV.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	46
IV .3.1. Cinétiques de pseudo-premier-ordre et de pseudo-seconde-ordre	46
IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	53

CHAPITRE V

Adsorption de mélanges de paracétamol et de Tétracycline

V.1. Effet de pH sur l'adsorption du mélange.....	59
V.2. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption	60
V.3. Comparaison du comportement du polluant seul et en mélange	62
Conclusion Générale.....	64

Liste des abréviations

Pa: Paracétamol

Tc: Tétracycline

pH_{PCZ} : pH de point de charge nulle

STEP : stations d'épuration des eaux usées

K_f : constante de Freundlich qui donne une indication sur la capacité d'adsorption

CAG : charbon actif en grains

PB-H₂O : pulpe de betterave

ATR_FTIR : spectrophotométrie infrarouge a transformée de fourrier en mode ATR

S_{BET} : surface spécifique

V_{tot} : volume total

V_{mic} : volume de la microporosité

V_{més} : volume de la mésoporosité

C_o : concentration initiale

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre

k₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

k₂ : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

q_t : quantité d'adsorption à l'instant t.

n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

x : quantité de soluté adsorbé

m : masse de l'adsorbant

K_L : constante d'équilibre de Langmuir

Θ : taux de recouvrement

q_m : la capacité maximale d'adsorption

Liste des figures
CHAPITRE II
Etude Bibliographique

Fig.I.1. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide : 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface..... 9

Fig.I.2.Influence du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur BP-H₂O et CAG condition C₀ = 200 mg/L, temps d'équilibre 5 jour, BP-H₂O, CAG 16

CHAPITRE II
Protocole expérimental et méthodes d'analyse

Fig. II.1. Four cylindrique la pyrolyse 20

Fig.II.2. Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel..... 23

Fig.III.2.b.Spectres ATR-FTIR du charbon non modifié et des charbons modifiés chimiquement avec H₂SO₄ 24

Fig.II.3.Courbe d'étalonnage du Paracétamol 24

Fig.II.4.Courbe d'étalonnage de la tétracycline 25

Fig.II.5. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption. 25

Fig.II.6.Courbe d'étalonnage du Tc à $\lambda_{\max} = 244$ nm. 28

Fig.II.7.Courbe d'étalonnage du Tc et Pa en mélange 28

CHAPITRE III

Caractérisation physico-chimique des charbons préparés à partir du coton

Fig.III.1. Morphologie des charbons non modifié et modifiés :(a)non modifié (b) H₃PO₄ (1M), (c) H₃PO₄ (2M), (d) H₃PO₄ (3M), (e) H₂SO₄ (1M), (f) H₂SO₄ (2M), (g) H₂SO₄ (3M)..... 29

Fig.III.2.a .Spectres ATR-IR du charbon non modifié et des charbons modifiés chimiquement avec le H₃PO₄..... 30

Fig.III.2.b.Spectres ATR-FTIR du charbon non modifié et des charbons modifiés chimiquement avec H₂SO₄ 32

CHAPITRE IV

Préparation des charbons modifiés et adsorption du paracétamol de la tétracycline

Fig. IV.1. Influence de la concentration de l'agent de modification sur l'adsorption du paracétamol Co= 100 mg/L; m=1g/L ; pH=5.80; w=300 tr/min et 22 °C	36
Fig. IV.2. Influence de la concentration en agent d'activation sur la quantité de tétracycline adsorbée .Conditions : Co=100 mg/L; m=1g/L ; pH= 3.80 ; w=300 tr/min et T =22 °C.....	36
Fig.IV.3. Influence du pH initial sur la quantité de paracétamol adsorbé..	37
Fig.IV.4. Influence du pH initial sur la quantité de tétracycline adsorbée. Conditions : Co=100 mg/L ; m=1 g/L ; w=300 Tr /min et T =22 °C	38
Fig.IV.5. Structure de la tétracycline	39
Fig.IV.6. Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH [3]	39
Fig. IV.7 Influence de la concentration initiale en paracétamol et du temps de contact sur la quantité adsorbée. Conditions : m=1g/L ; pH=5.80; w = 300tr/min et T =22 C°	41
Fig. IV.8 Influence de la concentration initiale en tétracycline et du temps de contact sur la quantité adsorbée. Conditions : m=1g/L ; pH=3.80 ; w = 300tr/min et T = 22 °C	41
Fig. IV.9. Influence de la concentration de l'agent de modification sur l'adsorption du paracétamol .Conditions : Co=100 mg/L ; m=1g/L ; pH=5.80 ; w=300 tr/min et 22°C	42
Fig. IV.10. Influence de la concentration de l'agent de modification sur l'adsorption du Tétracycline .Conditions : Co=100 mg/L ; m=1g/L ; pH= 3.80 ; w=300 tr/min et 22°C.....	43
Fig.IV.11. Effet du pH initial sur la quantité de Paracétamol adsorbé sur le charbon préparé à partir du coton modifié avec l'acide sulfurique. Conditions : Co=100 mg/L ; m=1 g/L ; w= 300 Tr /min et T =22 °C	43
Fig.IV.12. Effet du pH initial sur la quantité de Tétracycline adsorbée sur le charbon préparé à partir du coton modifié avec l'acide sulfurique Conditions : Co=100 mg/L ; m=1 g/L ; w= 300 Tr /min et T =22 °C.....	44
Fig.IV.13. Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbé du paracétamol adsorbé par le charbon actif modifié avec [H ₂ SO ₄]=2M.Conditions : m=1g/L ; pH=3.80 ; w=300tr/min et T =22 C°	45

Fig. IV.14. Influence de la concentration sur l'adsorption de la tétracycline sur le charbon actif modifié avec $[H_2SO_4]=2M$. Conditions : $m=1g/L$; $pH=3.80$; $w=300tr/min$ et $T =22$ °C.....	52
Fig. IV.15. Cinétique d'adsorption du paracétamol sur le Charbon modifié avec H_3PO_4-1M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L	49
Fig. IV.16. Cinétique d'adsorption de la tétracycline sur Charbon modifié avec H_3PO_4-1M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L	50
Fig. IV.17. Cinétique d'adsorption de le tétracycline sur le Charbon modifié H_2SO_4-2M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L.....	51
Fig. IV.18. Cinétique d'adsorption du paracétamol sur Charbon modifié H_2SO_4-2M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L	52
Fig.IV.19. Comparaison entre la courbe expérimentale et les déférentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton modifié avec H_3PO_4	55
Fig.IV.20. Comparaison entre la courbe expérimentale et les déférentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton modifié avec H_3PO_4	55
IV.21. Comparaison entre la courbe expérimentale et les déférentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton modifié avec H_2SO_4	56
Fig.IV.22. Comparaison entre la courbe expérimentale et les déférentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton modifié avec H_2SO_4	56

Liste des tableaux
CHAPITRE I
Etude Bibliographique

Tableau I.1. Structure et propriétés physico-chimiques du paracétamol..... 6
Tableau I.2 Structure et les propriétés physico-chimiques de la tétracycline 7

CHAPITRE III
Caractérisation des Adsorbants

Tableau.III.1.Caractéristiques physiques des adsorbants préparés 33

CHAPITRE IV
Préparation des charbons modifiés et adsorption du paracétamol de la
tétracycline

Tableau IV.1 : Quantités maximales de paracétamol et de tétracycline adsorbés à différents pH..... 44
Tableau IV.2. Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordres pour le système Pa-CA issu du coton modifié avec H_3PO_4 47
Tableau. IV.3. Constante des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système Tc-CA issu du coton modifié avec H_3PO_4 47
Tableau. IV.4. Constante des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système Pc-CA issu du coton modifié avec H_2SO_4 47
Tableau. IV.5. Constante des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système Tc-CA issu du coton modifié avec H_2SO_4 48
Tableau IV.6. Modèles d'isothermes testés 53

Tableau IV.7. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et le modèle Généralisé pour l'adsorption du paracétamol et de la tétracycline sur les différents CA préparés dans les conditions optimales	54
Tableau. V.1. Quantités de paracétamol et de tétracycline adsorbés à différents pH	60
Tableau V.2. Quantités de paracétamol et de Tc adsorbés à partir de différents mélanges.....	61
Tableau. IV.3 Quantités de Pa et de Tc adsorbés sur le charbon modifié avec H ₃ PO ₄ à partir : de mélanges ou de solution à un seul polluant	63
Tableau. IV.4 Quantités de Pa et de Tc adsorbés sur le charbon modifié avec H ₂ S0 ₄ à partir : de mélanges ou de solution à un seul polluant.....	63

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.

Dans cette étude, nous avons étudié l'utilisation de matériaux carbonés obtenus par pyrolyse sous azote de déchets d'origine textile en l'occurrence des vêtements usés à 100% coton. Ces matériaux carbonés sont modifiés chimiquement (activation chimique) avant d'être utilisés comme charbons actifs pour l'élimination par adsorption du paracétamol et de la tétracycline ; composés d'origine pharmaceutique.

Le choix du déchet textile est lié à sa grande disponibilité, son faible coût et à la nécessité de préserver les ressources naturelles pour les générations futures. Quant au choix des molécules cibles (paracétamol et tétracycline), celui-ci est dû à leur appartenance à une classe de produits de grande consommation, à leur présence dans l'environnement, leur action spécifique sur les micro-organismes cas de la tétracycline qui est un antibiotique non

biodégradable, toxique, qui résiste dans les milieux environnementaux et non éliminée par les STEPs.

Ce mémoire comporte essentiellement six chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les antibiotiques, l'adsorption, les charbons actifs, et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination des molécules organiques à savoir la tétracycline et le paracétamol par le procédé d'adsorption

Le second chapitre est consacré à la présentation du dispositif et des protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse.

Le troisième chapitre quant à lui, est réservé aux résultats obtenus concernant la caractérisation des différents adsorbants préparés

Dans le chapitre quatre, la cinétique et les isothermes d'adsorption de la tétracycline et du paracétamol en solutions aqueuses ont été réalisées dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption de chacun des deux composés.

Enfin dans le cinquième chapitre, une étude concernant l'adsorption des mélanges des deux molécules médicamenteuses en solution aqueuses a été rapportée.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôture cette étude.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Introduction

Les travaux de recherche actuels font état de la présence de résidus d'origine pharmaceutique (médicaments) dans les eaux usées urbaines (avant et après assainissement), les eaux de surface et les eaux souterraines. Les concentrations mesurées dans l'environnement aquatique varient du ng/L à quelques µg/L [1].

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

Deux molécules d'origine pharmaceutique les plus consommées à l'échelle mondiale en médecine humaine et vétérinaire sont le paracétamol et la tétracycline. Elles font partie des molécules les plus rencontrées dans les milieux aquatiques et dans les effluents des stations d'épuration urbaines.

Afin de minimiser l'effet de cette nouvelle pollution émergente, un effort considérable est déployé ces dernières décennies pour réduire la présence de ces polluants d'origine pharmaceutique dans l'environnement. Pour ce faire plusieurs procédés d'élimination sont utilisés parmi lesquels on distingue l'adsorption sur charbons actifs.

Le charbon actif est un matériau doté d'une porosité élevée et d'une surface spécifique importante (700–1800 m²/g) ce qui lui procure une grande capacité d'adsorption. Cette dernière dépend du type de charbon actif (porosité, surface spécifique, groupes fonctionnels de surface, etc.), des caractéristiques des micropolluants (structure moléculaire, taille, hydrophobicité, etc.) et des conditions d'opératoires (température, compétition avec d'autres composés, temps de contact, dose de charbon, etc.) 2.

I.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [3].

Donc en conclue que La présence de composés pharmaceutiques dans les eaux peut s'expliquer par 4 voies d'entrée :

La première voie, majoritaire, est celle de l'excrétion (domestique) des médicaments et de leurs métabolites après utilisation par les patients

La seconde voie d'apport est constituée par les rejets des établissements de soins.

La troisième voie d'apport est constituée par les rejets des médicaments non utilisés à l'évier ou dans les toilettes.

La dernière voie d'apport concerne les effluents des industries qui produisent les différentes molécules pharmaceutiques.

I.2. Effets des produits pharmaceutiques sur les éco-toxicologiques

Les produits pharmaceutiques sont destinés à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais ils ont souvent des effets secondaires importants. Lorsqu'ils sont introduits dans l'environnement, ils peuvent affecter les mêmes voies chez les animaux ayant des organes, tissus ou cellules identiques ou similaires. Ils peuvent aussi avoir des effets différents sur les organismes « non cibles » que ceux observés chez l'homme.

Les antibiotiques, par exemple, peuvent induire le développement de résistance aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections [3].

Hu *et al.* (2010) [4] ont aussi montré l'accumulation de la sulfaméthoxazole, la sulfadoxine, la sulfachloropyridazine, l'oxytétracycline, la tétracycline, la chlorotétracycline, la lincomycine et l'ofloxacine dans les végétaux cultivés sur les sols contaminés par ces antibiotiques avec des teneurs de 0,1-532 $\mu\text{g kg}^{-1}$. L'absorption d'antibiotiques peut également influencer le développement des plantes. L'étude de Kong *et al.* (2007) [5] concerne l'absorption de l'oxytétracycline et sa toxicité pour la luzerne (*Medicago sativa L.*), les résultats ont montré que l'oxytétracycline inhibe le développement de la luzerne et de ces racines jusqu'à 61 % et 85 %, respectivement [6]

Pour le Paracétamol (Pa), ses effets toxiques à forte dose sont bien connus pour l'homme (dommages hépatiques), les conséquences sur l'environnement de sa présence sont moins bien connus. Cependant, une homologie de récepteur chez la truite arc-en-ciel suggère une sensibilité des poissons à cette molécule [3].

I.3. Les polluants type tétracycline et paracétamol

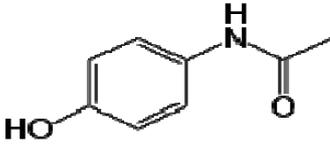
I.3.1. Le paracétamol

Le paracétamol, encore connu sous le nom d'acétaminophène est l'analgésique le plus couramment utilisé pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures [3].

I.3.1.1. Structure et propriétés physico-chimiques

La structure et les propriétés physico-chimiques du paracétamol sont rassemblées dans le Tableau I.1 [3, 7]

Tableau I.1. Structure et propriétés physico-chimiques du paracétamol

Nom	Paracétamol (acétaminophène)
Structure	
λ_{\max} (nm)	244,0
Masse Molaire (g/mol)	151,2
Formule chimique	$C_8H_9NO_2$
pK _a	9.5
Point de fusion (°C)	168-172

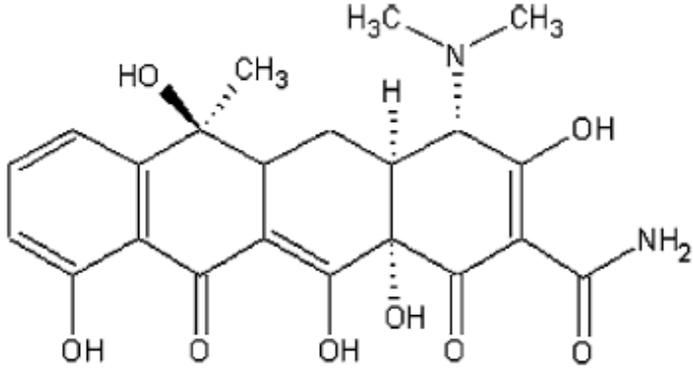
I.3.2. La tétracycline

La tétracycline (TC) est un antibiotique utilisé pour le traitement et la prévention de maladies infectieuses. C'est un agent bactéricide qui agit en inhibant la synthèse de la protéine bactérienne et il présente une activité contre une large gamme de micro-organismes. La TC est très utilisée dans les élevages d'animaux sains en l'incorporant à leur nourriture. Les doses ingérées ne sont pas complètement métabolisées par les êtres humains et les animaux. En effet, approximativement 90% de la TC ingérée se retrouvent dans l'environnement par le biais de l'urine. Par conséquent, sans un pré-traitement adéquat des rejets contaminés par ce médicament, la présence de cet antibiotique en quantités appréciables dans la nature peut entraîner le développement d'une résistance des micro-organismes à cet antibiotique [8].

I.3.2.1. Structure et propriétés physico-chimiques

La structure et les propriétés physico-chimiques de la tétracycline sont rassemblées dans le Tableau I.2. [9, 10].

Tableau I.2 Structure et les propriétés physico-chimiques de la tétracycline

Nom	Tétracycline
Structure	 <p>The image shows the chemical structure of Tetracycline, a tetracycline antibiotic. It consists of a tetracyclic core with a phenyl ring fused to a six-membered ring, which is further fused to two more six-membered rings. The structure is substituted with a dimethylamino group (N(CH3)2), a methyl group (CH3), a hydroxyl group (OH), and an amino group (NH2). The stereochemistry is indicated with wedged and dashed bonds.</p>
λ_{\max} (nm)	258,2
Masse Molaire (g/mol)	444 ,4
pK _a	3.32 ; 7.78 ; 9.58
Solubilité (mg.L ⁻¹)	22

I.1.4. Concentrations en paracétamol et en tétracycline dans Les STEP :

Des travaux publiés rapportent des concentrations en paracétamol de 150 µg/L aux Etats-Unis, de 218 µg/L en Chine et 246 µg/L en Angleterre

Quant à la tétracycline, une concentrations de 85 ng/L a été rapportée dans différents STEP en Corée du Sud [11].

I.4. L'adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On distingue deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est appelé désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide.

On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [1]. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu [12].

Les adsorbants sont en règle générale des matériaux poreux. De manière approximative, les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques de diamètre d . Selon la valeur de d , les pores sont classés dans l'une des trois catégories suivantes : les micropores si d est inférieur à 2 nm, les mésopores si d est compris entre 2.5 et 50 nm et les macropores si la valeur de d excède 50 nm [13].

I.4.2. Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les groupements de surface du solide et celles de la substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très long pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans la structure de l'adsorbant de dimensions voisines du diamètre des molécules [14].

I.4.3. Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. La formation d'une liaison chimique de surface est définie comme une adsorption accompagnée d'un transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique [15].

Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [13].

I.4.4. Les différentes étapes de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus se produit principalement en trois étapes (Fig.I.1).

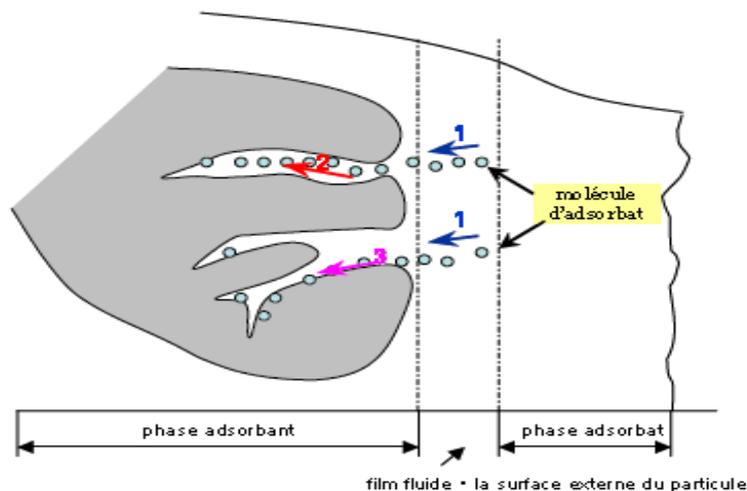


Fig.I.1. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide : 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

Etape 1 : Transfert de masse externe: les molécules doivent traverser une couche dite de diffusion qui se forme autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers [16].

Etape 2 : Transferts de masse interne: diffusion dans le volume de la phase liquide à l'intérieur des pores [17]. Elle dépend du gradient de concentration entre le soluté en surface et le soluté en solution.

Etape 3 : diffusion de surface: diffusion des molécules de la couche adsorbée sur les parois des pores [17].

I.4.5. Facteurs influençant l'adsorption

Il existe plusieurs facteurs qui peuvent influencer sur le processus d'adsorption en phase liquide. Les principaux sont :

I.4.5.1. Les conditions opératoires

- **La température :** une température élevée accélère la plupart des réactions physico-chimiques et biologiques dans le réseau, influence la croissance bactérienne, dissipe l'effet du désinfectant résiduel en agissant sur les constantes d'équilibre et accélère la corrosion [18].

- **Le pH** : le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait

qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc il est judicieux de connaître l'effet de ce facteur quel que soit le procédé utilisé [14]

I.4.5.2. Nature de l'adsorbant

Ce sont essentiellement :

- La surface spécifique ;
- La distribution de la taille des pores ;
- La nature des groupements fonctionnels.

qui influent sur l'adsorption d'un soluté par solide

I.4.5.3. Nature de l'adsorbat

- **La solubilité** : les composés qui ont une faible solubilité sont mieux adsorbés ;
- **La polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.
- **La dimension moléculaire** (la taille, la masse moléculaire)

Plus la taille de la molécule est grande, plus le phénomène d'encombrement pouvant empêcher la molécule d'atteindre les sites d'adsorption situés dans les plus petits pores peut apparaître [19]. Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée. Donc leurs chances d'être adsorbées est beaucoup plus grande [14].

I.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre en fonction du CA utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de

comprendre les phénomènes à l'interface entre le l'adsorbant et les molécules de polluants en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption.

Les modèles cinétiques étudiés afin de décrire le phénomène d'adsorption sont les modèles basés sur la composition des milieux:

I.5.1. Modèles cinétique basés sur la composition des milieux

➤ Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Celui-ci se présente sous la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.1)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (I.1) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.2)$$

➤ Modèle cinétique du pseudo-second -ordre

C'est un modèle fréquemment utilisé en adsorption. Il a été appliqué pour l'adsorption de plusieurs composés sur charbon actif.

le modèle de pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.3)$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ;

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (I.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.4)$$

I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu [20].

Quatre modèles très utilisés dans la littérature ont été choisis : les modèles de Freundlich, de Langmuir, de Langmuir généralisé et de sips [21] :

I.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les phénomènes d'adsorption en phase liquide. Ce modèle repose sur des interactions physiques entre les molécules de solutés et l'adsorbant. D'après les hypothèses de ce modèle, l'adsorption des molécules se produit en une seule couche (formation d'une monocouche moléculaire). Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites spécifiques, ne pouvant contenir qu'une seule molécule par site. Le modèle de Langmuir est basé sur d'autres hypothèses :

- tous les sites sont d'énergie équivalente et la surface est supposée uniforme ;
- la réaction est instantanée et réversible;
- il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées ;
- la chaleur d'adsorption est indépendante de la surface et donc indépendante du nombre de molécules déjà adsorbées.

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.6)$$

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

θ : taux de recouvrement

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

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre.

I.6.2. Modèle 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 CA [21]

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.8)$$

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.

I.6.3. Modèle de Langmuir généralisé

Il est donné sous la forme générale suivante :

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right]^{1/n} \quad (I.8)$$

Cette isotherme tend vers celle de Langmuir lorsque $1/n$ tend vers 1

I.6.4. 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 :

$$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \right] \quad (I.9)$$

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.

1.7. Traitement des eaux contaminées par le paracétamol et la tétracycline

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs quelles que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer les polluants contenus dans les eaux de rejets industriels. Ces matériaux carbonés sont les plus utilisés et les plus étudiés en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. En effet, une grande surface spécifique, une structure microporeuse, une importante capacité d'adsorption et des cinétiques de rétention relativement rapides font de ces adsorbants des matériaux de choix quand il s'agit d'éliminer des contaminants organiques contenus dans les eaux usées

On peut citer quelques exemples rapportés dans la littérature concernant l'étude de l'élimination du paracétamol et de la tétracycline par adsorption.

Ferreira et al. [22] ont étudié l'adsorption du paracétamol sur des charbons actifs préparés à partir de mésocarpe de noix de coco de dende et mésocarpe de noix de coco de babassu. Les auteurs ont constaté que le meilleur rendement est obtenu à des valeurs de $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{pcz}}$ pour les deux différents charbons utilisés. La quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon préparé à partir de mésocarpe de noix de coco de dende est de 65.57 mg/g ($\text{pH}=2$) et de 67.5 mg/g ($\text{pH}=3.9$) pour celui préparé à partir de mésocarpe de noix de coco de babassu. La cinétique d'adsorption est de Pseudo-second-ordre et les données d'équilibre peuvent être représentées par le modèle de Langmuir.

Mestre et al. [23] ont étudié la préparation de charbon actif à partir de résidu de sisal par activation chimique avec K_2CO_3 pour éliminer le paracétamol et l'ibuprofène. Leurs résultats révèlent qu'il y a un développement de super- micropores avec une surface BET de $1038 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume totale poreux de $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$. La comparaison du charbon actif préparé à un charbon actif commercial a montré que leurs surfaces spécifiques sont très proches et que les quantités adsorbées dans les mêmes conditions opératoires sur les deux charbons sont pratiquement identiques (124 mg/g et 120 mg/g) pour l'ibuprofène et le paracétamol, respectivement

Les travaux Zhang et al. [24] rapportent le comportement de l'adsorption de la tétracycline en fonction de la température sur un charbon préparé à partir du coke de pétrole activé par le KOH. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de l'élimination de la tétracycline suit le modèle de pseudo-seconde-ordre. D'autre part, les quantités éliminées en Tétracycline augmentent avec l'augmentation de la température dans un milieu acide de $\text{pH}=3.68$.

Alessandro et al. [25] quant à eux, ont étudiés l'adsorption de la tétracycline sur un charbon actif préparé à partir de coquilles de noix de macadamia imprégnées de NaOH. Les résultats démontrent que le charbon préparé possède une grande surface BET qui est de $1524 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est dû à la carbonisation et à l'activation par NaOH. Le charbon exhibe des groupements de surface basiques. La quantité maximale de tétracycline adsorbée est de 455.33 mg/g ($\text{pH}=3$) et le modèle cinétique le mieux adapté est celui d'Elovich.

Torres-Pérez et al. [26] ont préparé deux charbons actifs par activation directe à la vapeur d'eau de pulpe de betteraves et de coques d'arachide en vue d'éliminer la tétracycline par adsorption. Le but étant de déterminer les principales caractéristiques des charbons préparés (surface spécifique, porosité, groupements fonctionnels de surface,...) afin de mieux comprendre la relation qui existe entre la structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les surfaces spécifiques des charbons actifs préparés à partir de la pulpe de betterave et des coques d'arachide sont de 821 et de $829 \text{ m}^2/\text{g}$ et leurs pH_{pzc} sont de 9 et 8, respectivement. Le charbon actif de coques d'arachide est microporeux (84%) avec un volume total de $0.403 \text{ cm}^3/\text{g}$ tandis que le charbon issu de la pulpe de betterave est mésoporeux, avec un volume de mésopores de $0.361 \text{ cm}^3/\text{g}$

Les résultats concernant l'adsorption de la Tc est justifié par un mécanisme qui implique les forces dispersives. Les auteurs rapportent aussi l'influence du pH sur les quantités de Tc adsorbée.

Les quantités de Tc éliminée par un charbon actif en grain (CAG) et le charbon préparé à partir de la pulpe de betterave (BP-H₂O) ont été déterminées pour différentes valeurs de pH (Fig.1.2). D'après cette dernière, l'adsorption de Tc diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution et le pH optimal est proche de 4.

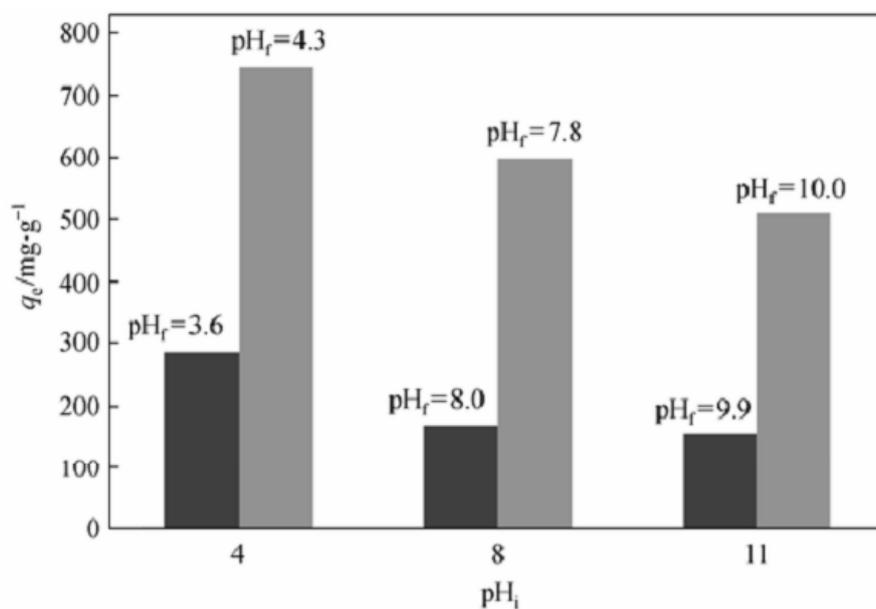


Fig.1.2 influence du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur BP-H₂O et CAG condition : C₀ = 200 mg/L, temps d'équilibre 5 jour,

■ BP-H₂O, □ CAG.

Références

- [1] Dj. Belkharouch, Adsorption du bore par les alumines modifiées, Mémoire de magister, Université Mentouri – Constantine, (2010)
- [2] M. Jonas, Elimination des micropolluants dans les eaux usées, Traitement des micropolluants dans les eaux, journée technique de GRESE, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2013)
- [3] F. Velichkova et al, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2014)
- [4] X, Hu, Q. Zhou and Y. Luo. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution* 158 (2010) 2992-2998.
- [5] W. D., Y. G, Kong, Zhu, Liang Y. C, J. Zhang, F. A. Smith and M. Yang. Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalfa (*Medicago sativa* L). *Environmental Pollution* 147(2007) 187-193
- [6] M. Quoc-Tuc Dinh, Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de doctorat, Ecole pratique des Hautes Etudes, (2012).
- [7] Y. DRIAD, Stabilité du paracétamol : Application à un sachet produit en industrie pharmaceutique, Thèse de doctorat, Université Henri Poincare - Nancy 1, 14
- [8] A. C. Martins, O. P. André, L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A.S. Yamazaki, G. F.G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 291–299
- [9] J. Rivera-Utrilla, C. V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. J. López-Peñalver, R. Ocampo-Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management* 131 (2013) 16–24
- [10] H. Sanderson, F. Ingerslev, R. A. Brain, B. Halling-Sørensen, J. Bestari, C.J. Wilson, D.J. Johnson, K.R. Solomon, Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline

and doxycycline using HPLC–UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field microcosm conditions, *Chemosphere* 60 (2005) 619–629

[11] Van Hoi Bui, contribution a l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2013)

[12] L. Khenniche, Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café, Mémoire de magister, Université A MIRA – Bejaia (2008)

[13] M. Laure, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet (2004)

[14] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri -Tizi Ouzou (2012)

[15] D. Bamba, Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'ivoire, photocatalyse solaire et charbon, thèse doctorat, Université de Cocody – Abidjan (2007)

[16] J. K. N'guessan, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel ad-ox d'élimination de polluants organiques, Thèse doctorat, Université de Toulouse (2010)

[17] S. Meski, Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de magister, Université A -Mira –Bejaia (2007)

[18] A. Benghenima, Elimination des métaux lourds par complexation-adsorption en utilisant un ligand organique, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2015)

[19] Z. Mve Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette, Mémoire de Master, Université des sciences et école normale supérieure de techniques de Masuku (2012)

- [20] L. Ghannoum Obeid, Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie (2014)
- [21] Tatianne F. Oliveira, Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse ; thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2011)
- [22] R. C. Ferreira, H. H. C. De Lima, A. A. Cândido, O. M. Couto Junior, P. A. Arroyo, K. Q De Carvalho, G. F. Gauze, M. A. S. D. Barros, Adsorption of Paracetamol Using Activated Carbon of Dende and Babassu Coconut Mesocarp, International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering, 9 (2015) 681-
- [23] A. S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, Bioresource Technology 102 (2011) 8253–8260
- [24] D. Zhanga,b,c, J. Yin, J. Zhaoc, H. Zhu, C Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 1504–1512
- [25] B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, Applied Surface Science 256 (2010) 5171–5175
- [26] J. Torres-Pérez, C. Gérenteand, Y. Andrès, Sustainable Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering 20 (2012) 524-529

CHAPITRE II

Protocole expérimental et méthodes d'analyse et de caractérisation

Dans ce chapitre, le protocole expérimental relatif à la préparation des charbons modifiés à partir des déchets textiles, le mode de préparation des solutions, les méthodes d'analyse et de caractérisation sont décrits.

II.1. Préparation des charbons modifiés

II.1.1 la pyrolyse

Les déchets textiles en coton ont été récupérés dans une friperie. Ils sont découpés, lavés à l'eau chaude plusieurs fois pour enlever la poussière et d'autres impuretés puis séchés dans une étuve réglée à 100 °C.

Dans des creusets en porcelaine, on dépose des quantités données de tissu puis on introduit ces creusets dans un four cylindrique (Fig. II.1) avant de lancer le chauffage de la température ambiante à 600 °C à raison 10 °C/s et sous un flux d'azote (sous atmosphère inerte). Une fois la température de 600°C atteinte, le four est maintenu pendant une heure à cette température puis on procède à son refroidissement jusqu'à la température ambiante. Les échantillons pyrolysés sont pesés afin de pouvoir déduire leurs pertes en masse durant la pyrolyse.



Fig. II.1. Four cylindrique

II.1.2. modification chimique des échantillons pyrolysés

On introduit une masse de 10 grammes de précurseur (coton pyrolysé) avec une solution de concentration désirée en H_3PO_4 ou H_2SO_4 dans un ballon. L'ensemble est chauffé puis maintenu à ébullition ($90 - 95^\circ C$) pendant une heure. Il y a lieu de préciser que le ballon placé dans un chauffe – ballon est surmonté d'un condenseur total qui permet de condenser les vapeurs formées et de les renvoyer dans le système.

Après traitement chimique, le solide (charbon modifié) est récupéré par filtration puis abondamment lavé jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage soit égale à celle de l'eau distillée. On procède ensuite à son séchage dans une étuve suivi de sa pesé afin d'évaluer le rendement de la carbonisation.

II.2. Préparation des solutions

- **Préparation des solutions d'acide sulfurique (1M)**

Celle-ci est obtenue en mélangeant 13,73 mL d'une solution d'acide sulfurique commerciale, de densité 1.84, de masse molaire 98.07 g/mol et de pureté 97% avec 236.27 mL d'eau distillée ce que permet de préparer 250 mL de solution 1M.

- **Préparation des solutions de paracétamol et de tétracycline**

Une solution mère de concentration égale à 500 mg/L est préparée en dissolvant 250 mg de paracétamol (pure) dans 500 mL d'eau distillée. C'est à partir de cette solution mère qu'on obtient par dilutions des solutions filles de concentrations allant de 05 mg/L à 100 mg/L. De la même manière, des solutions de tétracycline à 97% de pureté sont préparées à partir d'une solution mère à 500 mg/L.

II.3. Méthodes et appareils de mesure

- **Analyse de la solution préparée par spectrophotométrie UV visible**

La spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative.

Selon la loi de Beer-Lambert, qui est une loi additive, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle les substances absorbent les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

Le coefficient d'extinction $\varepsilon(\lambda)$ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

Loi de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda)C_i l \quad (II.1)$$

Où : A désigne l'absorbance ;

I_0 : l'intensité du rayon incident ;

I : l'intensité du rayon transmis ;

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}) ;

$\varepsilon(\lambda)$: le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ;

($\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

- **La mesure de l'absorbance d'une solution**

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

II.4. procédure expérimentale

II.4.1. Méthode expérimentale de dosage

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude (Fig. II.2), de marque MACHEREY-NAGEL, 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 molécules utilisées telles que le paracétamol et la tétracycline, le maximum d'absorption est obtenu à des longueurs d'onde $\lambda_{max} = 244 \text{ nm}$ et $\lambda_{max} = 358.2 \text{ nm}$, respectivement. Dans la gamme de concentrations étudiées (5.15, 30.70, 100 mg/L), les échantillons à fortes concentrations doivent être dilués afin de rester dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert. 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.



Fig.II.2. Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.

II.4.2. Détermination des courbes d'étalonnages.

Des courbes d'étalonnages (Fig.II.3, Fig.II.4) pour les deux molécules faisant l'objet de cette étude, ont été déterminées dans le domaine de concentrations comprises entre 1 et 20 mg.L⁻¹. La première correspondant au paracétamol a été réalisée au pH de l'eau distillée (≈ 5.8) et la seconde correspondant à la tétracycline a été déterminée pour un pH=3.8. Ces pH sont les pH optimaux d'adsorption du Pc et de la Tc respectivement, sur les adsorbants préparés.

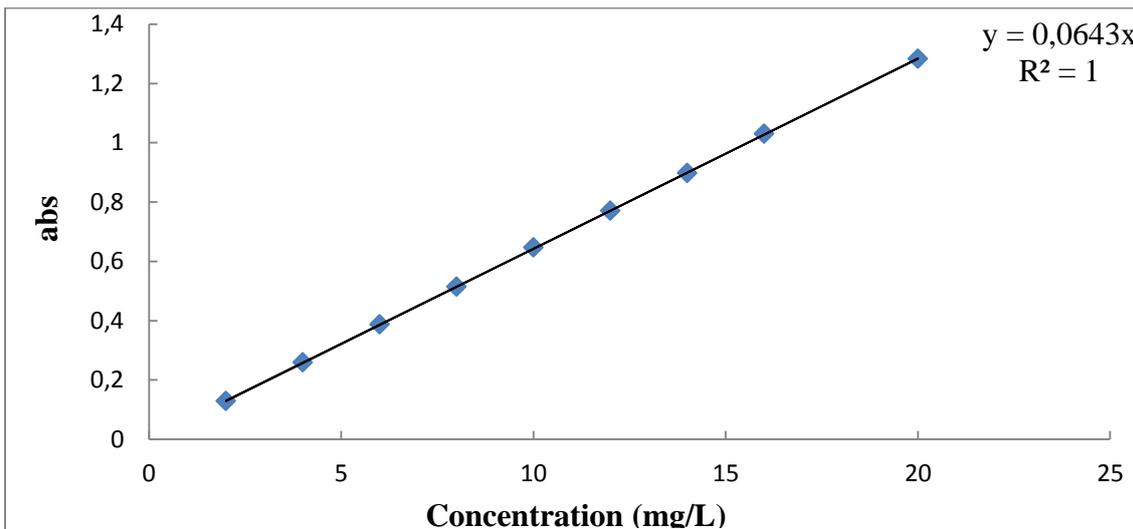


Fig.II.3. Courbe d'étalonnage du Paracétamol

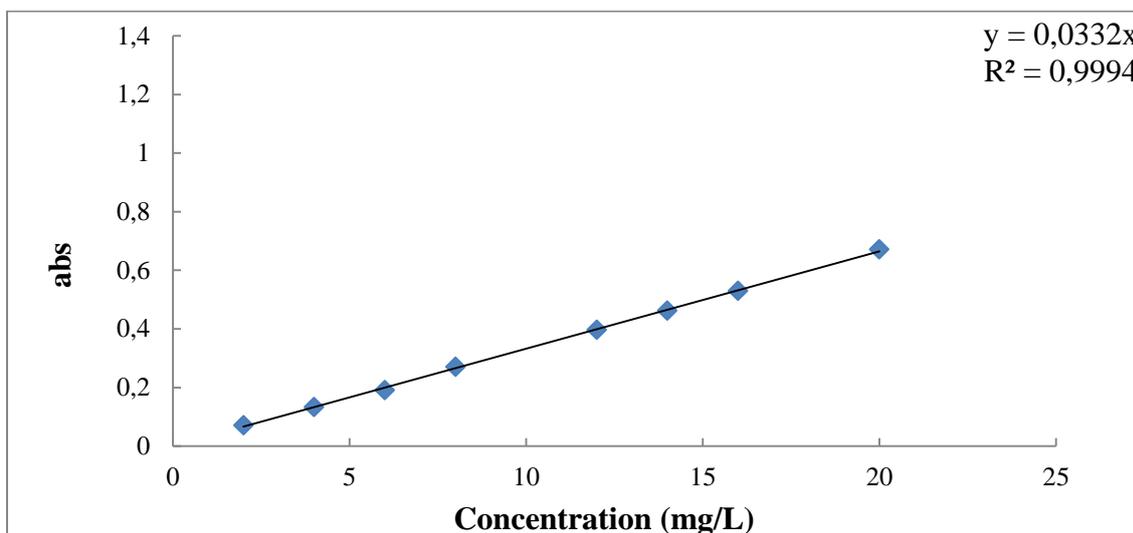


Fig.II.4. Courbe d'étalonnage de la tétracycline

II.4.3. Tests d'adsorption

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié ont été réalisées dans un réacteur batch (Fig.II.5) en mettant en contact une masse de 250 mg d'adsorbant avec 250 mL d'une solution de paracétamol ou de tétracycline ou un mélange des deux. L'ensemble de concentration C_0 (mg/L), de température 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 après établissement d'une courbe d'étalonnage

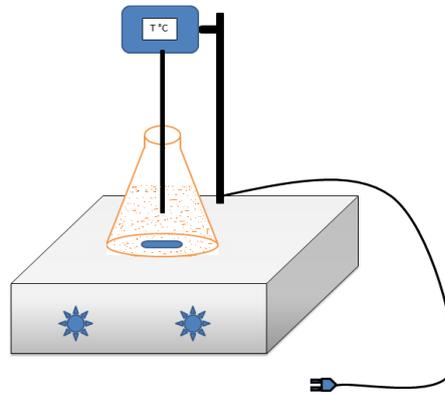


Fig.II.5. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

II.4.5. calcul des quantités adsorbées

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

$$q_t = (C_0 - C_t) * V / m \quad (II.2)$$

Où

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale en polluant (mg/L) ;

C_t : Concentration en polluant à l'instant t (mg/L) ;

V : Volume de la solution traitée (L) ;

m : Masse du charbon utilisé (g).

II.4.6. Rendement d'adsorption

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

$$R(\%) = 100 * (C_0 - C_t) / C_0 \quad (II.3)$$

II.4.7. Mesure du pH des solutions préparées

Elle se fait à l'aide du pH-mètre de type HANNA INSTRUMENT pH 210. Le pH de nos solutions est ajusté à la valeur désirée en utilisant des solutions de NaOH ou H₂SO₄ (1 M).

II.5. Caractérisation des charbons modifiés

La caractérisation des matériaux préparés est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), spectrophotométrie infrarouge à transformée de fourrier (ATR-FTIR), Méthode du BET et la détermination du pH charge point zéro (pH_{PCZ}).

II.5.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à haute résolution. Le but de cette analyse est de visualiser la morphologie des charbons préparés à partir des tissus en coton.

II.5.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge en mode ATR

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour identifier les espèces (type groupes fonctionnels) présentes à la surface des charbons modifiés préparés.

Le principe de l'analyse en réflexion Totale Atténuée (ATR) consiste à mettre en contact un cristal d'indice de réflexion élevé (diamant) avec l'échantillon à analyser.

Cette technique permet alors l'analyse en surface de l'échantillon après absorption-réflexion du faisceau infrarouge à l'interface cristal –échantillon.

II.5.3 Méthode du BET

La mesure des surfaces spécifiques, des volumes poreux des échantillons de charbons modifiés est réalisée en utilisant un appareil de type micrométrique. Le gaz d'adsorption utilisé est de l'azote et les mesures sont effectuées à 77 K, température de l'azote liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de désorber toutes les impuretés adsorbées à la surface du support.

II.5.4. Détermination du pH point de charge zéro (pH_{PZC})

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

Des aliquotes de 50 mL de solution de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs Erlen. Leurs 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 $pH_i = pH_f$ [1]

II.6. Tests d'adsorption des mélanges

Dans les effluents naturels, la Tc au le Pa ne sont jamais seuls en solution, Il existe un grand nombre de composés pouvant interagir avec ces molécules et modifier leur affinité vis-à-vis de l'adsorbant. Des essais d'adsorption du Pa en présence de Tc sur les charbons actifs préparés ont été réalisés.

Il y a lieu de rappeler que l'absorbance maximale pour la molécule de Tc est obtenue à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 358.2$ nm et qu'un second pic apparaît à la même longueur d'onde que celle du paracétamol et qui est 244 nm.

Tétracycline : $\lambda_{max} = 358.2$ nm et un second pic à $\lambda = 244$ nm

Paracétamol : $\lambda_{max} = 244$ nm

Pour déterminer la concentration de chaque espèce dans les mélanges, nous avons procédé de la manière suivante :

La concentration du mélange en tétracycline est déterminée en mesurant son absorbance à 358.2 nm et en utilisant la courbe d'étalonnage (Fig. II.6). Quant à la concentration en Paracétamol, celle-ci est déterminée en mesurant l'absorbance du mélange à 244 nm à laquelle on retranche l'absorbance de la Tc à 244 nm et en utilisant les courbes d'étalonnage (Fig. II.6 et II.7)

$$A_{\text{mélange},244} = A_{\text{Tc},244} + A_{\text{Pa},244}$$

Donc

$$A_{\text{Pa},244} = A_{\text{mélange},244} - A_{\text{Tc},244}$$

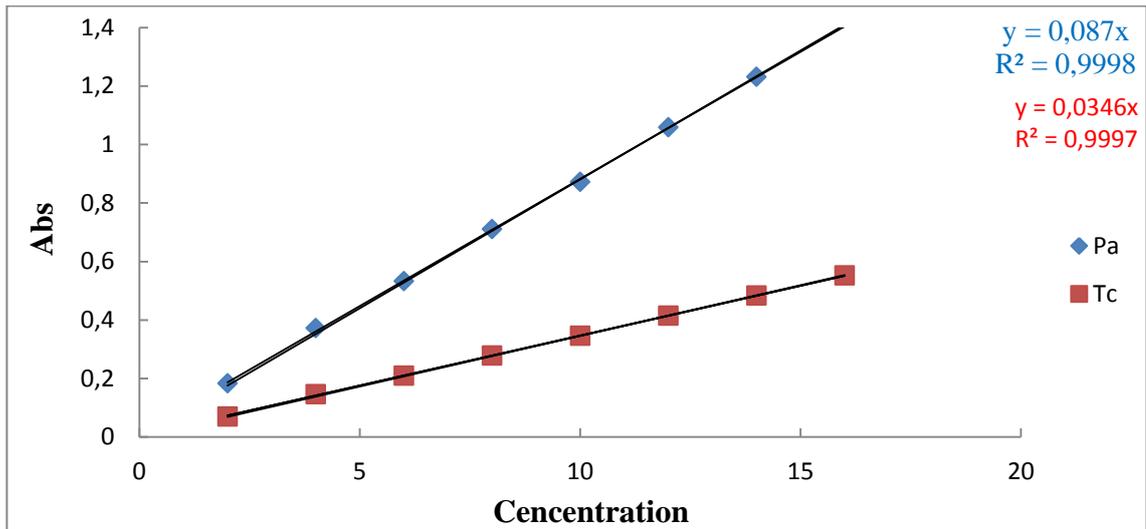


Fig.II.6. Courbe d'étalonnage de la tétracycline ($\lambda_{max} = 358.2$) et du paracétamol ($\lambda_{max} = 244$) en mélange

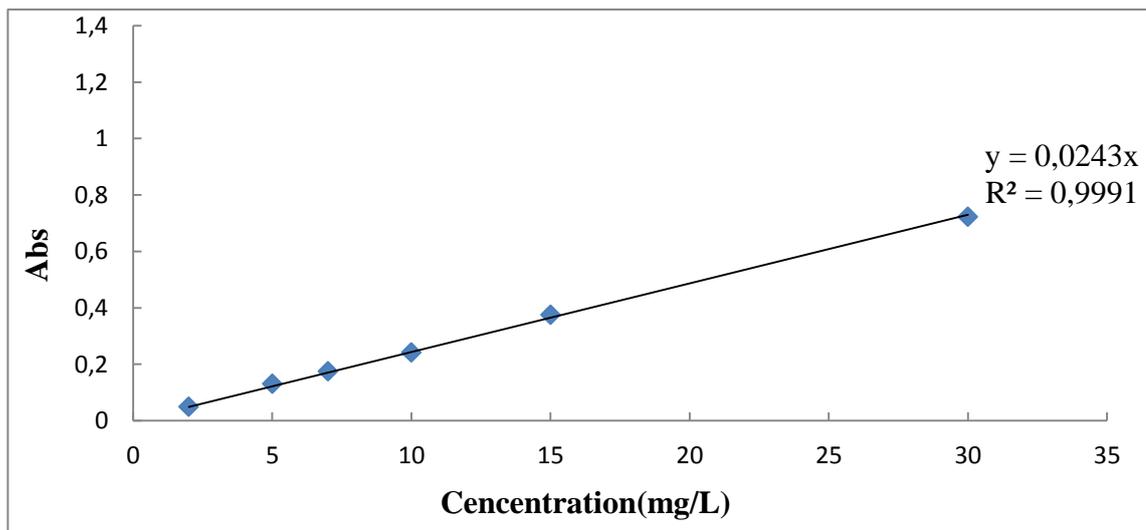


Fig.II.7 Courbe d'étalonnage du Tc à $\lambda_{max} = 244$ nm

Références

[1] 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

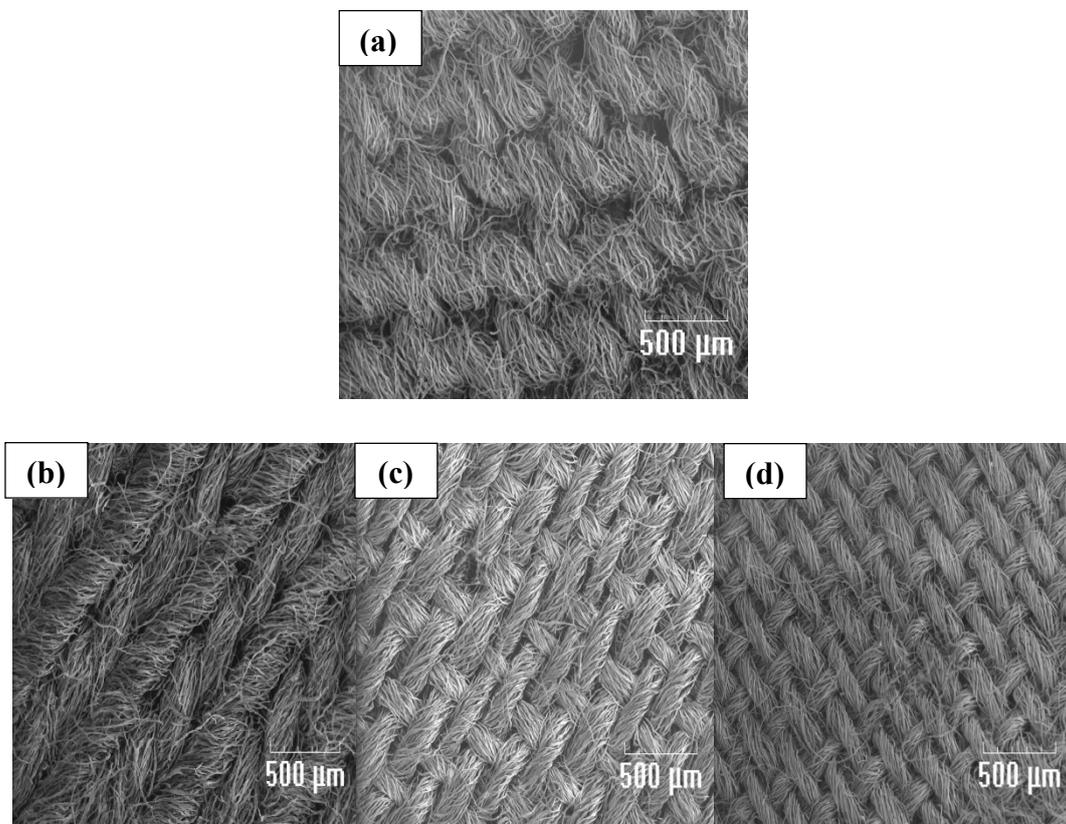
CHAPITRE III

Caractérisation physico-chimique des charbons préparés à partir du coton

Les matériaux adsorbants préparés à partir du coton modifié avec H_3PO_4 et H_2SO_4 à différentes concentrations ont été caractérisés au moyen de méthodes de caractérisation physico-chimiques à savoir : MEB, ATR-FTIR, le BET et la mesure du pH point de charge zéro (pH_{PCZ}).

III.1. Morphologie des matériaux adsorbants : Caractérisation par Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La morphologie des charbons avant et après leur modification a été déterminée par Microscopie électronique à balayage (MEB).



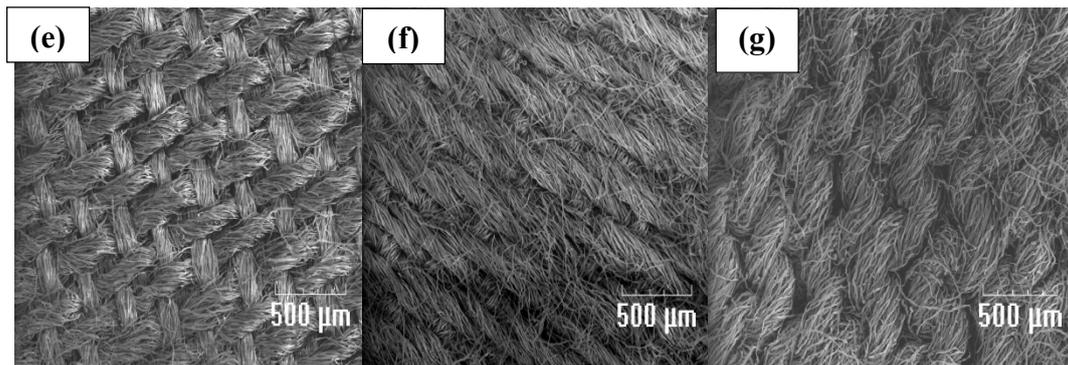


Fig.III.1.Morphologie des charbons non modifié et modifiés:(a)non modifié (b) $H_3PO_4(1M)$, (c) $H_3PO_4(2M)$, (d) $H_3PO_4(3M)$, (e) $H_2SO_4(1M)$, (f) $H_2SO_4(2M)$, (g) $H_2SO_4(3M)$

Les micrographies obtenues au MEB sont présentées sur les figures (Fig.III.1.a-g). Les micrographies obtenues donnent une idée sur la morphologie des charbons préparés. D'après les images MEB des différents charbons préparés à partir du Cotton, on constate que la structure des charbons ayant subi une modification chimique reste identique à celle du charbon non modifié et on retrouve également dans tous les échantillons analysés la forme fibreuse du tissu d'origine. Les mêmes observations sont rapportées par d'autres auteurs [1,2]

III.2.Analyse par spectroscopie Infra-rouge(ATR-FTIR)

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface, les matériaux préparés ont été soumis à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode ATR. Les spectres obtenus sont présentés sur les figures III.2.a et b.

L'examen de tous ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption suivantes :

- 3377 cm^{-1} qui correspond au groupement O-H de la fonction phénol. Les bandes d'adsorption se trouvant dans le domaine $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration de valence des hydroxyles fixés sur la surface du charbon et de l'eau adsorbée par les matériaux analysés[3, 4].
- 1701 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence de la liaison C=O du groupement Carbonyle[5].
- 1580 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison C=C[1] 1180 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de valence de la liaison C-O et les liaisons de type O-H des groupements carboxyliques, phénolique, éthers et lactonique[6, 7].

- 883 cm^{-1} est due au mode de déformation hors du plan de la liaison C-H dans des cycles aromatiques différemment substitués[6].

Les spectres correspondants aux charbons modifiés pour différentes concentrations montrent une similitude par rapport au type de fonction. La différence réside dans l'intensité des pics.

La présence de groupements hydroxyles de la fonction phénolique et la fonction carboxylique offrent à la surface des charbons un caractère acide, tandis que la fonction carbonyle donne un caractère basique à la surface des charbons. Par conséquent, les charbons exhibent des groupements de surface acide et basique mais le caractère acide l'emporte sur le basique.

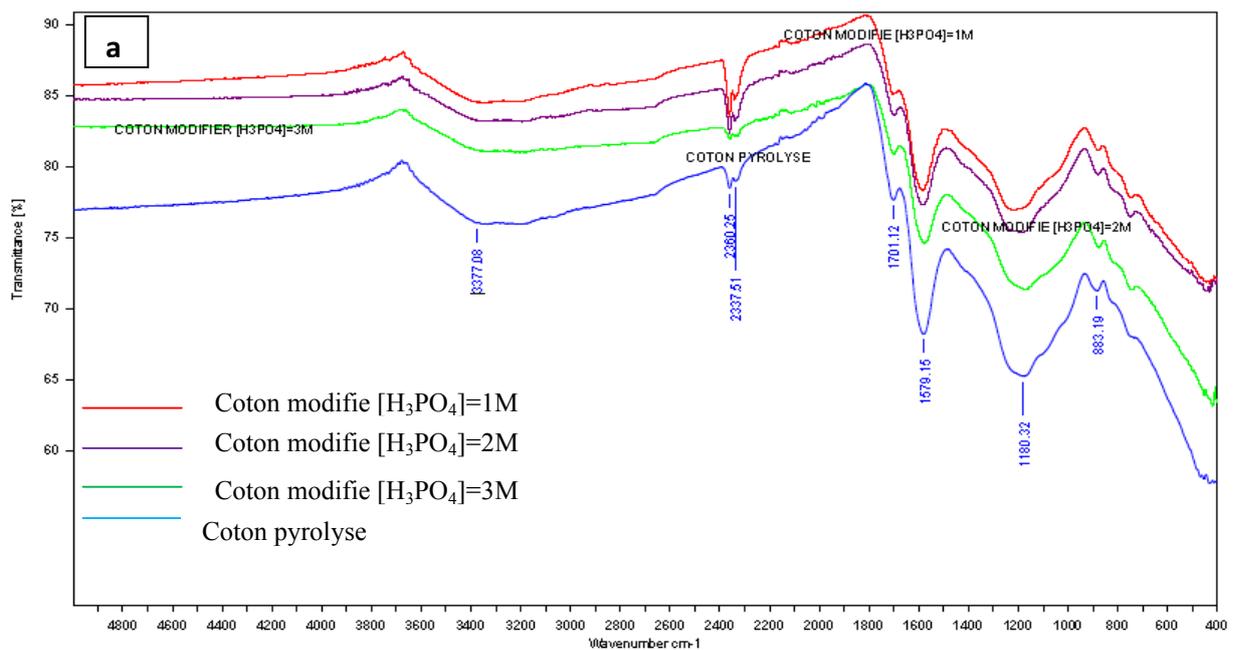


Fig.III.2. Spectres ATR-IR du charbon non modifié et des charbons modifiés chimiquement avec le H_3PO_4

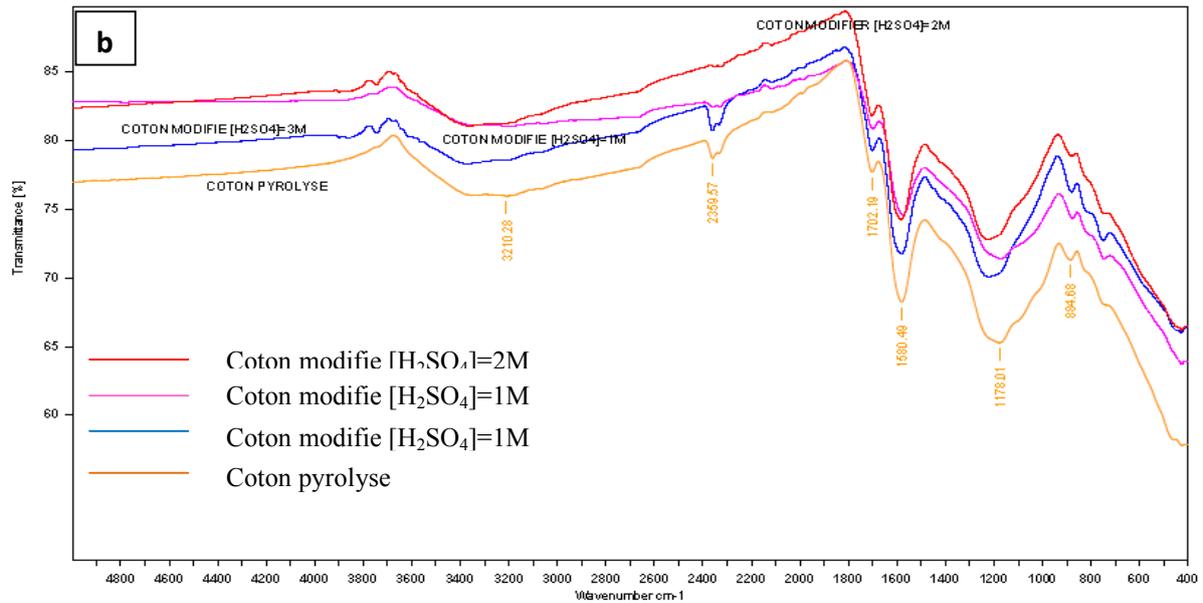


Fig.III.2.SpectresATR-FTIR du charbon non modifié et des charbons modifiés chimiquement avec H₂SO₄

III.3.Détermination du pH charge point zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est un autre paramètre très important pour la caractérisation des charbons actifs car il permet de connaître la charge superficielle d'un adsorbant en fonction du pH de la solution où il se trouve. Le pH_{pcz} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels de surface. Il dépend de l'origine du précurseur et du mode d'activation envisagée (chimique ou bien physique).

D'après les résultats obtenus, le pH_{pcz} est de l'ordre 5 pour le charbon modifié avec le H₃PO₄(1M) et de l'ordre de 4.5 pour le charbon modifié avec le H₂SO₄(2M). Ces charbons présentent donc un caractère acide ce qui confirme les résultats de l'infrarouge.

III.4.Caractérisation texturale par (BET)

Les caractéristiques physiques (la surface spécifique, le volume poreux total, le volume mésoporeux et le volume microporeux) des matériaux préparés ont été déterminés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1

D'après les résultats présentés dans le tableau III.1, on remarque que la microporosité des solides analysés se situe entre 0,248 cm³/g et 0,289 cm³/g.

Le charbon modifié chimiquement avec H₂SO₄ à une concentration de 2M présente la plus grande microporosité avec un volume microporeux de 0,289cm³/g. La même constatation peut

être faite pour la mésoporosité avec un maximum de 0,089 cm³/g pour le charbon modifié avec H₃PO₄ à une concentration de 3M. Quel que soit l'agent d'activation utilisé ou sa concentration, les valeurs des volumes microporeux indiquent que les adsorbants préparés sont de type microporeux. Les microporosités les plus importantes sont engendrées par l'utilisation du H₂SO₄. La plus faible microporosité ou encore la plus grande mésoporosité est obtenue avec une activation avec H₃PO₄ (1M), c'est aussi celui qui présente la plus grande surface spécifique (703m²/g).

III.1. Caractéristiques physiques des adsorbants préparés

	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{més} (cm ³ /g)	V _{mic} /V _t (%)
Charbon non modifié	604	0.303	0.263	0.04	86.80
Charbon modifié H₃PO₄-1M	703	0.376	0.269	0.107	71.54
Charbon modifié H₃PO₄-2M	650	0.320	0.248	0.072	77.50
Charbon modifié H₃PO₄-3M	714	0.351	0.268	0.083	76.35
Charbon modifié H₂SO₄-1M	638	0.313	0.251	0.062	80.19
Charbon modifié H₂SO₄-2M	700	0.340	0.289	0.051	85 .00
Charbon modifié H₃SO₄-3M	616	0.314	0.251	0.063	79.94

Références

- [1] J. Zheng, Q. Zhao, Z. Ye. Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste, *Applied Surface Science* 299 (2014) 86–91
- [2] M.E. Ramos, P.R. Bonelli, S. Blacher, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, A.L. Cukiermana. Effect of the activating agent on physico-chemical and electrical properties of activated carbon cloths developed from a novel cellulosic precursor, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 378 (2011) 87–93
- [3] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry* (2014)], 1-11
- [4] S-J. Park, Y-S.Jang. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science* 249,(2002) 458–463
- [5] E. Ekrami, F. Dadashian, M. Arami, Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment* (2015) 1-11
- [6] L. Khenniche. Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparée à partir de marc de café, Thèse de magistère, Université A MIRA – Bejaia, 2008
- [7] K. Chiu, D. H.L. Ng. Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment, *biomass and bioenergy* 46 (2012) 102-110

CHAPITRE IV

Préparation des charbons modifiés et adsorption du paracétamol et de la tétracycline

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au choix et à l'optimisation de la concentration en agent d'activation des charbons préparés à partir du coton. Pour ce faire, deux agents d'activation à savoir l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) ont été testés et deux molécules d'origine pharmaceutique ont été choisies pour réaliser les tests d'adsorption sur les charbons préparés.

IV.1. Optimisation de la capacité d'adsorption du charbon modifié avec H_3PO_4

IV.1.1 Influence de la concentration initiale en agent d'activation (H_3PO_4) sur les quantités de tétracycline et de paracétamol adsorbés

Afin d'optimiser la capacité d'adsorption des charbons modifiés synthétisés, des tests d'adsorption de la tétracycline (Tc) et du paracétamol (Pa) sur différents charbons modifiés avec différentes concentrations en H_3PO_4 (1M, 2M, 3M) ont été réalisés. Les courbes cinétiques donnant l'évolution de la quantité de polluant éliminé par adsorption (q_t (mg/g)) par les trois charbons modifiés préparés en fonction du temps sont présentées dans les Figures IV.1 et IV.2.

L'évolution de la quantité de polluants adsorbés en fonction du temps (Fig. IV.1 et Fig. IV.2) présente pour tous les charbons modifiés, une évolution rapide dans les premières minutes (20 min) pour les deux molécules, puis cette évolution ralentie jusqu'à atteindre un équilibre. Les quantités maximales adsorbées sont :

- ✓ 84.21 mg/g pour la tétracycline en présence du charbon modifié avec une solution à 1M en H_3PO_4 ;
- ✓ 56.09 mg/g pour le paracétamol en présence du charbon modifié avec quelle que soit la concentration en H_3PO_4 dans le domaine testé.

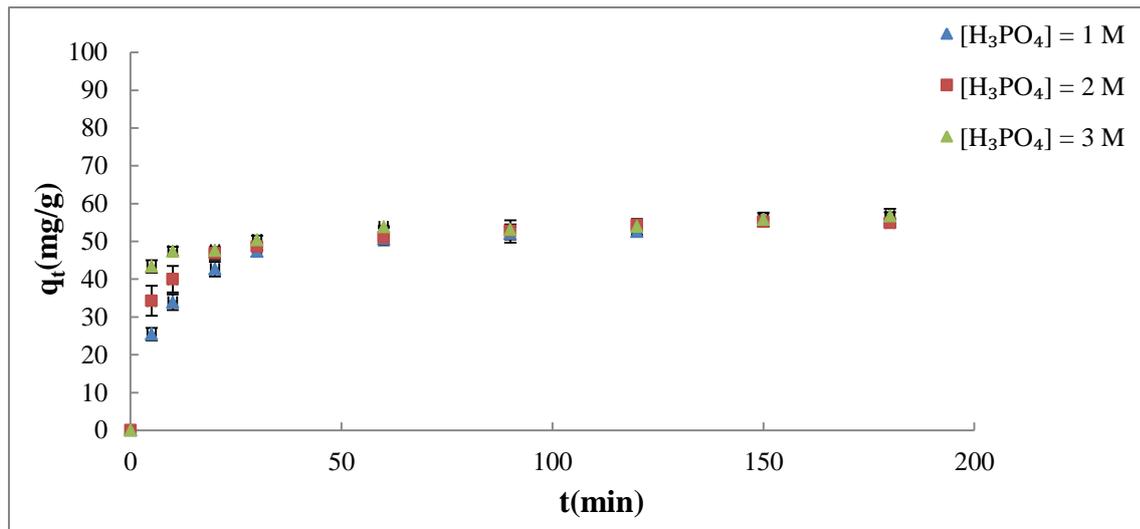


Fig. IV.1. Influence de la concentration en agent de modification sur l'adsorption du paracétamol. Conditions : $C_0=100\text{ mg/L}$; $m=1\text{g/L}$; $\text{pH}=5.80$; $w=300\text{ tr/min}$ et $22\text{ }^\circ\text{C}$

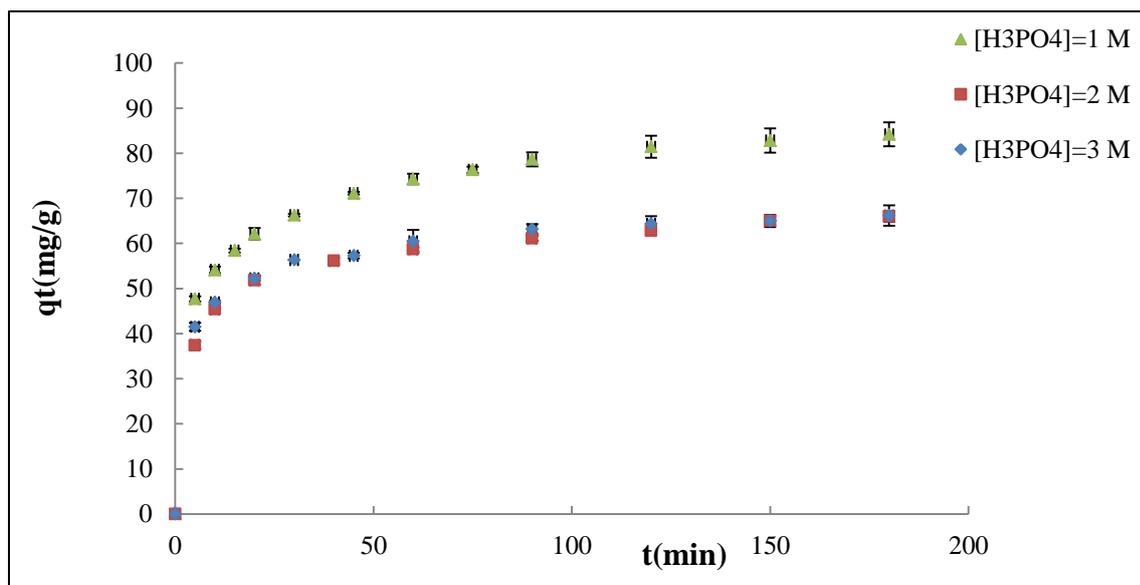


Fig. IV.2. Influence de la concentration en agent d'activation sur la quantité de tétracycline adsorbée. Conditions : $C_0=100\text{ mg/L}$; $m=1\text{g/L}$; $\text{pH}= 3.80$; $w=300\text{ tr/min}$ et $T =22\text{ }^\circ\text{C}$

Il y a lieu de préciser qu'une légère différence entre les quantités de paracétamol adsorbé est observée durant les premières minutes de contact entre la solution et l'adsorbant. Pendant les dix premières minutes, c'est l'activation avec une solution 3M qui conduit à une meilleure adsorption suivie de la solution 2M et enfin 1M.

L'écart entre les quantités adsorbées au bout de 20 min de contact solution-adsorbants modifiés avec des solutions de concentrations 1M et 3M n'étant pas très important (≈ 5 mg/g), nous n'avons pas jugé nécessaire de modifier le charbon préparé avec des solutions de concentrations en H_3PO_4 supérieures à 1M.

La comparaison des quantités de tétracycline et de paracétamol éliminées par le charbon modifié avec une solution 1M en H_3PO_4 montre que la tétracycline est mieux adsorbée, résultat que nous attribuons à la nature et à la taille des molécules testées.

IV.1.2. Influence du pH

IV.1.2.1. Effet du pH sur l'adsorption du Paracétamol

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc nécessaire de regarder comment ce paramètre influe sur l'efficacité d'élimination de nos molécules par adsorption.

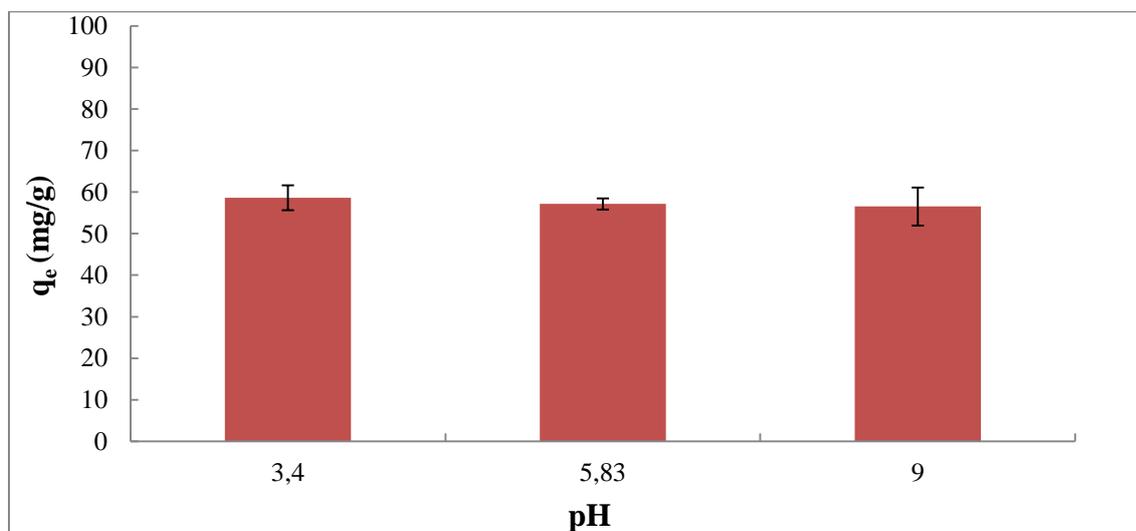


Fig.IV.3. Influence du pH initial sur la quantité de paracétamol adsorbé.
Conditions : $C_0=100$ mg/L ; $m=1$ g/L ; $w= 300$ Tr /min et $T=22$ °C

L'adsorption de la molécule de Pa a été testée pour des pH de 3.4, 5.83 et 9 pour des solutions à 100 mg/L en paracétamol et à $T=22$ °C. Les quantités éliminées sont pratiquement les mêmes quel que soit le pH. En effet, elles sont de 58.67, 58.47 et 56.53 mg/g pour les pH 3.4, 5.83 et 9, respectivement (Fig. IV.3). Donc, le pH ne semble pas avoir une influence significative sur la quantité adsorbée et le paracétamol

($pK_a = 9.4$) s'adsorbe sous sa forme moléculaire quel que soit le pH de la solution et la charge superficielle du charbon utilisé ($pH_{PCZ} = 5$). Les mêmes résultats sont rapportés par Ferreira al. [1] en ce qui concerne l'adsorption du Pa sur le charbon actif préparé à partir de déchets de noix de coco.

Le paracétamol possède une valeur de pK_a située entre 9.0 et 9.5. A ce pH, la moitié des molécules sont sous forme neutre et l'autre moitié sous forme anionique. Pour des pH inférieurs 9.0, le paracétamol est sous forme moléculaire alors que pour des pH supérieurs à 10, la forme anionique prédomine [1].

IV.1.2.2. Effet du pH sur l'adsorption de la Tétracycline

Concernant l'influence du pH sur l'adsorption de la tétracycline, les résultats obtenus pour différents pH (3.8, 5.8, 7 et 9) sont présentés dans la figure IV.4. Contrairement à la molécule de paracétamol, le pH de la solution a une grande influence sur l'élimination de la tétracycline par adsorption. Cette influence est probablement due à la nature de la molécule de Tc qui possède trois pK_a donc la charge de cette molécule dépend du pH de la solution dans laquelle elle se trouve.

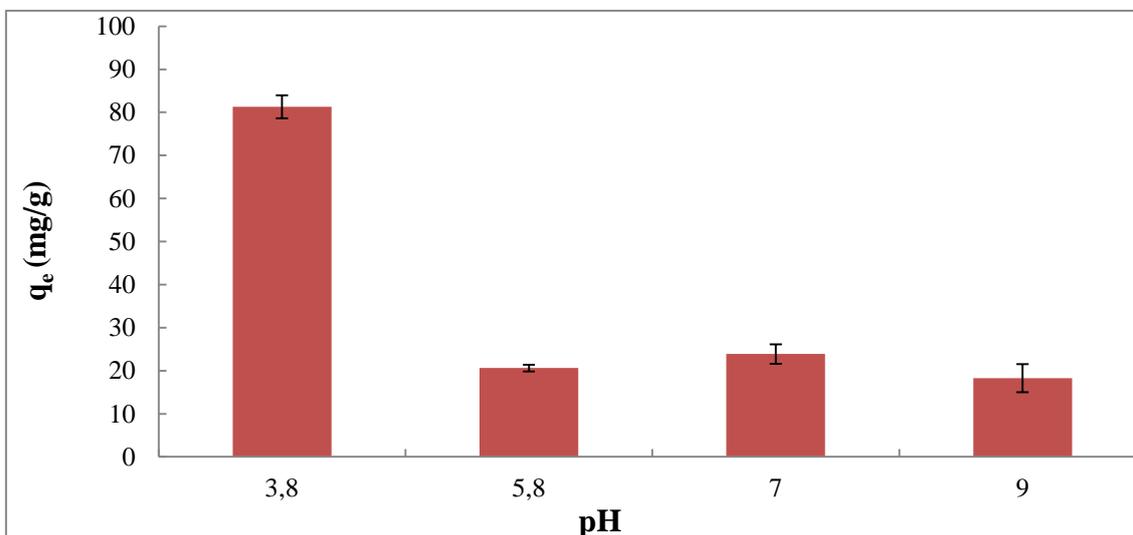


Fig.IV.4. Influence du pH initial sur la quantité de tétracycline adsorbée.

Conditions : $C_o=100$ mg/L ; $m=1$ g/L ; $w= 300$ Tr /min et $T =22$ °C

La tétracycline possède trois groupes fonctionnels acides distincts (Fig.IV.5) : le tricarbonyl méthane (pK_{a1} 3.3), le dicétone phénolique (pK_{a2} 7.7) et enfin le diméthyle-ammonium cationique (pK_{a3} 9.7).

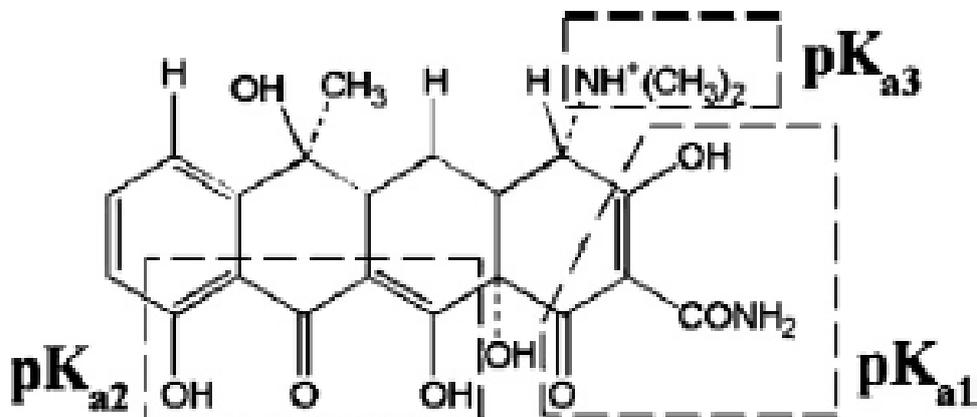


Fig.IV.5. Structure de la Tétracycline [2]

Le diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH est présenté dans la Fig.IV.6.

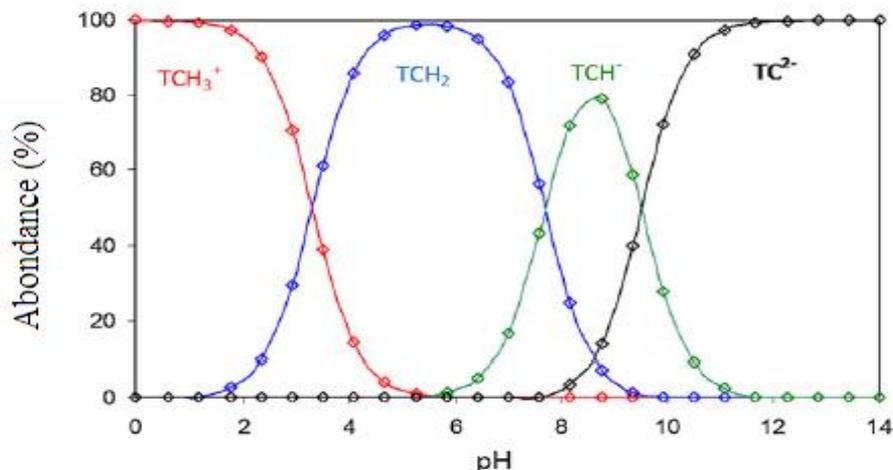


Fig.IV.6. Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH [3]

D’après la Figure IV.4. L’adsorption de la Tc sur le charbon modifié est meilleure lorsque le pH de la solution est fixé à 3.8. Ce résultat est le même que celui rapporté pour l’adsorption de la même molécule sur du charbon actif préparé à partir de coke de pétrole par Duanyi et al. [4].

José Rivera-Utrilla et al. [3] ont également étudié l’élimination de la Tc par adsorption sur des charbons actifs. Leur étude a montré que la quantité absorbée reste

constante pour des pH compris entre 2 et 7 avant d'entamer une diminution pour des valeurs de pH plus élevées.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être interprétés comme suit :

- ✓ Pour un pH de 3.8, environ 80% de la Tc est sous sa forme moléculaire et 20% sous sa forme cationique (Fig. IV.6). D'autre part, le pH de la solution étant inférieur au pH_{PCZ} qui est de 5 pour le charbon activé avec H_3PO_4 , la surface du CA est chargée positivement. Ceci indique que la Tc s'adsorbe mieux sous sa forme moléculaire.
- ✓ Pour un pH de la solution 5.8 (pH de l'eau distillée), la tétracycline est entièrement sous sa forme moléculaire et comme le pH du mélange solution-charbon diminue de 5.8 à 5.41 valeur très proche de celle du pH_{PCZ} donc la surface de l'adsorbant est pratiquement neutre. Ceci indique que lorsque l'adsorbat et l'adsorbant sont neutres, la Tc est faiblement adsorbée.
- ✓ Pour un pH de 7, environ 50% de la Tc est sous sa forme anionique le reste étant sous forme moléculaire. D'autre part, la surface du charbon est chargée négativement, on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée par rapport au pH initial de 5.8.
- ✓ Pour le pH de 9, la tétracycline et la surface du charbon sont toutes les deux chargées négativement ce qui a pour effet d'engendrer une répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ces résultats indiquent que les interactions adsorbant - adsorbat sont fonction du pH des solutions. Ces résultats sont également rapportés par Rivera-Utrilla et al. [3]

IV.1.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en polluant

L'étude de l'influence du temps de contact adsorbant-polluants (P_a , T_c) est une étape très importante car elle permet d'une part, de déterminer la durée nécessaire permettant d'atteindre l'équilibre et d'autre part, de mettre en évidence une éventuelle désorption des polluants éliminés. Cette étude est réalisée pour des concentrations différentes.

Les Figures IV.7 et IV.8 obtenues en portant les quantités de paracétamol et de tétracycline adsorbées à partir de solutions de différentes concentrations en polluants

médicamenteux présentent toutes la même allure et elles montrent que la quantité maximale de Tc ou de Pa adsorbée augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier qui dépend de la concentration initiale de la solution traitée. D'autre part, on observe une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale ce qui est engendrée par l'augmentation du gradient de concentration entre le polluant en solution et la surface de l'adsorbant. Pour de faibles concentrations, l'élimination des médicaments est pratiquement totale au bout d'un temps de contact très court.

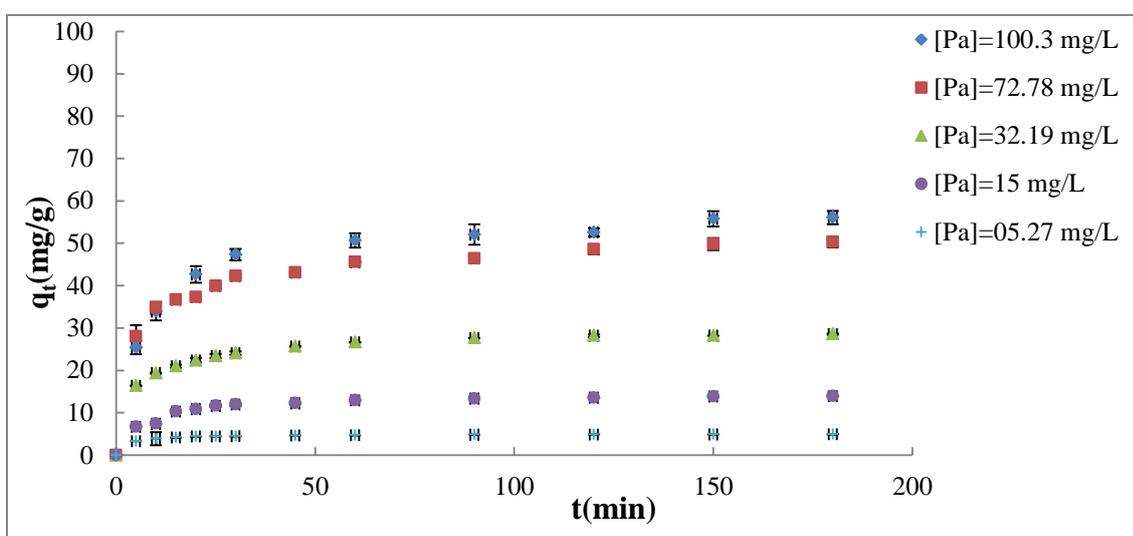


Fig. IV.7 Influence de la concentration initiale en paracétamol et du temps de contact sur la quantité adsorbée. Conditions : $m=1$ g/L ; $pH=5.80$; $w = 300$ tr/min et $T = 22$ C°

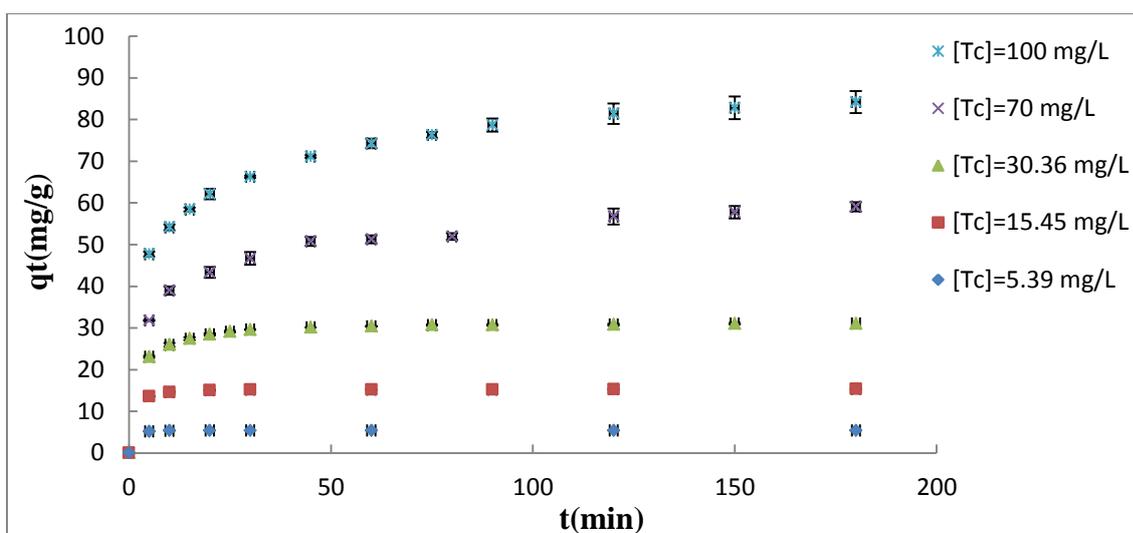


Fig. IV.8 Influence de la concentration initiale en tétracycline et du temps de contact sur la quantité adsorbée. Conditions : $m= 1$ g/L ; $pH=3.80$; $w = 300$ tr/min et $T = 22$ °C

IV.2 Optimisation de la capacité d'adsorption du charbon modifié avec H₂SO₄

Dans cette partie nous avons testé un autre agent de modification qui est l'acide sulfurique (H₂SO₄). Pour cette étude, nous avons adopté la même méthode que celle utilisée pour l'agent H₃PO₄ et les concentrations en agent d'activation (H₂SO₄) sont également les mêmes.

IV.2.1. Influence de la concentration initiale en agent d'activation (H₂SO₄) sur les quantités de tétracycline et de paracétamol adsorbés

La cinétique d'adsorption du paracétamol et de la tétracycline sur les différents charbons activés avec des concentrations en H₂SO₄ de 1M, 2M et 3M est présentée dans la figure IV.9 pour le paracétamol et la figure IV.10 pour la tétracycline. Une évolution rapide de la quantité de polluant adsorbé durant les premières minutes (20 min) de contact adsorbants-adsorbants est observée quelle que soit la molécule et la concentration en agent d'activation utilisés suivie d'un ralentissement de l'adsorption jusqu'à obtenir un palier qui traduit un équilibre entre le polluant adsorbé et le polluant en solution. En outre, les quantités maximales en Tc et Pa éliminées sont respectivement, 74.09 et 63.92 mg/g sur un charbon activé avec une solution de concentration 2M en H₂SO₄. Donc la concentration optimale en agent d'activation est de 2M.

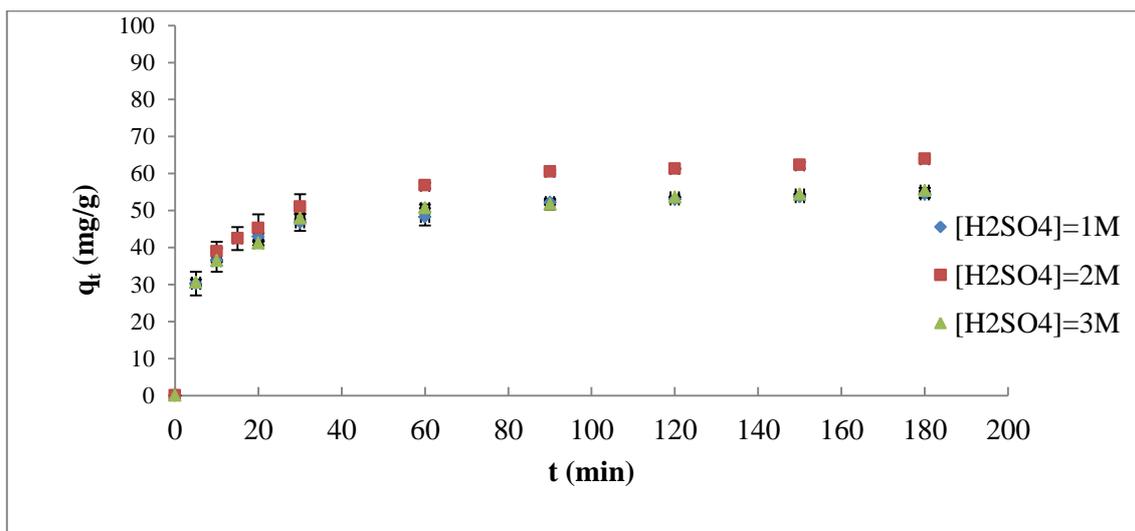


Fig. IV.9. Influence de la concentration de l'agent de modification sur l'adsorption du paracétamol .Conditions : Co=100 mg/L ; m=1g/L ; pH=5.80 ; w=300 tr/min et 22°C

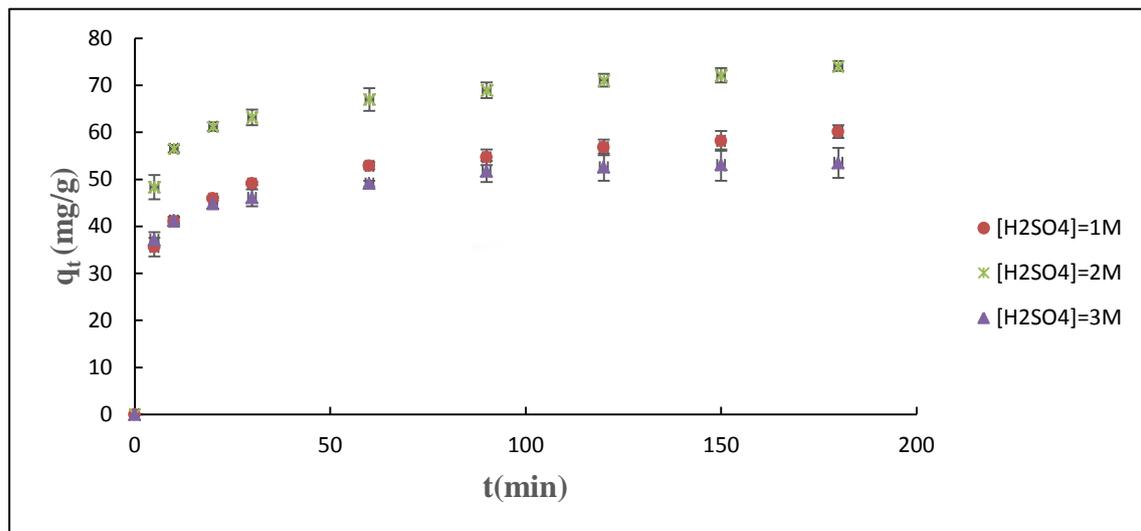


Fig. IV.10. Influence de la concentration de l'agent de modification sur l'adsorption de la Tétracycline .Conditions : $C_0=100$ mg/L ; $m=1$ g/L ; $pH= 3.80$; $w=300$ tr/min et 22°C

IV.2.2. Influence du pH sur l'adsorption du Pa et Tc

Tout comme pour le charbon activé avec le H_3PO_4 , les mêmes tendances sont observées quant à l'influence du pH sur l'adsorption du paracétamol et de la tétracycline sur le charbon modifié avec H_2SO_4 (Fig. IV.11, Fig. IV.12).

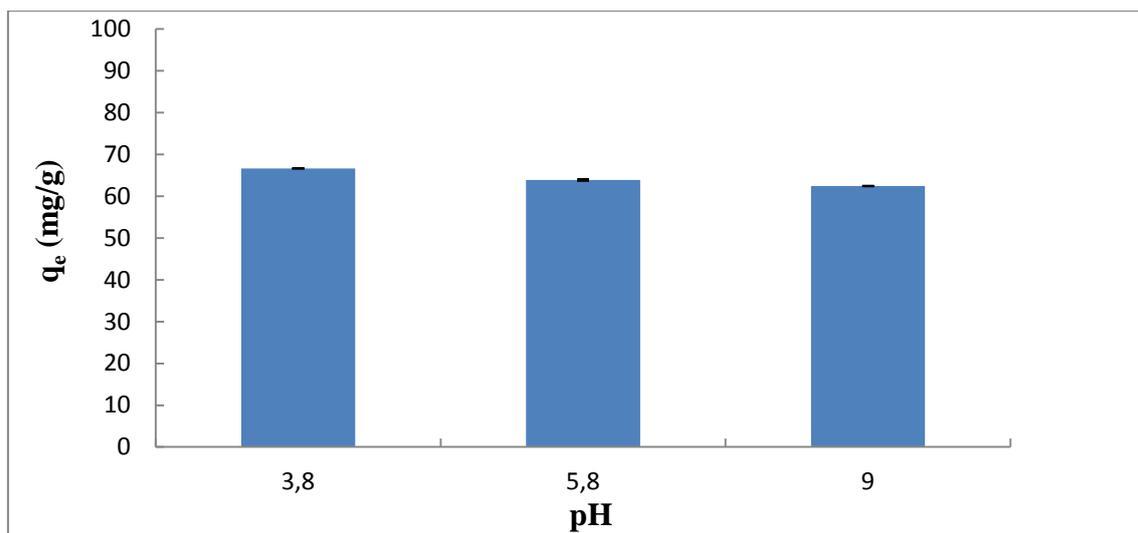


Fig.IV.11. Effet du pH initial sur la quantité de Paracétamol adsorbé sur le charbon préparé à partir du coton modifié avec l'acide sulfurique.

Conditions : $C_0=100$ mg/L ; $m=1$ g/L ; $w= 300$ Tr /min et $T =22$ °C

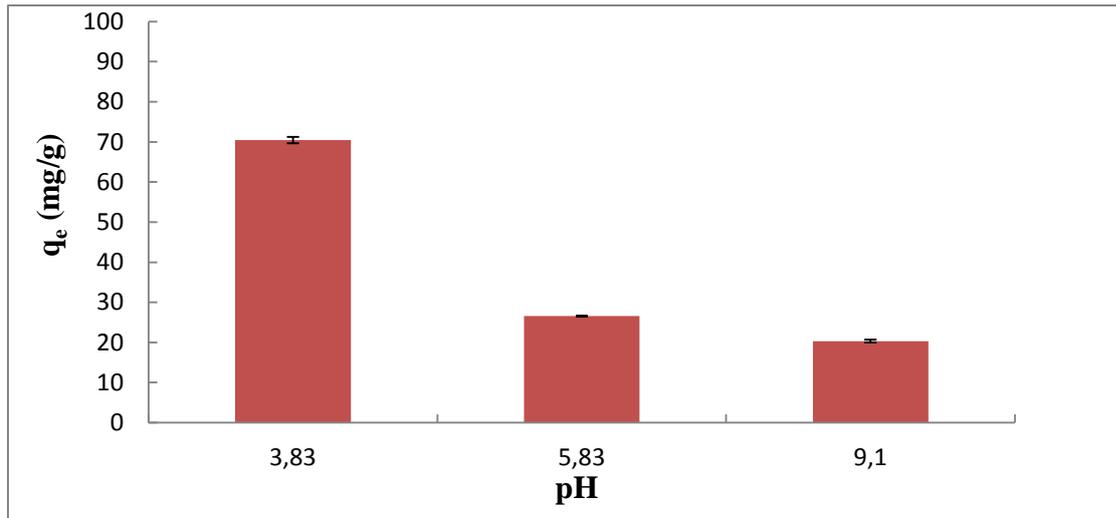


Fig.IV.12. Effet du pH initial sur la quantité de Tétracycline adsorbée sur le charbon préparé à partir du coton modifié avec l'acide sulfurique.

Conditions : $C_0=100$ mg/L ; $m=1$ g/L ; $w= 300$ Tr/min et $T =22$ °C

Les quantités maximales adsorbées (mg/g) pour les polluants sont représentées dans le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1 : Quantités maximales de paracétamol et de tétracycline adsorbés à différents pH

pH	3.8	5.8	9
q_e (Pa (mg/g))	66.61	63.92	62.44
q_e (Tc (mg/g))	70.45	26.56	20.33

Le paracétamol s'adsorbe sous sa forme moléculaire quel que soit la charge superficielle de l'adsorbant dont le pH_{PCZ} est de 4.5 (Fig. IV.11 et tableau IV.1).

Pour la tétracycline, son élimination est meilleure à pH acide inférieur au pH_{PCZ} où l'adsorbant est chargé positivement et la tétracycline est sous sa forme moléculaire (Fig. IV.12 et tableau IV.1).

IV.2.3. Effet du temps de contact

L'adsorption de la Tc et du Pa (Fig.IV.13 et IV.14) augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier. Le gros de l'adsorption a lieu dans les 30 premières minutes de contact adsorbant-adsorbé.

Il y a lieu de préciser que la durée de nos expériences a été fixée à 180 min afin de nous assurer qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées pour des durées de contact importantes.

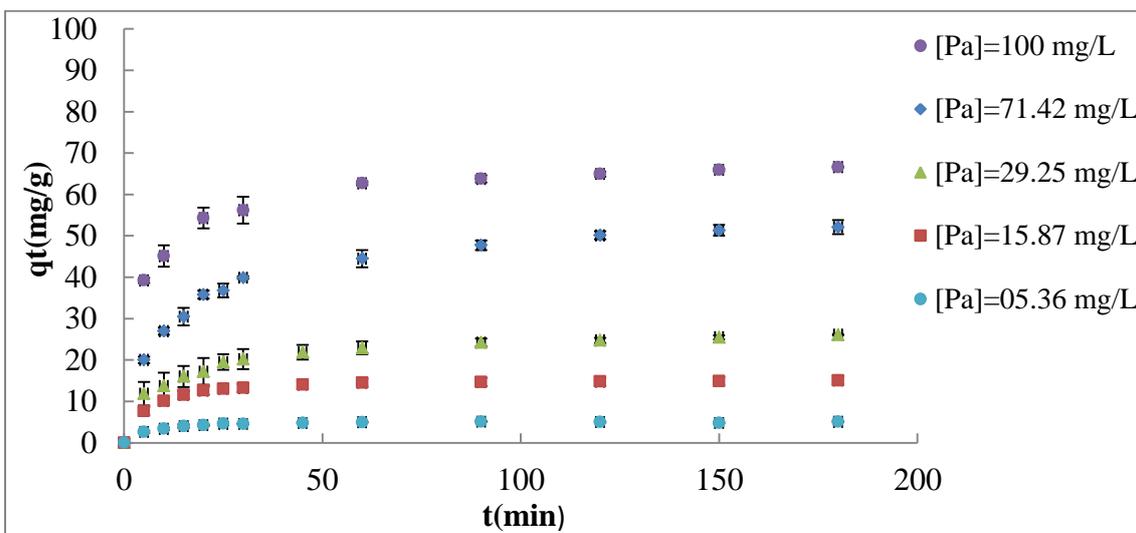


Fig.IV.13. Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbé du paracétamol adsorbé par le charbon actif modifié avec $[H_2SO_4]=2M$. Conditions : $m=1$ g/L ; $pH=3.80$; $w=300$ tr/min et $T=22$ C°.

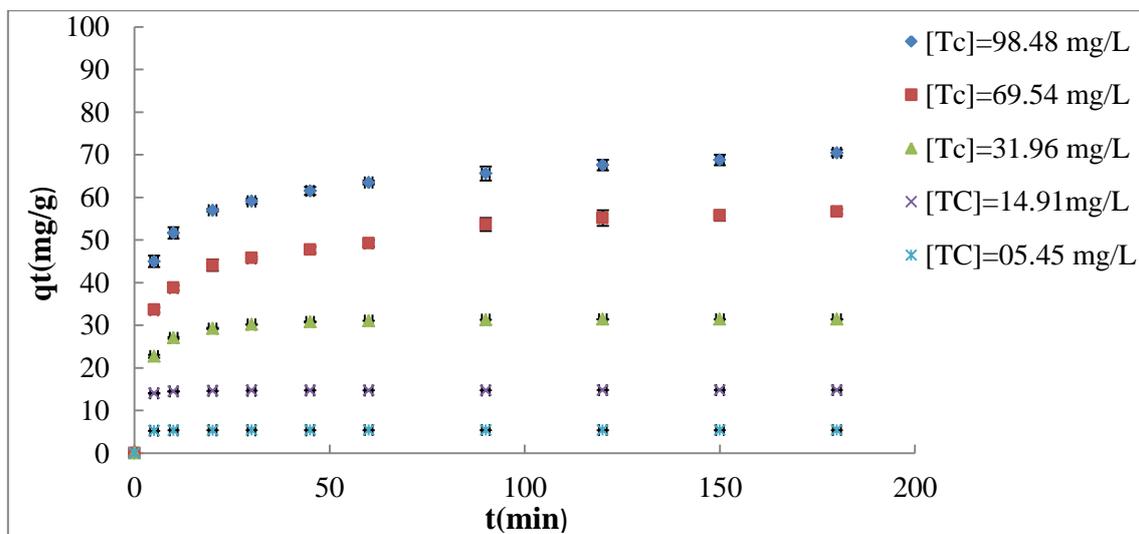


Fig. IV.14. Influence du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur le charbon actif modifié avec $[H_2SO_4]=2M$. Conditions : $m=1$ g/L ; $pH=3.80$; $w=300$ tr/min et $T=22$ °C

IV.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont liées d'une part, aux réactions d'adsorption et d'autre part, à la diffusion externe des espèces dans la solution ou à la diffusion interne. Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature pour déterminer l'étape qui contrôle le mécanisme d'adsorption en phase liquide.

Les modèles de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre sont les plus utilisés dans l'étude des cinétiques d'adsorption. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes non linéaires pour chaque molécule en utilisant la fonction Solveur du Microsoft Excel. Cette dernière, est une technique mathématique qui utilise l'équation du modèle sous sa forme d'origine.

Le pourcentage d'erreur moyen (APE%) et le tracé des courbes théoriques et expérimentales, sont les deux points sur lesquels nous nous sommes basés pour affirmer si le modèle testé décrit ou pas le modèle testé. Le pourcentage d'erreur moyen (APE%) est calculé au moyen de la formule (éq. IV.1) ci-dessous:

$$APE(\%) = \frac{100 \sum |q_t - q_{th}|}{N \quad q_t} \quad (IV.1)$$

Avec :

q_{th} et q_t : quantités d'adsorbant adsorbé calculée à partir du modèle et déterminée expérimentalement à l'instant t , respectivement ;

N : nombre de points expérimentaux.

IV .3.1. Cinétiques de pseudo-premier-ordre et de pseudo-seconde-ordre

Les modèles de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre sont testés pour les différents couples adsorbant-adsorbé étudiés, pour chaque concentration initiale en P_a ou T_c et pour les deux adsorbants préparés dans les conditions optimales. Les constantes de vitesse k_1 et k_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (r^2) et le pourcentage d'erreur moyen (APE %) déterminées en utilisant le solveur-Microsoft Excel comme logiciel sont rassemblés dans les tableaux IV.2 - IV.5.

D'après les résultats obtenus (Fig.IV.15-IV.18 et Tableaux IV.2 - IV.5) nous remarquons que le modèle qui décrit de manière favorable le processus d'adsorption

des deux molécules sur les deux adsorbants est le modèle de second- ordre. En effet, en comparant les coefficients de corrélation des courbes obtenues en traçant les formes non linéaires des modèles, nous remarquons que les coefficients obtenus avec le modèle de pseudo-second-ordre sont plus proches de 1 que ceux du premier-ordre et que les valeurs absolues du pourcentage d’erreur moyen (APE%) sont plus faibles pour le second-ordre ce qui nous permet de conclure que la cinétique est de pseudo-second-ordre pour tous les systèmes étudiés. Le tracé de q_t en fonction de t de tous les systèmes confirme la validité du modèle de second ordre.

Tableau IV.2. Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordres pour le système Pa-Charbon modifié avec H_3PO_4

C_0 (mg/L)	$q_{e\text{ exp}}$	pseudo-premier ordre				pseudo-second ordre			
		$q_{e\text{ thé}}$	k_1	r^2	APE%	$q_{e\text{ thé}}$	k_2	r^2	APE%
5.27	4.93	5.00	0.151	0.868	6.48	4.91	0.072	0.998	0.819
15.00	13.92	13.99	0.075	0.927	6.40	13.77	0.012	0.957	2.58
32.19	28.59	28.58	0.088	0.864	8.22	27.85	0.0073	0.970	2.71
72.78	50.27	50.99	0.084	0.907	11.21	48.76	0.0035	0.984	3.74
100.3	50.09	55.99	0.093	0.930	7.20	54.19	0.0028	0.990	1.68

Tableau. IV.3. Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système Tc-Charbon modifié avec H_3PO_4

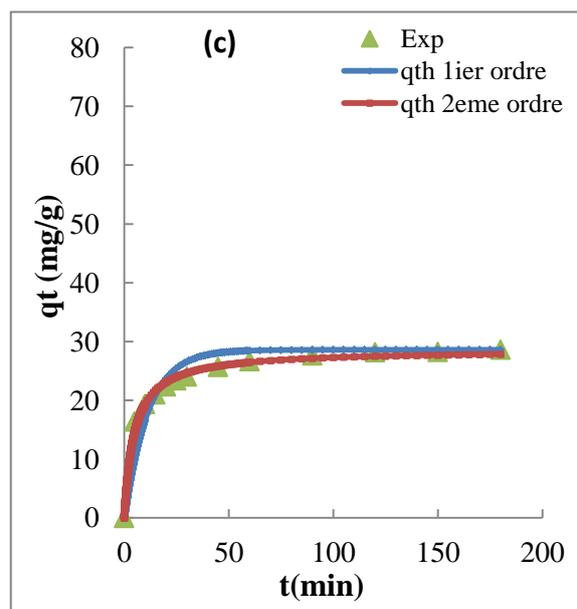
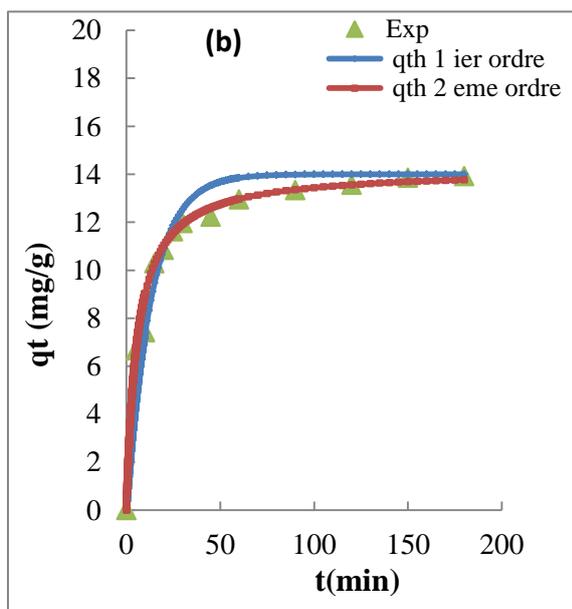
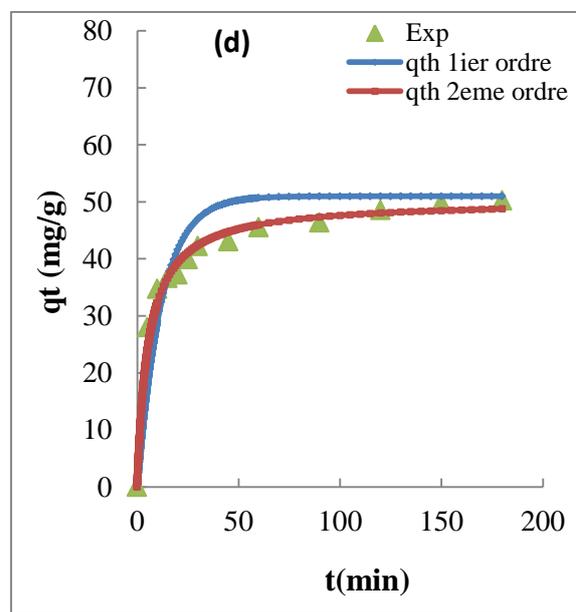
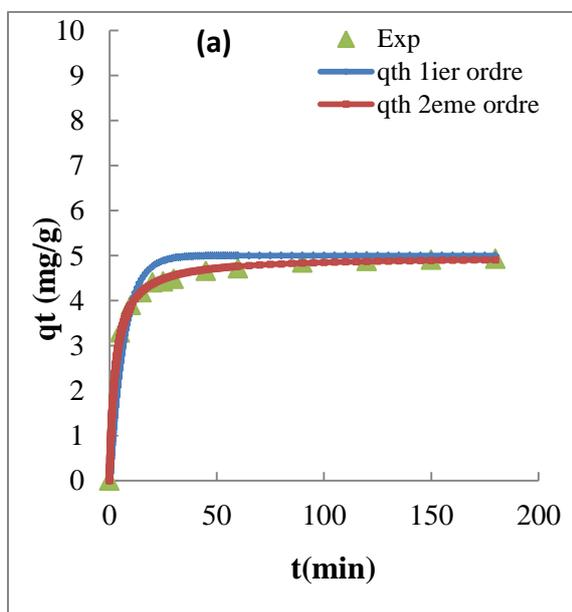
C_0 (mg/L)	$q_{e\text{ exp}}$	pseudo-premier-ordre				pseudo-second-ordre			
		$q_{e\text{ thé}}$	k_1	r^2	APE%	$q_{e\text{ thé}}$	k_2	r^2	APE%
5.39	5.39	5.98	0.39	0.938	9.46	5.40	1.001	0.999	0.37
15.45	15.34	16	0.37	0.979	4.759	15.33	0.096	0.999	0.48
31.21	31.06	32	0.16	0.948	6.30	31.06	0.016	0.999	0.5
70	59.10	59.89	0.104	0.92	12.80	56.91	0.003	0.991	4.11
100	84.21	84.99	0.077	0.901	11.46	81.80	0.002	0.977	0.36

Tableau. IV.4. Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système Pa-Charbon modifié avec H_2SO_4

C_0 (mg/L)	$q_{e\text{ exp}}$	pseudo-premier-ordre				pseudo-second-ordre			
		$q_{e\text{ thé}}$	k_1	r^2	APE%	$q_{e\text{ thé}}$	k_2	r^2	APE%
5.36	5.06	5.99	0.073	0.858	16.05	5.21	0.035	0.99	2.07
15.87	15.07	15.89	0.085	0.941	9.29	15.08	0.012	0.998	0.76
29.25	26.10	26.99	0.051	0.924	11.38	25.36	0.003	0.986	3.08
71.42	52.09	53	0.055	0.945	10.55	50.22	0.002	0.993	2.85
100	66.61	67.5	0.11	0.946	8.27	64.07	0.003	0.993	2.54

Tableau. IV.5. Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système Tc-Charbon modifié avec H₂SO₄

C ₀ (mg/g)	q _{e exp}	pseudo-premier-ordre				pseudo-second-ordre			
		q _{e thé}	k ₁	r ²	APE%	q _{e thé}	k ₂	r ²	APE%
5.45	5.42	5.9	0.44	0.939	8.09	5.42	1.12	0.999	0.124
14.91	14.78	15	0.55	0.996	1.775	14.79	0.246	0.999	0.092
31.96	31.40	32	0.25	0.98	3.78	31.61	0.016	0.999	0.5
69.54	56.66	58	0.12	0.88	13.82	54.97	0.003	0.979	4.38
98.48	70.45	70.99	0.13	0.91	10.18	68.64	0.002	0.986	3.53



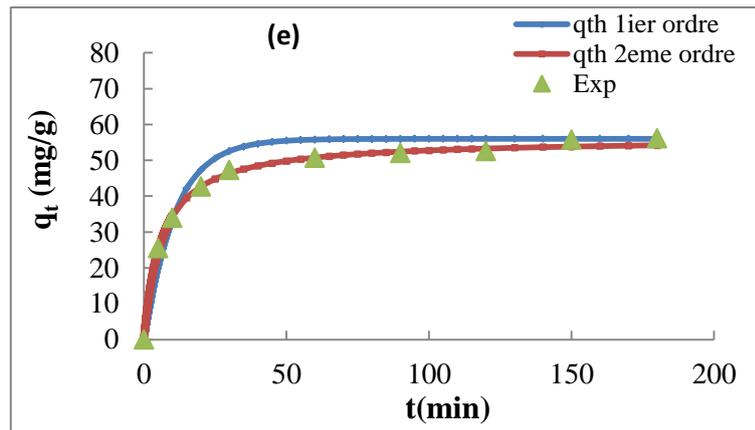


Fig. IV.15. Isothermes d'adsorption du paracétamol sur le Charbon modifié avec H_3PO_4 -1M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L

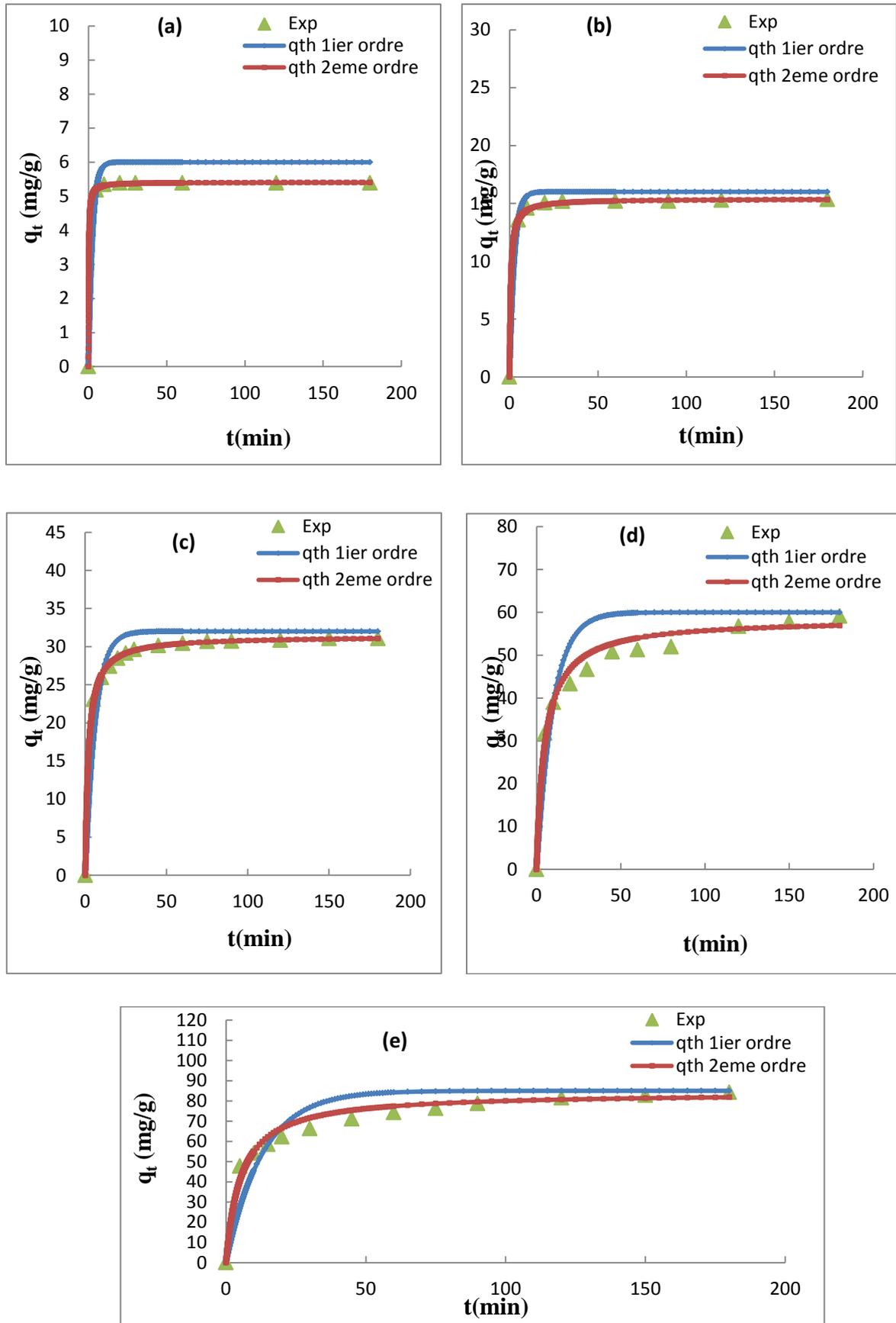


Fig. IV.16. Isothermes d'adsorption de la tétracycline sur Charbon modifié avec H_3PO_4 -1M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L

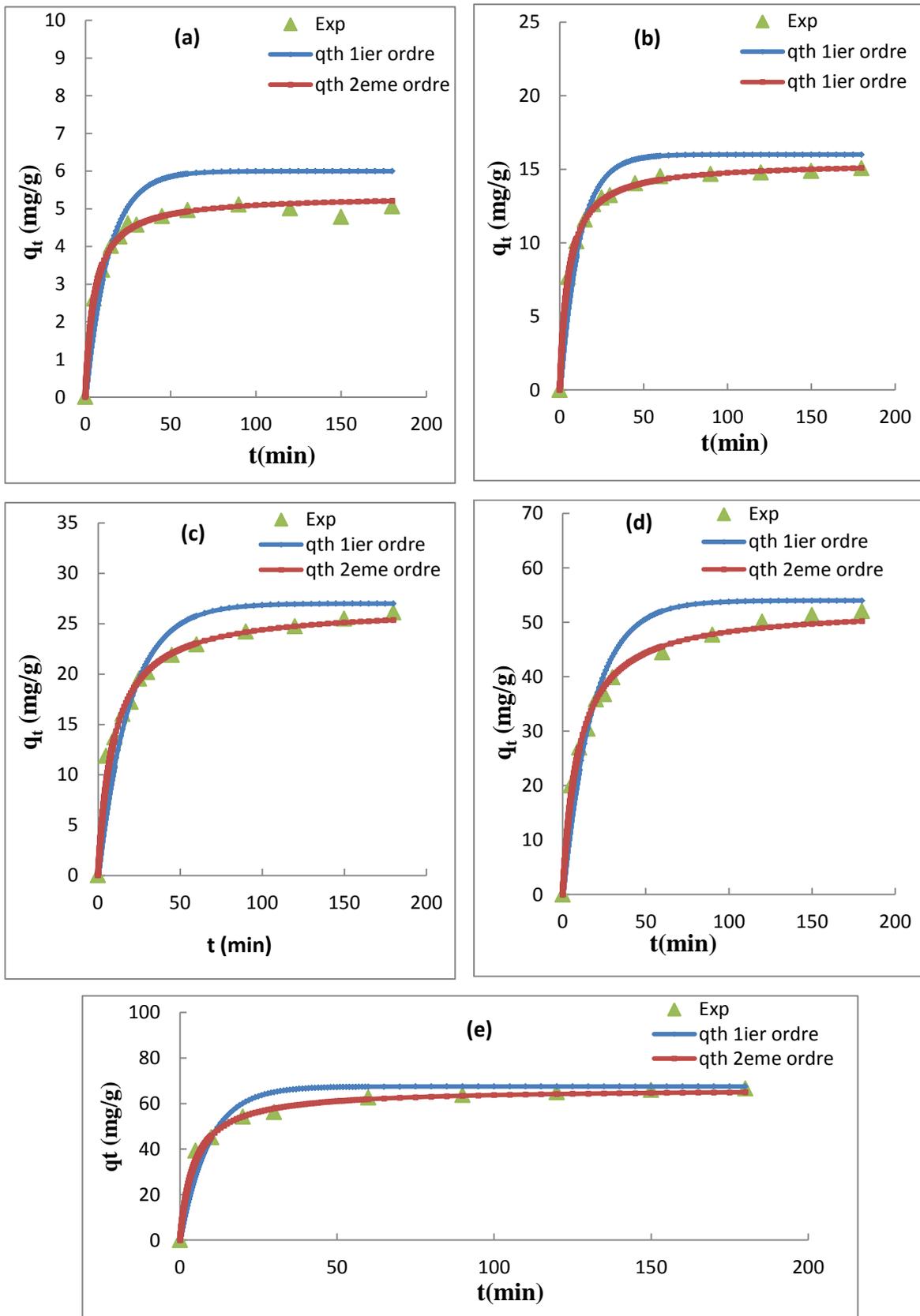


Fig. IV.17. Isothermes d'adsorption de la tétracycline sur leCharbon modifié H_2SO_4 -2M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L

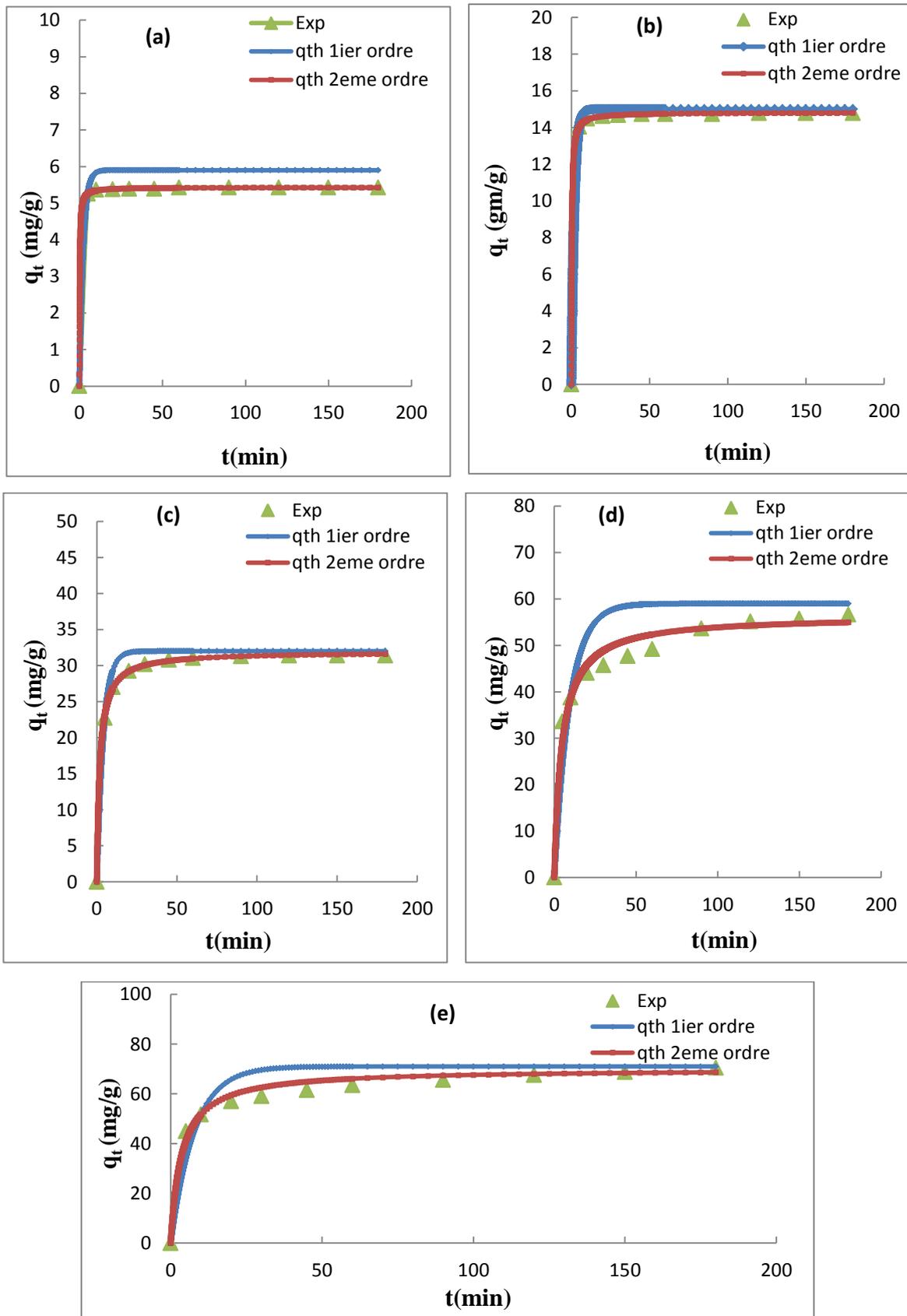


Fig. IV.18. Isothermes d'adsorption du paracétamol sur Charbon modifié H_2SO_4 -2M pour des concentrations de (a) 5mg/L, (b) 15 mg/L, (c) 30 mg/L (d) 70 mg/L (e) 100 mg/L

IV.4. Modélisation des isothermes d’adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d’un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d’adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d’équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d’adsorption. Les quantités adsorbées à l’équilibre à une température donnée pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d’adsorption qui dépendent de la nature du solide (adsorbant) et de l’adsorbat. Pour l’étude des isothermes d’adsorption du paracétamol et de la tétracycline sur les charbons actifs préparés dans les conditions optimales, nous avons testés les modèles les plus utilisés qui sont présentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. Modèles d’isothermes testés

Modèles	Equations
Langmuir	$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Sips	$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{(1 + K_L C_e^{1/n})} \right]$
Modèle Généralisé	$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]^{1/n}$

La modélisation de nos résultats expérimentaux par ces quatre modèles ont conduit aux résultats présentés dans les Tableau IV.7. Les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation (r^2) ont été déterminés en utilisant la méthode non linéaire qui fait appel à l’utilisation du solveur de Microsoft Excel.

D’après les résultats mentionnés dans le tableau IV.7 et les figures IV.19 à IV.22, les modèles de Langmuir, Sips et Généralisé sont ceux qui d’écrivent d’une manière très

satisfaisante l'adsorption du Pa par le charbon modifié avec le H₃PO₄. Quant au système H₃PO₄-Tc, c'est le modèle de Langmuir qui décrit le processus d'adsorption.

Tableau IV.7. Paramètres relatifs aux modèles testés pour l'adsorption du paracétamol et de la tétracycline sur les différents charbons préparés dans les conditions optimales

Paracétamol		Tétracycline		
	Charbon modifié avec H ₂ SO ₄	Charbon modifié avec H ₃ PO ₄	Charbon modifié avec H ₂ SO ₄	Charbon modifié avec H ₃ PO ₄
	Langmuir		Langmuir	
q_m(mg/g)	67	62	71	86
k_L	0.2208	0.2270	1.9711	1.7900
r²	0.8527	0.9906	0.9604	0.9156
APE(%)	68.335	4.315	19.587	6.366
	Freundlich		Freundlich	
k_F	3.1362	7.0704	24.3765	5.3937
1/n	0.8503	0.5682	0.3433	0.9960
r²	0.8409	0.8456	0.955	0.8596
APE(%)	31.786	30.717	14.092	38.375
	Sips		Sips	
q_m(mg/g)	68	59.1135	71	84.2139
KL	0.5563	0.3068	1.990	1.8365
1/n	0.0885	0.9669	0.994	1
r²	0.8409	0.9944	0.958	0.9212
APE(%)	39.332	3.255	19.539	28.419
	Généralisé		Généralisé	
q_m(mg/g)	115	65	71	84.2139
K_L	0.0287	0.2607	0.851	1.0141
1/n	1.0	1	0.592	0.7963
r²	0.8092	0.9922	0.962	0.9249
APE(%)	33.719	4.327	11.479	9.616

Nous pouvons donc conclure que le paracétamol et la tétracycline se fixent sur un seul site bien défini du charbon modifié, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce

adsorbée et que l'énergie de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface énergétiquement homogène et pas d'interactions entre les espèces adsorbées)

Dans le cas des systèmes H_2SO_4 -Pa et H_2SO_4 -Tc, les APE(%) étant très élevés, les modèles testés ne décrivent pas les isothermes obtenues expérimentalement. Il serait intéressant de tester d'autres modèles.

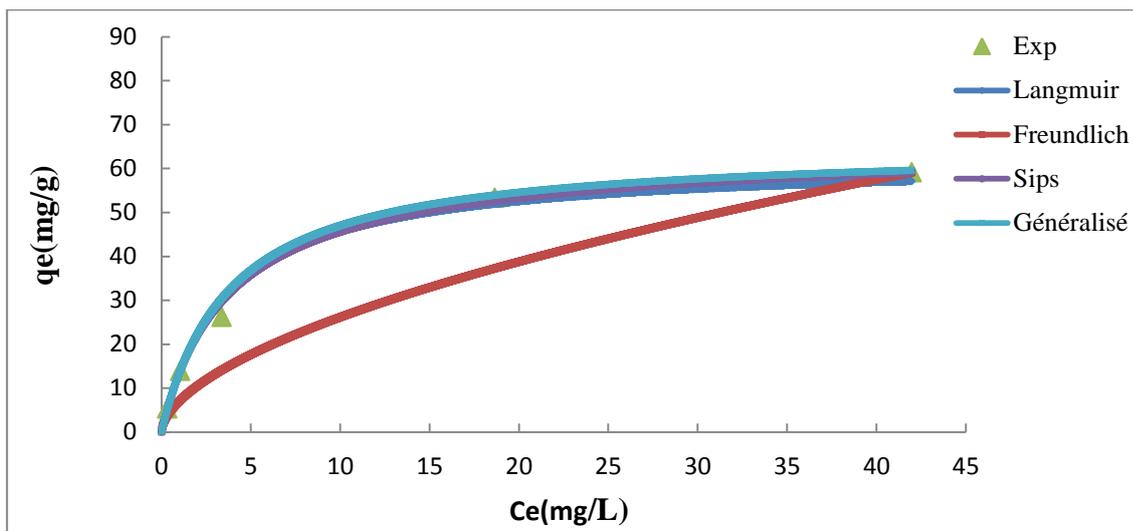


Fig.IV.19. Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton modifié avec H_3PO_4

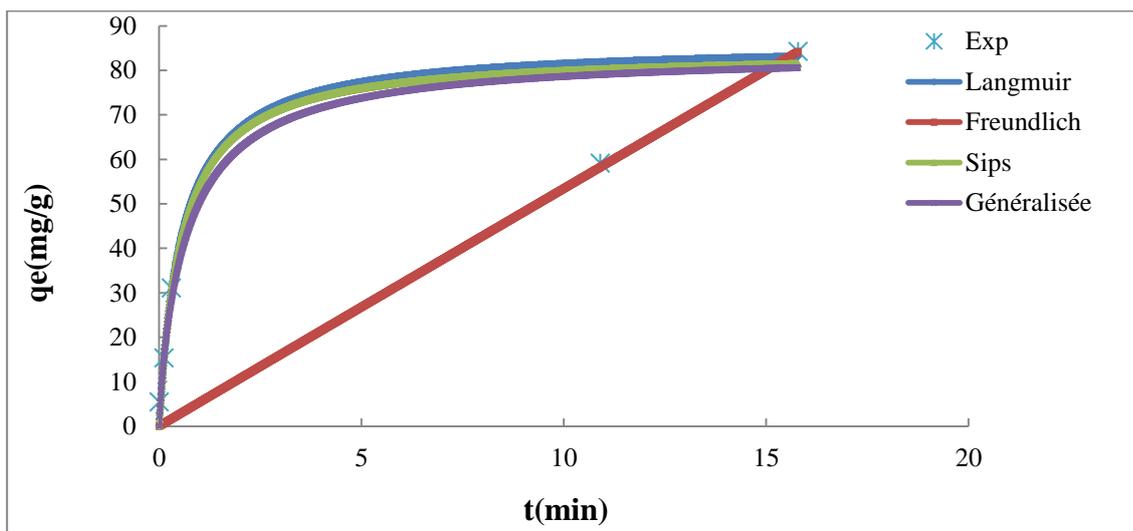
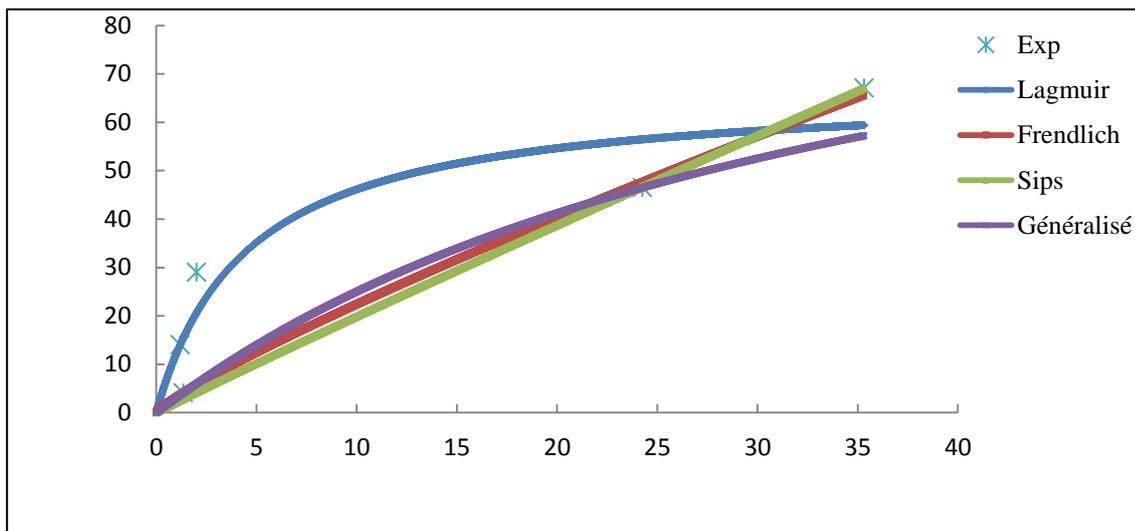


Fig.IV.20. Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton modifié avec H_3PO_4



IV.21. Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d’adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton modifié avec H_2SO_4

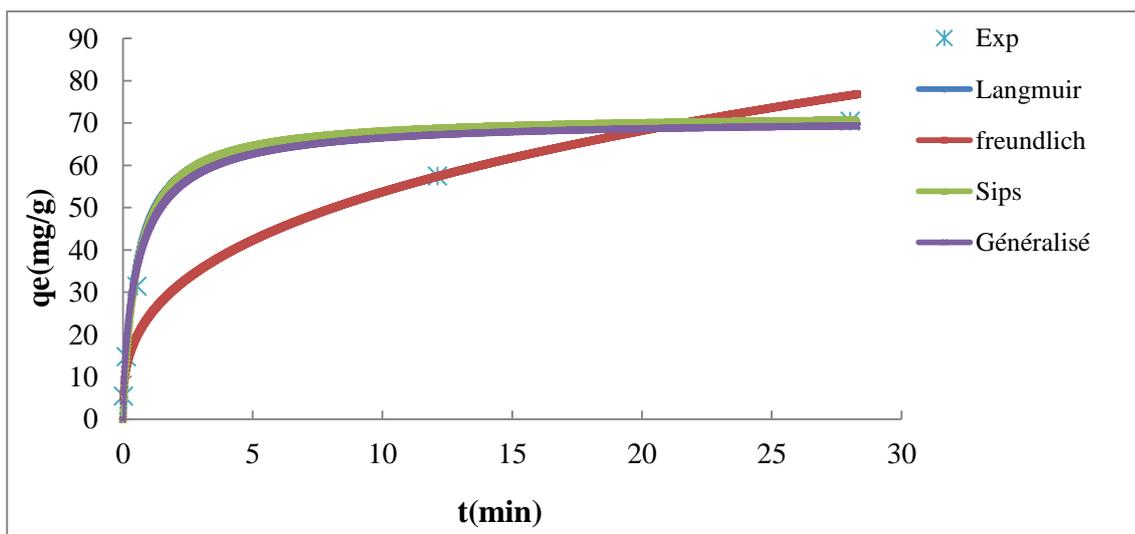


Fig.IV.22. Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d’adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton modifié avec H_2SO_4

Conclusion

Cette étude a montré que le meilleur agent d’activation pour éliminer la tétracycline est le H_3PO_4 avec une concentration optimale de 1M. La tétracycline s’adsorbe mieux que le paracétamol et l’adsorption est meilleure lorsque les adsorbats se présentent sous leurs formes moléculaires. Il a été également montré que le pH n’a

pas d'influence significative sur l'adsorption du paracétamol par contre une influence très significative est observée dans le cas de l'adsorption de la tétracycline.

L'étude de la cinétique a montré que la cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre et les isothermes suivent le modèle de Langmuir pour les systèmes paracétamol et tétracycline adsorbés sur les charbons activés avec du H_3PO_4 .

Références

- [1] R. C. Ferreira, H. H. C. De Lima, A. A. Cândido, O. M. Couto Junior, P. A. Arroyo, K.Q. De Carvalho, G.F.Gauze, M. A. S. D. Barros, Adsorption of paracetamol using activated carbon of dende and babassu coconut mesocarp, *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering* 9 (2015) 681-686
- [2] J. Wang, J. Hu, S. Zhang, Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater, *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (2010) 578–582
- [3] J. Rivera-Utrilla*, C. V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J.J. López-Peñalver, R. Ocampo-Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management* 131 (2013) 16 24
- [4] D. Zhanga, J. Yina, J. Zhaoc, H. Zhud, C. Wanga, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1504–1512

CHAPITRE V

Adsorption de mélanges de paracétamol et de Tétracycline

Après avoir confirmé l'adsorption des deux molécules par les charbons modifiés 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 paracétamol et de tétracycline (Pa + Tc) pour un éventuel traitement des effluents réels. Ainsi, nous avons effectué une étude d'adsorption concurrentielle relative à l'élimination de deux composés pharmaceutiques afin d'évaluer la faisabilité des charbons préparés à supprimer simultanément ces polluants des milieux aqueux contaminés par ces produits.

V.1. Effet du pH sur l'adsorption du mélange

Ces histogrammes (Fig.V.1.a-b) présentent l'effet du pH sur l'adsorption par le charbon modifié dans les conditions optimales avec le H_3PO_4 et H_2SO_4 du paracétamol (Pa) et de la tétracycline (Tc) se trouvant ensemble dans la même solution. Les essais ont été réalisés avec des solutions à 30 mg/L de chacune des deux substances.

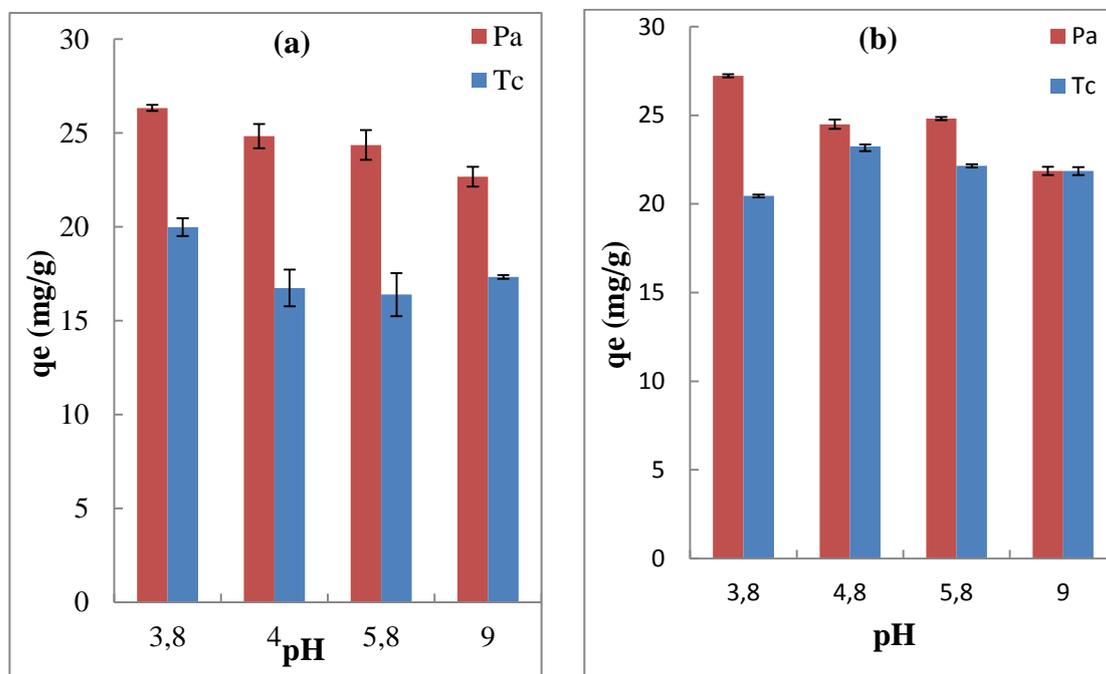


Fig. V.1. Influence du pH sur l'adsorption de mélange (Tc, Pa) sur le charbon modifié avec (a) : $[H_3PO_4]=1M$, (b) : $[H_2SO_4]=2M$. Conditions : $C_0=30$ mg/L ; $m=1$ g/L, $w=300$ tr/min et $T=22$ °C.

Tableau. V.1. Quantités de paracétamol et de tétracycline adsorbés à différents pH

pH		3.8	4.8	5.8	9
CA-H ₃ PO ₄ (1M)	Pc	26.33	24.83	24.36	22.67
	Tc	19.98	16.73	16.38	17.32
CA-H ₂ SO ₄ (2M)	Pc	27.23	24.5	24.81	21.86
	Tc	20.45	23.24	22.14	21.86

Les résultats indiquent que les meilleures quantités adsorbées sont obtenues à pH=3.8 aussi bien pour le Pa que pour la Tc pour les deux charbons ((Fig. V.1.a-b et tableau V.1) et que le paracétamol est mieux adsorbé que la tétracycline. Pour la suite de l'étude, le pH initial de la solution est fixé à 3.8.

V.2. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des deux polluants à partir des mélanges de compositions données ont été déterminées aussi bien pour le paracétamol que pour la tétracycline (Fig. V.2, Fig. V.3). Le domaine de concentrations étudié est situé entre 5 et 100 mg/L.

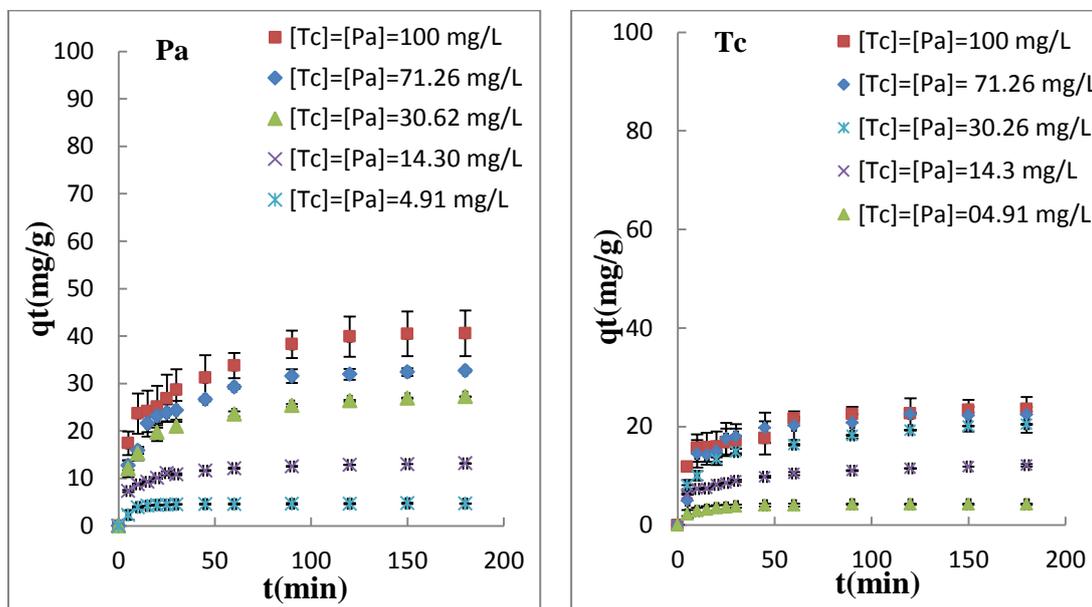


Fig. V.2. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange (Pa+Tc) sur le charbon modifié avec [H₃PO₄]=1M. Conditions : m=1g/L ; pH=3.80 ; w=300 tr/min et T =22 °C.

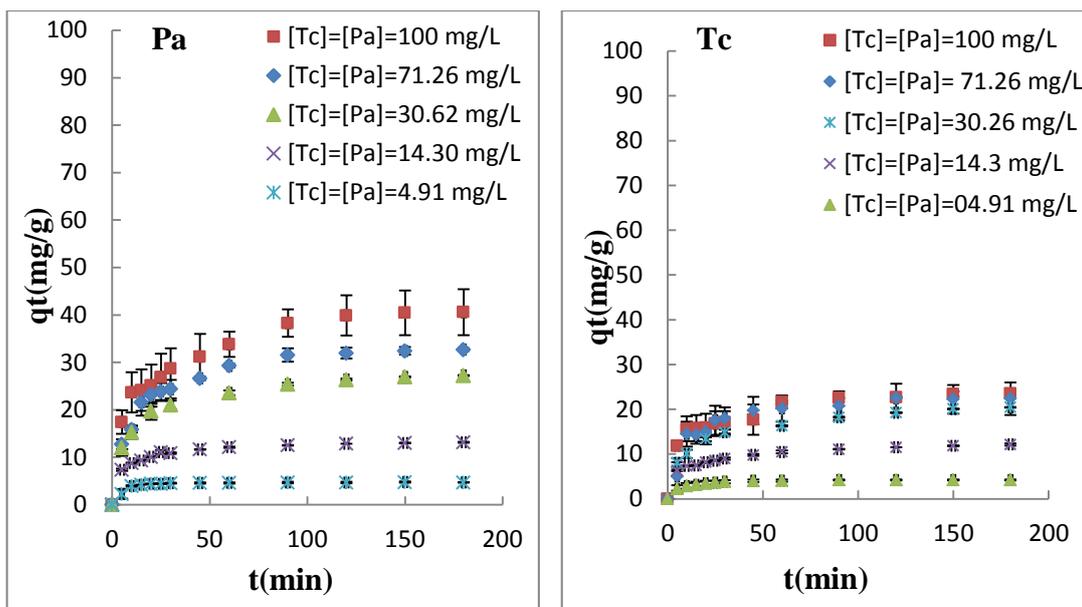


Fig. V.3. Influence de la concentration initiale sur l’adsorption de mélange (Pa+Tc) sur le charbon modifié avec $[H_2SO_4]=2M$. Conditions : $m=1g/L$; $pH=3.80$; $w=300$ tr/min et $T =22^\circ C$

D’après les figures V.2 et V.3, quelle que soit la concentration initiale du mélange de Pa et Tc traité, c’est la molécule de Pa qui s’adsorbe le mieux quel que soit l’adsorbant utilisé. Ce résultat peut être attribué à la taille de la molécule de Pa et à la nature microporeuse des adsorbants préparés. Pour de faibles concentrations en Pa et Tc (≤ 15 mg/L), l’adsorption des deux molécules est pratiquement totale. L’équilibre d’adsorption est atteint au bout de 10 min pour de faibles concentrations en Pa et 30 min pour Tc, mais à fortes concentrations l’équilibre n’est pas atteint même après 180 min de contact adsorbant-adsorbé.

Les quantités maximales adsorbées à partir de mélanges de différentes concentrations en Pa et Tc sont mentionnées dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Quantités de paracétamol et de Tc adsorbés à partir de différents mélanges

Concentration (mg/L)		[Pa]=4.73 [Tc]=5.10	[Pa]=14.21 [Tc]=14.56	[Pa]=32.74 [Tc]=28.50	[Pa]=71.26 [Tc]=68.42	[Pa]=100 [Tc]=100	
Charbon (H_2SO_4)	Pa(mg/g)	4.70	13.16	27.23	32.7	40.75	
	Tc(mg/g)	4.22	12.15	20.45	22.37	23.54	
Concentration (mg/L)		[Pa]=5.73 [Tc]=6.16	[Pa]=14.10 [Tc]=14.79	[Pa]=30 [Tc]=30	[Pa]=100 [Tc]=100	[Pa]=30.61 [Tc]=68.54	[Pa]=71.5 [Tc]=31
Charbon (H_3PO_4)	Pa (mg/g)	5.73	14.10	26.33	54.31	30.61	50.36
	Tc (mg/g)	6.14	13.33	18.08	23.31	31.60	19.98

V.3. Comparaison du comportement du polluant seul et en mélange

Les figures (V.4, V.5) et les tableaux V.3 et V.4 comparent les quantités de Pa et de Tc éliminées par adsorption à partir des mélanges et des solutions synthétiques ne contenant que le Pa ou la Tc seul.

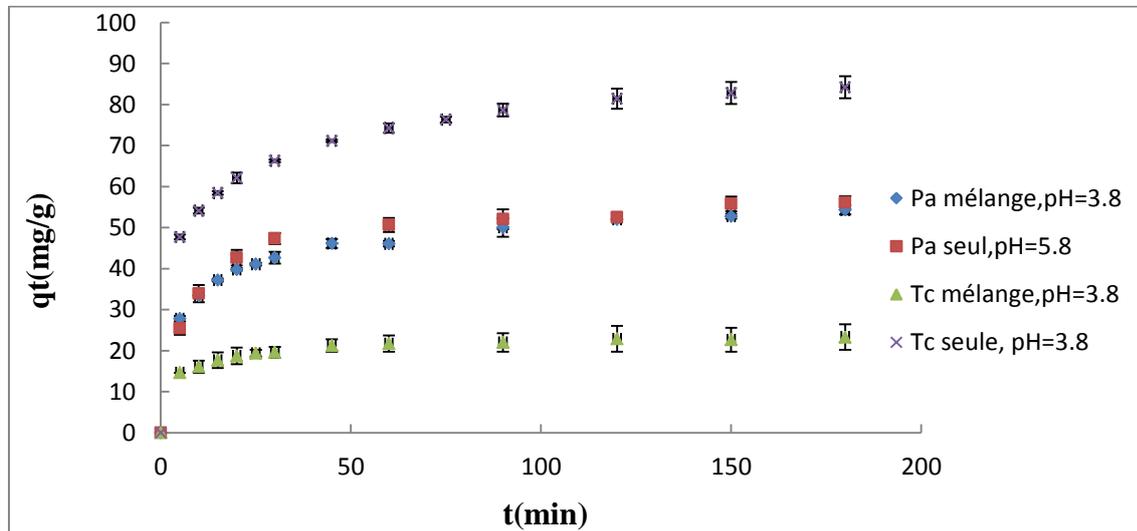


Fig.V.4. Adsorption du paracétamol et de la tétracycline en mélange et seul sur charbon modifié avec le H₃PO₄ Conditions : m=1g/L ; w=300tr/min, [Pa]=[Tc]=100 mg/L, pH=3.80 et T =22 °C

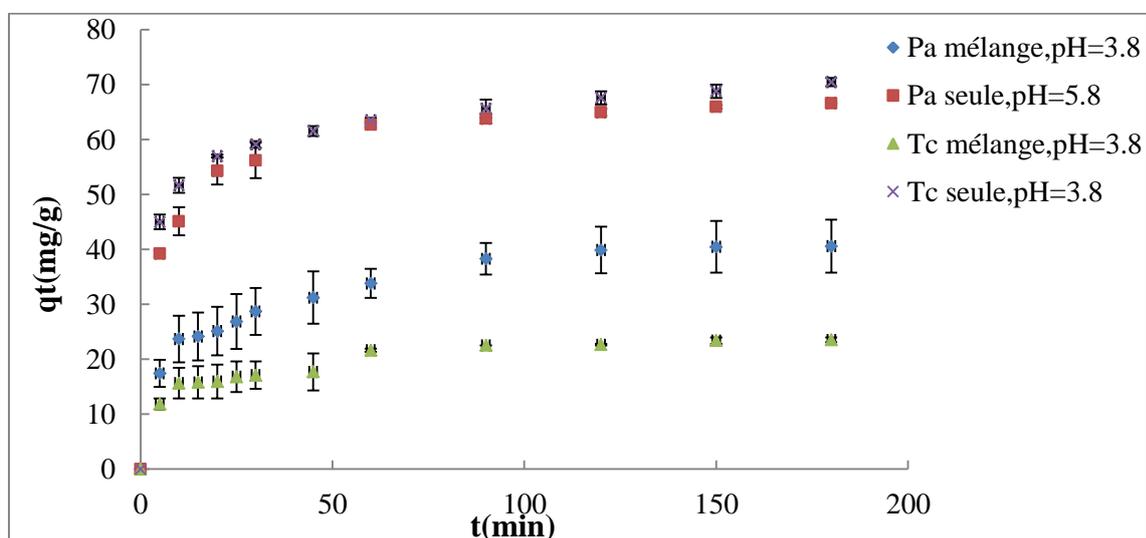


Fig. V.5. Adsorption du paracétamol et de la tétracycline en mélange et seul sur charbon modifié avec le H₂SO₄ Conditions : m=1g/L ; w=300 tr/min, [Pa]=[Tc]=100 mg/L, pH=3.80, et T =22 °C

Tableau. IV.3 Quantités de Pa et de Tc adsorbés sur le charbon modifié avec H₃PO₄ à partir : de mélanges ou de solution à un seul polluant

Mélanges de Pa et de Tc							
Concentrations du mélange (mg/g)		[Pa]=5.73 [Tc]=6.16	[Pa]=14.10 [Tc]=14.79	[Pa]=30 [Tc]=30	[Pa]=30.61 [Tc]=68.54	[Pa]=100 [Tc]=100	[Pa]=71.5 [Tc]=31
Charbon (H ₃ PO ₄)	Pa (mg/g)	5.73	14.10	26.33	30.61	54.31	50.368
	Tc (mg/g)	6.14	13.33	18.08	31.60	23.32	19.98
	Rt (%) Pa	100	100	87.77	100	54.31	70.45
	Rt (%) Tc	99.67	90.12	60.27	46.10	23.32	64.45
Solutions à un seul polluant soit Pa soit Tc							
Concentration (mg/g)		[Pa]=5,27 [Tc]=5.39	[Pa]=15 [Tc]=15.45	[Pa]=32.19 [Tc]=32.19	[Pa]=72.78 [Tc]=70	[Pa]=100.3 [Tc]=100	
Charbon H ₃ PO ₄	Pa (mg/g)	4.93	13.91	28.58	50.27	56.09	
	Tc (mg/g)	5.39	15.34	30.06	59.10	84.21	
	Rt (%) Pa	93.55	92.73	88.78	69.07	55.92	
	Rt (%) Tc	100	99.29	93.38	84.43	84.21	

Tableau. IV.4 Quantités de Pa et de Tc adsorbés sur le charbon modifié avec H₂SO₄ à partir : de mélanges ou de solution à un seul polluant

Mélanges de Pa et de Tc							
Concentration (mg/g)		[Pa]=4.73 [Tc]=5.10	[Pa]=14.21 [Tc]=14.56	[Pa]=32.74 [Tc]=28.50	[Pa]=71.26 [Tc]=68.42	[Pa]=100 [Tc]=100	
Charbon H ₂ SO ₄	Pa (mg/g)	4.70	13.16	27.23	32.70	40.75	
	Tc (mg/g)	4.22	12.15	20.45	22.37	23.54	
	Rt (%) Pa	99.37	92.61	83.48	45.89	40.75	
	Rt (%) Tc	82.75	83.45	71.75	32.70	23.54	
Solutions à un seul polluant soit Pa soit Tc							
Concentration (mg/g)		[Pa]=5.36 [Tc]=5.45	[Pa]=15.87 [Tc]=14.91	[Pa]=29.25 [Tc]=31.96	[Pa]=71.42 [Tc]=69.45	[Pa]=100 [Tc]=98.48	
Charbon H ₂ SO ₄	Pa (mg/g)	5.06	15.07	26.10	52.09	66.61	
	Tc (mg/g)	5.42	14.78	31.40	56.66	70.45	
	Rt (%) Pa	94.40	94.95	89.23	72.93	66.61	
	Rt (%) Tc	99.45	99.13	98.25	81.58	71.54	

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, lorsque les polluants se trouvent seuls en solution aqueuse, c'est la tétracycline qui est mieux adsorbée que le paracétamol. D'après les résultats rassemblés dans les tableaux V.3 et V.4, lorsque les deux polluants se retrouvent dans la même solution, dans ce cas là, c'est le paracétamol qui est mieux adsorbé. D'autre part, pour de faibles concentrations en Pa et Tc dans le mélange (≤ 15 mg/L), près de la totalité des polluants est éliminée, ce qui indique que les adsorbants préparés surtout le charbon modifié avec H_3PO_4 sont très efficaces pour l'élimination des molécules médicamenteuses présentes à faibles concentrations en solutions aqueuses.

Conclusion

Cette étude concernant l'élimination du paracétamol et de la tétracycline a montré l'efficacité des adsorbants préparés à éliminer plusieurs polluants se trouvant dans la même solution. Dans le cas des mélanges, le paracétamol est mieux éliminé que la tétracycline ce qui peut être attribué à la faible taille de sa molécule, à la nature microporeuse des adsorbants préparés et au fait que le paracétamol s'adsorbe plus rapidement que la tétracycline.

Conclusion Générale

Notre travail avait pour but deux principaux objectifs :

- ✓ Préparer des adsorbants performants à partir de déchets à 100% coton activés chimiquement avec l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique après l'étape de pyrolyse. Ces adsorbants sont destinés à l'élimination de résidus d'origine pharmaceutique ;
- ✓ Etudier l'élimination par adsorption sur les adsorbants préparés dans les conditions optimales de la tétracycline et du paracétamol ; deux médicaments largement utilisés en médecine humaine et vétérinaire. Les tests concernant l'adsorption de ces molécules seules en solutions aqueuses ou en mélange ont été effectués pour tester nos adsorbants.

Les adsorbants préparés ont d'abord été caractérisés par MEB, ATR-FTIR, le BET et la mesure du pH point de charge zéro (pH_{PCZ}). L'étude morphologique des tissus a permis d'observer que la structure des charbons préparés est inchangée par rapport au précurseur (tissu de départ) et que la structure fibreuse du tissu d'origine est conservée. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode ATR, a permis de conclure grâce aux spectres correspondants aux charbons modifiés avec différentes concentrations en acide qu'il y a une similitude par rapport au types de groupements fonctionnels de surface. La seule différence réside dans l'intensité des pics.

La présence de groupements hydroxyles de la fonction phénolique et la fonction carboxylique offrent à la surface des charbons un caractère acide, tandis que la fonction carbonyle donne un caractère basique à la surface des charbons. Par conséquent, les charbons exhibent des groupements de surface acide et basique mais le caractère acide l'emporte sur le basique. Ce caractère acide a d'ailleurs été confirmé par la mesure du pH_{PCZ} qui est de 4.5 et 5 pour les charbons modifiés avec H_3PO_4 (1M) et H_2SO_4 (2M), respectivement.

La caractérisation par BET a montré que quels que soient l'agent d'activation utilisé ou sa concentration, les adsorbants préparés sont de type microporeux. Les microporosités les plus importantes sont engendrées par l'utilisation du H_2SO_4 . La plus faible microporosité ou encore la plus grande mésoporosité est obtenue avec une activation avec H_3PO_4 (1M), c'est aussi celui qui présente la plus grande surface spécifique ($703 \text{ m}^2/\text{g}$).

L'optimisation des paramètres opératoires permettant d'assurer une meilleure élimination du paracétamol et de la tétracycline et leur mélange a permis de montrer que :

- le meilleur agent d'activation pour éliminer la tétracycline et le paracétamol est le H_3PO_4 avec une concentration optimale en agent d'activation de 1M.
- La tétracycline s'adsorbe mieux que le paracétamol et l'adsorption est meilleure lorsque les adsorbats sont sous leurs formes moléculaires.
- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 minutes pour les faibles concentrations quel que soit le charbon actif utilisé.
- L'augmentation de la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en paracétamol et en tétracycline de la solution aqueuse.
- Il a été également montré que le pH n'a pas d'influence significative sur l'adsorption du paracétamol par contre une influence très significative est observée dans le cas de l'adsorption de la tétracycline. Pour cette dernière molécule, le pH optimal est de 3.8.
- La cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre et les isothermes suivent le modèle de Langmuir pour les systèmes paracétamol et tétracycline adsorbés sur les charbons activés avec du H_3PO_4 .

Après avoir confirmé l'adsorption des deux molécules par les charbons modifiés dans les conditions optimales, nous avons examiné l'efficacité de ce procédé dans le cas d'une solution contenant un mélange de paracétamol et de tétracycline (Pa + Tc) pour un éventuel traitement des effluents réels. Les résultats obtenus sont encourageants surtout pour des solutions contenant de faibles concentrations en médicaments où pratiquement la totalité des polluants est éliminée. Contrairement aux solutions à un seul polluant, dans le cas des mélanges, le paracétamol est mieux adsorbé que la tétracycline.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

- ✓ Il serait intéressant d'approfondir la caractérisation des adsorbants en quantifiant les fonctions de surface ;
- ✓ D'approfondir l'étude relative aux mélanges de polluants mais en utilisant l'HPLC pour suivre la cinétique d'adsorption des différentes molécules ;
- ✓ De tester d'autres molécules.

Introduction

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre II

Protocole expérimental

&

Méthodes d'analyse et de
caractérisation

Chapitre III

Caractérisation physico-
chimique des charbons
préparés à partir du coton

Chapitre IV

Préparation des charbons
modifiés et adsorption du
paracétamol et de la
tétracycline

Chapitre V

Adsorption de mélanges de
paracétamol et de Tétracycline

Conclusion Générale

Résumé

L'objectif de ce travail de recherche est d'examiner la faisabilité de la préparation de matériaux adsorbants à partir de déchet textile du (coton) en vue de l'élimination de produits d'origine pharmaceutique comme le paracétamol (Pa) et la tétracycline (Tc). Les résultats ont montré que les adsorbants préparés par modification chimique après la pyrolyse en présence d'acide phosphorique ou l'acide sulfurique conduisent à des matériaux microporeux. Ils présentent des groupements de surface acide et basique et le caractère acide l'emporte sur le basique. L'influence des différents paramètres tels que la concentration initiale en agent de modification, le pH, la concentration et le temps de contact ont été étudiés.

La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-second pour tous les systèmes et les isothermes suivent le modèle de Langmuir pour les systèmes paracétamol et tétracycline adsorbés sur le charbon modifié avec du l'acide phosphorique.

Après avoir examiné l'efficacité de ce procédé dans le cas de l'élimination des polluants seuls en solutions aqueuses, nous avons traité des solutions contenant un mélange de paracétamol et de tétracycline (Pa + Tc) pour un éventuel traitement des effluents réels. Les résultats obtenus sont encourageants surtout pour des solutions contenant de faibles concentrations en médicaments où pratiquement la totalité des polluants est éliminée.

Mots clé: Résidus de textile, Charbon modifié, Adsorption, Acide phosphorique, Acide sulfurique, Paracétamol, Tétracycline.