

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir le **diplôme de master**

FILIERE : Génie des procédés.

Spécialité : Gestion des changements environnementaux en méditerranée

Présenté par :

- **Mouna SEDIRA**
- **Mebarka MANARI**

Intitulé

**Etude sur l'élimination des produits pharmaceutiques par
adsorption**

Soutenu publiquement, le 24 / 06 / 2024, devant le jury composé de :

Mr. A. DILMI	MCA	Président	UNIV-BBA
Mme. N. DJEBRI	MAB	Examineur	UNIV- BBA
Mme. S. BEKRI	MCB	Encadrant	UNIV- BBA

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Nous remercions Dieu pour nous avoir prêté vie, santé, esprit et moyens
d'arriver à ce stade de connaissances.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé, au sein du Laboratoire de Chimie des eaux,
en faculté des Sciences et Technologie de l'Université Mohammed El Bachir El Ibrahim.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Mme Bekri Sarra docteur à
l'Université MBI bordj Bou Arreridj pour avoir accepté de

nous encadrer et nous prodiguant ses précieux conseils, et pour son aide durant la
période du travail.

Merci du fond du cœur aux membres du Laboratoire **Mme F. Hebbiche, Mr I.Ziani**
et **M^{elle} M. maria** pour leur aide et leur patience.

Nos sincères remerciements vont aussi aux membres du jury **Mme. Djebri** et **Mr.**
Dilmi pour avoir accepté d'évaluer notre travail et l'améliorer par leurs suggestions.

Enfin, notre reconnaissance s'adresse à toute l'équipe pédagogique du Département
Génie de l'environnement de l'Université Mohammed El Bachir El Ibrahim de borj bouararij
à nos familles, à tous ceux qui contribué de près ou de loin à l'élaboration de
ce mémoire, et à tous ceux qui ont cru en nos capacité.

Dédicace :

Lounage à Dieu seul

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère ,

Qui m'a soutenu et encouragé durons ces années d'études.

A mon chère père,

Pour son amour et son dévouement.

« A vous ,mes parents ,je dis merci d'avoir fait de moi ce lui que je suis

aujourd'hui .Aucune dédicace ne pourra exprimer mes respects

mes considération et ma grande admiration pour vous

Puisse ce travail vous témoigne mon affection et mon profond amour »

A mon chère sœur 'chaima' Ma compagnon de vie

Qui je le sais ,ma réussite est très importante à leur yeux.

Que Dieu vous garde pour moi.

A mon frère 'Bilel'

Qui je lui souhaite du succès dans sa vie.

A mon chère fiancé 'khaled',

Qui m'a aidé et soutenu dans les moments difficiles .

A l'âme de ma chère grand-mère' jamila'

A mon chère binome mouna

qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance.

A mes chère amis Amel ,latifa,linda et fatima ,mes enseignants et pour ceux qui

m'ont donné l'aide un

jour que Dieu vous paye pour tous vos bienfaits .

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Mebarka

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés,
le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai
jamais assez. Puisse Dieu,
le Très Haut, vous accorder santé, bonheur, longue vie et faire en sorte
que jamais je ne vous Déçoive.*

À la mémoire de mes grands-parents

*J'aurais tant aimé que vous soyez présents.
Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.*

À ma chère sœur Manel et mes chers frères :

L'Yamine, Bachir et Abd ElHalim,

*Qui n'ont pas cessé de me Encourager et soutenir tout au long de mes études.
Que Dieu Les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

À ma binôme Mebarka

*Qui a partagée avec moi les moments les plus Difficiles mais aussi les meilleurs.
À mes chères amies Amel et Latifa Avec lesquels j'ai vécu les meilleurs moments
de ma vie et qui m'ont beaucoup soutenue.*

A tous mes enseignants et collègues.

À tous qui ont croient à moi.

Mouna

Résumé : Au cours de la dernière décennie, le développement industriel et agricole a conduit à la production massive de produits pharmaceutiques, dont les résidus se retrouvent dans divers milieux environnementaux, entraînant une pollution émergente. Cette étude vise à évaluer l'efficacité du charbon actif commercial (CAC) et du charbon actif bio (CAB) à base de coquilles d'œufs pour éliminer l'aspirine et l'acide salicylique des milieux aquatiques. Les résultats montrent que le CAC adsorbe mieux ces substances que le CAB, et que l'adsorption est influencée par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la concentration initiale, le pH et la température. L'adsorption suit un modèle cinétique de pseudo-second ordre et elle est décrite par le modèle de Langmuir II et III pour les isothermes. L'élimination est plus efficace en milieu faiblement acide et l'étude thermodynamique indique que le processus est non spontané et exothermique pour certains cas, et endothermique pour d'autres.

Mots clés : adsorption, produits pharmaceutique, charbon actif, Acide salicylique, Aspirine, traitement des eaux

Abstract: Over the past decade, industrial and agricultural development has led to the massive production of pharmaceutical products, whose residues are found in various environmental media, resulting in emerging pollution. This study aims to evaluate the effectiveness of commercial activated carbon (CAC) and bio-activated carbon (BAC) made from eggshells in removing aspirin and salicylic acid from aquatic environments. The results show that CAC adsorbs these substances better than BAC, and that adsorption is influenced by several parameters such as contact time, initial concentration, pH, and temperature. The adsorption follows a pseudo-second-order kinetic model and is described by the Langmuir II and III model for isotherms. Removal is more effective in a slightly acidic medium, and the thermodynamic study indicates that the process is non-spontaneous and exothermic in some cases, and endothermic in others.

Keywords : adsorption, pharmaceutical products, activated carbon, Salicylic acid, Aspirin, water treatment.

المخلص: خلال العقد الماضي، أدى التطور الصناعي والزراعي إلى إنتاج آلاف المنتجات الصيدلانية للاستخدام البشري والحيواني. تم العثور على بقايا هذه المنتجات بشكل متزايد في المياه السطحية والجوفية، التربة، السماد، وحتى في مياه الشرب، مما يشكل تلوثاً جديداً يؤدي إلى اختلال النظم البيئية. هدفت دراستنا إلى تقييم فعالية الكربون المنشط التجاري (CAC) والكربون العضوي المنشط (CAB) المصنوع من قشر البيض في إزالة الأسبرين المصنع وحمض الساليسيليك من البيئة المائية. تم دراسة تأثير عوامل مختلفة على قدرة الامتزاز مثل زمن التلامس، التركيز الأولي، كتلة الكربون، الرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن الكربون المنشط التجاري أكثر كفاءة في الامتزاز من الكربون العضوي المنشط، وأن الامتزاز يزداد مع زيادة التركيز الأولي وزمن التلامس. تتبع حركة الامتزاز نموذج الرتبة الثانية الزائفة، ويُظهر نموذج لونجمير الأول والثاني متساوي حرارة الامتزاز. يُفضل الامتزاز في البيئة الحمضية الضعيفة ويزداد بجرعات صغيرة من CAC و CAB تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن الامتزاز غير تلقائي وطارده الحرارة في بعض الحالات، وماص للحرارة في حالات أخرى.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، المنتجات الصيدلانية، الكربون المنشط، حمض الساليسيليك، الأسبرين، معالجة المياه

Sommaire :

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Partie 01 : Revue bibliographique

Chapitre I : pollution de l'eau par produits pharmaceutiques

I.1.Introduction : 3

I.2.La pollution : 3

I.2.1.Définition de la pollution : 3

I.2.2.Types de pollution 3

I.2.2.1.Pollution de l'eau : 4

I. 2.2.2.Différents types de pollution de l'eau : 4

I.3. les produits pharmaceutiques : 4

I.3.1.Historique des produits pharmaceutiques : 4

I.3.2.Définition : 4

I.3.3.Classification des substances pharmaceutiques : 4

I.3.4.La consommation des médicaments en Algérie : 5

I.3.5.Passage des médicaments dans les eaux : 5

I.3.6.L'origine des effluents pharmaceutiques : 5

I.3.6.1.Les rejets d'origine domestique : 5

I.3.6.2.Les rejets des établissements de soins : 6

I.3.6.3. Les rejets d'origine industrielle : 6

I.3.7.Méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques présents dans l'eau : 7

I.3.8.Dangers et toxicité des médicaments : 7

I.4.Les Polluants type Aspirine et Acide salicylique : 8

I.4.1.Aspirine : 8

I.4.1.1.Historique : 8

I.4.1.2.Définition :	8
I.4.1.3.Propriétés physico-chimique de l'aspirine :	8
I.4.2.Acide salicylique :	9
I.4.2.1.Historique :	9
I.4.2.2.Définition :	9
I.4.2.3.Propriétés physico-chimique de l'Acide salicylique :	9
I.5.Conclusion :	10
Références	

Chapitre II : phénomène d'adsorption

II.1.Introduction :	10
II.2.Historique :	10
II.3.Définion :	10
II.4.1. Adsorption physique :	11
II.4.2. Adsorption chimique :	11
II.5. Mécanisme d'adsorption :	12
II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :	13
II.6.1.Les caractéristiques de d'adsorbant :	13
II.6.2.Les caractéristiques de l'adsorbat :	14
II.6.3.Les paramètres physico-chimiques du milieu :	14
II.7. Cinétique de l'adsorption :	14
II.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre :	15
II.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :	15
II.7.3. Modèle de la diffusion intra-particule :	16
II.8.Isotherme d'adsorption :	16
II.8.1 . Capacité d'adsorption :	17
II.8.2. Classification des isothermes d'adsorption :	17
II.8.2.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al :	17

II.8.2.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al (l'IUPAC).....	18
II.8.3.Modélisation des isothermes d'adsorption :	19
II.8.3.1.Isotherme de Langmuir :.....	19
II.8.3.2. Isotherme de Freundlich :	20
II.8.3.3.Modèle BET (Brunaue, Emmett, Teller) :	20
II.9.Thermodynamique de l'adsorption :	21
II.10.Domaine d'application de l'adsorption :	21
II.11.Généralité sur le charbon actif :	22
II.11.1.Définition :.....	22
II.11.2. La structure de charbon actif :	23
II.11.3.Différentes formes de charbon actif :	23
II.2.3.1. Les charbons actifs en poudre (CAP) :	23
II.11.3.2 Les charbons actifs en grain(CAG) :	23
II.11.3.3. Les charbons actifs extrudé (CAE) :.....	24
II.11.4. Quelques applications du charbon actif :	24
II. 12. Conclusion :	25
Références	

Partie 02:

Chapitre III : Etude expérimentale

III.1.Introduction :.....	25
III.1.Matériels utilisés	25
III.2.Les produits :.....	27
III.2.1. Les produits pour faire cette étude sont :.....	27
III.2.2. Les produits utilisés pour la synthèse de l'aspirine :	28
III.2.3. Les produits utilisés pour l'ajustement du pH :	28
III.2.4. Les produits utilisés pour la caractérisation de l'adsorbant.....	28
III.3.synthèse de l'aspirine :	28

III.4.caracterisation d'adsorbant :	31
III.4.1.Ph point zéro charge (ph pzc) :.....	31
III.4.2.Diffractométrie des rayons X de CAB :	32
III.4.3 : Indice d'iode :.....	33
III.4.4.Indice de Bohem :.....	35
III.5.Adsorption d'ASP et AS :	36
III.5.1.Préparation des solutions d'ASP et AS :	37
III.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	38
III.5.3.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'aspirine et l'acide salicylique :40	
III.5.3.2. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption d'AS et ASP	44
III.5.3.3. Etude de l'influence de pH de la solution sur l'adsorption de l'AS et l'ASP : .45	
III.5.3.4. Etude de l'influence de température sur l'adsorption d'AS et ASP	47
Conclusion générale	49

Liste des figures :

Chapitre I : pollution de l'eau par produits pharmaceutiques

Figure I.1:Sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatiques. 6

Chapitre II : phénomène d'adsorption

Figure II. 1: Représentation du Phénomène d'adsorption..... 11

Figure II.2: Type d'adsorption 12

Figure II.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain. [10]..... 13

Figure II. 4: Classification des isothermes d'adsorption par Giles et al. 17

Figure II. 5: Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC 18

Figure II.6: Vue microscopique du charbon actif [25]..... 22

Figure II. 7: Structure du charbon actif 23

Figure II. 8: Type de charbons actifs à poudre CAP [16] 23

Figure II.9 : Charbon actif en grain [27] 24

Chapitre III : Etude expérimentale

Figure III. 1: spectrophotomètre UV visible 25

Figure III. 2: Dosage d'une espèce chimique en solution 26

Figure III. 3: Spectroscopie infrarouge (IRTF)..... 26

Figure III. 4: Un pH mètre 27

Figure III. 5: Diffractomètre des rayons X 27

Figure III. 6: Centrifugeuse (SIGMA) 27

Figure III.7: Montage pour la synthèse d'aspirine 29

Figure III. 8:L'Aspirine synthétisée..... 30

Figure III. 9: Spectre infrarouge de l'aspirine. 31

Figure III. 10: Point isoélectrique de CAC et CAA..... 32

Figure III. 11: DRX de CAB..... 33

Figure III. 12: Caractérisation des adsorbants (CAC/CAB) par indice d'iode..... 35

Figure III. 13: Caractérisation des adsorbants (CAC/CAB) par indice de BOHEM. 36

Figure III. 14: Balayage spectral de la solution AS **Figure III. 15:** Balayage spectral de la solution ASP..... 38

Figure III. 16: Courbe d'étalonnage d'ASP **Figure III. 17:** Courbe d'étalonnage d'ASP.... 39

Figure III. 18 : Effet de temps d'équilibre **Figure III. 19:** Effet de temps d'équilibre..... 40

Figure III. 20: modélisation de l'effet de temps d'équilibre selon (po2, Elovich, intra- particu) de l'adsorption par CAC 41

Figure III. 21 : modélisation de l'effet de temps d'équilibre selon (po2, Elovich, intra- particu) de l'adsorption par CAB	42
Figure III. 22 : Effet de cinétique par l'adsorption d'ASP sur CAC	43
Figure III. 23 : modélisation de l'effet de temps d'équilibre selon (po1, po2, Elovich, intra- particu) de l'adsorption d'ASP par CAC	43
Figure III. 24 : Effet de masse par l'adsorption d'AS et ASP sur CAC et CAB	45
Figure III. 25 : Effet de pH par l'adsorption d'AS et ASP sur CAC et CAB	46
Figure III. 26 : Effet de Température par l'adsorption d'AS et ASP sur CAC et CAB	47
Figure III. 27 : Isotherme d'adsorption d'AS sur CAB	Figure III. 28 : Isotherme d'adsorption d'AS sur CAC
Figure III. 29 : Isotherme de Langmuir (I, II, III, IV) pour CAB	49
Figure III. 30 : Isotherme de Langmuir (II) pour CAC.....	50
Figure III. 31 : Isotherme d'adsorption d'ASP sur CAB	Figure III. 32 : Isotherme d'adsorption d'ASP sur CAC
Figure III. 33 : Isothermes de Langmuir (I, II, II, IV) pour le CAC.....	50
Figure III. 34 : Isotherme de Langmuir (I, II, III, IV) pour CAB.....	51

Liste des tableaux :

Chapitre I : pollution de l'eau par produits pharmaceutiques

Tableau I.1 : propriétés physico-chimique de l'aspirine..... 9

Tableau I. 2 : propriétés physico-chimique de l'acide salicylique..... 10

Chapitre II : phénomène d'adsorption

Tableau II. 1: la comparaison entre le phénomène de physisorption et de chimisorption..... 12

Chapitre III : Etude expérimentale

Tableau III. 1: Analyse spectrale d'aspirine 31

Tableau III. 2: Valeurs des indices d'iode et de Bohem du charbon actif commercial et charbon actif bio..... 36

Tableau III. 3: Valeurs de : $A = f(C)$ de la courbe d'étalonnage de AS et ASP 39

Tableau III. 4: Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'AS par CAC et CAB. 40

Tableau III. 5: Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'ASP par CAC 42

Tableau III. 6: Résultats de modélisation de cinétique d'adsorption selon (po1, po2, Elovich, intra- particule) du CAC et CAB..... 43

Tableau III. 7: Résultats de la masse d'équilibre de l'adsorption d'AS par CAC et CAB..... 45

Tableau III. 8: Résultats de la masse d'équilibre de l'adsorption d'ASP par CAC et CAB. . 45

Tableau III. 9: Effet de pH sur l'adsorption d'AS sur CAC et CAB..... 46

Tableau III. 10: Effet de pH sur l'adsorption d'ASP sur CAC et CAB..... 46

Tableau III. 11: Effet de la température sur l'adsorption d'AS sur CAC et CAB. 47

Tableau III. 12: Effet de la température sur l'adsorption d'ASP sur CAC et CAB 47

Tableau III. 13: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de AS..... 48

Tableau III. 14: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de ASP..... 48

Tableau III. 15: Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption de Langmuir (I, II, III, VI) du CAC et CAB. 51

Liste des abréviations :

Abs : Absorbance.

AS : Acide salicylique.

ASP : Aspirine.

CAC : Charbon actif commerciale.

CAB : Charbon actif Bio.

CAG : charbon actif en grains.

CAP : Charbon Actif en Poudre.

CAE : Charbon actif extrudé

Co : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

Ce : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

DRX : Diffraction des rayons X.

HCl : l'acide chlorhydrique

I₀ : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

IRTF : spectrophotométrie infrarouge.

k₁ : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre min⁻¹.

k₂ : La constante de vitesse de pseudo-second ordre g/mg/min.

K_p : constante d'équilibre.

L : longueur du trajet optique cm.

L'IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

m : masse d'adsorbant (g).

NaOH : hydroxyde de sodium (la soude).

pH_{pzc} : Potentiel Hydrogène au point de charge nulle.

pK_a : Constante d'acidité.

PPT : Phénol phtaléine

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g).

Q_m : la capacité maximale d'adsorption.

R : constante des gaz parfait.

STEP : Station d'épuration.

t : le temps de contact (min).

T : température absolue (°C).

UV : Ultra-violet.

V : le volume de la solution (L).

λ : Longueur d'onde (en nanomètre, nm).

ΔH : variation de l'enthalpie (cal.mol⁻¹).

ΔS : variation de l'entropie (cal.mol⁻¹ K⁻¹).

ΔG : La variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole).

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [1].

La pollution des eaux par certains produits chimiques organique ou minérale d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, produits pharmaceutiques) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [2].

Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en Amérique du nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Une étude menée par U.S.G.S (United State Geological Survey) et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 États a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons [3].

Ces derniers sont présents dans tous les compartiments aqueux même dans les eaux potables avec des teneurs comprises entre quelques ng/l et des centaines de µg/l. Malgré les faibles concentrations de ces éléments, leurs effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques ont été reportés par plusieurs chercheurs. Le problème de ces composés est le rejet continu dans le milieu aqueux, en plus leur caractère réfractaire et récalcitrant envers les diverses techniques de traitement. L'occurrence des résidus médicamenteux est le résultat d'une grande consommation en médicaments qui ne cesse d'augmenter. Cependant, il s'avérait que la source principale des produits pharmaceutiques dans l'environnement est les stations d'épuration en raison dont l'efficacité envers ces éléments est très limitée. [4]

La communauté scientifique et les spécialistes du traitement des eaux s'accordent sur le fait que l'adsorption est l'une des techniques les plus adaptées pour traiter les eaux chargées en polluants pharmaceutiques comme les antibiotiques. Cependant, l'efficacité de cette technique dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, de son coût, de son abondance et de sa régénération. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé dans de nombreuses applications du génie des procédés en raison de ses

propriétés adsorbantes liées à sa structure poreuse et à sa surface spécifique élevée. Initialement utilisé pour la décoloration des eaux, il est maintenant employé pour éliminer les substances organiques dissoutes dans les eaux usées [5].

L'objectif de notre travail est la préservation des ressources en eau, il est consacré à l'étude des capacités de sorption d'un charbon actif commercial et d'un charbon actif bio pour traiter une eau chargée en aspirine et en acide salicylique.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à l'étude théorique, englobant des rappels sur le phénomène d'adsorption et quelques généralités sur les produits pharmaceutiques (AS/ASP) et le charbon actif.

Le troisième chapitre de ce mémoire présente l'étude expérimentale. Cette partie traite de l'adsorption d'une solution aqueuse d'aspirine et d'acide salicylique, en particulier une étude détaillée sur l'effet de quelques paramètres physico-chimiques importants sur leur fixation sur le support adsorbant.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats.

Les Références :

- [1] H, Gharbi, KH, Guentrah, Isotherme d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, thèse de master, Abdel Hamid Ibn Badis Université – Mostaganem, 2021.
- [2] S.Hammou et S. Gaboussa, Elimination des polluants organique par adsorption sur bentonite de Touggourt, Thèse de Master, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED, 2016.
- [3] M. IBRAN, A. MOUMEN, Examen sur l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption, Mémoire de Master, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2020.
- [4] R, Boulanouar, Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compartiments aquatiques : source, risque et élimination, thèse de master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2022.
- [5] H. Cherfaoui et N. Bousouar, Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif, thèse de master, Ecole Nationale Polytechnique, 2020.

Partie 01 :

Revue bibliographique

Chapitre I :

Pollution de l'eau par les produits
pharmaceutique

I.1.Introduction :

La protection de l'eau de surface comme source de production d'eau potable est devenue une question importante pour la société. Le cycle complet de l'eau est une partie essentielle de la gestion à long terme des ressources en eau, exigeant de protéger les eaux de surface des composés polluants persistants, ces derniers étant difficiles à enlever et/ou toxiques.

Récemment, une attention croissante a été portée à la présence de micropolluants dans l'environnement aquatique et dans les stations d'épuration. Les micropolluants sont des polluants susceptibles d'avoir un effet toxique sur l'environnement même à très faibles concentrations. Ils sont souvent présents dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles ($\mu\text{g/L}$ voire même ng/L) par rapport à d'autres polluants (mg/L).

Parmi eux, les composés pharmaceutiques suscitent un intérêt préoccupant. Leur présence dans les effluents des stations d'épuration a été largement rapportée. Le caractère spécifique de ces composés, mis sur le marché au terme d'une sélection rigoureuse ne retenant que les molécules biologiquement les plus actives, impose une attention particulière. La dimension du problème est d'autant plus importante qu'au niveau européen, chaque année, des milliers de tonnes de médicaments pour l'homme, mais aussi des médicaments vétérinaires, sont excrétés sous forme inchangée ou sous forme de métabolites actifs.

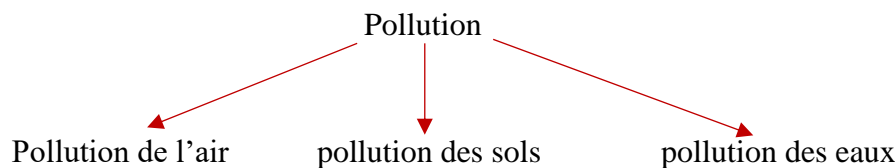
La plupart des traitements biologiques des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement ces produits pharmacologiquement actifs. De plus, le fait que ces molécules soient déversées continuellement dans les milieux aquatiques leur confère une apparente persistance.

I.2. La pollution :

I.2.1.Définition de la pollution :

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un chiade concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle. [1]

I.2.2.Types de pollution [1]



I.2.2.1.Pollution de l'eau :

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants qui la consomment. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. [2]

I. 2.2.2.Différents types de pollution de l'eau :

Les sources de pollution de l'eau sont en effet multiples : on distingue généralement les rejets industriels, agricoles et les pollutions urbaines [2]

I.3. les produits pharmaceutiques :**I.3.1.Historique des produits pharmaceutiques :**

Il est bien connu que l'utilisation de produits pharmaceutiques remonte à des Milliers d'années, dans les anciennes civilisations hindoues, chinoises et méditerranéennes .Et il existe des archives d'anciens médecins, tels que le grec Galen, qui utilisaient divers Médicaments dans leur pratique. Ces premières substances médicinales qui étaient alors Disponibles pour soulager la douleur, étaient des extraits naturels et se trouvaient sous forme D'herbes, de plantes, de racines, de vignes et de champignons [3]. L'histoire commerciale Des produits pharmaceutiques commence à la fin du XIXe Siècle avec la mise sur le marché De l'acide acétylsalicylique ou aspirine en 1899. Mais c'est réellement après la seconde Guerre mondiale que le nombre de principes actifs mis sur le marché a réellement explosé [4].

I.3.2.Définition :

Une Substance pharmaceutique est toute substance ou composition présentée Comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines Ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme Ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou De restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action Pharmacologique, immunologique ou métabolique. Un médicament est composé d'un Principe actif, qui est la substance lui conférant ses propriétés thérapeutiques, associé à des Excipients, qui sont des substances inactives d'un point de vue pharmacologique [5].

I.3.3.Classification des substances pharmaceutiques :

Elles peuvent être classés selon :

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques ...).
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...).
- leur mode d'action (antimétabolites ou agents alkylants).

- Leurs propriétés physicochimiques et leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques.

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre. [6]

I.3.4.La consommation des médicaments en Algérie :

En Algérie, à l'instar des autres pays, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante. En effet, les dépenses médicamenteuses pèsent lourdement sur le système de sécurité sociale, et plus particulièrement sur la branche assurance maladie. Cette croissance est le résultat de plusieurs facteurs et particulièrement de transition sanitaire qui a caractérisé l'économie algérienne ces dernières années. [7]

I.3.5.Passage des médicaments dans les eaux :

Les médicaments peuvent atteindre les eaux par diverses voies :

- Rejets des entreprises pharmaceutiques : les entreprises pharmaceutiques constituent le premier maillon du circuit du médicament. Dès cette étape, il existe des rejets de substances médicamenteuses dans les eaux usées urbaines [8]

- Rejets d'hôpitaux : ces établissements présentent un haut risque, du fait de la concentration de malades et de l'utilisation massive de médicaments. En outre, la détection et l'évaluation des résidus en sortie d'établissement sont très complexes et ne sont généralement pas réalisées.[9]

- Laboratoires d'analyses médicales : les laboratoires d'analyses médicales sont concernés du fait de leur activité d'analyse d'urines et de selles. Ils constituent cependant une source de pollution faible comparée à celle générées par la population et les hôpitaux.

- Population : la pollution de l'eau par les médicaments liée à leur utilisation en "ville" concerne la grande part des médicaments utilisés, mais cette part est très difficile à évaluer.

I.3.6.L'origine des effluents pharmaceutiques :

I.3.6.1.Les rejets d'origine domestique :

Les effluents domestiques sont une source majeure de produits pharmaceutiques d'origine humaine qui pénètrent dans l'environnement nature [10]. Les médicaments à usage humain, une fois administrés sont absorbés dans la circulation sanguine générale puis sont métabolisés notamment dans le foie et dans les reins et enfin sont excrétés sous forme de métabolites et/ ou molécules mères dans principalement les urines et les fèces et entrent dans les systèmes d'assainissement collectif ou individuel. Quelques études montrent que les médicaments ne sont pas complètement éliminés des effluents liquides urbains. Les boues de stations

d'épuration pouvant concentrer ces molécules et sont parfois valorisés en agriculture et peuvent contaminer les sols [11].

I.3.6.2. Les rejets des établissements de soins :

Ils sont nombreux comme les rejets d'hôpitaux, les rejets des laboratoires d'analyses médicales, et les rejets d'élevages [12].

I.3.6.3. Les rejets d'origine industrielle :

➤ L'industrie chimique fine :

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits des réactions secondaires et ce malgré les progrès importants réalisés au cours des dernières années pour améliorer les rendements des réactions et utiliser moins de réactifs nocifs. Le suivi de leurs rejets de médicaments qui représentent des sources ponctuelles n'est pas effectué systématiquement car il n'est pas considéré comme créant des pollutions significatives et, de plus, l'analyse est difficile [13].

➤ L'industrie pharmaceutique :

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination [13].

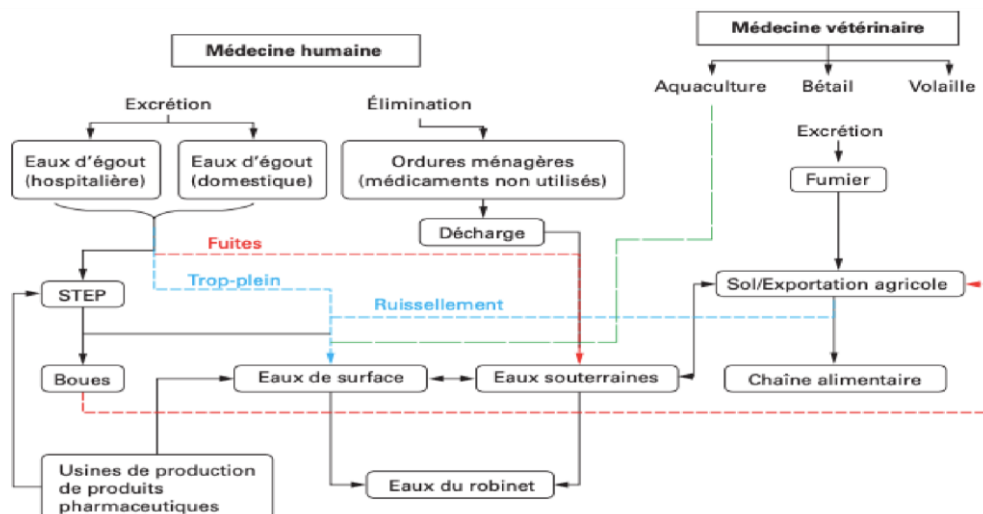


Figure I.1: Sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

I.3.7.Méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques présents dans l'eau :

Les résidus de médicaments sont rejetés dans la nature et peuvent se retrouver dans les différents milieux de l'environnement, en particulier, dans les milieux aquatiques. Même si ces composés peuvent être éliminés par adsorption ou biodégradation, les stations d'épuration n'ont pas été conçues pour cela, et certaines molécules passent au travers des différentes barrières lors du traitement et se retrouvent dans le milieu naturel. Il est donc proposé, pour les sites à haut risque (établissements de soins), de faire de la séparation à la source pour éviter les dilutions qui gênent la bonne épuration des eaux. À ce niveau, et compte tenu des faibles volumes, des traitements sophistiqués et onéreux tels l'osmose inverse et la destruction des concentrats à très haute température peuvent être mis en œuvre [14].

I.3.8.Dangers et toxicité des médicaments :

Les médicaments sont des substances biologiquement actives. Si leurs propriétés et leurs mécanismes d'action sont bien connus chez l'homme, leur devenir dans l'environnement est encore mal connu. L'action des médicaments sur des cibles biologiques spécifiques suscite des questionnements sur les risques écologiques et sanitaires liés à leur présence dans l'environnement. Une des difficultés dans le suivi des médicaments dans l'environnement est la très grande variété des molécules, tant sur le plan de leurs propriétés pharmacologiques que sur le plan de leurs structures chimiques et propriétés physicochimiques. Le devenir des médicaments après leur rejet dans l'environnement va dépendre de leur biodégradation, de leur transformation et de leur répartition entre les différents compartiments [15]. Les médicaments très utiles pour le traitement et la prévention des maladies touchant la santé de l'homme et des animaux, peuvent, cependant, présenter certains risques. En effet, certains d'entre eux, s'ils ne sont pas entreposés, manipulés ou appliqués convenablement, peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement. D'autre part, ces produits à l'état solubles, représentent un danger de pollution de l'eau en modifiant ses caractéristiques physico-chimiques. Ils peuvent aussi altérer les milieux naturels et les espèces qui y vivent, et nuire au bon fonctionnement des stations de traitement et d'épuration des eaux (STEP) en détruisant leurs flores épuratrices .

I.4. Les polluants type aspirine et acide salicylique :**I.4.1. Aspirine :****I.4.1.1. Historique :**

Cette molécule est présente à l'état naturel dans un certain nombre de plantes comme le saule (*Salix alba*, qui est à l'origine du nom acide acétylsalicylique) ou la reine-des-prés (*Filipendula ulmaria*) mais anciennement dénommée *Spiraea ulmaria*, ce qui est à l'origine du nom aspirine). De ce fait, on utilise l'aspirine depuis très longtemps : des décoctions de feuilles de saule étaient utilisées durant l'antiquité par les Grecs (400 avant J.-C.) pour lutter, déjà, contre la douleur et la fièvre.

De nos jours, l'aspirine utilisée en pharmacopée n'est plus extraite d'une plante mais obtenue par synthèse chimique à partir de phénol (C_6H_5OH). La dernière étape de sa synthèse, l'acétylation de l'acide salicylique, est d'ailleurs une réaction relativement simple, couramment réalisée en travaux pratiques de chimie.

I.4.1.2. Définition :

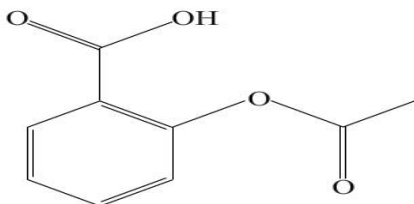
L'aspirine est un médicament couramment utilisé pour soulager la douleur, réduire l'inflammation et abaisser la fièvre. C'est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) qui agit en inhibant la production de certaines substances dans le corps qui provoquent la douleur, l'inflammation et la fièvre.

L'aspirine est un médicament qui, lorsqu'il est rejeté dans l'environnement, peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques. Les résidus d'aspirine peuvent contaminer les cours d'eau et les sols, perturbant ainsi la vie aquatique et terrestre.

I.4.1.3. Propriétés physico-chimique de l'aspirine :

Le tableau suivant regroupe les propriétés physico-chimiques de la molécule de l'aspirine :

Tableau I.1 : propriétés physico-chimique de l'aspirine

Nom	Aspirine (2-Acetoxybenzoic acide)
Structure	
Longueur d'onde maximale	266 nm
Masse molaire	180,158 g/mol
Formule chimique	C ₉ H ₈ O ₄
pKa	3,5
Point de fusion	135 °C

I.4.2.Acide salicylique :

I.4.2.1.Historique :

L'acide salicylique a une histoire riche et diversifiée, remontant à l'Antiquité. Utilisé pour la première fois dans des pratiques médicales traditionnelles, il était extrait de l'écorce de saule, un remède naturel pour la douleur et la fièvre. Son utilisation a été documentée dans diverses cultures anciennes, notamment chez les Égyptiens, les Grecs et les Romains. Au 19^{ème} siècle, le processus de synthèse chimique de l'acide salicylique a été développé, révolutionnant son utilisation en médecine et ouvrant de nouvelles voies en Dermatologie. [17]

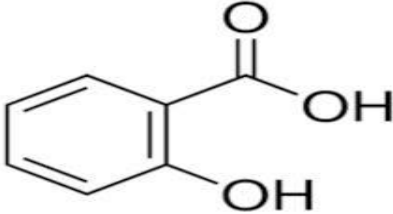
I.4.2.2.Définition :

L'acide salicylique est un actif végétal et naturel. Il est utilisé dans de nombreux traitements pharmaceutiques (aspirine) et cosmétiques pour ses propriétés anti-inflammatoires et astringentes [18]. L'acide salicylique est un composé chimique qui peut également avoir un impact sur l'environnement s'il est rejeté sans précaution.

I.4.2.3.Propriétés physico-chimique de l'acide salicylique :

Le tableau suivant regroupe les propriétés physico-chimiques de la molécule d'acide salicylique :

Tableau I. 2 : propriétés physico-chimique de l'acide salicylique

Nom	l'Acide salicylique
Structure	
Longueur d'onde maximale	309 nm
Masse molaire	138.120 g/mol
Formule chimique	C ₇ H ₆ O ₃
pKa	3
Point de fusion	159 °C

I.5.Conclusion :

La présence des résidus des produits pharmaceutiques dans les matrices aquatiques représente une préoccupation environnementale et sanitaire mondiale en raison de leur persistance, leur bioaccumulation ainsi que leur toxicité notamment envers les organismes aquatiques. Des actions et des mesures doivent être mises en œuvre afin de limiter cette contamination en adoptant une meilleure gestion des produits pharmaceutiques non utilisés et en optimisant les performances des stations d'épuration des eaux usées. L'aspirine et l'acide salicylique font partie des produits pharmaceutiques les plus détectés dont l'élimination est impérative. [19]

Les Références :

- [1] A. Zid et L. Mahomed, 2020, Élimination de l'acide salicylique dans les milieux aqueux par extraction physique liquide-liquide : application de l'effet de sels , thèse de master, Blida .
- [2] I. Dayabou et M. Abdelkader, 2020, examen sur l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption, thèse de master, Boumerdes .
- [3].Thibault, V. (2017). Conception d'un outil d'évaluation de l'acceptabilité des Médicaments,. Thèse de Doctorat , Paris.
- [4]<https://www.univbejaia.dz/xmlui/handle/123456789/7117#:~:text=En%20Alg%C3%A9rie%2C%20C3%A0%20l'instar,sur%20la%20branche%20assurance%20maladie>. Consulté le 24 mai 2024.
- [5] Montiel A., juillet-août2006, Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux. Environnement, Risques & Santé , Vol. 5, n° 4.
- [6] M. Bocaly, 2010, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques . Synthèse documentaire , Paris
- [7] Bachelot, M. 2010, Contamination de moules (mytilus sp.) en milieu marin par des substances pharmaceutiques et produits de soin ,Thèse de Doctorat, université Montpellier.
- [8] Thebault, L. 1992, La pollution de l'eau par les médicaments, 53 p. Mémoire de fin d'études: Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique.
- [9] CHU de Montpellier, novembre 1999 , Enquête auprès des responsables traitement des eaux du CHU de Montpellier, de 3 hôpitaux rennais et de 6 hôpitaux parisiens ».
- [10] S, Gaamoune, 2010, Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux, thèse de magister,Sétif.
- [11] Bourouba , M. (2019). étude comparative de la qualité pharmaceutique d'un médicament générique et de son princeps suivie par une étude de pharmacovigilance : cas du diaphag® 80 mg. Mémoire de Master, Annaba.
- [12] N. Rahal, 2020, Étude de l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'abattement du diclofénac en milieu minéralisé , thèse de master,Biskra.
- [13]S. Djebiha et D. Mahyadine, 2023, Élaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux à base d'argile et de zéolithe locale, application à L'adsorption de l'Ibuprofen et de produits pharmaceutiques des effluents de Neurovit et Diaphag , thèse de master, Guelma .
- [14] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte, contre les changements climatiques du Québec, 2016, 12 p.
- [15] Montague, P., 1998, Drug in the water, Rachels,Environment and Health Weekly,Environmental Research Foundation.
- [17]<https://www.mixa.fr/l-univers-mixa/nos-conseils-d-experts/visage/tout-savoir-sur-l-acide-salicylique#:~:text=Historique.,la%20douleur%20et%20la%20fi%C3%A8vre> consulté le 29 mai 2024
- [18] <https://www.floxia.fr/acide-salicylique-definition-et-bienfaits-de-cet-actif> consulté le 29 mai 2024.
- [19] Ouarts, N. (2019). Biodégradation du diaphag à l'aide d'un biolaveur à cellules fixées . Thèse de Doctorat , Annaba.

Chapitre II :

Phénomène d'Adsorption

II.1.Introduction :

Le procédé d'adsorption est une technique plus efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganique. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations [1]. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans les domaines de traitement des eaux, industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques ainsi qu'aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons présenter des données de base sur l'adsorption à savoir sa définition, ses mécanismes, les lois de la cinétique et les isothermes d'adsorption (etc...). Une attention particulière sera consacrée au charbon actif en raison de sa grande utilisation dans le domaine de traitement des eaux. [2]

II.2.Historique :

Lowitz a d'abord observé les phénomènes d'adsorption dans les liquides en 1785. Quelques années plus tard, la première utilisation industrielle a eu lieu dans une raffinerie de canne à sucre, afin de décolorer les sirops. En 1860, on a utilisé du charbon de bois pour faire disparaître le goût et les odeurs des eaux. Les techniques d'adsorption ont connu leur développement au début du 20ème siècle, grâce aux connaissances scientifiques acquises dans ce domaine. Pendant la Première Guerre mondiale, on a pu mettre en évidence les capacités de purification du charbon actif dans diverses applications. [3]

II.3.Définition :

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y'aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. [4]

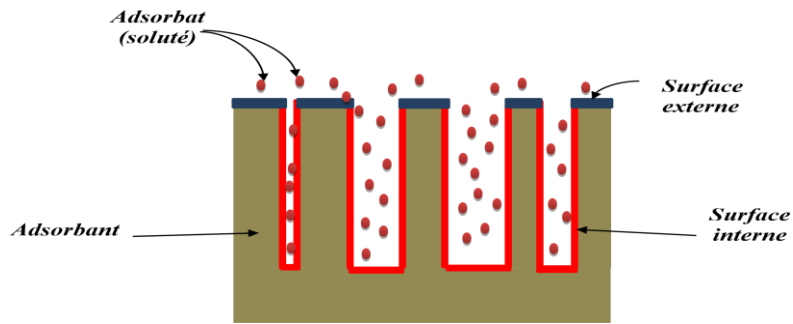


Figure II. 1: Représentation du Phénomène d'adsorption

L'adsorption dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Il est spontané et provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types distincts d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. [5]

II.4. Types d'adsorption :

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption).

II.4.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). La fixation de l'adsorbât sur la surface du solide se fait essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Waal. Elle est réversible et se produit sans modification significative des molécules adsorbées. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux. [6] en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbât dans la structure de l'adsorbant de dimensions voisines du diamètre des molécules [7].

II.4.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbât et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est de l'ordre de 200 à 400 kJ/mole (~ 5 à 40 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique) [8]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. [6]

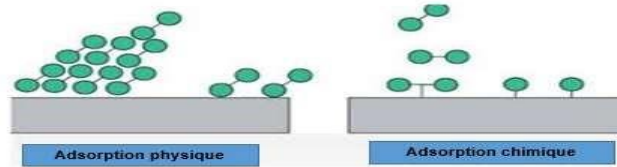


Figure II.2: Type d'adsorption

Tableau II. 1: la comparaison entre le phénomène de physisorption et de chimisorption. [8]

Propriétés	L'adsorption physique	L'adsorption chimique
Nature de l'interaction	Les forces de Van-der Waals	Des interactions chimiques spécifiques
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouches
Températures du processus	Processus relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Généralement réversible	Plus difficile à inverser (irréversible)
Désorption	Facile	Difficile
Forces d'adsorption	Plus faibles	Plus fortes
Chaleur d'adsorption	Basse (entre 5 et 40 kJ mol ⁻¹)	Élevée (supérieure à 100 kJ mol ⁻¹)
Cinétique	Rapide	Très lente
Sélectivité	Non sélective	Plus sélective

II.5. Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes. [9]

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption : proprement dite [10].

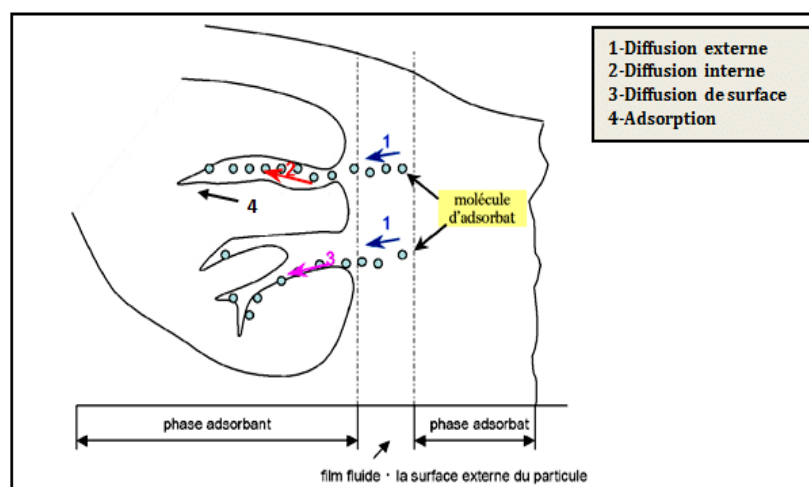


Figure II.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain. [10]

II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption : [10]

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

II.6.1. Les caractéristiques de l'adsorbant :

- **Volume poreux et fonctions superficielles**
- **Polarité :** Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant.
- **La surface spécifique :** La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en générale souhaitable, elle permet d'obtenir de

meilleures adsorptions.

II.6.2. Les caractéristiques de l'adsorbat :

- **La polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Plus l'affinité de l'adsorbant est élevée, plus l'adsorption est forte.
- **La solubilité** : La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils n'ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.
- **Masse moléculaire de l'adsorbat** : Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.
- **La concentration initiale**

II.6.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu :

- **La température** : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées .
- **L'agitation** : L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre .
- **Le pH** : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption .

II.7. Cinétique de l'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide. [12]

II.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

Le modèle de Lagergren (1898) suppose que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t . La relation proposée par Lagergren (1898) est donnée par l'équation (2.1)

$$dq/dt = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.1)$$

L'intégration de l'équation (3.1), entre l'instant initial ($t=0$) et l'instant t , aboutit la relation (2.2) qui donne l'expression de la quantité adsorbée Q_t en fonction du temps.

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

k_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹),

t : le temps de contact (min).

Ce modèle ne permet pas de bien représenter la cinétique sur toute la durée de l'adsorption, utiliser uniquement pour la phase initiale de l'adsorption (($t=0$) à ($t=t_e$)). [13,15]

II.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :

Le modèle de Ho et McKay considère le phénomène d'adsorption chimique comme étant l'étape limitant du processus d'adsorption. Les hypothèses de ce modèle sont (Ho et al.2000) :

- ✓ l'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- ✓ la vitesse de désorption est négligeable devant celle de l'adsorption,
- ✓ le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant

La relation proposée par Ho et McKay (1999b) est donnée par l'équation (2.3) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.3)$$

L'intégration de l'équation (2.3), entre l'instant initial ($t=0$) et l'instant t , conduit à la relation (2.4) qui donne l'expression de la quantité adsorbée Q_t en fonction du temps.

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{1 + Q_e k_2 t} \right) \quad (2.4)$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

k_2 : la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg/min),

t : le temps de contact (min).

Ce modèle est capable de représenter la cinétique sur toute la durée de l'adsorption. [14,15]

II.7.3. Modèle de la diffusion intra-particule :

Le modèle de Weber et Morris est un modèle basé sur la vitesse de diffusion peut être représenté par l'équation suivante : [8]

$$q_t = K_d t^{0.5} \quad (2.5)$$

Avec :

q_t : La quantité de soluté adsorbé à l'instant t . (mg. g⁻¹)

k_d : La constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mole. g⁻¹. min^{-1/2})

II.8. Isotherme d'adsorption :

De nombreux chercheurs ont postulé différents modèles, théoriques ou empiriques, afin d'élucider la corrélation entre la quantité d'adsorbant immobilisée à l'équilibre (Q_e) et la concentration à laquelle ce phénomène se produit (C_e). Ces relations, dépourvues d'aspects cinétiques, sont qualifiées d'isothermes. [16]

Une isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e ou $\frac{x}{m}$) et la concentration de soluté en solution (C_e), à l'équilibre. Une courbe d'isotherme permet essentiellement : [15]

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par un adsorbant,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbant.

II.8.1 : Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant définit la quantité d'adsorbat que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées dans la phase liquide ou gazeuse pour une température donnée. En employant la relation suivante : [8]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m} \quad (2.6)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption d'adsorbant (mg/g).

C_0 : concentration initiale adsorbat (mg/L) à $t=0$.

C_{eq} : concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution(L).

m : masse d'adsorbant (g).

II.8.2. Classification des isothermes d'adsorption :

II.8.2.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al :

La classification des isothermes d'adsorption la plus fréquemment utilisée est celle introduite par Giles et al. (1974). Comme indiqué dans cette classification (Figure II.4), quatre catégories principales d'isothermes peuvent être distinguées en fonction de la configuration d'origine de la courbe isotherme : type C (partition constante), type L(Langmuir), type H (Haute affinité) et type S(Sigmoïde).[15]

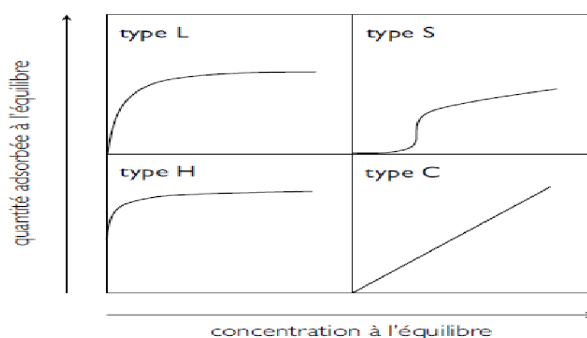


Figure II. 4: Classification des isothermes d'adsorption par Giles et al.

- Les courbes de Types S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

- Les isothermes de type L (dites de Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les courbes de type H (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. [17]

II.8.2.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al (l'IUPAC)

La classification de Brunauer et al. (1940) est plus connue sous l'appellation de la classification officielle de l'IUPAC. Cette classification compte six isothermes et les différentes boucles d'hystérésis figurent (II.5). [15]

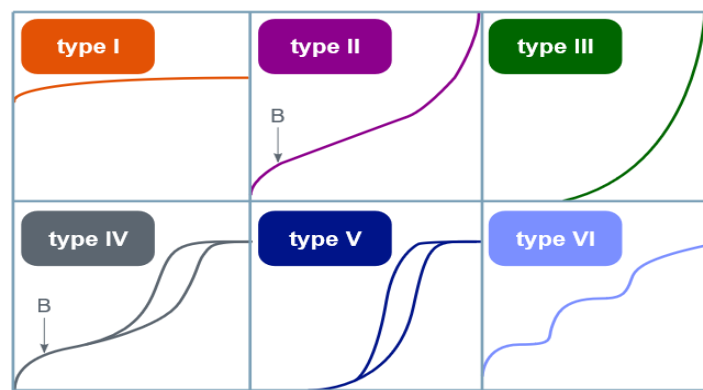


Figure II. 5: Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC

- type I sont obtenues avec les matériaux microporeux. La faible diversité concernant la taille des pores est à l'origine de la saturation atteinte à une pression relativement faible.
- type II montrent une variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée passant d'un remplissage monocouche à la formation de plusieurs couches. C'est le type d'isothermes obtenu avec adsorbants non poreux ou macroporeux.
- type III sont aussi obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elles sont caractérisées par de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce type d'isothermes est rarement rencontré.
- type IV sont identiques à celles de type II aux basses pressions. Un palier de saturation est toutefois observé aux pressions élevées. Ce type d'isothermes est obtenu avec les adsorbants mésoporeux. Généralement l'adsorption n'y est pas réversible, et on observe une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et celles de désorption.

- type V sont caractérisées par de faibles interactions adsorbant-adsorbat avec présence d'hystérésis. Elles sont obtenues aussi avec les adsorbants mésoporeux.
- type VI sont des isothermes à paliers. Elles sont caractéristiques de l'adsorption sur une surface quasi uniforme. [19]

II.8.3.Modélisation des isothermes d'adsorption :

II.8.3.1.Isotherme de Langmuir :

Etabli en 1918, Ce modèle d'adsorption monocouche a été initialement créé pour décrire l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides uniformes. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes : [17,18]

- ✓ La molécule adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule
- ✓ L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)
- ✓ L'adsorption est réversible.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_m b C_e}{(1+b C_e)} \quad (2.7)$$

Où :

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

X : masse de solutés adsorbés (mg).

Q_m : capacité maximale de l'adsorbant (mg/g), appelée aussi capacité ultime.

$1/b$: constante de dissociation de l'adsorbat (constante de Langmuir k_d).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

m : masse d'adsorbant.

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$C_e/Q_e = C_e/q_m + 1/(q_m b) \quad (2.8)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m.b$

II.8.3.2. Isotherme de Freundlich :

Le modèle proposé par l'Allemand Herbert Freundlich en 1906 est largement reconnu comme une équation empirique qui présente une utilité significative pour décrire l'équilibre d'adsorption dans les systèmes aqueux. Son application pour élucider le processus d'adsorption de composés organiques sur du charbon actif est particulièrement remarquable. La forme spécifique de cette équation est définie comme suit : [8]

$$Q_e = \frac{X}{m} = K_f C_e^{1/n_F} \quad (2.9)$$

K_f et n_F sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant. [10]

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\log(Q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.10)$$

II.8.3.3. Modèle BET (Brunaue, Emmett, Teller) :

Ce modèle permet le développement de multicouches d'adsorbat, avec une distribution uniforme des sites présents à la surface de l'adsorbant, ainsi que la présence d'une énergie d'adsorption qui lie la couche initiale de molécules adsorbées et d'une énergie secondaire qui lie les couches suivantes. De plus, le modèle prend en compte le concept de saturation et englobe la solubilité du solide dans le solvant, représentée par la concentration de saturation C_s . [20]

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{Kb \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + \frac{(Kb - 1)C}{C_0}\right]} \quad (2.11)$$

Ou :

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

KB : Constante de B.E.T.

II.9. Thermodynamique de l'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van' Thoff : [24]

$$\text{Log}K_p = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (2.12)$$

Le coefficient de partage représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_p = q_e / C_e \quad (2.13)$$

A partir du tracé de $\text{Ln } K_p$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.14)$$

K_p : constante d'équilibre ;

ΔH (cal.mol⁻¹) : variation de l'enthalpie ; ΔS (cal.mol⁻¹ K⁻¹) : variation de l'entropie ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbé ;

T : température absolue (K) ;

R : constante des gaz parfait.

Dans les cas de la physisorption, la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 2 à 6 Kcal.mol⁻¹. La chaleur de chimisorption est plus élevée. [29]

I.10. Domaine d'application de l'adsorption :

De nombreux avantages découlent des caractéristiques uniques qui distinguent l'adsorption des autres méthodes de séparation, à savoir : [21,22]

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications industrielles et environnementales, on cite :

- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels.

II.11. Généralité sur le charbon actif :

II.11.1. Définition :

Le charbon actif est un matériau carboné poreux, constitué principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Il se présente sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Il provient de diverses matières premières animales et végétales ou minérales (coque de noix de coco, tourbe, houille, bois, charbon, de noyaux de fruits et d'antracite ...). Tous ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores ; ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau. [24]

Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit : «Le charbon actif est un produit carboné doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne .Ce matériau issus des procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leur surface interne, il est par conséquent appelé adsorbant ». [23]

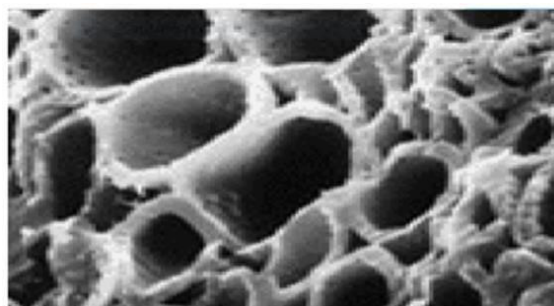


Figure II.6: Vue microscopique du charbon actif [25]

II.11.2. La structure de charbon actif :

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite .se présente comme une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéro éléments (hydrogène, oxygène, soufre ...). Selon la largeur des pores, la porosité est divisée en trois domaines : la microporosité lorsqu'elle est inférieure à 2 nm, la mésoporosité lorsqu'elle est comprise entre 2 et 50 nm et la macroporosité lorsqu'elle dépasse 50 nm. [17]

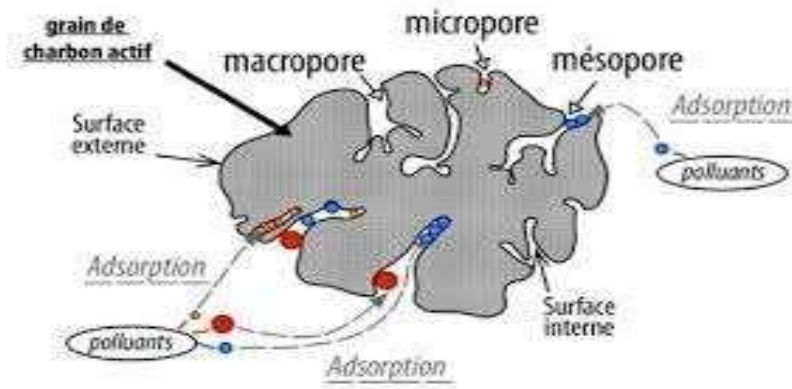


Figure II. 7: Structure du charbon actif

II.11.3. Différentes formes de charbon actif :

II.2.3.1. Les charbons actifs en poudre (CAP) : Ils sont caractérisés par une granulométrie de 20 μ m, des pores mésoporeux et une surface spécifique d'environ 658 m²/g Les CAP sont destinés en général aux traitements en phase aqueuse. On les mélange avec le produit à purifier, la dose à employer variant suivant les cas. Ils sont récupérés, après utilisation, par filtration ou décantation Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. [26,7]



Figure II. 8: Type de charbons actifs à poudre CAP [16]

II.11.3.2 Les charbons actifs en grain (CAG) :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en

résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption. [7]



Figure II.9 : Charbon actif en grain [27]

II.11.3.3. Les charbons actifs extrudé (CAE) : ils sont de forme cylindrique (figure II.9), avec des diamètres allant de 0.8 mm Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière. [28]



Figure II.9 : Charbon actif extrudé. [27]

II.11.4. Quelques applications du charbon actif :

Le charbon actif est utilisé dans différents domaines, sont :

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- la récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence.
- la dessiccation des gaz ou des liquides.
- Elimination des odeurs et couleurs.
- L'élimination de micropolluants organiques ou minéraux.
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.
- Récupération des vapeurs d'essence : les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt. [16 ,2]

- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales, ..)
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur.

II. 12. Conclusion :

Le traitement par adsorption est un procédé tertiaire conçu pour éliminer les impuretés minérales ou organiques que les procédés classiques peuvent ne pas éliminer efficacement. L'efficacité de ce procédé est déterminée par différents paramètres liés au matériau adsorbant, aux substances à éliminer et au milieu de dilution spécifique à traiter. De nombreuses lois régissent les phénomènes cinétiques et les mécanismes d'adsorption, principalement développées pour la rétention de gaz, puis appliquées aux phases liquides. Bien qu'il existe une grande variété d'adsorbants disponibles pour réduire les polluants, le charbon actif reste le matériau adsorbant le plus couramment utilisé dans le monde pour le traitement des eaux polluées. [7]

Les références :

- [1] L.AKRA, Elimination du sulfaméthoxazole (SMX) par adsorption sur un déchet forestier (caroube sauvage), Thèse de Master, Université Ferhat ABBAS, Sétif 1,2014.
- [2] N.RAHAL, Etude de l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'abattement du diclofénac en milieu minéralisé, Thèse de Master, université Mohamad khider –Biskra ,2020.
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. L'Evelyn and G. Maurin*, Adsorption by Powders and Porous Solids, Elsevier Ltd, Second edition 2014, page 06
- [4] El Azzouzi., préparation des composites bentonite-dérives de p4vp : application à la rétention des colorants textile, 1999.
- [5] G. Crini., Badot, P.-M., et Morin-Crini, N., Traitement des eaux par du chitosane intérêts, méthodes et perspectives. Technologies de l'eau, RE 126, 2009, p 1-13
- [6] S.AZIRI, Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [7] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénolique des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri -Tizi Ouzou ,2012.
- [8] F. CHERDOUD, Elaboration, caractérisation et application de nouveaux types de carbones activés pour l'élimination de polluants, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf de M'silla, 2024.
- [9] C.M.CREANGA, Procédé Ad-Ox d'élimination de polluants organiques non Biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, p. 10,11. (2007)
- [10] R.KHANOURI, et A.LABIDE, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Thèse de Master Académique, université Kadmi Merbah –Ouargla-,2013.
- [11] A.REFFAS, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010.
- [12] D. Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, Paris, 1992.
- [13] LAGERGREN, Sten. Zur theorie der sogenannten absorption gelas ter stoffe, PA Norstedt and soner. 1898, p 1-39.
- [14] HO, Yuh Shan, MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. J of Process Biochemistry. 1999b. 34(5), p 451-465.
- [15] H. CHERFAOUI et N. BOUSSOUAR, Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif, Ecole Nationale Polytechnique, 2020.
- [16] B. KHALFAOUI et W.BENBACHA, Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs, Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj ,2020.
- [17] A.BOUCIF, ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire Magister d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008.
- [18] Langmuir, I., 1916, The constitution and Fundamental properties of solids and liquids, Journal, O. American. Chemical Society, 38:2221-2295.

- [19] K.FOLLIVI, Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène, Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2015.
- [20] S.Guesmia, "L'adsorption Des Colorants (Bleu De Méthylène Et Chrome Iii) Sur La Bentonite". Thèse De Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2015.
- [21] G.Mahuzier, M. Hamon, P. Rognon, D.Ferrier ; Chimie Analytique : Tome 2
- [22] S.SABRINA, Etude comparative de l'adsorption de phénol sur le charbon actif et l'amidon, Mémoire de Master, Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimy de Bordj Bou Arreridj, 2019.
- [23] N. Chaouch, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar, Batna, 2014.
- [24] M. IBRAN, A. MOUMEN, Examen sur l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption, Mémoire de Master, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2020.
- [25] O. Belyouci, Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés. thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [26] 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. Thèse pour obtenir le grade de MASTER D'Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [27] B.Mouffok et Y. Cherif, sujet Etude de l'élimination de l'acide 2,4 dichlorophénoxyacétique par charbon actif commercial, Mémoire de master académique, Université Abdelhamid Ibn Badis –Mostaganem-, 2020.
- [28] Villa p, (2003). La culture de l'olivier. Edition De Vecchi S.A. Paris. (78).
- [29] S.Hammou et S. Gaboussa, Elimination des polluants organique par adsorption sur bentonite de Touggourt, Thèse de Master, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED, 2016.

Chapitre III :

Etude expérimental

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons suivre les étapes suivantes :

- synthèse de l'aspirine.
- Caractérisation de la structure poreuse du charbon actif commercial et charbon actif bio.
- Etude de l'influence des principaux paramètres physico-chimiques influençant l'adsorption des produits pharmaceutiques (acide salicylique et aspirine) à partir des solutions aqueuses.
- Modélisation des résultats obtenus : application d'isothermes d'adsorption

III.1.Matériels utilisés :**➤ spectrophotomètre UV visible :**

Un spectrophotomètre UV visible (GHIMADZU), l'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution chargée en ASP et AS traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé organique (ASP ,AS) recherché comme le montre la loi de **Beer–Lambert** :

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon LC \quad (3.1)$$



Figure III. 1: spectrophotomètre UV visible

Avec : **T** : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient d'extinction.

L : épaisseur de la cuve.

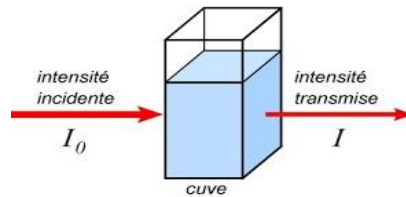


Figure III. 2: Dosage d'une espèce chimique en solution

➤ Spectroscopie infrarouge (IRTF) :

La spectroscopie (IRTF) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbé.



Figure III. 3: Spectroscopie infrarouge (IRTF)

➤ pH mètre :

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH mètre de laboratoire. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solution tampons commerciales de pH 4-7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique HCl (concentré) et la soude NaOH (0.01 M).



Figure III. 4: Un pH mètre

➤ **Diffractomètre des rayons X(DRX) :**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline des matériaux en mesurant l'intensité des rayons X diffractés par les atomes dans un cristal.



Figure III. 5: Diffractomètre des rayons X

➤ **Centrifugeuse (SIGMA) :**

Méthode utilisé pour séparer les composants d'un mélange en fonction de leur densité par l'application de la force centrifuge.



Figure III. 6: Centrifugeuse (SIGMA)

III.2.Les produits :

III.2.1. Les produits pour faire cette étude sont :

- Adsorbat (ASP, AS)
- Adsorbants (CAC, CAB)

III.2.2. Les produits utilisés pour la synthèse de l'aspirine :

- Acide salicylique.
- Anhydride éthanoïque.
- Ethanol.
- Acide sulfurique.
- Eau distillé.
- Chlorure ferrique.

III.2.3. Les produits utilisés pour l'ajustement du pH :

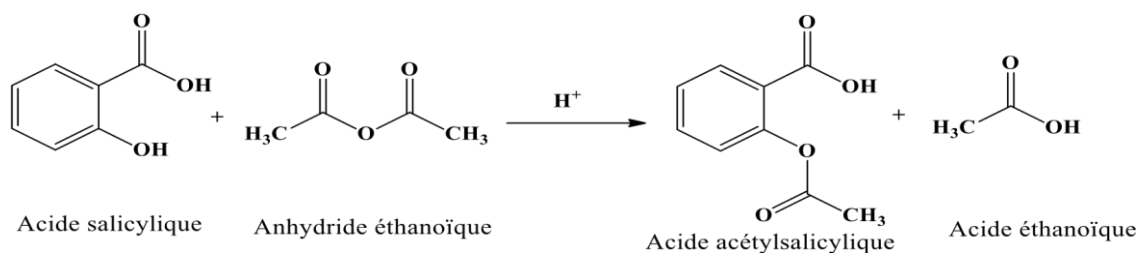
- Solution de NaOH (0,1N) pour l'ajustement de pH dans les milieux basiques.
- Solution d' HCl (0,1N) pour l'ajustement de pH dans les milieux acides.

III.2.4. Les produits utilisés pour la caractérisation de l'adsorbant

- L'iodure de potassium et l'iode sublimé pour la préparation de solution d'I₂ (0,1N).
- Solution de Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ (0,1N).
- Solution d'HCl (5%).
- solution d'amidon.
- Solution de NaOH (0,1N).
- Solution d' HCl (0,1N).
- Indicateur colorée PPT.

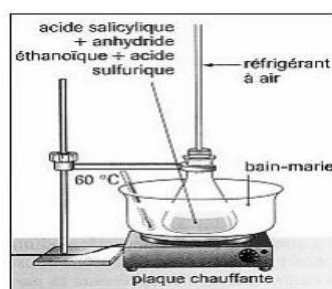
III.3.synthèse de l'aspirine :

- Equation de la réaction :



➤ Synthèse :

- Préparation de montage, la température du bain marie devra être de l'ordre de 60°C. Ne pas dépasser 80°C.
- Utilisation de la verrerie bien sèche.
- dans un erlenmeyer on introduit 3 g d'acide salicylique en poudre. On Ajoute 5 ml d'anhydride éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré avec un compte-goutte.
- On Adapter un réfrigérant à air dessus l'erlenmeyer et chauffer environ 20 min, en agitant régulièrement et en surveillant la température.



FigureIII.7: Montage pour la synthèse d'aspirine

➤ Cristallisation et séparation de l'aspirine du mélange réactionnel

- Après les 20 min, on arrête le bain-marie et rajoute progressivement, par petites quantités, environ 20 ml d'eau distillée froide. Pour détruire l'excès d'anhydride.
- On Refroidi l'erlenmeyer sous l'eau du robinet ou placer le dans un bain d'eau glacée (eau froide + glaçons) pendant 10 minutes et ne pas agiter.
- On observe la cristallisation de l'aspirine.
- Au final, la Filtration des cristaux obtenus sur entonnoir Büchner et les rincer à l'eau distillée puis l'essorage.

➤ Purification et Recristallisation L'aspirine obtenue impure doit être purifiée :

- On Dissoudre à chaud les cristaux obtenus dans 3 ml d'éthanol en chauffant avec précaution.
 - On Ajoute lentement de l'eau distillée chaude 15 ml pour dissoudre les impuretés.
 - On chauffe directement sur la plaque à 80 C° et on met l'agitation en route.
 - On Laisse refroidir l'erlenmeyer d'abord à l'air libre puis dans un bain d'eau glacée.
- De belles aiguilles apparaissent, l'aspirine purifiée cristallise lentement.
- Après filtration et lavage du précipité à l'eau glacée, on l'essor.

➤ **2- Identification de l'aspirine obtenue :**

Pour vérifier la pureté de l'aspirine recristallisée, une méthode peut être utilisée : la Caractérisation de la fonction phénol (ϕ -OH).

La molécule d'acide salicylique possède une fonction phénol ϕ -OH que ne possède plus l'acide acétylsalicylique. Un complexe coloré $[\text{Fe}(\text{O}\phi)_4]^-$ se forme entre les ions Fe^{3+} et les ions $\phi\text{-O}^-$ (base conjuguée du phénol ϕ -OH), complexe dont la couleur dépend des substituants présents sur le cycle aromatique (violette pour l'acide salicylique).

Dans un tube à essai :

Eau + acide acétylsalicylique + solution aqueuse de (FeCl_3), on remarque que y a pas de changement de couleur (reste jaune) **L'aspirine est pure.**

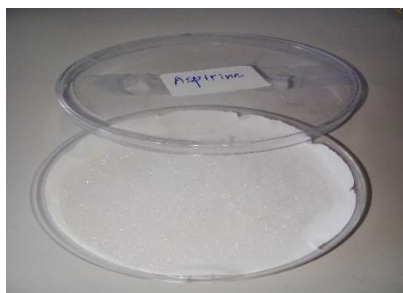


Figure III. 8: L'Aspirine synthétisée

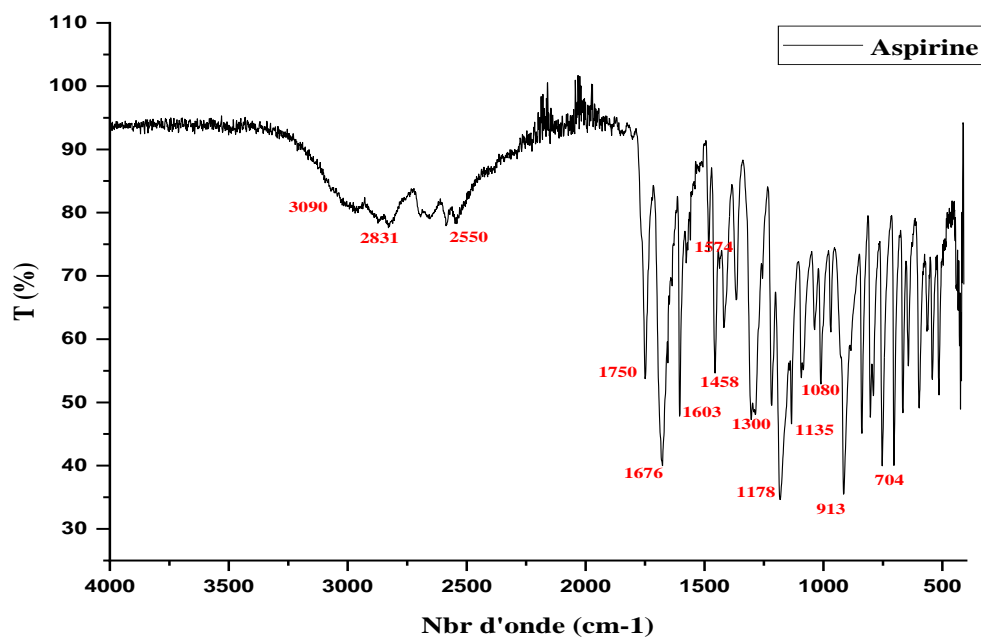


Figure III. 9: Spectre infrarouge de l'aspirine.

Les interprétations des bandes d'absorptions sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Analyse spectrale d'aspirine

FTIR (cm ⁻¹)	3090	2831	2695- 2550	1750	1676	1603	1574	1458	1300	1178	1080	913
Assignement	C-H; COH	CH ₃ ; C-OH	P-O-H	C=O ester	C=O acide	C=C	C-C	-CH ₃	C-O acide	C-H	C-O ester	C-C

III.4.caracterisation d'adsorbant :

III.4.1. pH point zéro charge (pH_{pzc}) :

Le pH est un facteur très important pour déterminer les propriétés d'adsorption des matériaux. Donc, il est nécessaire de connaître le point isoélectrique qui est défini comme une valeur du pH où la surface des matériaux possède une charge nulle (entre les charges positives et les charges négatives). [2] On détermine le pHi expérimentalement comme suit :

- Préparation des solutions et à différent pH initiaux allant de 2 à 12,
- Le pH est ajusté par addition de HCl et NaOH à 0.01M.
- Mise en contact des masses de (CAC, CAB) de 150 mg dans une solution de 50 ml, sous agitation pendant 72 heures, en suite on centrifuge les solutions et mesuré le pH finale.

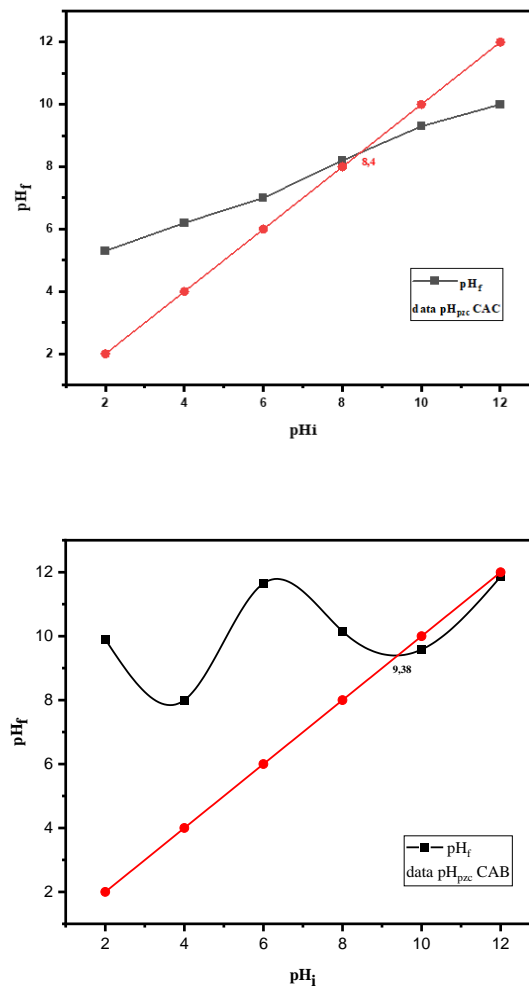


Figure III. 10: Courbes représentent les pH_{pzc} des charbons CAC et CAB.

La surface du charbon actif peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} du charbon ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH_{pcz} du charbon ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface de charbon actif présente une charge négative, qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. Les résultats montrent que les deux charbons ont un comportement basique, avec des valeurs de pH_{pcz} respectives de 8,4 et à 9,38 pour le CAC et CAB.

III.4.2. Diffraction des rayons X de CAB :

Le charbon actif CAB a été analysé par diffraction des rayons X (DRX), qui est une méthode fondamentale pour évaluer la structure d'empilement du charbon, la **Figure (III. 11)** montre le diffractogramme obtenu. Nous avons remarqué que le spectre présente des pics

étroits et nets d'intensité élevée, qui révèlent une structure cristalline, une caractéristique précieuse pour un matériau hautement poreux.

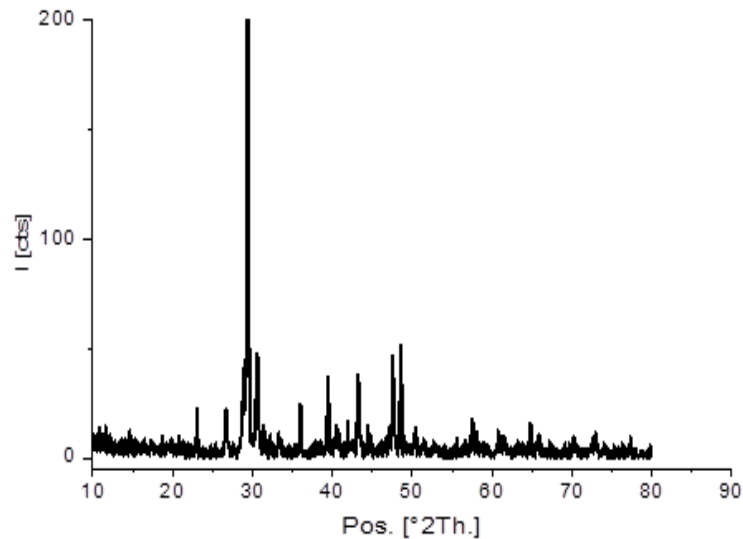
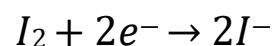


Figure III. 11: DRX de CAB

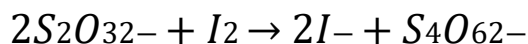
Nous avons observé que pour l'échantillon présente un large pic d'intensité à 2θ élevé, s'étendant de 28° à 30° et des pics moyens s'étendant de 32° à 49° . Ces pics correspondent aux réflexions caractéristiques dans le cas des matériaux carbonés graphitisés et du carbonate de calcium CaCO_3 , de tri-carbonate de calcium, de fer et de magnésium $(\text{Ca, Fe, Mg})(\text{CO}_3)_3$, de di-carbonate de calcium, et de magnésium $(\text{Ca, Mg})(\text{CO}_3)_2$, aussi du Quartz ; SiO_2 en trace.

III.4.3 : Indice d'iode :

- **Définition :** L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité de l'adsorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 N [1].
- **Méthode iodométrique [1] :** L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydo-réduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



➤ **Préparation des solutions :**

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. on pèse 3,32 g d'iodure de potassium KI et le dissout dans une quantité d'eau dans un erlenmeyer de 250ml .Après on pèse 2,54g d'iode et les rajouter grain par grain, puis on complète avec l'eau distillé jusqu'à 200ml. Et on agite pendant 24 heures afin de dissoudre tous les cristaux d'iode. Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, de concentration 0,1 N, on introduit 6,2 g de ce sel dans une fiole jaugée à 250ml. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Pour préparer une solution de HCL 5%, dans un erlenmeyer de 250ml, on introduire une quantité d'eau distillé, puis on ajoute de 1,35ml de HCL (concentré 37%) et on complète avec l'eau jusqu'au 100ml.

Pour préparer une solution d'amidon 0,1N, on pèse 1g d'amidon et on le dissoudre dans 10ml d'eau distillé sous agitation, puis on ajoute 80ml d'eau distillé chaude (jusqu'à l'ébullition).on met le mélange chauffée pendant 2 minutes et le laisse à refroidir.

➤ **Détermination de l'indice d'iode :**

On pèse 0,2 g de CAC qui a été séché auparavant à 110°C dans l'étuve pendant 30 minute, le transposer dans un bécher, ajouter 10ml d'HCl et porter à ébullition pendant 1 minute. Laisser refroidir à température ambiante, transposer 25ml de la solution d'iode dans le bécher, et agiter pendant 2 minutes, filtrer, ensuite écarter les 14 à 15 ml du filtrat. Pipeter 15 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la solution

devienne jaune pâle, ajouter 1 ml d'amidon fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V_{eq} .

On fait les mêmes étapes pour le charbon Bioactive (CAB)

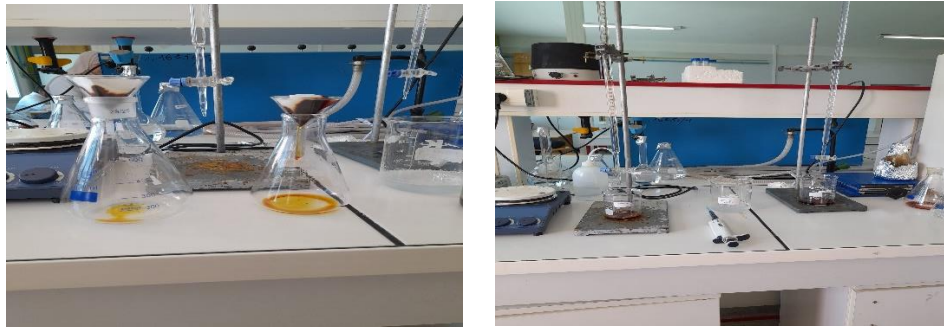


Figure III. 12: Caractérisation des adsorbants (CAC/CAB) par indice d'iode

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{\left(C_0 - \frac{C_{\text{thio}} V_{\text{thio}}}{2V_{I_2}}\right) M_{I_2} V_{\text{ads}}}{m_c}$$

C_0 : Concentration initiale de la solution d'iode (mol/l)

C_{thio} : Concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mol/l)

V_{thio} : Volume de thiosulfate versé à l'équivalence (ml)

V_{I_2} : Volume d'iode dosé (ml)

M_{I_2} : masse molaire d'iode (g/mol)

V_{ads} : Volume d'adsorption (ml)

m_c : la masse de charbon (g)

III.4.4. Indice de Bohem : Est une méthode de neutralisation sélective ou titrage consiste à neutraliser les groupes oxygénés en fonction de leur force acide sur le charbon actif et à estimer la quantité de groupes basiques dans le matériau. [3]

➤ **Préparation des solutions :**

Pour préparer une solution de HCL 0.1N dans un erlenmeyer de 250ml, on introduire une quantité d'eau distillé, puis on ajoute de 2,039 ml de HCL (concentré 37%) et on complète avec l'eau jusqu'au 250ml.

Pour préparer une solution de NaOH, de concentration 0,1 N, on introduit 1 g de NaOH dans une fiole jaugée à 250ml. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que la soude se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

➤ **Détermination de l'indice de Bohem :**

On pèse 0,15 g de CAC qui a été séché auparavant à 110°C dans l'étuve pendant 30 minute, le transposer dans un erlenmeyer 80ml, verser 50ml d'HCl et porter à agitation pendant 3 jours. Filtrer, ensuite écarter les 15 ml du filtrat. Pipeter 15 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, on ajoute deux gouttes de PPT (la couleur reste transparente) et titrer avec NaOH jusqu'à ce que la solution devienne rose, noter le volume V_{eq} .

On pèse 0,15 g de CAC qui a été séché auparavant à 110 °C dans l'étuve pendant 30 minute, le transposer dans un erlenmeyer 80ml, verser 50ml de NaOH et porter à agitation pendant 3 jours. Filtrer, ensuite écarter les 15 ml du filtrat. Pipeter 15 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, on ajoute deux gouttes de PPT (la solution a pris une couleur rose) et titrer avec HCl jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V_{eq} .

On fait les mêmes étapes pour le charbon Bioactive (CAB)



Figure III. 13: Caractérisation des adsorbants (CAC/CAB) par indice de BOHEM.

Tableau III. 2: Valeurs des indices d'iode et de Bohem du charbon actif commerciale et charbon actif bio

Caractérisation	Indice d'iode (mg/g)	Indice de Bohem (mmol/g)
Charbon actif commerciale	328.198	3.5 pour les groupes acides 0.33 pour les groupes basiques
Charbon actif bio	284.0175	3.73 pour les groupes acides 1.33 pour les groupes basiques

➤ **Analyse comparative d'indice d'iode :**

• **Indice d'iode du charbon actif commercial** : Cette valeur suggère une surface spécifique relativement élevée, ce qui est typique des charbons actifs avec une proportion significative de micropores. Cependant, elle n'est pas assez élevée pour indiquer une structure dominée exclusivement par les micropores. Il est probable que ce charbon possède une combinaison de micropores et de mésopores.

• **Indice d'iode du charbon activé par acide** : Cette valeur est légèrement inférieure à celle du charbon commercial, mais reste assez élevée. Cela suggère également une surface spécifique relativement élevée avec une proportion significative de micropores, mais probablement avec une plus grande contribution des mésopores par rapport au charbon commercial.

➤ **Analyse comparative d'indice de bohem**

1. **Charbon Activé par l'Acide Phosphorique** :

- **Groupes Acides** : La concentration de groupes acides est légèrement plus élevée (3,73 mmol/g) par rapport au charbon commercial. Cela pourrait indiquer une surface plus riche en groupes fonctionnels acides, ce qui peut être favorable pour l'adsorption de molécules basiques.
- **Groupes Basiques** : La concentration de groupes basiques (1,33 mmol/g) est également plus élevée que celle du charbon commercial. Cela signifie que ce charbon possède une plus grande diversité de sites adsorbants, ce qui pourrait améliorer son efficacité pour adsorber une gamme plus large de contaminants.

2. **Charbon Commercial** :

- **Groupes Acides** : La concentration de groupes acides est de 3,5 mmol/g, ce qui est relativement élevé et comparable à celle du charbon activé par l'acide phosphorique. Ce charbon peut également être efficace pour adsorber des molécules basiques.
- **Groupes Basiques** : La concentration de groupes basiques est beaucoup plus faible (0,33 mmol/g), ce qui signifie que ce charbon pourrait être moins efficace pour adsorber des contaminants acides par rapport au charbon activé par l'acide phosphorique.

III.5. Adsorption d'ASP et AS :

III.5.1. Préparation des solutions d'ASP et AS :

- ❖ Pour préparer une solution mère de ASP de concentration 1g/L on pèse 1g de poudre de

ASP et on la rajoute dans une fiole jaugée de 1000 ml et on les dissout dans une quantité de méthanol (10ml), ensuite on agite, la fiole étant fermée jusqu'à ce que la masse se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1000 ml), la concentration correspondante est de 1g/L.

- ❖ Pour préparer une solution mère de AS de concentration 1g/L on pèse 1g de poudre de AS et on la rajoute dans une fiole jaugée de 1000 ml et on les dissout dans une quantité de méthanol (10ml), ensuite on agite, la fiole étant fermée jusqu'à ce que la masse se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1000 ml), la concentration correspondante est de 1g/L.

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère.

III.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour l'acide salicylique et l'aspirine, un balayage spectral (figure III.) est réalisé entre 200 et 400 nm afin d'identifier la longueur d'onde λ pour laquelle l'absorbance est maximale.

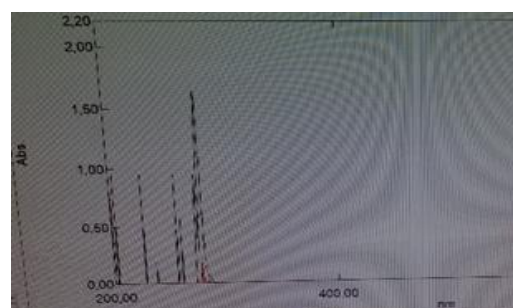
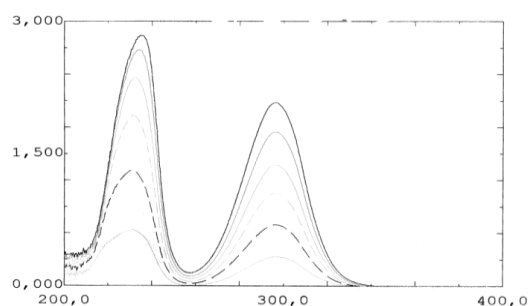


Figure III. 14: Balayage spectral de la solution AS

Figure III. 15: Balayage spectral de la solution ASP

Les figures(III.14) (III.15), Montrent que l'absorbance de l'acide salicylique et l'aspirine sont maximale à une longueur d'onde (λ_{max}) égale à 309nm, 266nm respectivement. La courbe d'étalonnage qui représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'AS et ASP ont été ensuite établie à cette valeur de λ_{max} par spectrophotométrie UV-visible d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution d'une solution mère ($C_0=1g/L$ en AS, ASP). Les résultats et les courbes obtenus sont représentés dans le tableau (III.4) et les (III.16 /III.17 Figures)

Tableau III.3 : Valeurs de : $A = f(C)$ de la courbe d'étalonnage de AS et ASP

C (mg/l)	5	10	20	30	40	50	60
Abs(AS)	0,402	0,469	0,633	0,824	1,040	1,223	/
Abs(ASP)	0.148	0.168	0.195	0.213	/	0.29	0.349

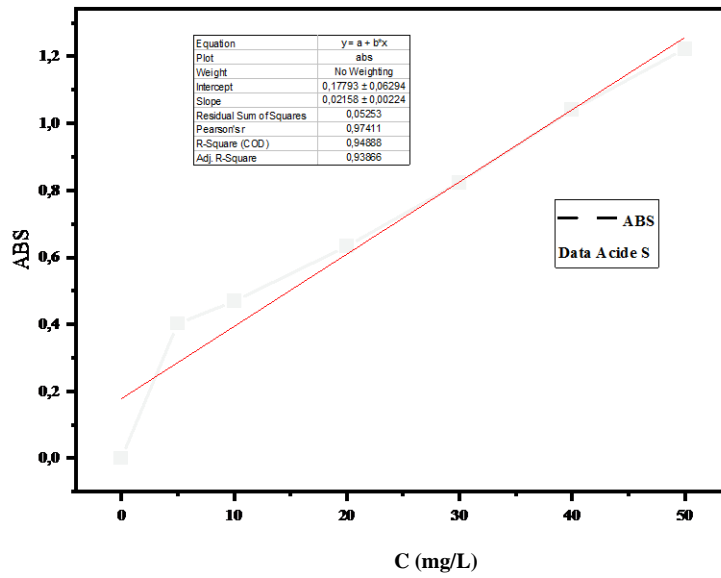


Figure III. 16: Courbe d'étalonnage d'AS

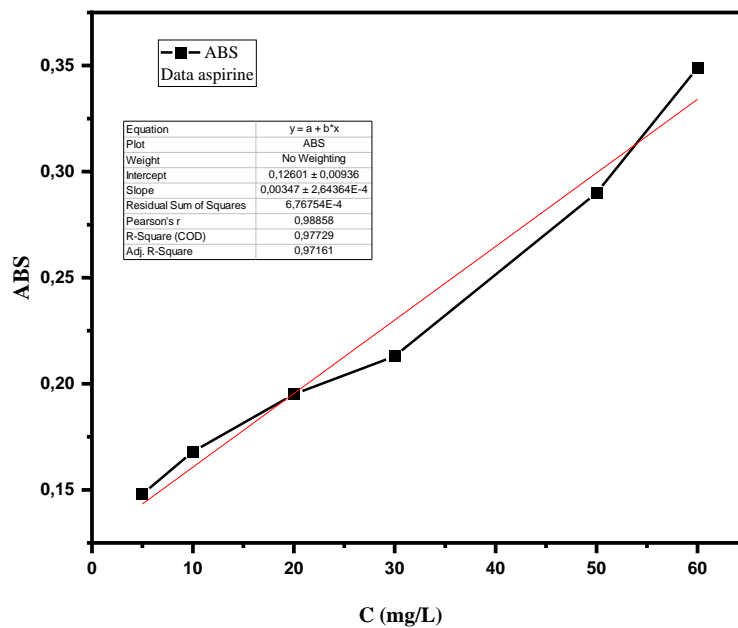


Figure III. 17: Courbe d'étalonnage d'ASP

III.5.3. Etude des paramètres physico-chimique d'adsorption :

Afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption de l'aspirine et l'acide salicylique, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

III.5.3.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'aspirine et l'acide salicylique :

Afin d'étudier le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour AS et ASP, nous avons préparé deux solutions de concentration de 50 mg/L et nous avons suivi la procédure suivante :

Dans une série des bouteilles en verre, on a introduit successivement une masse connue de charbon actif (100mg) (CAC/CAB) et 20 ml de la solution préparée. L'ensemble est agité à des temps d'agitation (10, 20, 30, 40,60, 90, 120 minutes), puis filtré et centrifugé et analysé par spectrophotométrie afin de déterminer la concentration restante du ASP et AS.

Tableau III.4 : Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption d'AS par CAC et CAB.

t (min)	10	20	30	40	60	90	120
Qe(CAC)	3,12	3,65	3,89	3,91	4,415	4,67	4,75
Qe(CAB)	3,39	3,40	3,47	3,62	3,65	3,66	/

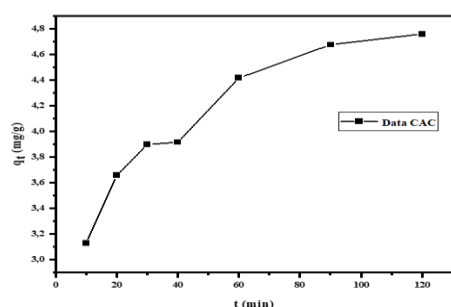


Figure III. 18 : Effet de temps de contact sur l'adsorption d'AS par CAC

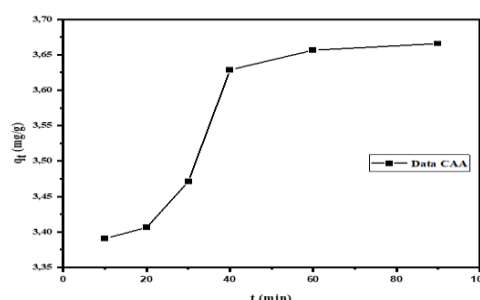


Figure III. 19: Effet de temps de contact sur l'adsorption d'AS par CAB

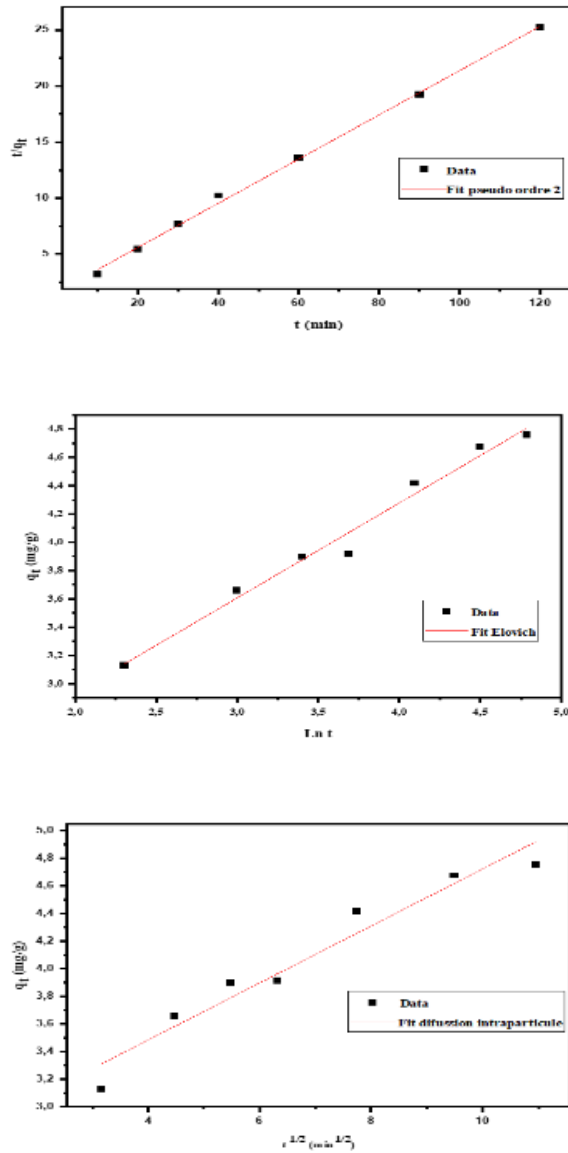


Figure III. 20: modélisation de l'effet de temps d'équilibre selon (po2, Elovich, intra- particule) de l'adsorption par CAC

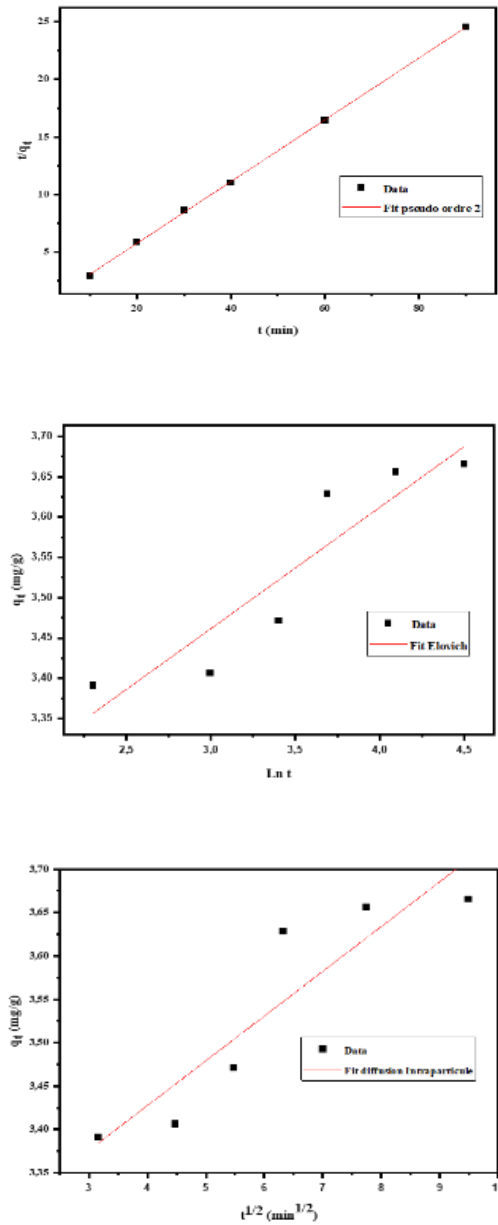


Figure III. 21 : modélisation de l’effet de temps d’équilibre selon (po2, Elovich, intra- particule) de l’adsorption par CAB

Tableau III.5 : Résultats du temps d’équilibre de l’adsorption d’ASP par CAC

t (min)	10	20	30	40	60	90	120
Qe(CAC)	1,94	3,14	6,91	7,71	11,14	11,68	11,99

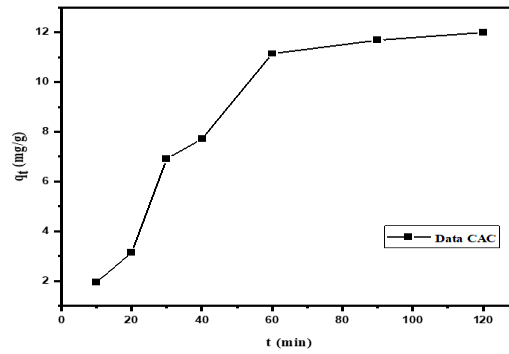


Figure III. 22: Effet de cinétique par l'adsorption d'ASP sur CAC

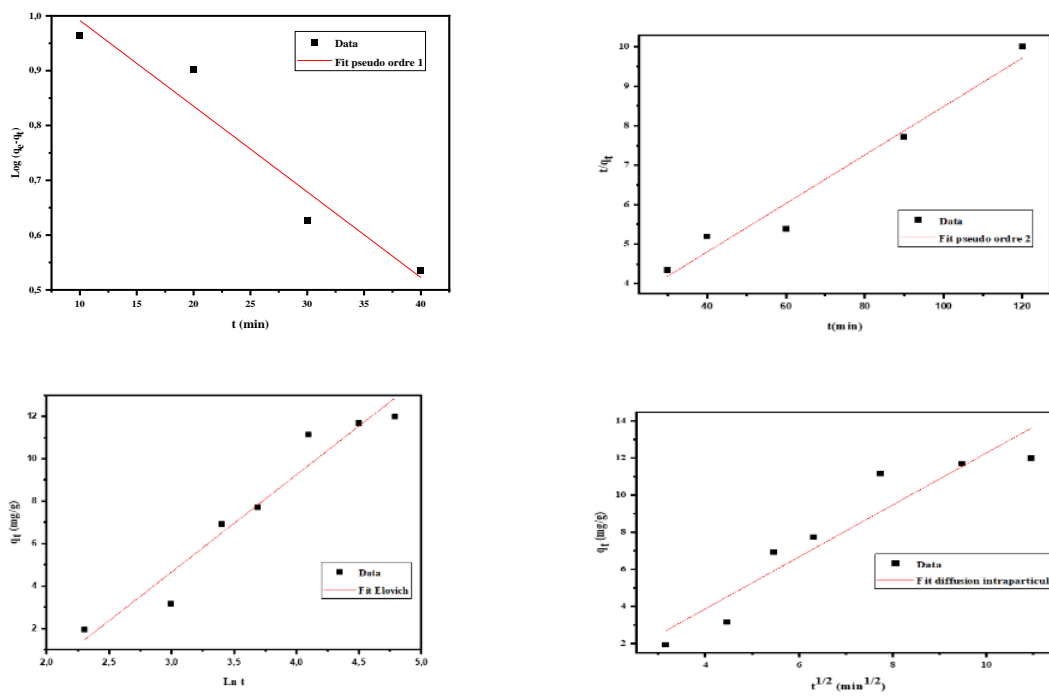


Figure III. 23 : modélisation de l'effet de temps d'équilibre selon (po1, po2, Elovich, intra- particule) de l'adsorption d'ASP par CAC

Tableau III.6 : Résultats de modélisation de cinétique d'adsorption selon (po1, po2, Elovich, intra- particule) du CAC et CAB

	AS				ASP			
	CAC				CAC			
	Po1	Po2	Elovich	Intraparticule	Po1	Po2	Elovich	Intraparticule
R²	/	0,9977	0,97768	0,93771	0,90443	0,95634	0,93362	0,8744

K	/	0,11804	A 1,4906	0,20654	-0,035996	0,026166	a 0,2178	1,3997
Q_m(mg/g)	/	2,25217	4,34089	4,2585	14,05335	4,03534	20,6637	9,11037
H	/	0,59875	B 7,2223	C 2,6587	/	0,426059	B 6,9004	C -1,73
		CAB			CAB			
R²	/	0,99965	0,81557	0,80117	/	/	/	/
K	/	0,65344	A 6,6445	0,0516	/	/	/	/
Q_m (mg/g)	/	1,93184	3,6264	3,62090	/	/	/	/
H	/	2,43866	B 73148474,1	C 3,2212	/	/	/	/

- Les figures (III.18/III.19) montrent que la quantité d'adsorption de AS sur CAC est maximal pour un temps de 1h, par ailleurs la quantité d'adsorption de AS sur CAB est maximal pour 1h30min. on va utiliser les mêmes résultats pour l'adsorption d'ASP. Par conséquent, on va utiliser ce temps pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.
- La cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre pour AS sur le CAC, avec un coefficient de corrélation 0,99. Et un modèle de pseudo-second-ordre pour ASP sur le CAC, avec un coefficient de corrélation 0,95. Par ailleurs, La cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre pour AS sur le CAB, avec un coefficient de corrélation 0,99965.
- Nous concluons que l'adsorption est chimique.

III.5.3.2. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption d'AS et ASP

On introduit dans une série des bouteilles contenant successivement des masses de 50, 150, 200, 300 grammes de notre adsorbant et 20 ml de la solution d'ASP/AS de concentration de 50 mg/L.

Le mélange est agité pendant un temps de 1 heure 30min pour CAB et 1 heure pour CAC, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Tableau III.7 : Résultats de la masse d'équilibre de l'adsorption d'AS par CAC et CAB.

masse (mg)	50	100	150	200	300
Qe(CAC)	2,92	4,75	1,53	1,22	1,18
Qe(CAB)	2,55	3,66	2,78	2,18	1,74

Tableau III.8 : Résultats de la masse d'équilibre de l'adsorption d'ASP par CAC et CAB.

masse (mg)	50	100	150	200	300
Qe(CAC)	18,38	9,49	6,42	4,88	3,36
Qe(CAB)	17,49	8,52	6,16	4,55	2,95

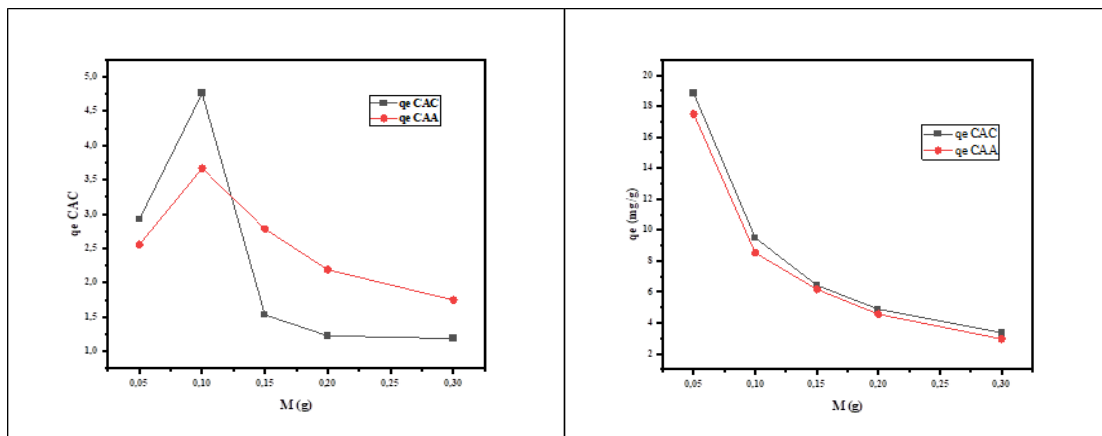


Figure III. 24: Effet de masse par l'adsorption d'AS et ASP sur CAC et CAB

La figure (III. 24) montre que la quantité d'adsorption de AS est maximal pour une masse de 100mg, par ailleurs la quantité d'adsorption de ASP est maximal pour 50mg.

Par conséquent, on va utiliser cette nouvelle masse pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

III.5.3.3. Etude de l'influence de pH de la solution sur l'adsorption de l'AS et l'ASP :

Dans une série des bouteilles, nous avons introduit 20 ml de solution connue de AS et ASP de concentration 50mg /L. Le pH initiale des solutions de polluant sont ajustés en utilisant

(NaOH 0.1N et HCl concentré) afin d'obtenir les différentes solutions de pH (1,5-4-7-10). Les conditions suivantes ont été adoptées, nous avons ajouté une masse de 0,1 g de CA pour AS et 0,05g pour ASP.

Le mélange est agité pendant un temps de 1heure 30min pour CAB et 1heure pour CAC, puis filtré et analysé par spectrophotomètre

Tableau III.9 : Effet de pH sur l'adsorption d'AS sur CAC et CAB.

pH	1,5	4	7	10
Qe(CAC)	99,997	99,989	99,9896	99,9893
Qe(CAB)	71,80	68,42	66,70	67,07

Tableau III.10 : Effet de pH sur l'adsorption d'ASP sur CAC et CAB.

pH	1,5	4	7	10
Qe(CAC)	99,999	99,998	99,9984	99,9976
Qe(CAB)	96,61	94,39	92,49	94,53

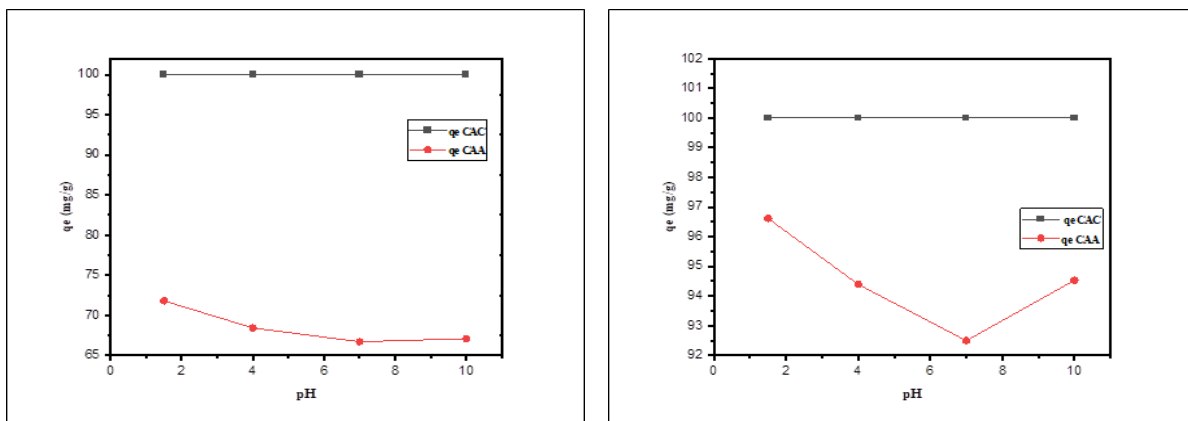


Figure III. 25 : Effet de pH par l'adsorption d'AS et ASP sur CAC et CAB

D'après la figure (III.25) on constate que la meilleur quantité d'adsorption est obtenu d'une manière générale à pH acide, et que quantité d'adsorption atteint son maximum à un pH égal à 1,5 pour AS et ASP. Ce pH va être établi dans l'effet de température et l'isotherme d'adsorption.

III.5.3.4. Etude de l'influence de température sur l'adsorption d'AS et ASP

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de AS et ASP par notre charbon, des flacons contenant 20mL de solution de ASP/AS.de concentration 50 mg/L et de pH 1.5, auxquelles nous avons ajouté 0,1g de charbon actif pour AS et 0,05g pour ASP, et placé dans un bain marie et régler la température (10°C , 25°C, 30°C, 45°C), l'ensemble est agité pendant une heure 30 min pour CAB et 1heure pour CAC , puis filtré et centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Tableau III.11 : Effet de la température sur l'adsorption d'AS sur CAC et CAB.

T(K)	283	298	303	318
1/T	0.0035	0.00335	0.0033	0.0031
Ln K_L (CAC)	0,59	0,006	0,50	0,72
Ln K_L (CAB)	0,31	0,10	0,44	0,48

Tableau III.12 : Effet de la température sur l'adsorption d'ASP sur CAC et CAB

T(K)	283	298	303	318
1/T	0.0035	0.00335	0.0033	0.0031
Ln K_L (CAC)	1,86	1,05	0,41	1,45
Ln K_L (CAB)	1,02	0,93	0,15	1,40

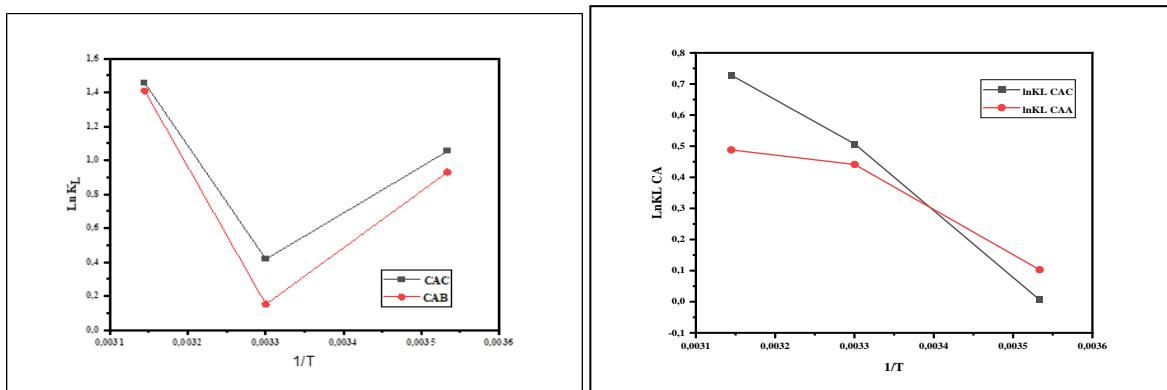


Figure III. 26: Effet de Température par l'adsorption d'AS et ASP sur CAC et CAB

A partir du tracé de la figure (III.26). ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les tableaux (III.12), (III.13) Regroupent les grandeurs thermodynamiques pour AS et ASP.

Tableau III.13 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de AS

Carbones actives	$\Delta_{ads} HT$ (KJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{ads} ST$ (KJ mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R2	$\Delta_{ads} GT$ (KJ·mol ⁻¹)		
				10 °C	30 °C	45 °C
CAC	-15,639936	0,055463616	0,9889	0,01415571	1,27837315	1,92657161
CAB	8,54048	0,031269056	0,914	0,24210882	1,11240876	1,29097441

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption d'AS se fait avec des réactions non spontanées.

Une valeur négative de ΔH pour CAC implique une réaction exothermique entre l'adsorbant et l'adsorbant. D'autre part une valeur positive de ΔH pour CAB implique une réaction endothermique entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Tableau III.14 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de ASP

Carbones actives	$\Delta_{ads} HT$ (KJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{ads} ST$ (KJ mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R2	$\Delta_{ads} GT$ (KJ·mol ⁻¹)		
				10 °C	30 °C	45 °C
CAC	-6,1374976	0,0285376	0,0761	2,48264587	1,05413696	3,85332667
CAB	-7,2545408	0,03104442	0,0723	2,19184732	0,38424733	3,73010944

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption d'ASP se fait avec des réactions non spontanées.

Une valeur négative de ΔH implique une réaction exothermique entre l'adsorbant et l'adsorbant.

III.5.3.5. Isotherme d'adsorption d'ASP et AS :

Dans une série de bouteilles, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant et 20 ml des solutions filles connues, de concentrations qui varient entre 25 et 800 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps optimisé, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée par la masse d'adsorbant et on détermine le type d'isotherme.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

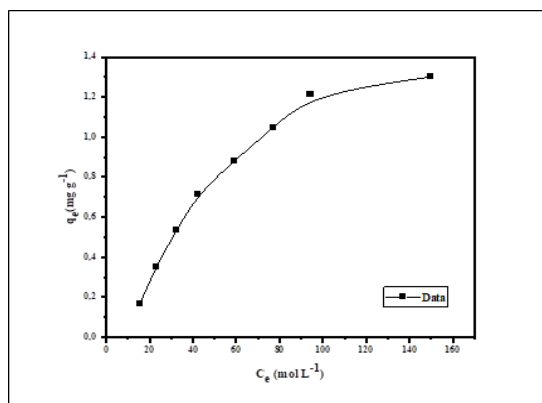
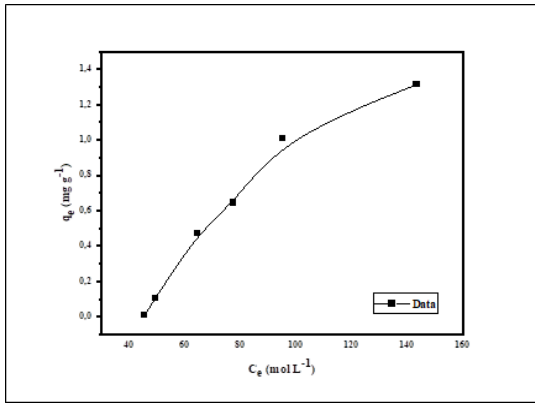


Figure III. 27 : Isotherme d'adsorption d'AS sur CAB

Figure III. 28: Isotherme d'adsorption d'AS sur CAC

✓ D'après les figures (III.27/III.28), on constate que l'isotherme est de type (L).

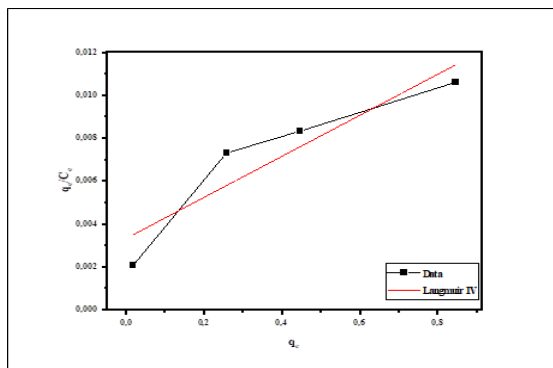
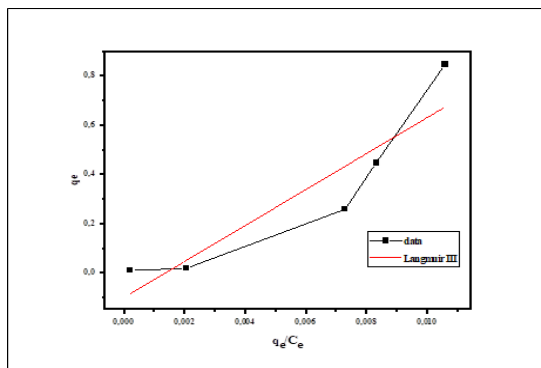
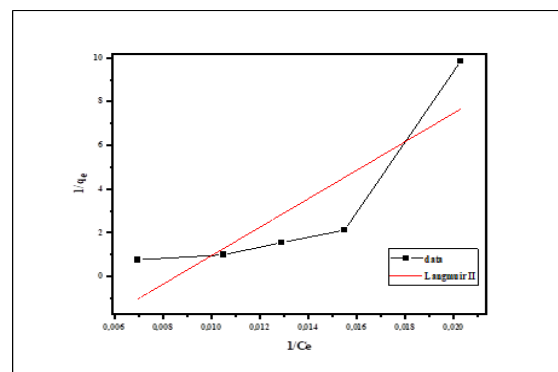
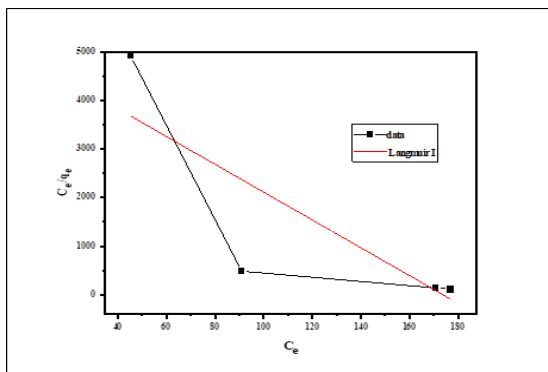


Figure III. 29: Isotherme de Langmuir (I, II, III, IV) pour CAB

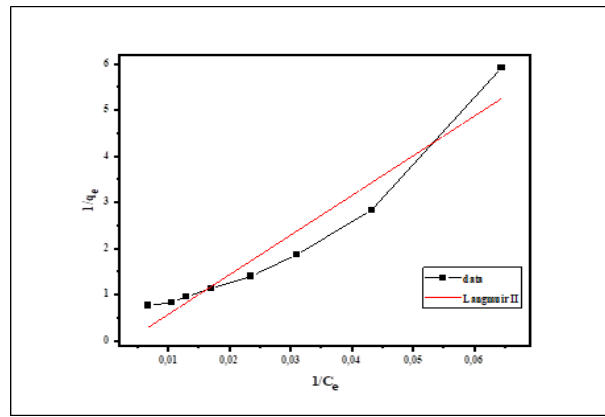


Figure III. 30: Isotherme de Langmuir (II) pour CAC

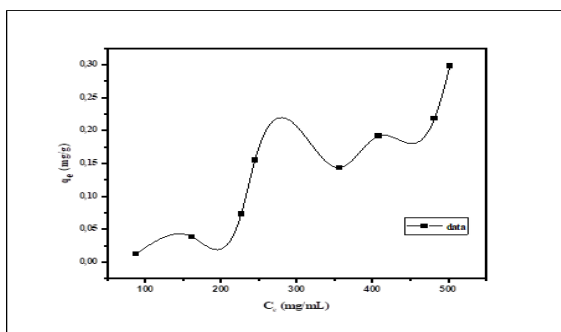


Figure III. 31: Isotherme d'adsorption d'ASP sur CAB

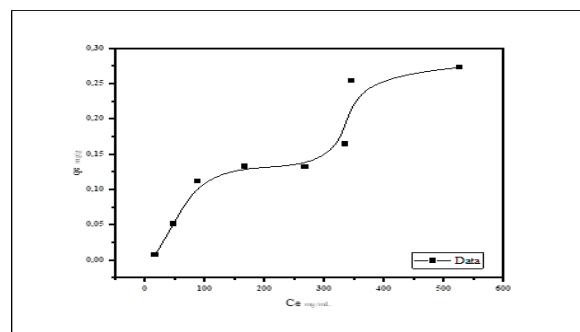


Figure III. 32: Isotherme d'adsorption d'ASP sur CAC

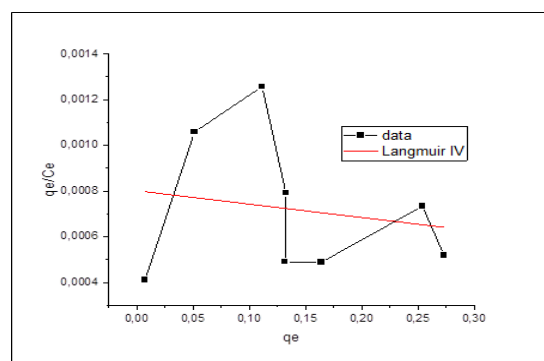
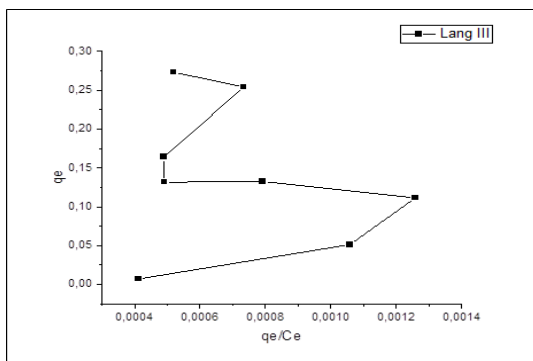
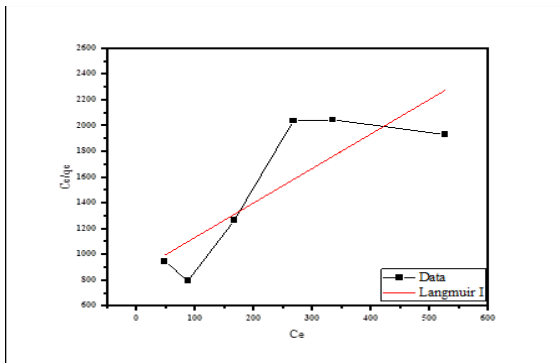
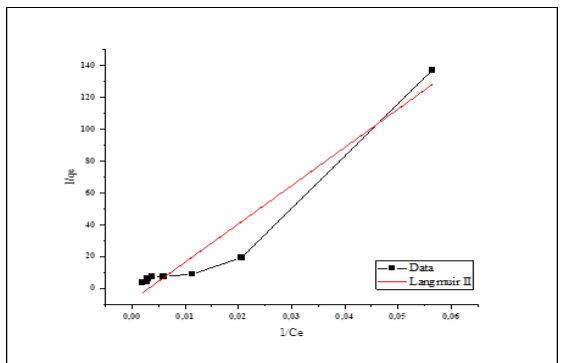


Figure III. 33: Isothermes de Langmuir (I, II, II, IV) pour le CAC

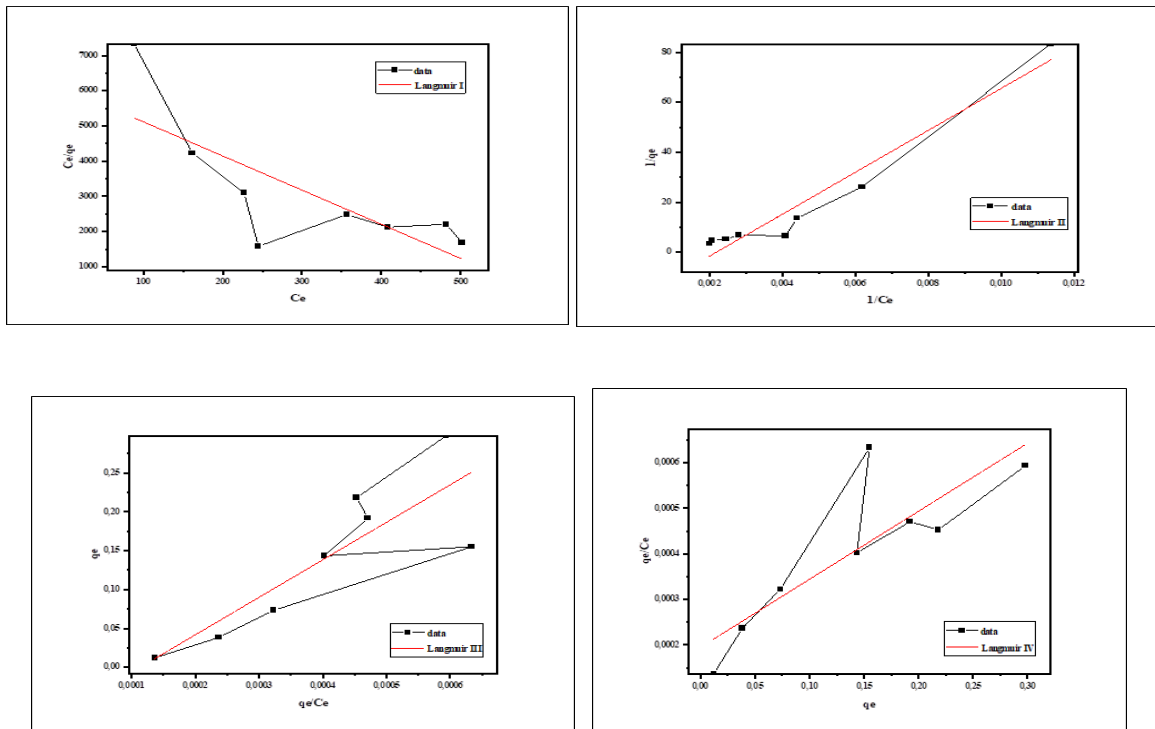


Figure III. 34: Isotherme de Langmuir (I, II, III, IV) pour CAB.

Tableau III. 1: Résultats de modélisation des isothermes d’adsorption de Langmuir (I, II, III, VI) du CAC et CAB.

	AS (Ci=50mg/L, Qexp=1,3mg/g)				CAC			
	CAC				CAC			
	langI	langII	langIII	langVI	langI	langII	langIII	langVI
r²	/	-3,48639	/	/	0,61372	0,93299		
k_l	/	-24,6399	/	/	0,003108	-17908,004		
Q_m (mg/g)	/	0,91926	/	/	0,001161	-0,1341354		
	CAB				CAB			
r²	0,65196	0,64753	0,79607	0,78753	0,73121	0,95359	0,65517	0,67517
k_l	-0,00576	-3637,73	0,01369	0,00958	0,001603	-149535,12		
Q_m (mg/g)	0,000201	-0,1793	0,1005	0,34655	0,000150	-0,0561861		

La capacité d'adsorption d'AS et ASP par CAC et CAB augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.

- L'isotherme qui décrit le mieux les différents tests d'adsorptions est celui de Langmuir II pour ASP sur le CAC, avec un coefficient de corrélation 0,93. Par ailleurs, Langmuir II pour ASP sur le CAB, avec un coefficient de corrélation 0,95.
- L'isotherme qui décrit le mieux les différents tests d'adsorptions est celui de Langmuir III pour AS sur le CAB, avec un coefficient de corrélation 0,79.

Les références :

[1] H.Gharbi et KH. Guentrah, Isotherme d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, thèse de master, Abdel Hamid Ibn Badis Université – Mostaganem, 2021.

[2] A.GHEZIR, L'étude de l'adsorption de la caféine par les résidus d'orange, Thèse de master, Université Ferhat Abbas Sétif-1,2014.

[3] F. Cherdoud, Elaboration, caractérisation et application de nouveaux types de carbones activés pour l'élimination de polluants, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf/de M'silla, 2024.

Conclusion générale :

L'eau est un acteur crucial de tous les aspects de notre vie. Elle joue un rôle majeur au niveau de l'hygiène et de la santé, de l'économie des pays et de la sécurité alimentaire, sans oublier la production et la politique. La Préservation de cette ressource en limitant sa contamination est devenue une préoccupation majeure pour tous, le public, les industriels, les scientifiques et les chercheurs ainsi que les décideurs au niveau national et même international. Néanmoins, il est difficile de définir une méthode universelle qui pourrait être utilisée pour l'élimination de tous les contaminants des eaux usées et plus particulièrement, les polluants pharmaceutiques dont Aspirine et Acide salicylique.

Parmi les nombreux procédés de traitement, actuellement, employés pour le traitement des eaux usées, l'adsorption sur charbon actif est considérée comme étant une technique recommandée pour réduire les concentrations des polluants pharmaceutiques dans les rejets des stations d'épuration des eaux des usées.

D'après l'étude de plusieurs paramètres influençant la fixation de ces polluants, notamment : le pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et la température ayant pour but d'optimiser l'adsorption de l'acide salicylique et l'aspirine sur le charbon actif commerciale et le charbon actif bio.

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique et l'aspirine sur le charbon actif, réalisés en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres comme le temps de contact, la concentration initiale en AS et ASP, la masse de charbon actif, le pH initial de la solution et la température sur la rétention de AS et ASP. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- l'adsorption d'AS et ASP sur le charbon actif est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes pour une concentration initiale en AS/ASP de 50mg/L pour le CAC, d'autre part, l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes pour une concentration initiale en AS/ASP de 50mg/L pour le CAB.
- l'efficacité d'adsorption dépend de la masse d'adsorbant. Elle augmente avec l'augmentation de cette masse jusqu'à atteindre 94,15% d'efficacité pour une masse de 50mg de CAC et 87,49% d'efficacité pour une masse de 50mg de CAB pour ASP, par ailleurs, 47,58% d'efficacité pour une masse de 100mg de CAC et 36,65% d'efficacité pour une masse de 100mg de CAB pour AS.

Conclusion générale :

-
- la quantité adsorbée dépend du pH initial de la solution. Elle augmente en milieu acide et diminue en milieu basique. Elle présente une efficacité maximale pour une valeur de pH proche de 1,5.
- l'adsorption de l'AS et AS sur le CAC et le CAB est favorisée aux basses températures et températures ambiantes.
- Le calcul des grandeurs thermodynamiques, a confirmé que le processus d'adsorption d'AS se fait avec des réactions non spontanées. Une valeur négative de ΔH pour CAC implique une réaction exothermique entre l'adsorbat et l'adsorbant. D'autre part une valeur positive de ΔH pour CAB implique une réaction endothermique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par ailleurs, se fait avec des réactions non spontanées pour ASP et Une valeur négative de ΔH , implique une réaction exothermique entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Le type d'isotherme obtenu est de type(L).
- L'adsorption d'AS et ASP sur le charbon actif a été modélisée en utilisant les isothermes les plus courants tels que les modèles de Langmuir I, Langmuir II, Langmuir III et Langmuir VI.
- L'isotherme qui décrit le mieux les différents tests d'adsorptions est celui de Langmuir II pour ASP sur le CAC, avec un coefficient de corrélation 0,93. Par ailleurs, Langmuir II pour ASP sur le CAB, avec un coefficient de corrélation 0,95.
- L'isotherme qui décrit le mieux les différents tests d'adsorptions est celui de Langmuir III pour AS sur le CAB, avec un coefficient de corrélation 0,79.
- La cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre pour AS sur le CAC, avec un coefficient de corrélation 0,99. Et un modèle de pseudo-second-ordre pour ASP sur le CAC, avec un coefficient de corrélation 0,95. Par ailleurs, La cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre pour AS sur le CAB, avec un coefficient de corrélation 0,99965. l'adsorption et chimique.

Après avoir confirmé l'adsorption des deux molécules AS et ASP par les charbons CAC et CAB dans les conditions optimales, nous avons examiné l'efficacité de ce procédé dans le cas d'une solution contenant d'acide salicylique et d'aspirine pour un éventuel traitement des effluents réels.