

N° D'ordre: 08/2016-M/G.P

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene**

**Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés**  
**Département de Génie de L'Environnement**



## **MÉMOIRE**

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MAGISTER**

**En** : GENIE DES PROCEDES

**Spécialité** : Génie de l'Environnement

**Par** : Mme BERIBER assia

**Sujet**

*Étude de l'adsorption et de la désorption de  
l'amoxicilline sur un charbon actif à base de  
pédicelle de datte*

Soutenu publiquement le 28 / 06 /2016 devant le jury composé de :

Mr. M.BELKACEM	Professeur à l'USTHB	Président
Mr. T. BERRAMA	Maitre de conférence à l'USTHB	Directrice du mémoire
Mme. Z.SALEM	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mr. T.CHAABANE.	Maitre de conférence à l'USTHB	Examineur

## Résumé

---

L'objectif de cette étude est d'évaluer un procédé d'adsorption-désorption d'un polluant émergent, à savoir l'amoxicilline présent dans une solution aqueuse synthétique à des faibles concentrations, sur un sous produit de palmier dattier (pédicelle) activé chimiquement. Une étude paramétrique a été effectuée pour examiner l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption à savoir : le temps de contact, le pH, la dose du charbon, la température et la concentration initiale de l'amoxicilline. L'étude cinétique a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout des premières 25 min de contact. L'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline a été étudiée en appliquant différents modèles

Les résultats obtenus indiquent que le modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,933$ ) décrit convenablement les résultats expérimentaux pour l'amoxicilline. En outre l'étude cinétique de l'adsorption révèle que la vitesse d'adsorption est régie par le modèle du pseudo second ordre. La détermination des paramètres thermodynamiques a permis de montrer que le processus d'adsorption est non spontané et exothermique.

Les résultats obtenus pour l'étude de la désorption sont très satisfaisants. Des rendements intéressants ont été enregistrés pour la désorption de l'amoxicilline par une solution aqueuse de NaOH à 5%.

Les perspectives de ce travail de recherche sont nombreuses ; elles consistent à approfondir l'étude par la réalisation d'autres essais qui porteront sur le traitement physique du précurseur ou chimique avec d'autres agents activant .

## Résumé

---

The objective of this study is to evaluate a process of adsorption-desorption of an emergent pollutant, namely the amoxicilline present in a synthetic aqueous solution at weak concentrations, about under product of date palm (pedicel) activated chemically. a parametric study was carried out to examine the influence of certain operational parameters on the capacity of adsorption to knowing:the time of contact, pH, the amount of coal, the temperature and initial concentration of the amoxicilline. The kinetic study showed that the balance of adsorption is reached at the end of the first 30 min contact. The isotherm of adsorption of the amoxicilline was studied by applying various models. The results obtained indicate that the model of Freundlich ( $R^2 = 0,933$ ) suitably described the experimental results for the amoxicilline. Moreover the kinetic study of adsorption reveals that the speed of adsorption is governed by the model of the pseudo second order. The determination of the thermodynamic parameters made it possible to show that the process of adsorption is nonspontaneous and exothermic. Desorption is thus favoured in a basic medium with 5% NaOH with a higher output of 87 %.

The prospects for this research are numerous; they consist in looking further into the study by the realization of other tests which will relate to the physical of precursor or chemical treatment with other agents activating

## Remerciement

---

*En premier lieu, je remercie le bon Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des sciences de génie des procédés industriels de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger sous la direction de **Mr Tarek Berrama**.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à **Mr Tarek Berrama**. Maitre de conférences à l'USTHB, pour son investissement tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique et de son inépuisable patience et pour la qualité de son encadrement scientifique. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme.*

*Tout d'abord, j'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.*

*Je suis très honorée que **Mr M. Belkacem**, Professeur à l'USTHB, ait accepté de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.*

*Je remercie également **Madame Z.SALEM**, Professeur à l'USTHB, qui ma fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Un remerciement particulier à **Mr T. Chabane** Maitre de conférences à l'USTHB, qui a aimablement accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à mes amis qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.*

*Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail. Que cette thèse de Magister apporte la fierté méritée à ma mère et mon père.*

*Je termine cette page en associant à cette liste de remerciements mes proches :*

*Mon époux, mes enfants Ayoub et Abderrahmane.*

*Mes frères, mes sœurs, mes neveux et nièces.*

*Mes amis de la faculté génie des procédés en particulier Salima Dadou.*

*Mes collègues de travail au sein de la SEAAL.*

## Nomenclature

---

$A_T$  : constante de l'isotherme Temkin

$b$  : constante de Langmuir ( $J \text{ mol}^{-1}$ )

$C$  : l'ordonnée à l'origine.

$C_t$  : Concentration résiduelle de l'amoxicilline à l'instant  $t$  ( $mg/L$ )

$C_0$  : Concentration initiale de l'amoxicilline ( $mg/L$ )

$E_a$  : Energie d'activation ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ )

$h$  : la vitesse initiale de l'adsorption pseudo second ordre ( $g / mg^{-1} mn^{-1}$ )

$K_F$  : Constante de Freundlich ( $mg.g^{-1}$ )

$K_L$  : constante de Langmuir ( $mg.L^{-1}$ )

$K_d$  : constante de vitesse intra particulaire ( $mg/g \text{ min}^{0.5}$ )

$K_T$  : constante de Temkin ( $L \text{ mg}^{-1}$ )

$k_1$  : Constante cinétique pseudo-premier ordre ( $min^{-1}$ )

$k_2$  : Constante cinétique pseudo-second ordre ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

$m$  : Masse du charbon (g)

$m_d$  : Masse de l'Amoxicilline désorbée

$m_a$  : Masse de l'Amoxicilline adsorbée

$n$  : Constante de Freundlich

$q_e$  : Quantité adsorbée de l'amoxicilline à l'équilibre ( $mg \text{ g}^{-1}$ )

$q_t$  : Quantité adsorbée de l'amoxicilline à l'instant  $t$  ( $mg/g$ )

$q_{max}$  : capacité maximale ( $mg \text{ g}^{-1}$ );

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $=8,314 \text{ J.mol}^{-1} .K^{-1}$ )

$R_a$  : Rendement de l'élimination de l'amoxicilline (%)

$R_d$  : rendement de la désorption(%).

$R^2$  : coefficient de corrélation

$t$  : temps (mn)

$T$  : Température (K)

$V$  : Volume de la solution (L)

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre (appelée également fonction de Gibbs) ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ ).

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie apparente de biosorption ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ ).

$\Delta S^\circ$  : Entropie apparente de biosorption ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$\alpha_{el}$  : constante d'Elovich ( $mg. \text{ g}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ )

$\beta_{el}$  : constante d'Elovich ( $g. \text{ mg}^{-1}$ )

$\beta$  : Constante de Dubinin -Raduskevich ( $\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$ )

IR : Infra rouge

phzc : point de charge nulle (point of zero charge)

# Sommaire

---

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I : Les médicaments dans l'environnement</b>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement .....	3
I.3. Caractères physico-chimiques des médicaments .....	4
I.4 .L'impact des médicaments sur l'environnement.....	5
a. Les antibiotiques.....	6
b. Les estrogènes et les progestatifs.....	6
c. Les anticancéreux.....	6
I.4.1. Effets potentiels sur la faune et la flore .....	7
I.4.2. Effets potentiels sur l'homme .....	7
I.5. Occurrence et persistance des résidus médicamenteux.....	7
I.6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux .....	7
.....	
I.6.1.Introduction .....	8
I.6.2. Procédés biologiques .....	8
I.6.3. Procédés physico-chimiques .....	9
<b>Chapitre II : adsorption-desorption</b>	
II. ADSORPTION.....	10
II.1. Introduction.....	10
II.1.1. Physisorption.....	10
II.1.2. Chimisorption.....	10
II.1.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	10
II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	11
II.2.Adsorbant .....	12
II.2.1. Généralités sur les Charbons Actifs.....	12

## Sommaire

---

II.2.2. Aspect historique.....	12
II.2.3. Origine des charbons actifs.....	13
II .2.4. Préparation des charbons actifs.....	13
II.2.5. Structure et texture poreuse.....	15
a. Microstructure du charbon actif.....	15
b. Texture poreuse.....	15
II.3. Isothermes d'adsorption.....	16
II.3.1. Isotherme de Freundlich.....	18
II.3.2. Isotherme de Langmuir .....	19
II.3.3. Isotherme de Temkin.....	19
II.3.4. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965).....	20
II.4. Cinétique d'adsorption .....	21
II.4.1. Modèle du pseudo premier ordre .....	21
II.4.2. Modèle du pseudo second ordre.....	22
II.4.2. Modèle d'Elovitch.....	22
II.4.4. Modèle de transfert de matière intra particulaire .....	22
II.5. Étude thermodynamique de l'adsorption.....	23
II.5.1. Calcul de l'énergie d'activation .....	23
II.5.2. Calcul des grandeurs thermodynamiques .....	24
II.6. Désorption .....	25
II .6.1 .Definition .....	25
II.6.2. Aspect de base sur la désorption .....	25
II.6.2.1. Perturbation chimiques .....	25
II.6.2.2. Perturbations physiques .....	25

**Partie expérimentale : étude de l'adsorption de la désorption de  
l'amoxicilline**

### **Chapitre III : Adsorption**

# Sommaire

---

III.1 .Introduction .....	26
III.2. Matériel et methods.....	26
III.2.1. Amoxicilline .....	26
III.3. Méthodologie et dispositifs utilisés.....	27
III.3.1.Préparation du charbon actif.....	27
a. Activation chimique.....	27
b. Carbonisation.....	28
....	
III.4. Mise en œuvre de l'adsorption en batch .....	29
III.5. Mise en œuvre de la désorption en batch.....	30
III.6. Caractérisation du charbon actif .....	31
a. Spectroscopie infrarouge.....	31
a. Mesure du point de charge nulle ( $pH_{zc}$ ).....	31
III.7. Résultats et discussion .....	32
III.7.1.Caractérisation du charbon actif.....	32
a. Spectroscopie infrarouge.....	32
...	
b. Mesure du point de charge nulle ( $pH_{zc}$ ).....	34
III.7.2. Étude paramétrique de l'adsorption.....	35
a. Effet du temps de contact.....	35
b. Effet du pH de la solution .....	36
c. Effet de la masse d'adsorbant .....	37
d. Effet de la température .....	38
e. Effet de la concentration initiale en amoxicilline.....	39
III.8. Modélisation des Isothermes d'adsorption .....	40
III.8.1. Modèle de Langmuir.....	40
III.8.2. Modèle de Freundlich.....	41
III.8.3. Modèle de Temkin.....	42
III.8.4. Modèle de Dubinin – Raduskevich.....	43
III.9.Comparaison et choix du modèle représentatif de l'isotherme d'équilibre.....	44
.	
III.9.1.Mécanisme et modélisation de la cinétique	

## Sommaire

---

d'adsorption .....	45
III.9.1.1.Modèledu pseudo premier ordre .....	45
III.9.1.2.Modèledu pseudo second ordre.....	46
III.9.1.3.Modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris).....	48
III.9.4 .Modèle d'Elovich .....	50
III.10.Étude thermodynamique.....	51
III.10.1.Calcul de l'énergie d'activation .....	51
III.10.2.Énergie libre, enthalpie et entropie .....	52

### ChapitreVI : désorption

VI.1.	54
Introduction .....	
VI.2.Effet du pH.....	54
VI.3. Effet de temps de contact .....	55
VI.4. Effet de la nature de la solution désorbée .....	55
Conclusion générale.....	56

# Sommaire

---

## ***Chapitre I : Les médicaments dans l'environnement***

### I.1. Introduction

Dans les environnements aquatiques, six catégories de résidus médicamenteux sont principalement retrouvées :

- (i) analgésiques et anti-inflammatoires ;
- (ii) antibiotiques ;
- (iii) régulateurs de lipides ;
- (iv) anti-épileptiques, anti-cancéreux, anti-dépresseurs ;
- (v)  $\beta$ -bloquants ;
- (vi) stéroïdes et dérivés hormonaux [1].

La contamination des environnements aquatiques par les molécules les plus consommées correspond aux 3 premières catégories faisant l'objet de nombreuses études dans les eaux usées, eaux souterraines, eaux de surface ou eaux potable [2].

### I.2. Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement

Les médicaments peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières. Concernant les médicaments à usage humain, la consommation des médicaments par la population pourrait représenter la principale source de contamination des milieux (Figure I.1). Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Finalement, une fraction variable du médicament est rejetée par les effluents de STEP qui sont alors dilués dans les eaux de surface (rivières). Par ailleurs, lors du traitement dans les STEP, une partie du médicament peut s'adsorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci. Les effluents hospitaliers représentent une source particulière de contamination médicamenteuse et peuvent présenter un profil spécifique de contamination : antibiotiques, anti-infectieux, produits de contraste iodés et anticancéreux. Les effluents hospitaliers n'étant pas traités sur place, les substances pharmaceutiques se retrouvent dans les eaux usées de l'agglomération et gagnent les STEP urbaines, puis finalement les eaux de surface[3].

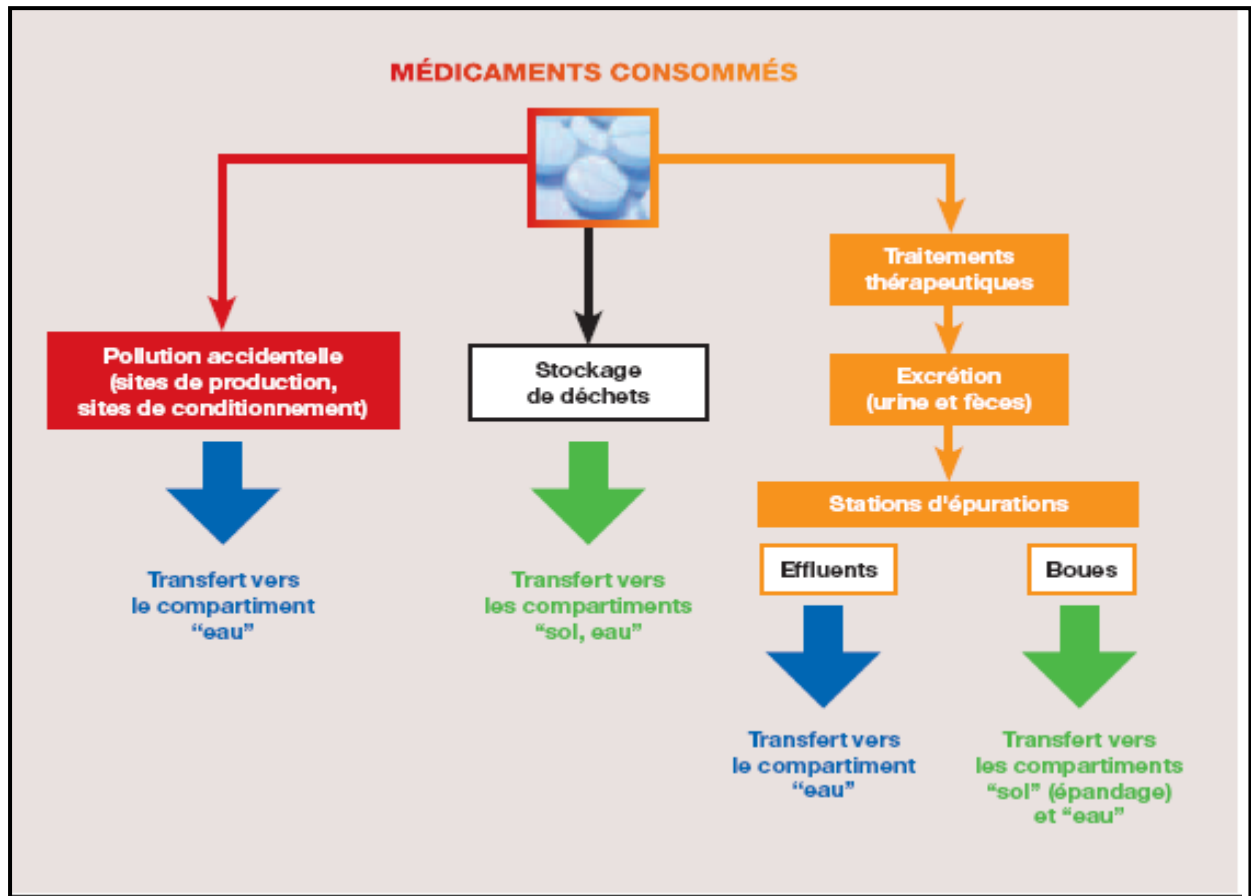
## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

La voie d'entrée des médicaments vétérinaires est différente puisque ceux-ci peuvent être dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ...), soit les contaminer indirectement, par exemple *via* l'épandage de lisier contaminé [4].

Dans le cas des animaux d'élevage, les médicaments vétérinaires utilisés sont essentiellement des antibiotiques et des antiparasitaires, qui sont administrés avec la nourriture.

Enfin, une dernière voie de contamination des eaux, commune aux médicaments humains et vétérinaires, reste les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement qui peuvent entraîner des pics de contamination localisés et affecter des organismes exposés.



**Figure I.1** : Différents voies d'entrée des médicaments dans l'environnement.

### I.3. Caractères physico-chimiques des médicaments

Les substances médicamenteuses prescrites en santé humaine et animale sont majoritairement des composés organiques. La biodégradation et la thermolyse, l'hydrolyse, la photolyse, l'adsorption expliquent leur persistance dans les eaux. Ainsi, les propriétés physico-chimiques de ces molécules seront déterminantes pour comprendre leur devenir dans l'environnement aquatique. Quatre paramètres caractérisent le comportement des résidus médicamenteux dans les eaux : le coefficient de partitionnement ( $K_{ow}$ ) entre l'octanol et l'eau qui évalue le caractère lipophile, la constante d'acidité ( $K_a$ ), le coefficient de partage ( $K_{oc}$ ) et la solubilité (Tableau I.1).

Le processus d'adsorption aux particules minérales ou organiques (biofilms) est dépendant du coefficient de partage ( $K_{oc}$ ), alors que la bioaccumulation dans les tissus est favorisée par un coefficient de partitionnement ( $\log K_{ow}$ ) positif et élevé [5].

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

**Tableau I.1 :** Principaux coefficients impliqués dans le devenir des résidus.

Paramètre	Coefficient	Utilisation
Coefficient de partitionnement	$\log (K_o/w)$	Caractère hydrophile ou lipophile d'un composé : une valeur élevée et positive correspond à un composé fortement lipophile.
Coefficient de partage	Koc	Détermine la répartition d'un composé entre l'eau et un solide. Ce coefficient est dépendant des propriétés physico-chimiques du composé et de la teneur en carbone organique du solide
Solubilité	-	Concentration maximale d'un composé qui peut-être dissoute ou dissociée dans un solvant (ex : eau)
Constante d'acidité	Ka	Caractérise la forme ionique du composé dans le milieu qui affectera ses propriétés d'interaction et/ou de toxicité

### I.4 .L'impact des médicaments sur l'environnement

Concrètement, on ne sait encore que peu de choses des effets réels des médicaments sur les organismes aquatiques. Certaines classes de médicaments sont cependant identifiées pouvant présenter un risque pour les écosystèmes.

#### d. Les antibiotiques

Les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Les antibiotiques de la classe des macrolides présentent quand à eux une toxicité importante envers les algues vertes. Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés algales et, par conséquent, sur d'autres organismes dépendant de ces algues.

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

Par ailleurs, la présence de résidus d'antibiotiques dans l'environnement pose la question plus vaste de la sélection de souches bactériennes résistantes.

### **e. Les œstrogènes et les progestatifs**

Les œstrogènes naturels et synthétiques et notamment le 17- $\alpha$ -œthinylestradiol (EE2) sont une classe de substances pour lesquelles le risque pour les organismes aquatiques est avéré.

L'EE2 est capable d'induire des modifications dans le développement et le comportement sexuels pour des concentrations très faibles : féminisation de poissons mâles pour des concentrations d'exposition de 3 ng/L par exemple.

L'EE2 est l'une des rares molécules clairement identifiée comme polluant à risque et qui a déjà fait l'objet de nombreuses études.

Dans la contraception ou pour le traitement hormonal substitutif (THS). Les résidus de ces molécules pourraient donc se retrouver en faibles concentrations dans l'environnement et entraîner des effets sur les fonctions et les comportements de reproduction des organismes aquatiques.

### **f. Les anticancéreux**

Le risque lié aux anticancéreux n'est pas encore défini mais ce sont des molécules très actives. Jusqu'à présent, elles ne sont que peu détectées dans les eaux de surface, mais elles sont potentiellement dangereuses pour l'environnement de par leur propriétés carcinogènes, mutagènes et génotoxiques particulières [6].

#### **I.4.1. Effets potentiels sur la faune et la flore**

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. A l'exception des perturbateurs endocriniens, il n'a pas été démontré d'effets toxiques des résidus médicamenteux, y compris les antibiotiques, sur la physiologie de différents organismes modèles ou bio-indicateurs, aux concentrations environnementales [7]. Toutefois, par leurs actions bactéricide ou bactériostatique, la contamination des eaux et des sédiments par les antibiotiques peuvent inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou sélectionner des souches antibio-résistantes [8].

#### **I.4.2. Effets potentiels sur l'homme**

## Chapitre II: Adsorption-Désorption

---

Les effets des contaminants sur les hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimé en fonction des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrine qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains. Les perturbations endocriniennes comme le bisphénol A et la  $17\beta$ -œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer de testicule et de la prostate.

### **1.5. Occurrence et persistance des résidus médicamenteux**

L'évaluation de la contamination en résidus médicamenteux dépend des méthodes analytiques et des propriétés physico-chimiques qui influencent le devenir de ces molécules une fois rejetées dans l'eau. Dans la bibliographie, les variations de concentrations en résidus médicamenteux s'expliquent par l'origine de l'échantillon. Elles sont maximales à proximité des rejets de stations d'épuration (STEP) (dizaine de microgramme par litre), des effluents hospitaliers (centaine de microgramme par litre) et de rejets d'usines de production pharmaceutiques (centaine de microgramme au milligramme par litre) alors que dans les rivières, des concentrations beaucoup plus faibles sont observées, de l'ordre de la dizaine de nanogramme par litre. Les seuils de détection et de quantification des substances médicamenteuses reportés dans la bibliographie varient de  $1\text{ng.L}^{-1}$  à  $300\mu\text{g.L}^{-1}$  et sont dépendants du prétraitement des échantillons (extraction en phase solide, extraction accélérée par solvant) et des méthodes analytiques utilisées [9].

### **1.6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants**

#### **Médicamenteux**

##### **1.6.1. Introduction**

Le traitement des effluents chargés en antibiotiques s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement ; le terme traitement d'eau englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile. Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories:

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

traitements physico-chimiques, biologiques et thermiques. Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série [10].

### **I.6.2. Procédés biologiques**

- Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques .Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels [11].

De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport  $DCO/DBO_5 < 2$ , par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5. Le rapport  $DCO/DBO_5$ , appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro [12].

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

### **I.6.3. Procédés physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires [13], l'osmose inverse [14], les procédés de coagulation et de floculation [15], et les techniques d'adsorption, en particulier l'adsorption sur charbon actif [16]. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

*Chapitre II : Adsorption-Désorption*

# Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

## II. ADSORPTION

### II.1. Introduction

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

#### II.1.1. Physisorption

La physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et considérée comme faible : la désorption peut être totale [17].

#### II.1.2. Chimie sorption

La chimie sorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

La chimie sorption résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [18].

#### II.1.3. Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption sont [19] :

- **Surface spécifique de l'adsorbant**

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu

fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

- **pH du milieu**

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).

- **température**

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide.

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

- **nature de l'adsorbant**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires.

- **Concentration du produit à adsorber**

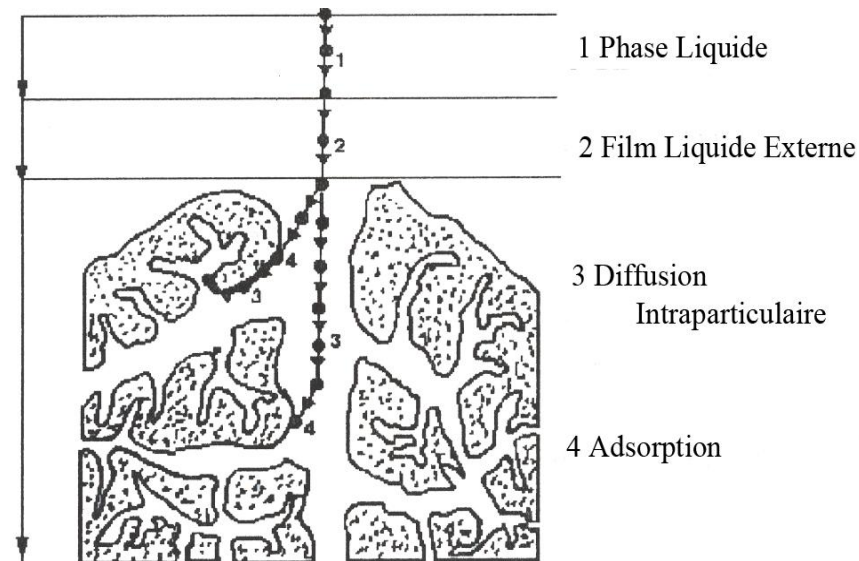
L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

- **Temps de contact**

Pour atteindre l'équilibre, il faut que le temps de contact entre les deux phases adsorbant et adsorbat, soit suffisant ; et qui dit temps de contact perçoit aussi vitesse d'adsorption.

### II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide[20].



**Figure II.1 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [20].

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

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de biosorbant.
2. Diffusion externe de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

3. Transfert interne de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4. Réaction de biosorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### **II.2. adsorbant**

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

#### **II.2.1. Généralités sur les Charbons Actifs**

Le charbon actif est un terme utilisé pour décrire une famille de matériaux adsorbants carbonés ayant une forme cristalline très développée avec une texture interne extrêmement poreuse et une très grande surface spécifique.

#### **II.2.2. Aspect historique**

Le charbon actif est un matériau utilisé depuis très longtemps, d'abord comme adsorbant et ultérieurement, comme catalyseur. En effet, son utilisation pour des fins médicales remonte à 1550 ans avant J. C et celle relative au traitement de l'eau et particulièrement l'élimination des goûts et des couleurs à 200 ans avant J. C. Mais la première application du charbon sous sa forme active, dans l'industrie et plus précisément celle du raffinage du sucre date de 1900, lorsque la capacité de décoloration des os calcinés (noir animal) a été découverte en Angleterre. Par ailleurs, c'est à la suite de l'utilisation de la matière végétale (coque de noix de coco), pour la préparation de charbons actifs et la mise au point des procédés d'activation à la vapeur que l'emploi des charbons actifs a connu une grande extension. En effet, l'utilisation de ces derniers, pendant la première guerre mondiale dans des masques à gaz, pour la protection contre les gaz nocifs a pulsé l'usage des charbons actifs pour toucher plusieurs domaines de l'industrie à savoir la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement des effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement des eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des substances organiques toxiques susceptibles de perturber l'épuration biologique.

### **II.2.3.Origine des charbons actifs**

Les charbons actifs peuvent être produits à partir de tout matériau composé en grande majorité de carbone d'origine végétale, animale ou minérale et contenant un faible pourcentage de matière inorganique.

Parmi les principaux matériaux utilisés on cite la houille [21], les polymères [22], les résidus de la pétrochimie [23] et les dérivés lignocellulosiques [24] tels que les coques de noix de coco [25], les noyaux d'abricot [26], les noyaux de pêche [27], les noyaux de datte et d'olive [28].....

Actuellement, on peut dire que les charbons sont produits pratiquement dans tous les pays du monde où les ressources ligneuses sont abondantes. En effet, l'utilisation des sous produits de l'industrie s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets.

### **II .2.4.Préparation des charbons actifs**

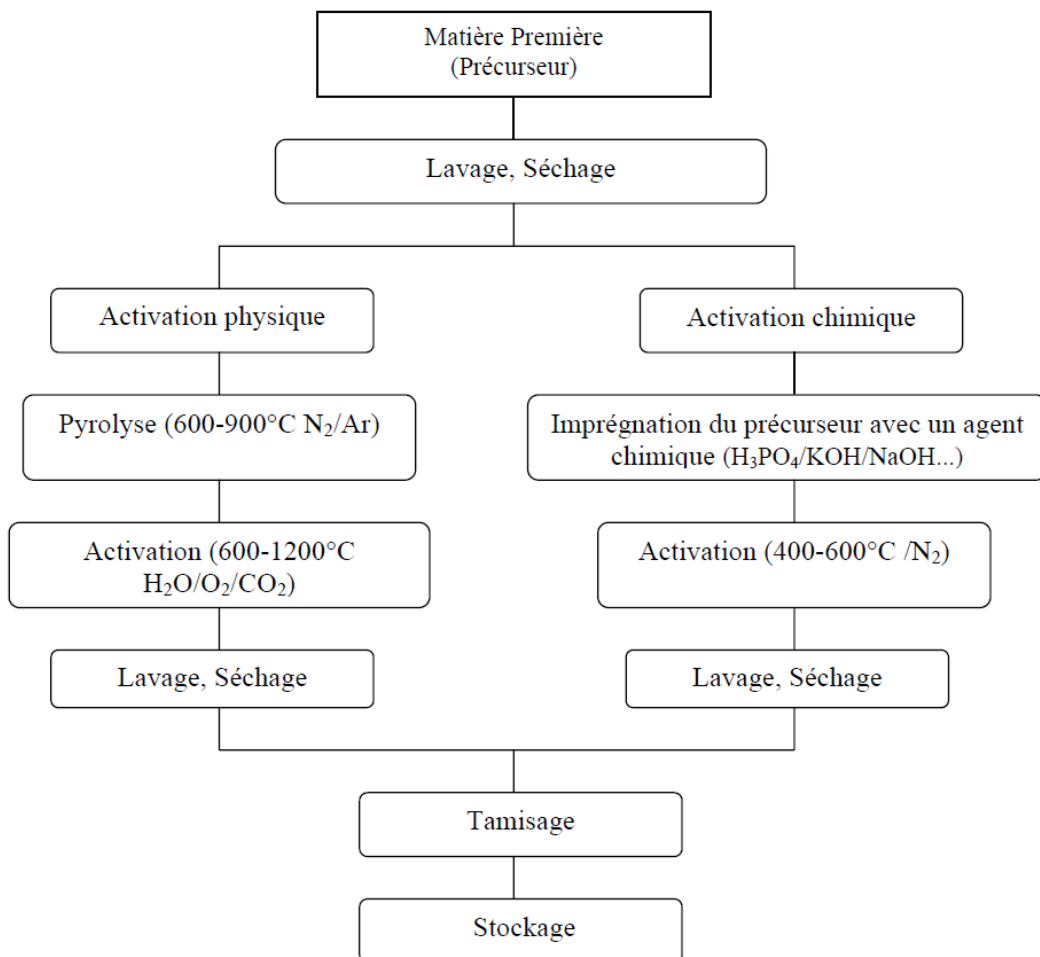
Les propriétés finales d'adsorption des matériaux carbonés sont attribuées à leur large surface spécifique et à leur degré de réactivité élevé ainsi qu'à la distribution des pores en surface.

Ces propriétés dépendent également de la nature des précurseurs de base et des conditions d'activation.

A cet effet, divers procédés de préparation de charbons actifs ont été développés. En général la préparation d'un charbon actif s'effectue selon les étapes suivantes :

- Séchage du précurseur ;
- Pyrolyse du précurseur afin de produire un résidu carboné ;
- Activation qui est réalisée par voie physique et /ou chimique.

La figure I.4 illustre le processus de préparation classique d'un charbon actif.



**Figure II.2** : Organigramme du processus de préparation classique d'un charbon actif.

### ❖ Pyrolyse

La pyrolyse est une dégradation thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1100°C. Sous l'effet de la

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

chaleur, les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ..., sont éliminés ce qui conduit à la formation d'un matériau [29].

### ❖ Activation chimique

L'activation chimique est un processus dans le quel le précurseur est imprégné par un agent oxydant et / ou déshydratation puis traité thermiquement. Les agents chimiques couramment utilisés sont les acides orthophosphorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique, des sels métalliques, hydroxyde de potassium.... [30]

### II.2.5. Structure et texture poreuse

#### c. Microstructure du charbon actif

Les charbons actifs ne sont pas tout à fait amorphes, mais ils sont constitués de deux parties, une partie rigide microcristalline et les pores. Pendant la pyrolyse, le matériau subit un ensemble de transformations conduisant à une organisation aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques formant des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle, d'atomes de carbone semblable à un nid d'abeilles (figure II.) [31].

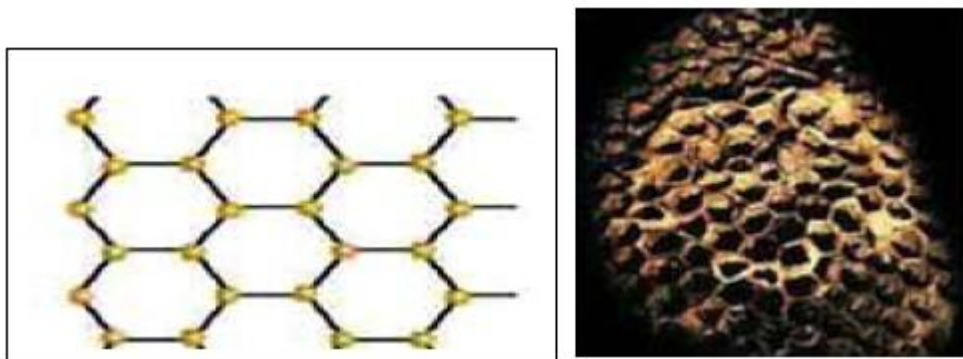
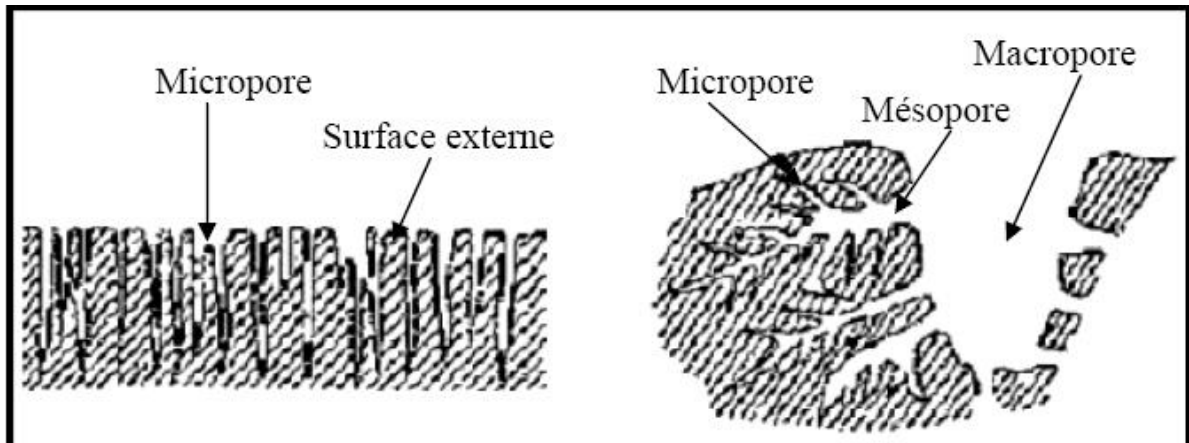


Figure II. 3: représentation d'une feuille de graphène

#### d. Texture poreuse

La texture poreuse des charbons actifs est constituée de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du précurseur, les conditions de pyrolyse et d'activation. On distingue trois catégories de pores :

## Chapitre II:Adsorption-Désorption



**Figure II.4** : Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif [32].

- Les micropores : pores de diamètres inférieurs à 2 nm ;
- Les mésopores : pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores : pores de diamètres supérieurs à 50 nm ;

Chaque catégorie de pores implique une utilisation spécifique.

Taille des pores et surface spécifique des charbons actifs sont regroupés dans le tableau II.1.

**Tableau II. 1** : Taille des pores et surface spécifique des charbons actifs [33].

pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Aire massique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Micropores	< 20	0,2 – 0,6	400- 900
Mésopores	20 – 500	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 500	0,2 – 0,8	0,5 – 2

Par ailleurs la présence de micropores dans un matériau entraîne une augmentation considérable de sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois de micropores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que dans les mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores sauf dans le

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

cas des molécules volumineuses ; ceci est dû à leur faible surface spécifique. Ils permettent l'accès aux mésopores et surtout aux micropores où se produit l'adsorption [34].

### II.3. Isothermes d'adsorption

L'affinité des adsorbants envers les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption.

Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [35].

**Les isothermes de type I** sont généralement obtenus dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

**Les isothermes de type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

**L'isotherme de type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

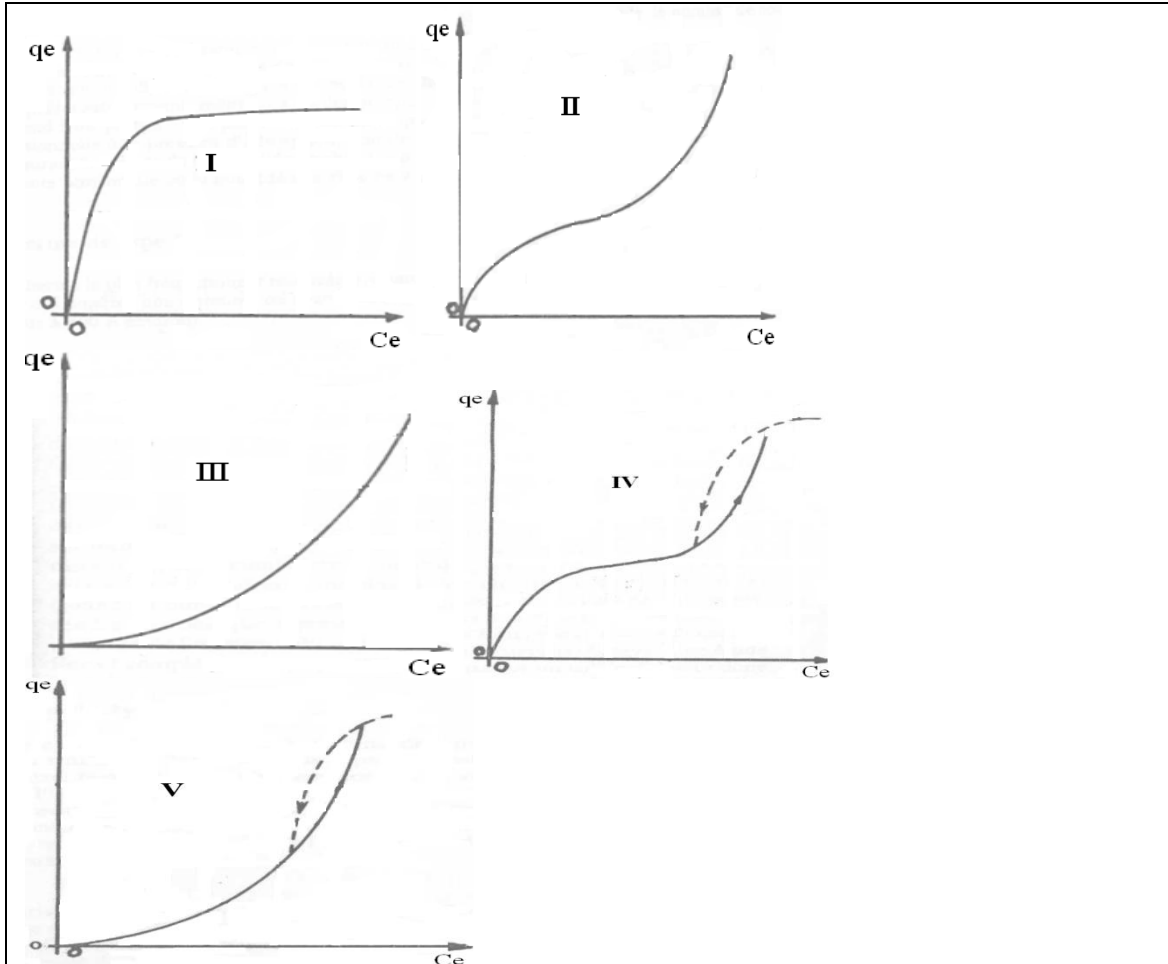
**L'isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques.

Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption dans une plage étendue de

## Chapitre II: Adsorption-Désorption

concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.



**Figure II.5:** Classification des isothermes de l'adsorption [35].

$Q_e$  : capacité maximale ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;  
 $C_e$  : concentration à l'équilibre.

### II.3.1. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich strictement empirique, représente la plus part des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre [36].

La relation de Freundlich est définie par :

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

$$q_e = k(C_e)^{\frac{1}{n}}$$

(II.1)

Ou

n et k : associés respectivement à l'affinité du système et à la capacité d'adsorption ;  
q<sub>e</sub> : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ;  
C<sub>e</sub> : concentration de la solution adsorbée à l'équilibre.

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (II.2) permettant de déduire les constantes de Freundlich K et n représentant respectivement la constante d'adsorption et l'intensité de la réaction.

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

(II.2)

### II.3.2. Isotherme de Langmuir

Le modèle théorique proposé par Langmuir décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes [37].

Les molécules sont adsorbées sur des sites définis ;

- Une seule molécule est adsorbée par site ;
- tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- Absence d'interaction entre molécules des sites adjacents.

Le modèle est décrit par l'équation (II.3)

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

(II.3)

b : constante de Langmuir

q<sub>m</sub> : capacité maximale d'adsorption

La linéarisation de cette équation donnée par la relation (II.4) permet de déterminer graphiquement q<sub>m</sub> et b nous citons les quatre formes existantes.

**Langmuir I :**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \left( \frac{1}{q_m} \right) C_e$$

(II.4)

## Chapitre II: Adsorption-Désorption

---

**Langmuir II :** 
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \left( \frac{1}{q_m} \right)$$

(II.5)

**Langmuir III :** 
$$q_e = q_m - \frac{q_e}{b C_e}$$

(II.6)

**Langmuir IV :** 
$$\frac{q_e}{c_e} = -b q_e + q_m b$$

(II.7)

### II.3.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliquée dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin est généralement présentée par l'équation (II.6) et sa linéarisation est donnée par l'équation (II.7)[ 38].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e)$$

(II.8)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

(II.9)

Où

b et  $A_T$  sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R: constante de gaz universelle (8.314 K J/ mol),

$C_e$ : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la température absolue

### II.3.4. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965)

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

Le modèle d'équilibre de Dubinin – Raduskevich est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi. Raduskevich et Dubinin (D-R). Ce modèle est généralement applicable pour distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Le modèle de (D-R) est défini par l'équation (II.8) et sa linéarisation est donnée par l'équation (II.9)[39].

$$q_e = q_m \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (\text{II.10})$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2 \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$\beta$  : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) ;

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mol/g}$ ) ;

$q_m$  : Capacité d'adsorption d'une mono couche ( $\text{mg/g}$ ) ;

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi.

Le potentiel de Polanyi  $\varepsilon$  est donné par :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.12})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits ( $\text{j/mol K}$ ) ;

T : Température (K) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mol/l}$ ) ;

La détermination de  $q_0$  et  $\beta$  est faite par l'exploitation de la droite en portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon$  et l'énergie moyenne d'adsorption est calculée à partir de la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.13})$$

### II.4. Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption, il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption.

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

### II.4.1. Modèle du pseudo premier ordre :

Lagergren (1898) a proposé, pour une cinétique du premier ordre [40],  
L'équation (II.14) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

(II.14)

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : quantité du soluté adsorbée au temps t (mg/g) ;

t : temps (min) ;

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (II.12) donnée par l'équation (II.13) permet de déduire la constante de vitesse d'adsorption  $k_1$  qui se détermine à partir de la pente du droit représentant  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de temps.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$$

(II.15)

### II.4.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté par l'équation [41]: (II.14)

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2$$

(II.16)

ou

$K_2$  : Concentration de vitesse du modèle de pseudo second ordre en (g/mg min).

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) .

$q_t$  : quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g)

Après intégration de l'équation pour les conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t=0$  et  $q_t = q_t$  à  $t=t$  La forme de l'équation devient (II.15) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(II.17)

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

Selon ce modèle, on peut définir la vitesse initiale de l'adsorption par la formule suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{II-17-a})$$

### II.4.3.Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est donné par l'équation [42].

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (\text{II.18})$$

$\alpha_{el}$  : Vitesse d'Elovich (mg/g min)

$\beta_{el}$  : Constante d'Elovich (g/mg)

### II.4.4. Modèle de transfert de matière intra particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

- La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
- Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
- Adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores [43].

Weber et Morris 1962, ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire qui permet de déterminer le coefficient de la vitesse de diffusion intra particulaire  $k_d$  (mg/g min<sup>0,5</sup>) [44].

. C est une constante reliée à l'épaisseur de la couche limite. Le graphe  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  donne une droite ceci indique que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra particulaire, si cette droite ne passe pas par l'origine, le processus est complexe et la vitesse d'adsorption peut être limité par d'autre mécanisme.

$$q_t = k_d t^{0,5} + c$$

(II.19)

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

t : temps (min) ;

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

### II.5. Etude thermodynamique de l'adsorption

#### II.5.1. Calcul de l'énergie d'activation :

Pour déterminer l'énergie d'adsorption, nous avons utilisé l'équation d'Arrhenius.

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

(II.20)

Avec :

$k_2$  : Constante de vitesse de la réaction d'adsorption (pseudo-second ordre)  
(g/min.mg).

$E_a$  : Energie d'activation (kJ/mol);

R : Constante de gaz (8.314 J /mol K) ;

T : Température de la solution (K).

La forme linéaire de l'équation d'Arrhenius est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

(II.21)

Les valeurs de  $k_2$  sont obtenues à partir du tracé de la courbe t/q en fonction du temps pour chaque température. Par la suite, nous traçons la courbe de  $k_2$  en fonction de l'inverse de la température.

#### II.5.2 Calcul des grandeurs thermodynamiques

D'une façon générale, le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un phénomène d'échange thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Afin que le système soit complètement identifié à l'équilibre thermodynamique, les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  sont alors calculés. Pour cela, en supposant que l'équilibre est atteint, l'énergie libre de la réaction d'adsorption est nulle, alors on peut écrire :

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{II.22})$$

La constante d'équilibre ( $K_d$ ) peut être représentée par l'équation (II.23) dans le cas des solutions diluées :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{II.23})$$

Combinant les deux équations précédentes avec la relation thermodynamique :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.24})$$

On obtient :

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$K_d$ : Coefficient de distribution (ml/g)

$\Delta S^\circ$ : Entropie standard de l'adsorption (J/mol K) ;

$\Delta H$ : Enthalpie standard de l'adsorption (kJ/mol) ;

R : Constante des gaz (8.314J/mol K) ;

T : Température de solution (K).

### II.6. Désorption

#### II 6.1 .définition :

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat.

C'est un processus qui n'a pas été aussi bien étudié que l'adsorption, en particulier au niveau théorique [45].

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

### II.6.2. Aspect de base sur la désorption

Les principaux aspects à l'origine de la désorption sont classés en deux catégories : physico-chimiques et physiques.

#### II.6.2.1. Perturbation chimiques

Lorsque la chimie de la solution qui sature le milieu poreux est soumise à des changements, une désorption de particules peut avoir lieu. Parmi ces changements, celui de la force ionique est le plus courant, de même des forces répulsives de la double couche.

Des études montrent qu'une diminution de la force ionique engendre des conditions propices à la désorption.

En effet, en diminuant la force ionique, l'influence des forces répulsives est favorisée à tel point que les forces d'adhésion ne seront plus en mesure d'assurer l'ancrage de la particule sur la surface collectrice.

Pour synthétiser le fait que si on diminue la valeur de la force ionique au delà d'une certaine Valeur qui marque le début de la désorption, des auteurs ont proposé le concept de concentration critique en sel CCS [46]. Au delà de cette concentration critique, les forces de répulsions deviennent supérieures aux forces d'attraction.

- Un autre aspect concernant la force ionique est l'influence de la valence des ions sur le processus de désorption.
  
- La littérature montre que lorsque les particules s'adsorbent en présence d'ions divalents, il est plus difficile de les désorber par rapport à des particules adsorbées avec des ions monovalents à force ionique égale [47]. La variation du PH a aussi une incidence sur le processus de désorption, plusieurs travaux montrent qu'une augmentation du PH de la solution permet de désorber des particules.

Cependant, chaque minéral ne réagit pas de la même façon aux variations du pH. Outre la force ionique et le pH, l'adsorption de matière organique, d'ions ou d'autres agents de la surface actifs peut entraîner une désorption de particule puisque ceux-ci peuvent induire une modification de la charge en surface.

#### II.6.2.2. Perturbations physiques

Les perturbations d'origines physiques sont associées à la vitesse de l'écoulement et donc aux forces hydrodynamiques.

## Chapitre II:Adsorption-Désorption

---

L'augmentation de la vitesse de l'écoulement se traduit par la désorption partielle des particules ou la force et le couple de trainée, joue un rôle important. D'autre part en faisant l'analogie avec l'influence de la force ionique, le concept d'une valeur critique au delà de laquelle la désorption a lieu est formulé et l'on parle souvent de force hydrodynamique de trainée critique ou de taux de cisaillement critique [48].

## Partie expérimentale

---

*Partie expérimentale*

## III.1 .Introduction

Dans le but de valoriser un déchet végétal abondant par sa transformation en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les pédicelles de dattes (photo IV.1), connus par leur richesse en matière organique, telles que la cellulose et l'hémicellulose.



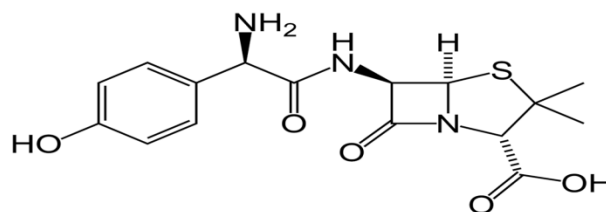
**Photo III.1 :** Pédicelles de dattes.

## III.2. Matériels et méthodes

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des produits chimiques utilisés dans le cadre de la présente étude, ainsi qu'à la présentation de la méthodologie expérimentale adoptée.

### III.2.1. Amoxicilline

C'est la molécule prise comme étant substance polluante. C'est une aminopénicilline de la famille des bêta-lactamines. La molécule contient un cycle tétragonal azétidin-2-one, appelé bêta-lactame qui est indispensable à l'activité de cette famille. Les aminopénicillines ont un groupement amino supplémentaire à la benzylpénicilline ce qui les rend résistantes à l'acidité gastrique (figure III.1).



## Partie expérimentale

**Figure III.1 :** Formule chimique de l'amoxicilline.

Quelques caractéristiques de l'amoxicilline sont données dans le tableau-III-1.

**Tableau III.1 :** Propriétés physico-chimique de l'amoxicilline [49].

Constantes d'acidité pKa	2,4 /7,4 /9,2
Masse molaire	378,4 (g.mole <sup>-1</sup> )
Longueur d'onde d'analyse UV-Visible	271 nm
Solubilité	1-3g.L <sup>-1</sup>
groupe	Des aminopénicillines
Formule moléculaire	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S.3H <sub>2</sub> O

Les différents produits chimiques utilisés au cours des différentes étapes sont regroupés dans le tableau III.2

**Tableau III.2:**Liste des produits utilisés.

Produits	Formules	Masse molaire (g/mole)	Puretés
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,06	95-97%
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	85%
Nitrate de potassium	KNO <sub>3</sub>	101,1032	-----
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	98%

### III.3. Méthodologie et dispositifs utilisés

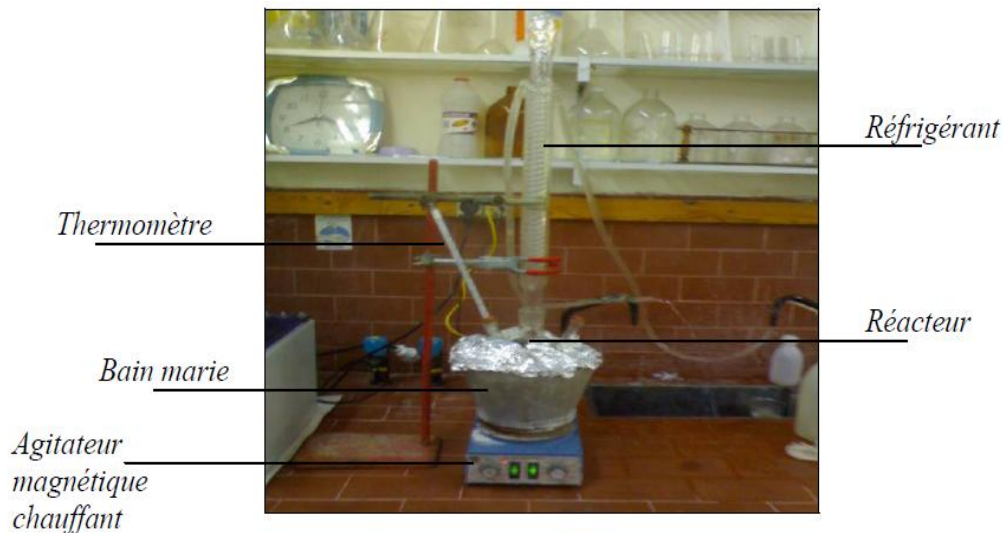
#### III.3.1.Préparation du charbon actif

## Partie expérimentale

### c. Activation chimique

Les pédicelles de dattes ont été abondamment lavés à l'eau puis séchés à l'air libre. L'activation chimique consiste à introduire dans un réacteur, un mélange contenant une masse déterminée de la fraction choisie de pédicelle de dattes avec l'agent d'activation, l'acide sulfurique à 30% en solution aqueuse. Le taux d'imprégnation, qui est le rapport entre la masse de l'agent d'activation et celle du précurseur, est égal à 1.

Le mélange est introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant, et d'un thermomètre de contrôle, le système est soumis à une agitation (photo III.2). La température du mélange doit être maintenue constante à l'ébullition pendant un temps de contact connu. Une fois activés, les pédicelles de dattes sont récupérées, séchés à l'air libre, stockés dans un récipient en vue de les faire subir une carbonisation.



**Photo IV.2** Dispositif expérimental.

### d. Carbonisation

Elle est réalisée dans l'enceinte d'un four à moufle (photo III.3) à température fixe pendant une durée bien déterminée. Le produit de carbonisation obtenu est lavé à l'eau. Le charbon, ainsi élaboré sera séché, broyé, et tamisé.



**Photo IV.3 :** Four à moufle utilisé pour la carbonisation du charbon actif

### III.4. Mise en œuvre de l'adsorption en batch

La solution mère est préparée en introduisant une masse « m » de l'amoxicilline dans un volume « V » d'eau distillée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Le suivi de la cinétique d'adsorption est réalisé dans un réacteur à double parois muni d'un bain thermostaté (voir photo III.4) en mettant en contact des volumes identiques des solutions de l'amoxicilline de concentrations déterminées et d'une masse de charbon connue.

La détermination de la concentration des solutions est effectuée par le dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible. Le spectrophotomètre utilisé est un appareil « Specord 210 plus spectrophotomètre ». La longueur d'onde du maximum d'absorption est 271 nm. Une courbe d'étalonnage a été préalablement élaborée (Voir annexe).

La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sont calculés en utilisant les équations (III.1) et (III.2).

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m}$$

(III.1)

$$R_a = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$

(III.2)

Avec :

q : Quantité adsorbée (mg/g) ;

R<sub>a</sub> : Rendement de l'élimination de l'amoxicilline (%)

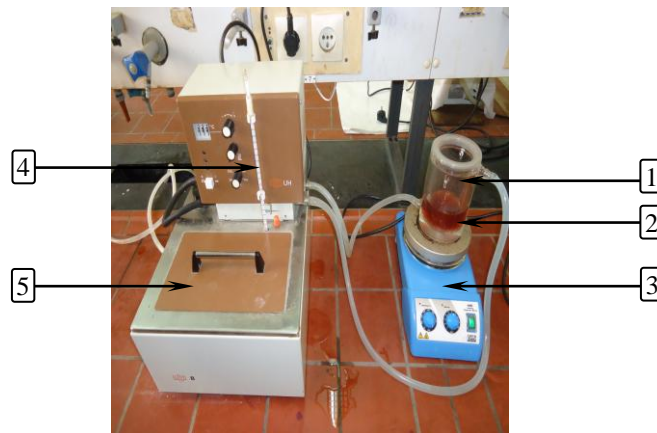
V : Volume de la solution (L)

m : Masse du charbon (g)

## Partie expérimentale

$C_t$  : Concentration résiduelle de l'amoxicilline à l'instant  $t$  (mg/L)

$C_0$  : Concentration initiale de l'amoxicilline (mg/L)



**Photo III.4** : Dispositif expérimental

**1** réacteur à double paroi

**2** Mélange charbon + solution synthétique du polluant

**3** Agitateur magnétique

**4** Thermomètre

**5** Bain thermostaté

### III.5. Mise en œuvre de la désorption en batch

Les essais de la désorption de l'amoxicilline ont été réalisés dans le même dispositif expérimental utilisé lors de l'adsorption. Il s'agit de mettre en contact une masse connue du charbon chargé en polluant avec une solution de désorption. Dans laquelle l'effet de plusieurs paramètres a été examiné à savoir :

- **L'effet du pH** : a été étudié en introduisant des masses connues du charbon chargé en polluant dans des volumes connus d'eau distillée ajustés aux  $\text{pH} = 5, 6, 7, 8, 9$  à une température ambiante .
- **L'effet du temps de contact** : en mettant en contact des volumes identiques d'eau distillée avec des masses identiques de charbon chargé en polluant, de manière à obtenir une concentration de  $1 \text{ g/L}$ , à la température ambiante et au  $\text{pH}$  libre .

## Partie expérimentale

---

- **L'effet de la nature de la solution désorbée** : Deux types de milieu sont testés, à savoir des solutions aqueuses de NaOH et de HCl à des concentrations différentes.

Le rendement de la désorption est calculé par l'équation (IV.3).

$$R_d = \frac{m_d}{m_a} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$m_d$ : masse de l'Amoxicilline désorbée.

$M_a$  : masse de l'Amoxicilline adsorbée.

$R_d$  : rendement de la désorption (%).

### III.6. Caractérisation du charbon actif

La caractérisation du charbon actif avant et après son utilisation pour l'élimination de l'amoxicilline a été effectuée en appliquant la technique Spectroscopie Infrarouge, et en mesurant le pH de charge nulle (pH<sub>zc</sub>).

#### b. Spectroscopie infrarouge

La méthode d'analyse spectroscopique à l'infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Jasco 3200 dans la gamme 600 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### c. Mesure du point de charge nulle (pH<sub>zc</sub>)

##### Principe

Les titrages acido-basiques ou titrages potentiométriques consistent à mesurer la quantité de protons ou d'hydroxydes consommés par la surface d'un solide en suspension sous

## Partie expérimentale

l'effet d'une variation de pH imposée. La différence entre la suspension et la solution seule donne la quantité d'ions consommée par la surface des particules et détermine leur charge de surface.

Cette méthode de détermination du pH au point de charge nulle consiste à introduire dans une série d'erlenmeyer un volume d'une solution aqueuse de  $\text{KNO}_3$ . Après avoir mesuré les pH initiaux de chaque solution ajusté par ajout de HCl et NaOH à température ambiante, on introduit dans chaque erlenmeyer une quantité « m » de charbon actif. L'ensemble est agité pendant un temps « t ». Après arrêt de l'agitation, on mesure le pH final de chaque solution. Le tracé du pH final en fonction du pH initial permet de déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  qui représente le pH de la solution aqueuse dans laquelle le CA existe sous un potentiel électrique neutre.[50]

Cette valeur correspond au point d'intersection de la première bissectrice avec le tracé de  $\text{pH}_f$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{init}}$ .

### III.7. Résultats et discussion

#### III.7.1. Caractérisation du charbon actif

##### c. Spectroscopie-infrarouge

L'analyse du spectre infrarouge du charbon initial montre essentiellement la présence de plusieurs bandes d'absorption d'intensité variables que nous regroupons dans le tableau (III.3).

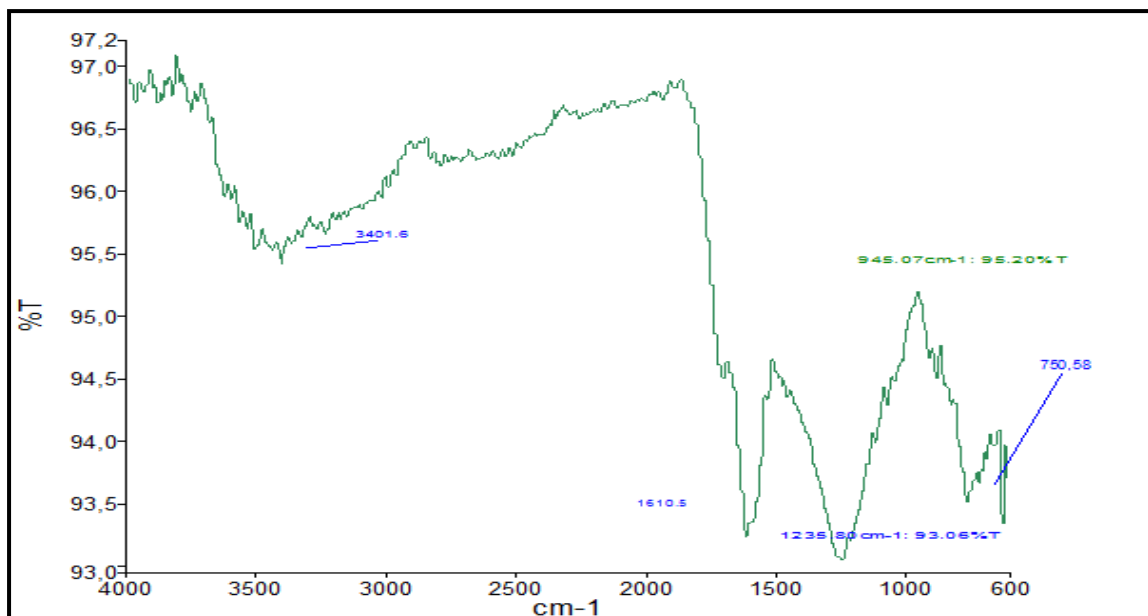
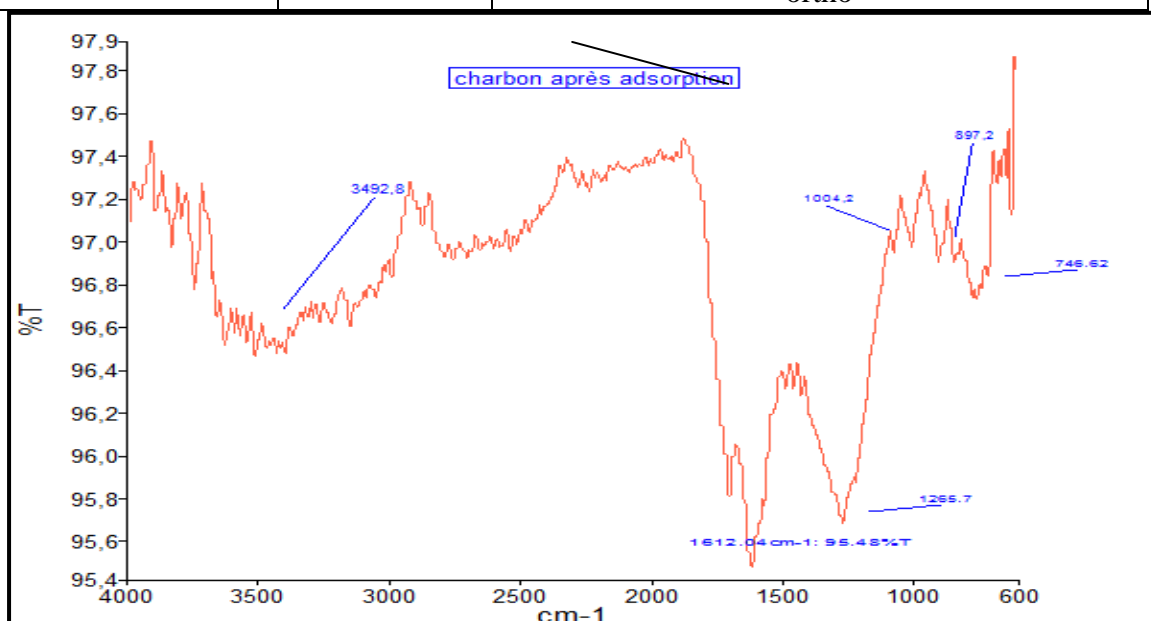


Figure III.2 : Spectre Infrarouge du charbon avant adsorption.

Tableau III.3 : Principaux groupements détectés avant adsorption.

## Partie expérimentale

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupements	Identification probable
3401,6 (large)	O-H libre	Bande d'absorption correspondant probablement au OH libre des alcools ou des phénols.
1610,5	C=C	Bande de vibration des groupements C=C aromatiques
1235,8	C-O	Bande d'absorption correspondant aux acides
750,58	C-H	Bande de liaison C-H aromatique disubstitué ortho



**Figure III.3:** Spectre Infrarouge après adsorption.

Les groupements de l'Amoxicilline susceptibles d'être détectés après adsorption sont regroupés dans le tableau III.4 :

**Tableau III.4 :** Principaux groupements détectés après adsorption

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupements	Identification probable
3401,6 (large)	O-H libre	Bande d'absorption correspondant probablement au OH libre des alcools ou des phénols
1708,6	C=O	Bande de vibration des groupements carbonyle
1610,5	C=C	Bande de vibration des groupements C=C aromatiques
1235,8	C-O	Bande d'absorption de forte intensité correspondant aux acides
750,58	C-H	Benzène ortho-disb

## Partie expérimentale

1586,7	C=C	Bande de vibration de valence des noyaux aromatique conjugués avec une liaison éthylique
1217,02 et 1266,7	C-O	Bande de vibration des groupements -C-O comme ester R-CO-O-R, éther R-OR

Le spectre du charbon après adsorption présente quelques modifications par rapport à celui d'avant adsorption. Notons d'abord que les pics qui n'ont pas subi des modifications, à savoir :

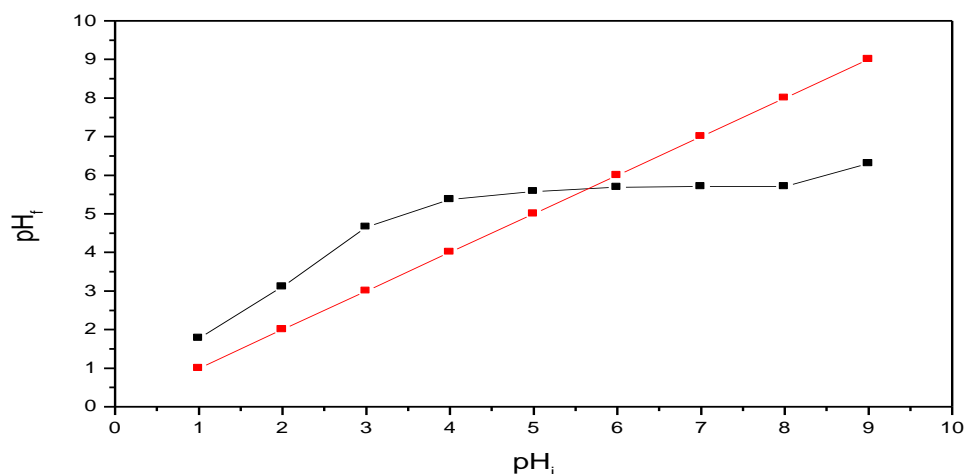
- Le pic d'absorption à  $3492,8 \text{ nm}^{-1}$  qui est sensiblement le même et correspond rappelons le au groupement OH, de type phénolique
- Le pic d'absorption à  $1612,04 \text{ nm}^{-1}$ , qui est aussi le même et qui montre la présence de la liaison non saturée.
- Le pic d'absorption à  $1265,7 \text{ nm}^{-1}$ , dont la forme ne semble pas être très différente par rapport à celui détecté dans le spectre d'avant à  $1235 \text{ nm}^{-1}$ .

De nouveaux pics sont apparus dans la bande de  $890\text{-}1000 \text{ nm}^{-1}$  qui correspondent à la liaison C-H aromatique di-substituée asymétrique.

Le pic d'absorption à environ  $1688 \text{ nm}^{-1}$  correspond au CO de faible intensité du CO probablement du lactame ou de l'amide extra cyclique.

### d. Mesure du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{ZC}}$ )

La figure (IV.4) représente l'évolution du pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et la 1<sup>ère</sup> bissectrice correspond au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du charbon. Il est de 5,58, ainsi pour des valeurs de pH supérieures, la surface est chargée négativement, par contre, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.



## Partie expérimentale

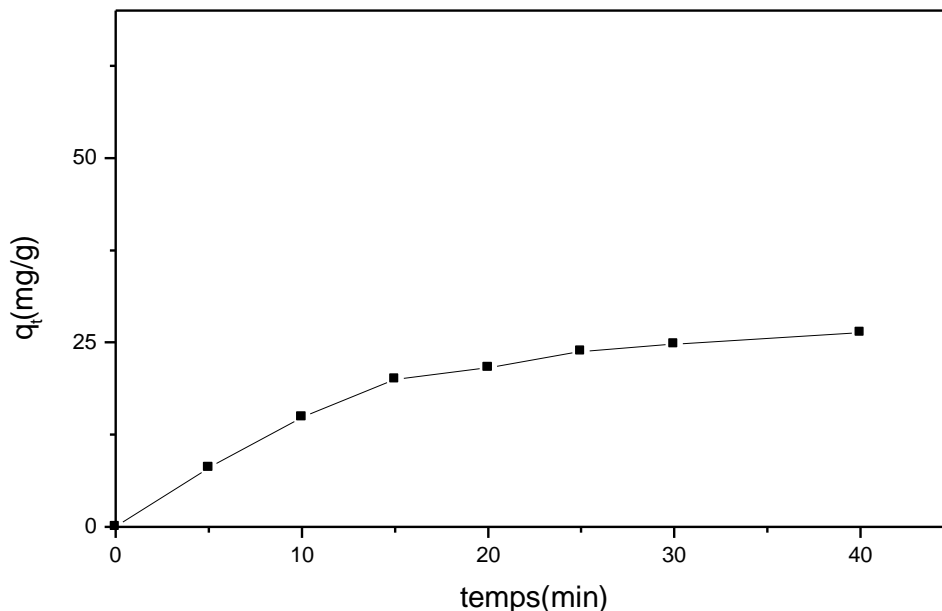
**Figure III.4 :** Détermination du point de charges nulles du charbon actif.

### III.7.2. Etude paramétrique de l'adsorption

L'étude paramétrique de l'élimination de l'amoxicilline est réalisée dans le but de déterminer l'influence des différents paramètres opératoires, à savoir le temps de contact, le pH initial de la solution, la masse de l'adsorbant (ou dose du charbon), et la concentration initiale en amoxicilline.

#### f. Effet du temps de contact

L'évolution de la quantité du polluant adsorbée au cours du temps est représentée dans la figure (III.5). Elle montre que plus la durée de contact entre les composants du mélange croît, plus la quantité adsorbée augmente jusqu'à un temps d'environ 30 min où l'équilibre est atteint. Il faut remarquer que cette augmentation n'est pas uniforme, en effet, l'adsorption augmente rapidement au cours des premières 20 minutes, puis un ralentissement de l'adsorption caractérisé par une pente plus faible jusqu'à ce que l'allure de la courbe devient horizontale, où l'équilibre est atteint. Ce comportement peut être attribué à une plus grande surface disponible de l'adsorbant au début, qui peut générer une saturation rapide des sites actifs disponibles sur le charbon [51]. (refaire le graphe avec une nouvelle échelle)

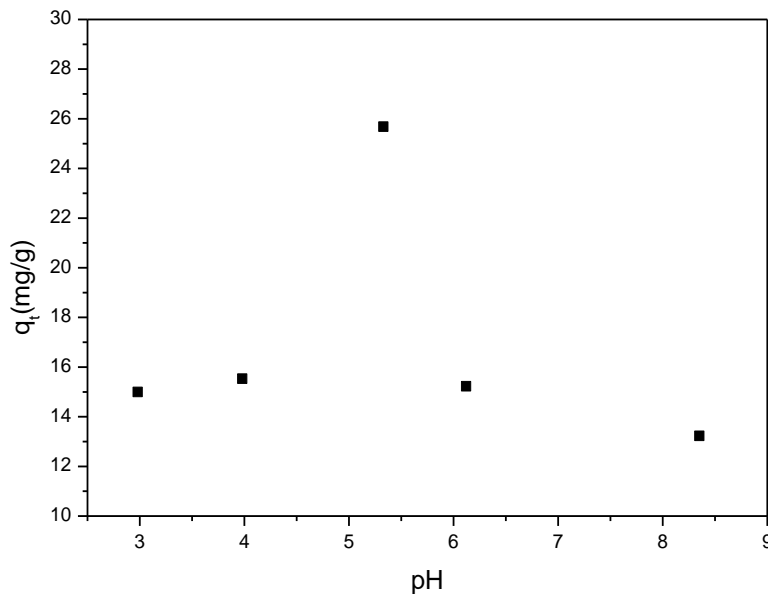


## Partie expérimentale

**Figure III.5 :** La quantité adsorbée de l'amoxicilline en fonction du temps de contact ( $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $CA = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.33$ ).

### g. Effet du pH de la solution

Le pH du milieu est un facteur important car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. On constate d'après la figure (III.6) que la quantité adsorbée est légèrement influencée par le pH du milieu, en effet à une valeur du pH voisine à la valeur du pH libre (5,33), la quantité adsorbée atteint sa valeur maximale, mais à des valeurs de pH éloignées de cette zone, on remarque une diminution de la quantité adsorbée.



**Figure III.6 :** Evolution de la quantité adsorbée de l'amoxicilline en fonction du pH ( $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $CA = 1 \text{ g L}^{-1}$ )...vitesse d'agitation

L'amoxicilline possède trois constantes d'acidité ( $\text{pK}_a$ ), dont les valeurs sont  $\text{pK}_{a1} = 2,4$  ;  $\text{pK}_{a2} = 7,4$  et  $\text{pK}_{a3} = 9,2$ , donc en solution aqueuse, la forme chimique de l'amoxicilline dépend du pH de la solution. Au pH libre (5,33), on est dans le domaine des  $\text{pK}_a$  : 2,4 - 7,4, théoriquement cela correspond à la forme zwitterionique. Cette forme de la molécule suppose que le groupe fonctionnel amine ( $\text{NH}_3^+$ ) et le groupe

## Partie expérimentale

---

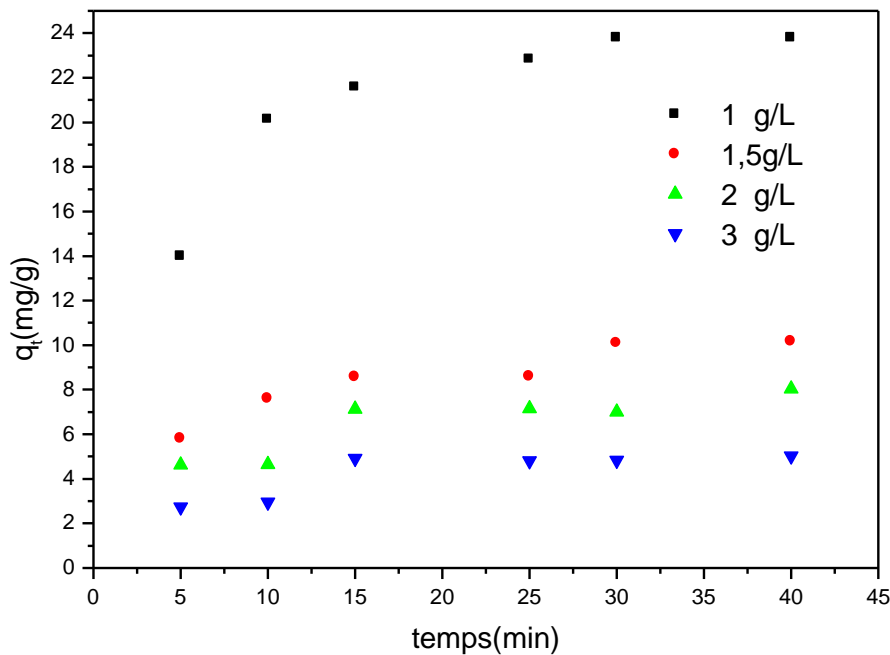
fonctionnel carboxylique ( $\text{COO}^-$ ) sont présents en même temps ; dans ces conditions, les forces électrostatiques augmentent la capacité d'adsorption puisque le charbon contient les deux groupes de charges, donc il attire, au même temps, les deux groupes de charge de l'amoxicilline. Selon la littérature[52] l'amoxicilline est sous sa forme neutre dans la gamme du pH 3 - 6, et donc un mécanisme d'adsorption sans échange ionique est plus probable, en effet le  $\text{pH}_{\text{Zc}}$ , qui est de 5,58 et le pH de la solution d'amoxicilline sans ajustement (à pH libre) est de 5,33 sont deux valeurs très proches et le maximum d'adsorption a été obtenu dans cette zone, cela confirme bien la conformité des interprétations présentées plus haut et les résultats obtenus.

### **h. Effet de la masse d'adsorbant**

La dose du charbon est un paramètre important dans le processus d'adsorption, en raison de sa forte influence sur la capacité d'un adsorbant de fixer un adsorbat à une concentration initiale donnée. La figure (III.7) montre que la quantité de l'amoxicilline adsorbée diminue lorsque la dose du charbon augmente de 1 à 3 ( $\text{g.L}^{-1}$ ), donc on peut dire que la capacité d'adsorption est élevée à de faibles doses.

De nombreux facteurs peuvent contribuer à cet effet de concentration d'adsorbant. Le facteur le plus important est que les sites d'adsorption restent non saturés au cours de la réaction d'adsorption. Cette diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la dose d'adsorbant est principalement attribuable à la non-saturation des sites d'adsorption au cours du procédé d'adsorption [53].

## Partie expérimentale



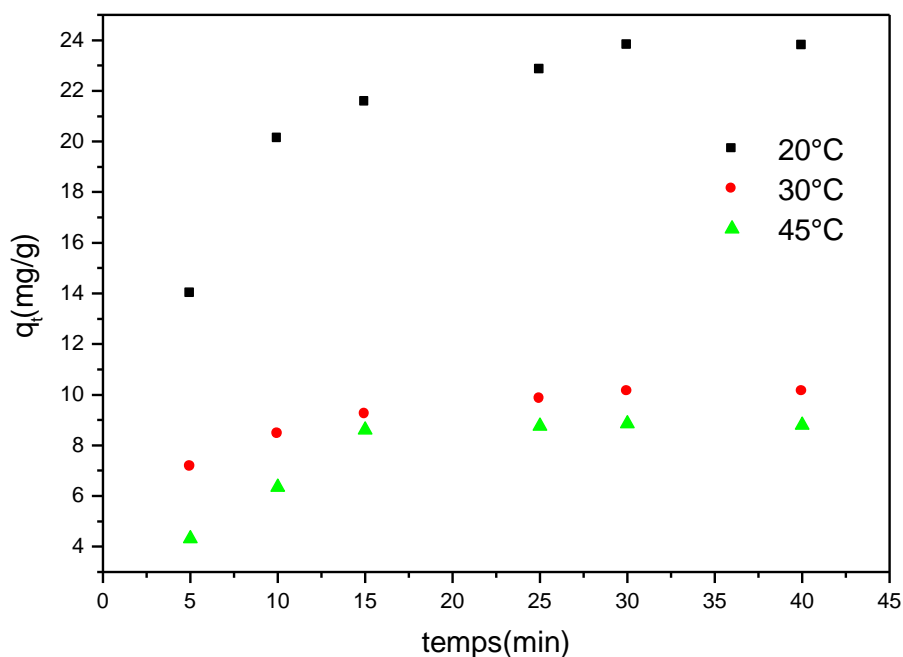
**Figure III.7.:** Evolution de la quantité adsorbée de l'amoxicilline en fonction de la masse du charbon ( $C_0 = 200$  mg/L,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,33$ ). **vitesse d'agitation**

### i. Effet de la température

Des essais d'adsorption ont été réalisés en faisant varier la température de la solution d'amoxicilline, les résultats obtenus sont représentés dans la figure (III.8). On constate que l'adsorption est meilleure lorsque celle-ci est réalisée à la température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ), et que la quantité d'adsorption est relativement faible aux températures plus élevées.

expliquée par le fait que les interactions irréversibles par rapport aux effets escotés lors d'une opération d'adsorption sont favorisées [54], de ce fait, l'effet négatif de celle-ci sur l'adsorption est obtenu, et c'est le cas de nombreux travaux qui ont rapporté un tel résultat [55] Bien que des effets positifs de la température sur le processus d'adsorption ont été rapportés aussi [56] .

## Partie expérimentale

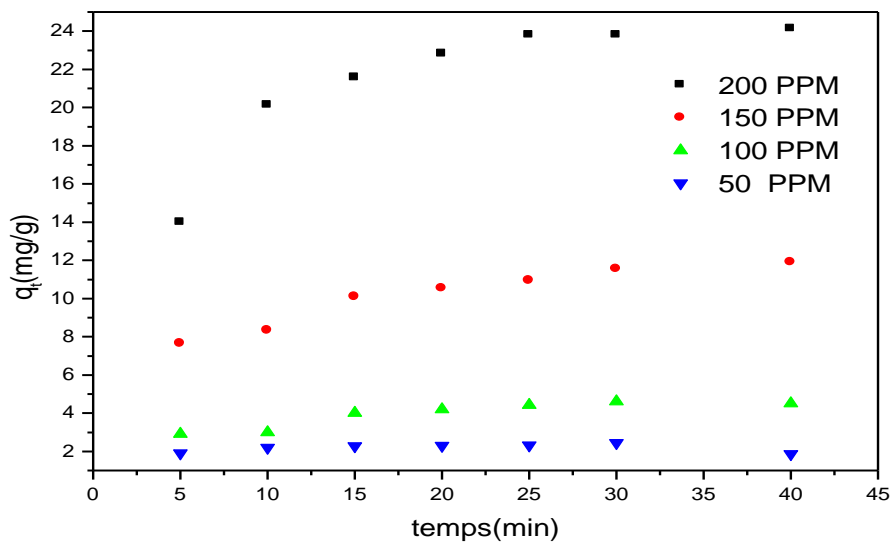


**Figure III.8:** Evolution de la quantité adsorbée de l'amoxicilline en fonction de température ( $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $[C.A] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,33$ ).

### j. Effet de la concentration initiale en amoxicilline

Les résultats illustrés par la figure (III.9) montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation des concentrations initiales en polluant.

En effet, l'augmentation de la concentration initiale implique que la quantité du polluant est plus disponible, par conséquent, plus de molécules d'Amoxicilline sont susceptibles d'être adsorbées pour une masse d'adsorbant donnée. À des concentrations initiales plus élevées, la force de conduction pour surmonter la résistance au transfert de masse de la solution à la surface de l'adsorbant augmente. Toutefois, chaque unité de masse d'adsorbant est soumise à un plus grand nombre de molécules d'amoxicilline, qui remplissent progressivement les emplacements jusqu'à ce que la saturation soit atteinte.



**Figure III.9:** évolution de la quantité adsorbée de l'amoxicilline en fonction des concentrations initiales ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{C.A}] = 1\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5,33$ ).

Dans un tel cas, une augmentation supplémentaire de la concentration en polluant ne soit pas accompagnée d'une augmentation de la quantité de polluant absorbée par unité de masse d'adsorbant. La détermination de la concentration maximale du polluant où la saturation totale de l'adsorbant aura lieu est importante pour les applications pratiques. Nombreux chercheurs ont obtenu des résultats similaires [57].

### III.8. Modélisation des Isothermes d'adsorption

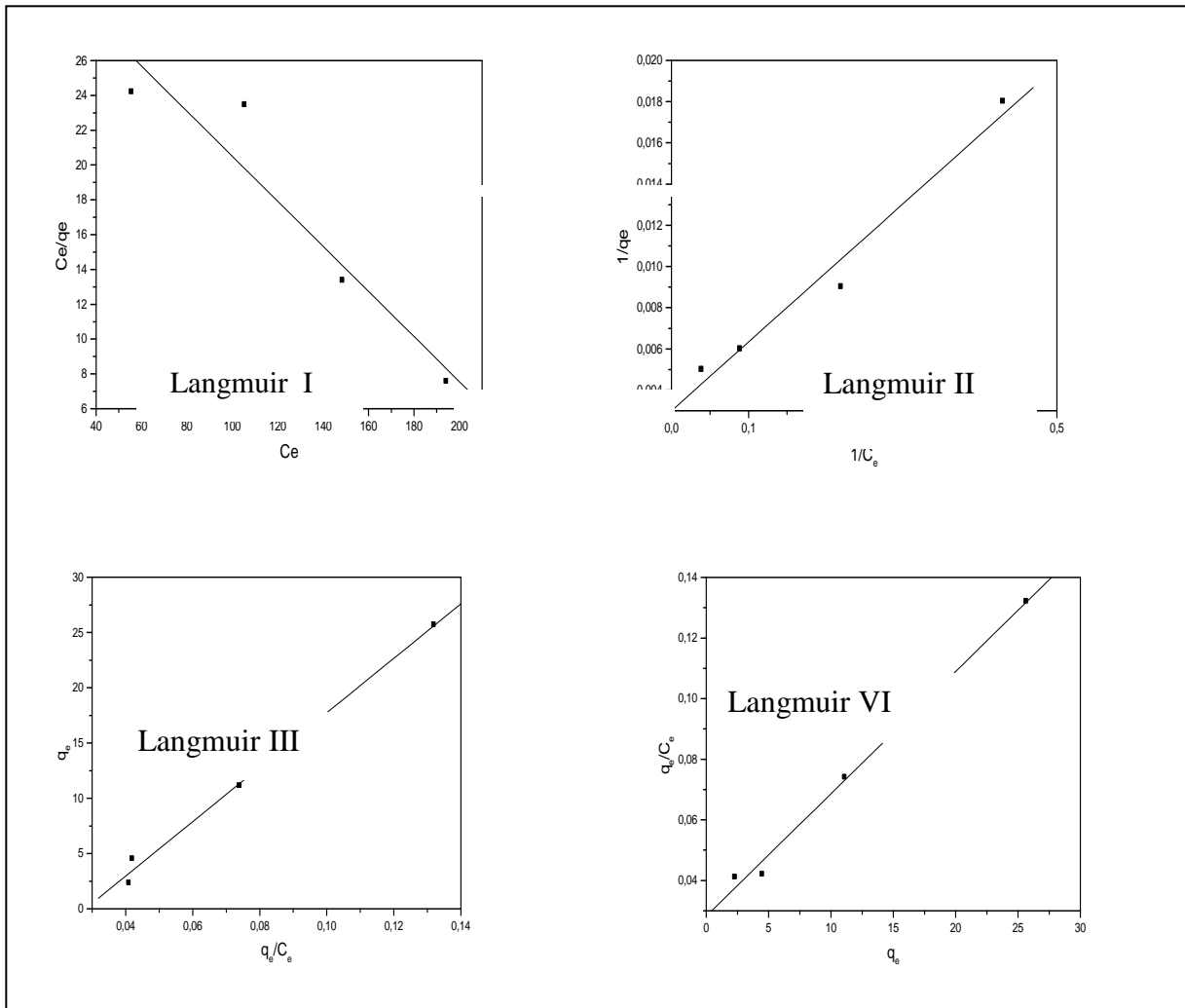
Il existe de nombreux modèles qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Dubinin-Raduskevich.

#### III.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut être écrit de plusieurs manières comme il a été indiqué dans le chapitre II (paragraphe II.3.2). Ces modèles ont été exploités pour évaluer leur applicabilité vis-à-vis des résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont tracés (figure III.11).

Toutes les formes du modèle de Langmuir examinées donnent des résultats non conformes et contradictoires, en effet, les paramètres du modèle de Langmuir, à savoir ( $b$  et  $q_{\text{max}}$ ), qui devaient être positifs ont été trouvés négatifs. Cela suppose que le modèle de Langmuir ne pourra pas être retenu pour représenter l'isotherme d'équilibre.

## Partie expérimentale

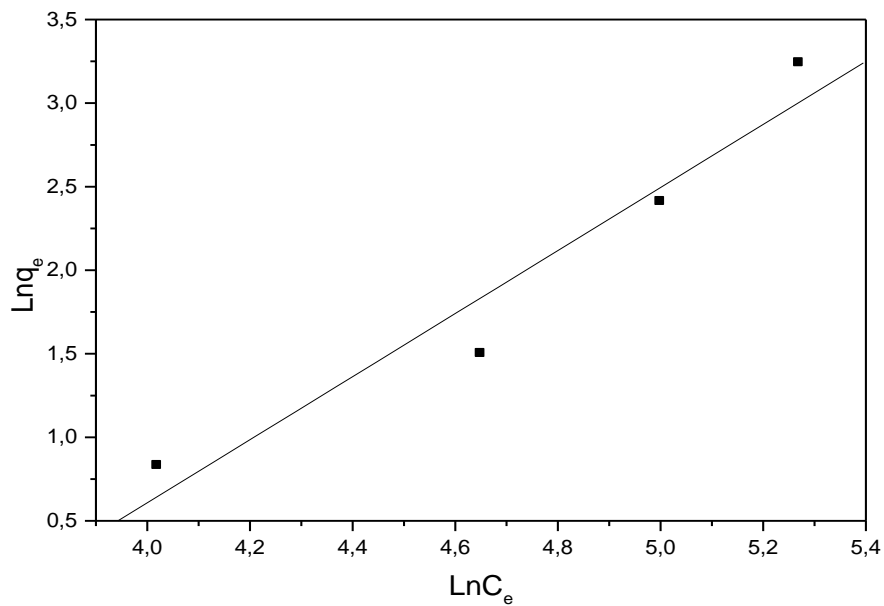


**Figure III.11 :** les différents formes du modèle de Langmuir.

### III.8.2. Modèle de Freundlich

Le tracé de la forme linéaire du modèle de Freundlich est représenté dans la figure (III.12). Les deux paramètres du modèle ainsi que le coefficient de détermination sont donnés dans le tableau (III.6). Une valeur de 0,933 est obtenue, elle est assez acceptable.

## Partie expérimentale



**Figure III.12 :** Modèle de Freundlich

**Tableau III.6:** Constantes du modèle de Freundlich.

Modèle	Parameters		R <sup>2</sup>
<b>Freundlich</b>	<b>1/n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	0,933
	1,883	0,00098	

**K<sub>F</sub>** : constante de Freundlich

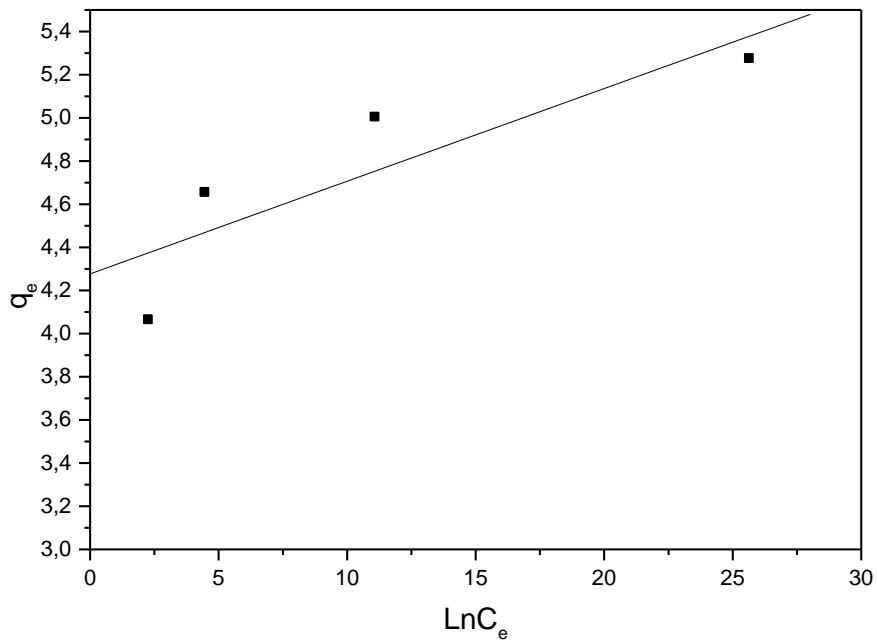
**n** : constante de Freundlich

**R<sup>2</sup>** : coefficient de corrélation

### IV.8.3. Modèle de Temkin

La figure (III.13) montre le tracé de la forme linéaire du modèle de Temkin. Les résultats obtenus concernant les paramètres et le coefficient de détermination sont regroupés dans le tableau (III.7). Le coefficient de détermination dans ce cas est relativement faible.

## Partie expérimentale



**Figure III .13:** Modèle Temkin d'adsorption.

**Tableau III.7:** Constantes du modèle de Temkin.

Modèle	Parameters		R <sup>2</sup>
Temkin	<b>K<sub>T</sub> (L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>β<sub>1</sub> (J mol<sup>-1</sup>)</b>	0,713
	0,0148	16,69	

**K<sub>T</sub>**: constante de Temkin (L mg<sup>-1</sup>).

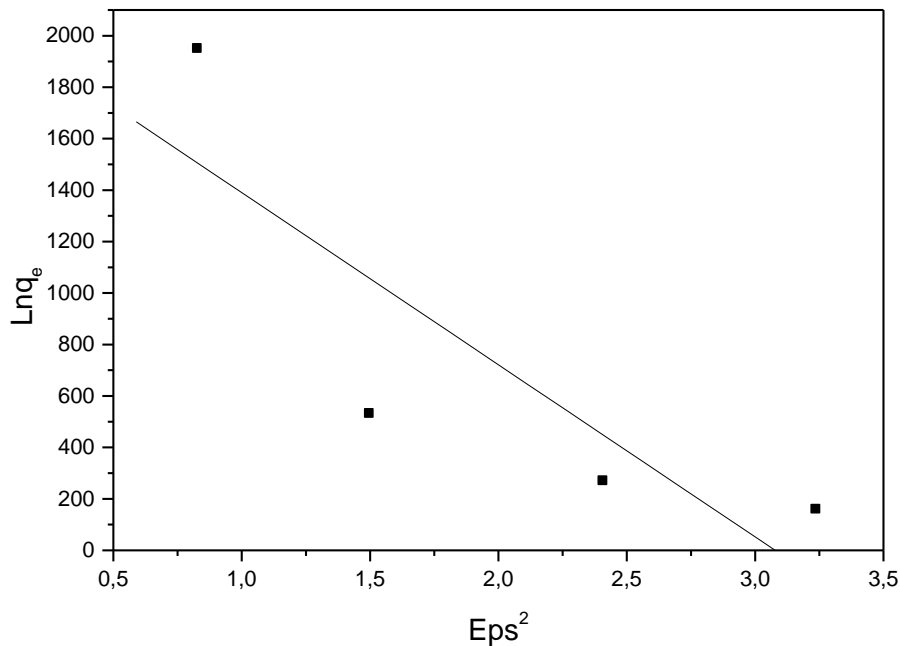
**β<sub>1</sub>**: constante de Temkin (J mol<sup>-1</sup>).

**R<sup>2</sup>**: coefficient de corrélation.

### III.8.4. Modèle de Dubinin – Raduskevich

Le modèle de Dubinin-Raduskevich a été appliqué dans le cadre de la validation des résultats expérimentaux. La forme linéaire du modèle est tracée dans la figure (III.14) et les résultats de calcul des paramètres ainsi que le coefficient de corrélation sont regroupés dans le tableau (III.8). Ce dernier montre une valeur de 0,720.

## Partie expérimentale



**Figure III.14:** Modèle de Dubinin – Raduskevich.

**Tableau III.8:** Constantes du modèle Dubinin – Raduskevich.

Modèle	Parameters		R <sup>2</sup>
<b>Dubinin – Raduskevich</b>	<b>q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>β (mol<sup>2</sup>kJ<sup>-2</sup>)</b>	0,720
	16,09	-0.0011	

**q<sub>max</sub>**: capacité maximale (mg g<sup>-1</sup>)

**β**: Constante de Dubinin -Raduskevich (mol<sup>2</sup>kJ<sup>-2</sup>)

**R<sup>2</sup>**: coefficient de corrélation

### III.9.Comparaison et choix du modèle représentatif de l'isotherme d'équilibre

Les valeurs des paramètres déterminées à partir des différentes formes représentant l'isotherme de Langmuir sont non conformes (constantes négatives), par conséquent, les résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés selon ce modèle. Le modèle de Dubinin Raduskevich présente aussi une valeur négative de la constante «β» qui devait être positive ce qui rend l'applicabilité de ce modèle aux résultats expérimentaux impossible. Par contre, le modèle de Temkin ne présente pas de valeur non conforme, mais le coefficient de détermination n'est pas assez important(0,70), par conséquent, on

## Partie expérimentale

---

peut dire que l'ajustement n'est qu'à 70 % entre les deux grandeurs ( $Q_e$  et  $C_e$ ), autrement dit la variabilité de la grandeur dépendante ( $Q_e$ ) peut être expliquée seulement à 70% par la variation de ( $C_e$ ). Selon le modèle de Temkin, il est probable que la chute de la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait de façon linéaire avec la couverture en raison des interactions entre l'amoxicilline et le charbon [58]. En comparant ces coefficients, le modèle de Freundlich donne la meilleure régression avec une valeur dépassant le 0,90. Puisque la valeur de  $n$  ( $= 0,53$ ) est comprise entre 0 et 1, on peut dire que l'adsorption de l'amoxicilline est favorable.

### III.9.1 .Mécanisme et modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles les plus utilisés pour établir le mécanisme contrôlant l'adsorption peuvent être regroupés en deux:

(i) ceux qui supposent que l'étape limitante est le transfert de masse (diffusion homogène de surface, diffusion dans les pores, et les modèles de diffusion hétérogènes), et

(ii) ceux qui supposent que l'adsorption est régie par des phénomènes de surface.

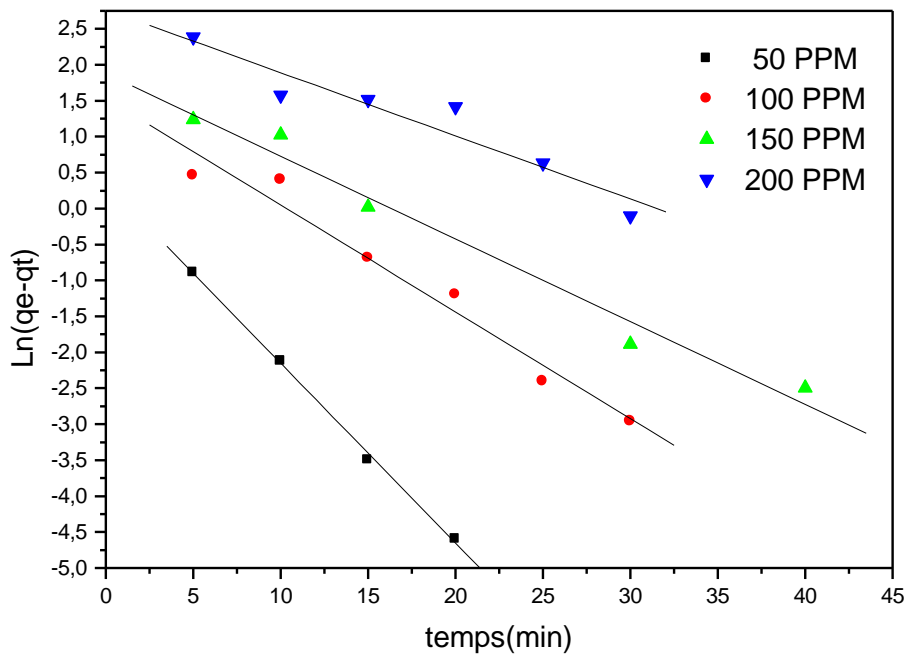
Les deux types de mécanismes ont été examinés par Ho et al. [59]. Malgré la large applicabilité de ces deux types de modèles, ils ne peuvent pas servir de base pour comprendre la nature d'un problème donné, étant donné que le même comportement peut être prédit dans certain domaine de temps d'adsorption et le recouvrement de la surface, et l'origine théorique de certaines expressions cinétiques n'est pas très explicite [60].

Le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second ordre sont les plus utilisés. Néanmoins, d'autres modèles sont nécessaires pour une meilleure compréhension du mécanisme, tel que celui d'Elovich et de diffusion intra particulaire (Weber et Morris).

- **Modèle du pseudo premier ordre**

Pour déterminer l'ordre de la cinétique, nous avons testé en premier lieu le modèle du pseudo premier ordre, représenté dans la figure (III.15) à différentes concentrations. Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.9).

## Partie expérimentale



**Figure III.15:** Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption de l'amoxicilline pour

Différentes concentrations ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{C.A}] = 1\text{g L}^{-1}$ )

**Tableau III.9:** Constantes de la cinétique du premier ordre.

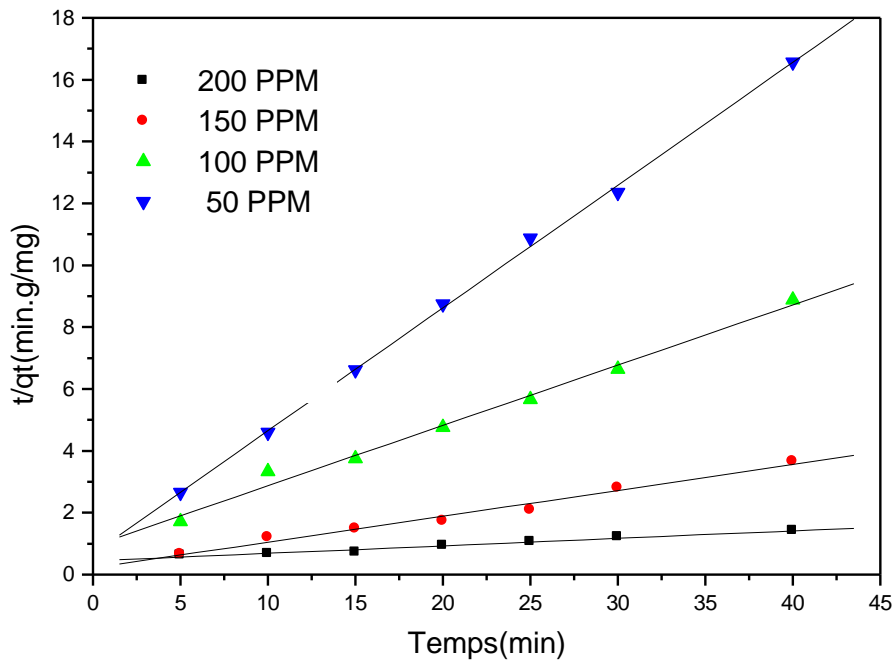
Concentrations initiales (mg/L)	paramètres			$R^2$
	$K_1$ ( $\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1}$ )	$q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e \text{ théo}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
<b>50</b>	<b>0,250</b>	<b>2,3</b>	<b>1,42</b>	<b>0,998</b>
<b>100</b>	<b>0,147</b>	<b>4,5</b>	<b>4,56</b>	<b>0,940</b>
<b>150</b>	<b>0,150</b>	<b>11,12</b>	<b>9,23</b>	<b>0,911</b>
<b>200</b>	<b>0,088</b>	<b>25,68</b>	<b>16,11</b>	<b>0,972</b>

Ces résultats montrent que le modèle du pseudo premier ordre peut être retenu pour expliquer le mécanisme de l'adsorption de l'amoxicilline, au vu des valeurs relativement élevées des coefficients de corrélation ( $> 0,90$ ).

- **Modèle du pseudo second ordre**

Les résultats de l'application du modèle de la cinétique du pseudo second ordre pour les différentes concentrations sont représentés dans les figures (III.16), les résultats de calcul des différents paramètres du modèle sont regroupés dans le tableau (III.10).

## Partie expérimentale



**Figure III.16:** Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'amoxicilline pour différentes concentrations ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{C.A.}] = 1\text{g L}^{-1}$ ).

**Tableau III.10 :** Constantes de la cinétique du second pseudo ordre.

Concentrations initiales (mg/L)	paramètres			$R^2$
	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1}\text{mn}^{-1}$ )	$q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e \text{ théo}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
50	0,23	2,3	2,51	0,997
100	0,033	4,5	5,36	0,971
150	0,031	11,12	11,96	0,982
200	0,001	25,68	41,15	0,972

Les coefficients de corrélation obtenus sont très satisfaisants ( $> 0,97$ ).

Pour des concentrations initiales allant de 50 à 200 mg/L, les valeurs des capacités de fixation  $q_{\text{exp}}$  calculées augmentent de 2,51 à 41,15 mg/g, cependant la constante de vitesse  $K_2$  décroît de 0,23 à 0,001 g/mg min.

En comparant les coefficients de corrélation obtenus avec ceux du pseudo premier ordre, on peut dire que la réaction d'adsorption peut être exprimée plus favorablement par le modèle de pseudo-second ordre.

## Partie expérimentale

La vitesse initiale d'adsorption est calculée selon la relation (II-17-a) les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.11). En prenant en compte tout le domaine d'étude, la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale ne montre pas une relation évidente, cependant en omettant la valeur de  $C_0 = 150$  ppm, on peut dire qu'à une concentration initiale relativement faible, la vitesse initiale est plus importante.

**Tableau III.11** : la vitesse initiale de l'adsorption pour différents concentrations.

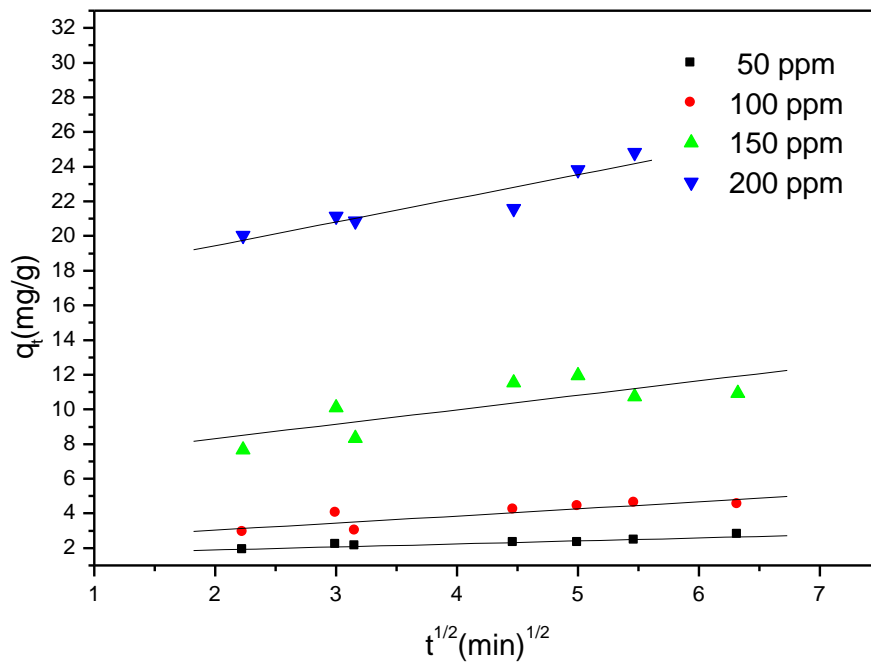
Concentrations initiales (mg/L)	$h$ (g /mg <sup>-1</sup> mn <sup>-1</sup> )
<b>50</b>	<b>1,216</b>
<b>100</b>	<b>0,668</b>
<b>150</b>	<b>3,833</b>
<b>200</b>	<b>0.659</b>

- **Modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)**

Les deux modèles précédents ne permettent pas une identification totale du mécanisme de transfert, les résultats cinétiques doivent être analysés en utilisant le modèle de diffusion intra granulaire de Weber et Morris.

D'après les résultats illustrés dans le tableau (III.12), nous remarquons que les constantes de vitesse intraparticulaire augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale. En effet pour des concentrations comprises entre 50 et 200 mg/L en amoxicilline, les valeurs de  $K_d$  varient de 0,142 à 8,923 mg/g min<sup>0.5</sup>. De même nous remarquons que les droites obtenues (figure III.17) ne passent pas par l'origine, donc le processus de transfert n'obéit pas seulement à la diffusion intraparticulaire, par conséquent, la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape de limitation de la vitesse. Il pourrait être indiqué que ce processus est complexe et implique plusieurs mécanismes. Ce même résultat a été obtenu par nombreux chercheurs [61].

## Partie expérimentale



**Figure III.17** Modèle cinétique de diffusion intra-granulaire appliqué pour différentes concentrations.

**Tableau III. 12:** Les constantes du modèle de diffusion intra particulaire.

Concentrations initiales (mg/L)	paramètres		$R^2$
	$K_d$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{mn}^{-0.5}$ )	C	
50	0,142	1,650	0,875
100	0,470	1,892	0,872
150	1,151	5,225	0,806
200	1,9434	14,451	0,853

$K_d$  : constante de vitesse intra particulaire ( $\text{mg/g min}^{0.5}$ )

C : l'ordonnée à l'origine, cette constante donne une idée sur l'effet de la couche limite, autrement dit sur l'épaisseur de celle-ci, plus cette constante est élevée, plus la contribution de l'adsorption à la surface dans l'étape limitante du mécanisme de transport.

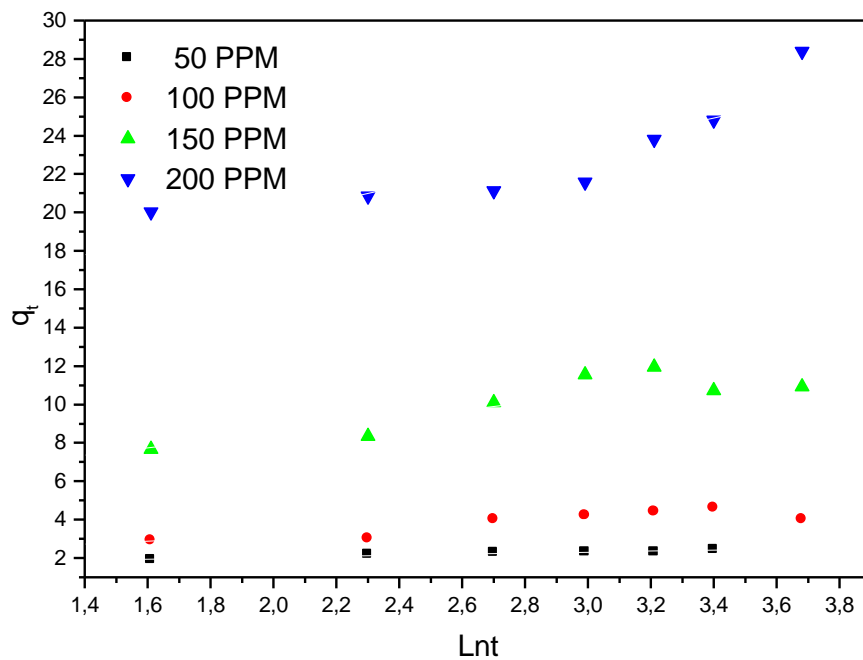
- **Modèle d'Elovich**

## Partie expérimentale

Nous avons appliqué également le modèle d'Elovich les graphiques des figures (III.18) montrent l'évolution de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction de  $\ln(t)$  pour différentes concentrations initiales en polluant, les valeurs des paramètres du modèle sont données dans le tableau (III.13).

La loi d'Elovich suppose que le nombre de sites disponibles sur la surface du charbon subit une décroissance exponentielle [62].

Donc la cinétique de sorption est d'abord rapide, puis lente.



**Figure III.18:** Modèle d'Elovich pour l'adsorption de l'amoxicilline à différentes

Concentrations ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $CA=1\text{g/L}$ ).

**Tableau III.13** Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption de l'amoxicilline.

Concentrations initiales (mg/L)	paramètres		$R^2$
	$\beta_{el}$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$\alpha_{el}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{mn}^{-1}$ )	
<b>50</b>	<b>0,664</b>	<b>1,798</b>	<b>0,927</b>
<b>100</b>	<b>0,623</b>	<b>2,638</b>	<b>0,724</b>
<b>150</b>	<b>0,216</b>	<b>7,046</b>	<b>0,808</b>
<b>200</b>	<b>0,078</b>	<b>16,901</b>	<b>0,736</b>

## Partie expérimentale

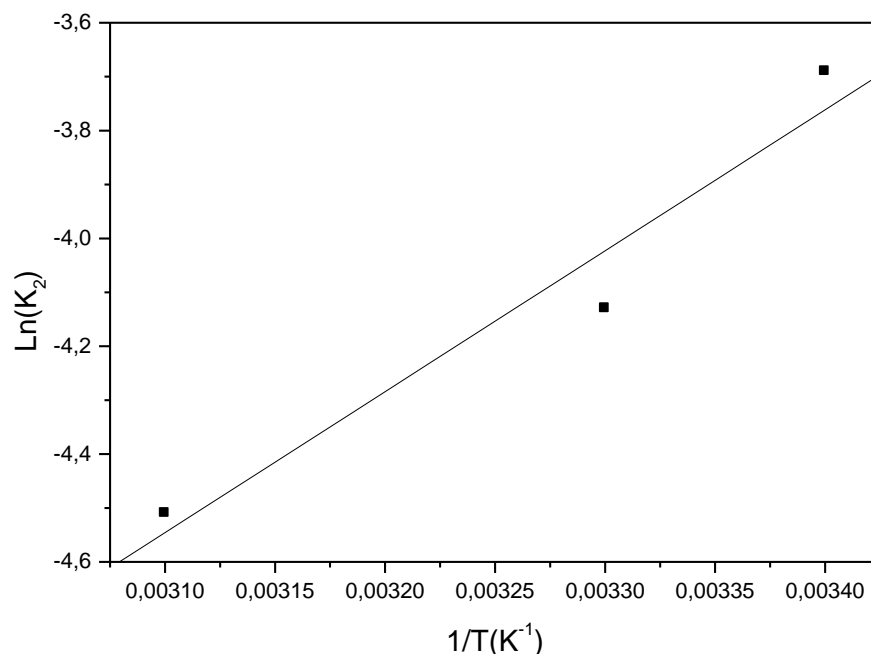
D'après les résultats du tableau (III.12) nous remarquons que les coefficients de détermination varient en fonction de la concentration initiale du polluant. Ceci suppose que lorsque la concentration en polluant augmente, les résultats expérimentaux ne peuvent être interprétés en se basant sur le modèle d'Elovich, néanmoins, dans le cas où la concentration initiale  $C_0 = 50$  ppm, le modèle est applicable, dans ce cas, on peut dire que l'adsorbant utilisé possède probablement des surfaces hétérogènes [63] et que la vitesse d'adsorption diminue en fonction du temps, en raison de l'augmentation du recouvrement de la surface.

Bien que l'équation d'Elovich ne fournisse aucune preuve mécanisme, elle s'avère bien adaptée pour les systèmes hétérogènes, dont l'adsorption de l'amoxicilline sur le présent charbon actif peut en être un cas, mais plus précisément à des faibles concentrations.

### III.10. Étude thermodynamique

- Calcul de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée à la base de la constante de vitesse de pseudo-second ordre, dont nous portons la variation de  $\ln K_2$  en fonction  $1/T$ .



**Figure III.22** :Variation de la constante cinétique en fonction de la température.

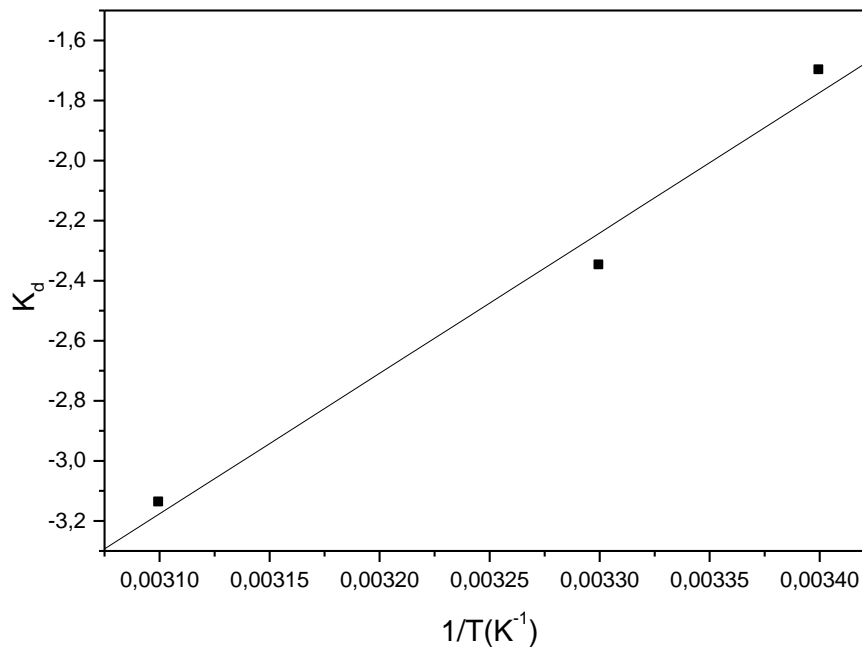
Le tracé du graphe  $\ln k_2 = f(1/T)$  voir figure(III.22) donne une droite dont la pente est égal à  $-E_a/R$ . L'énergie d'activation est de  $25 \text{ kJ mole}^{-1}$ , cette valeur est dans le domaine  $5\text{--}40 \text{ kJ/mol}$ ,

## Partie expérimentale

qui correspond typiquement à un processus de contrôle par diffusion (adsorption physique). L'étape de contrôle de la vitesse dans le processus peut être caractérisée en partie par son énergie d'activation, et puisque l'énergie est dans le domaine 5–40 kJ/mol, on peut dire que le processus d'adsorption est de type physique [64].

- **Énergie libre, enthalpie et entropie**

La valeur de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et celle de l'entropie  $\Delta S^\circ$  de l'adsorption sont obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite représentant  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$  voir figure (III.23).



**Figure III.23:** Variation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

Ces valeurs sont regroupées dans le tableau(IV.10)

**Tableau III.10:** Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'amoxicilline.

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	4,19	-44,48	166,11
303	5,85		
318	8.34		

## Partie expérimentale

---

Les valeurs positives de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  signifient que l'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est non spontanée, ce même résultat est déjà obtenu par certains chercheurs [65]. L'augmentation de  $\Delta G^\circ$  du système avec l'augmentation de la température, diminue la spontanéité du processus, ceci confirme le caractère physique du processus d'adsorption. D'autre part, la valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  montre que le processus d'adsorption est exothermique [66].

Concernant l'entropie  $\Delta S^\circ$  ( $166,11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), elle est positive pour l'adsorption ce qui signifie une bonne affinité du matériau [67].

### **IV.1. Introduction**

La désorption est le processus inverse de l'adsorption, à travers lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat, cela permet une régénération in-situ de la porosité saturée en polluant.

### **IV.2. Effet du pH**

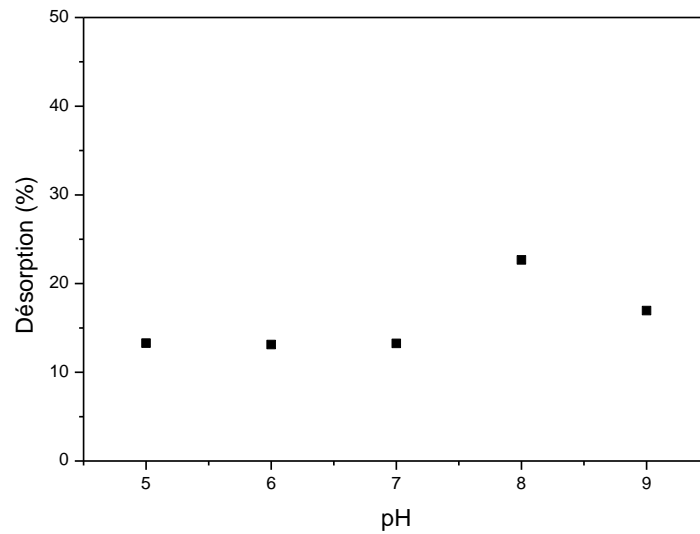
L'effet du pH de la solution de désorption a été étudié en introduisant des masses connues du charbon chargé en polluant dans des volumes connus d'eau distillée ajustés aux pH = 5, 6, 7, 8, 9 à une température ambiante.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (IV.1), celle-ci montre que le rendement de désorption présente un maximum (22,67%) aux alentours d'un pH de 8, il était seulement à environ 13 %.

On constate également que ce rendement décroît jusqu'à la valeur d'environ 17% à un pH = 9. Mais d'une manière générale, le rendement de désorption reste relativement faible en fonction du pH, et donc on peut dire que l'échange ionique ne semble pas être prépondérant dans le processus de désorption, d'une part, et d'autre part, la chimisorption est plus probable comme mode d'adsorption[68].

## Partie expérimentale

---



**Figure IV.1:** Rendement de désorption de L'amoxicilline en fonction du pH à 25°C.

Ces résultats montrent que la désorption peut présenter un caractère ionique. Ce qui n'est pas le cas au cours de l'adsorption.

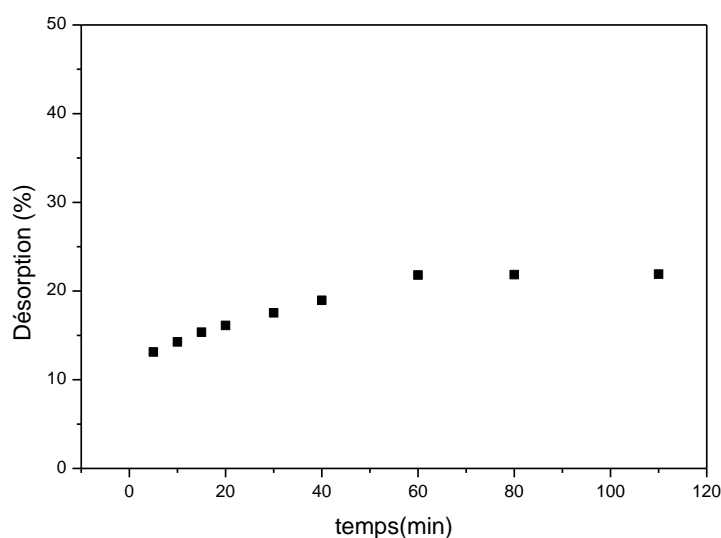
### IV.3. Effet de temps de contact

Le temps de contact peut jouer un rôle dans la désorption, en effet le suivi de la cinétique de désorption est réalisé en mettant en contact des volumes identiques d'eau distillée avec des masses identiques de charbon chargé en polluant, de manière à obtenir une concentration de 1g/L, à la température ambiante et au pH libre.

Les résultats illustrés dans la figure(IV.2) montrent que le rendement de la désorption croît progressivement jusqu'à 60 min où l'équilibre est atteint à 22,86%.

## Partie expérimentale

Le rendement de la désorption augmente rapidement au cours de la première tranche jusqu'à 20 min, puis modérément jusqu'à l'équilibre en passant de 13,69% à 16,82 %.



**Figure IV.2 :** Cinétique de désorption de l'amoxicilline ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6.98$ ).

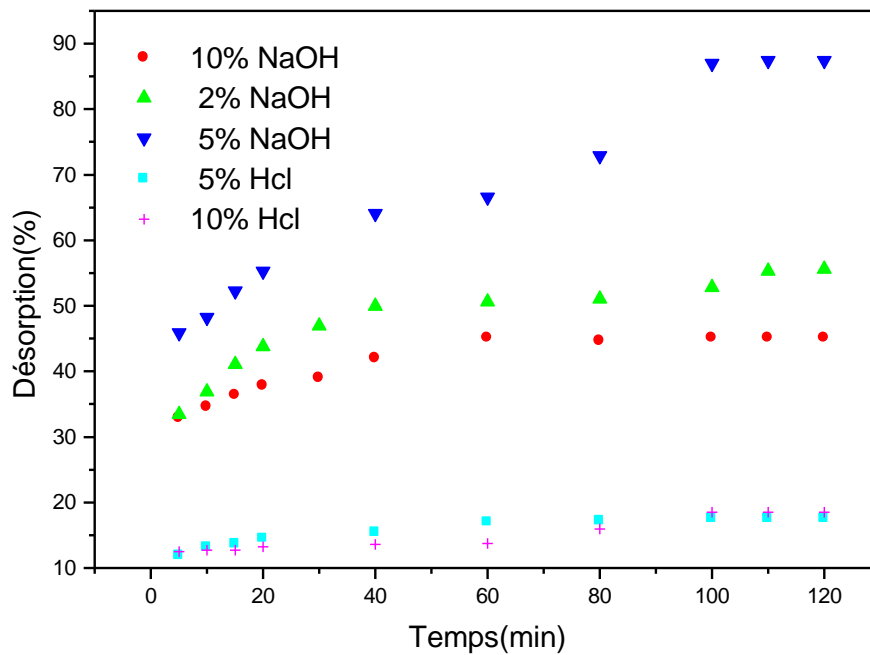
### IV.4. Effet de la nature de la solution désorbée

Afin d'étudier l'effet de la nature du milieu de désorption, des cinétiques de désorption ont été réalisées. Deux types de milieu sont testés, à savoir des solutions aqueuses de NaOH et de HCl à des concentrations différentes.

les résultats obtenus sont représentés dans la figure (IV.3), on constate que le taux de la désorption est plus important en milieu basique, qu'au milieu acide. L'augmentation de la concentration en NaOH de 2% à 5% est accompagnée par un taux accru de la désorption, qui atteint 51% et 91%, respectivement, ce pendant lorsque la concentration en NaOH est de 10 %, celui-ci décroît, cela montre qu'il existe une concentration optimale de l'agent de désorption que l'on doit appliquer pour obtenir une meilleure désorption.

On constat également que de la désorption s'approche de l'équilibre après 60 min pour les solutions alcalines et après 80 min pour les solutions acides .

## Partie expérimentale



**Figure IV.3 :** Évolution du rendement désorption de l'amoxicilline dans différents milieux en fonction du temps.

A travers ces résultats, on peut dire que la désorption est favorisée dans un milieu basique, avec une concentration relativement faible, le processus est moins favorable, lorsque celle-ci augmente.

## ***Conclusion Générale***

## Conclusion générale

---

Le présent travail a pour objectif, d'une part la contribution à l'étude de l'élimination d'un polluant émergent à partir d'une solution aqueuse en appliquant le procédé d'adsorption-désorption, et d'autre part valoriser un résidu carboné disponible, abondant et peu coûteux, en montrant ses capacités d'adsorption et son aptitude d'être régénéré, et ce dans le cadre de traitement des eaux polluées par des substances médicamenteuses.

Dans ce contexte, nous avons été amenés à la préparation d'un charbon actif à partir des pédicelles de datte par voie chimique comportant une étape d'activation chimique, suivie par une carbonisation.

La quantité d'adsorption d'amoxicilline est influencée par divers paramètres opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale en polluant, la température, la masse du charbon et le pH du milieu.

L'étude paramétrique a permis d'aboutir aux constatations suivantes :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de
- L'adsorption est favorisée dans un domaine de pH faiblement acide qui correspond au pH libre La forme zwitterionique est la forme la plus adsorbée.
- La quantité de polluant adsorbée décroît avec l'augmentation de la masse du charbon.
- La quantité de polluant adsorbée décroît avec l'augmentation de la température.
- La quantité de polluant adsorbée croît avec l'augmentation de la concentration.

Une quantité maximale est obtenue dans les conditions opératoires suivantes :  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $CA = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 5,3$  ;  $t = 40 \text{ min}$ .

L'analyse des isothermes d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon élaboré est fondée sur le modèle de Freundlich qui décrit convenablement les résultats expérimentaux, car le coefficient de corrélation de la forme linéaire du modèle est de 0,933.

## Conclusion générale

---

L'analyse thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est non spontané  $\Delta G^\circ > 0$  et exothermique  $\Delta H^\circ < 0$ . La valeur positive de l'entropie standard  $\Delta S^\circ > 0$  signifie une bonne affinité du matériau.

Le transfert de matière externe lors de l'adsorption suit un mécanisme de transport de type pseudo second ordre. La diffusion intragranulaire doit être prise en considération dans le processus d'adsorption global.

La désorption de l'amoxicilline est possible dans certaines conditions opératoires. Les milieux acides répondent négativement, par contre les milieux basiques sont favorables pour des concentrations relativement faibles en agents de désorption, en effet un milieu basique constitué par 5% NaOH donne un rendement de désorption supérieur de 87 %.

Les perspectives de ce travail de recherche sont

1. Améliorer la qualité de l'adsorbant en Testant :
  - A. d'autres agents chimiques d'activation ;
  - B. le procédé d'activation physique
2. Approfondir l'étude de la désorption en testant les solvants organiques
3. Mettre en œuvre un fonctionnement cyclique pour évaluer la durée de vie de l'adsorbant et sa capacité : adsorption-désorption

## Référence Bibliographique

---

*Références bibliographiques*

## Référence Bibliographique

---

- [1] Nicolaou, K. C.; Edmonds, D. J.; Li, A.; Tria, G. S. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2007, 46, 3942-5.
- [2] Li, W., Li, D., Twieg, E., Hartung, J.S., Levy, L., 2008a. Optimized quantification of unculturable 'Candidatus Liberibacter sp.' in host plants using real-time PCR. *Plant Dis.* 92, 854–861.
- [3] D.G. Joakim Larsson, Cecilia de Pedro, Nicklas Paxeus, 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 751–755.
- [4] Carlson, A.E., F.S. Anslow, E.A. Obbink, A.N. Le Grande, D.J. Ullman, and J.M. Licciardi, 2009: Surface-melt driven Laurentide ice-sheet retreat during the early Holocene. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L24502, doi:10.1029/2009GL040948.
- [5] Wunder, S. (2001). Poverty alleviation and tropical forests – What scope for synergies. *World Développement*, 29(11), 1817–1833.
- [6] Jean Philippe Besse, impact environnement des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : Évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce, thèse de doctorat l'université de METZ – UFR SCI.F.A 2010.
- [7] Santos, L. H., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., and Montenegro, M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 2010, 175(1-3), 45–95.
- [8] Luis Campos, J., Garrido, J. M., Mendez, R., and Lema, J. M. Effect of two broad spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. *Applied biochemistry and biotechnology*, 95(1) (2001), 1–10.
- [9] A. Gulkowska, The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters. Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 1287–1306.

## Référence Bibliographique

---

- [10] Ahmad Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par Procédés électrochimiques d'oxydation avancée). Thèse de doctorat, université paris-est, école doctorale sie 2010.
- [11] Drillia, P. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005), 259-265.
- [12] Blieffert, C., Perraud, R., *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets*. Paris: Editions De Boek Université, Paris 2001, p. 102-477.
- [13] Gobel, A., Mc Ardell, C. S., Joss, B., Siegrist, H., Giger, W, Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372 (2007) 361-371.
- [14] Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., Removal of antibiotics in Conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18 (2007), 4164-4176.
- [15] Suarez, S., Lema, J. M., Omil, F., Pre-treatment of hospital wastewater by Coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*. 100 (2009), 2138-2146.
- [16] Bui, T. X., Choi, H., Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), 602-608.
- [17] M.Bisson, R.Dujardin, M.Rose, C. Lambre, M.Gabarda, Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94-04-0223, 1995.
- [18] W. T. Sai, C. M. F. Hsich, H. F. Sun , C.W.Lai, regeneration of bleaching day waster by chemical activation with chloride salts, *journal of environment science and health*, 38 (2003) 685-696.
- [19] F. EDLIN, 1992, Ed. Cebedoc SPRL.

## Référence Bibliographique

---

- [20] Weber W.J., Vanvliet B.M., Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire I.
- [21] F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio, Carbon 30, 1111 1992.
- [22] Hsu L.Y., Teng T., 2000, Fuel, Proc.Technol 64, 155.
- [23] Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M., 1992, Carbon 30, 1111.
- [24] Garcia F., Alonso A., Tascon J.,Anal J., 2002, Pyrol 63, 283.
- [25] Jaguarib E.F., Medeiros L., Barreto M.C.S., Araujo L.P., 2005, Brazilian Journal of ChemicalEngineering, 22: 41 – 47.
- [26] Yousef A.M., Radwan N.R.E., Gawad I.A., Singer G.A.A., 2005, Physicochemical Engineering Aspects, 252: 143 – 151.
- [27] Philip C.A.,Girgis B.S., ChemJ., 1996, Technol. Biotechnol 67, 248.
- [28] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., 2003, Physicochem.Eng.Aspects 214, 181-193.
- [29] Miura S., Silveston P.L., 1980, Carbon 18, 93.
- [30] Rouquevol F., 1985, « technique d'ingénieur », volume II, J3645.
- [31] Basso M.C., Cukierman A.L., 2004, ISSN 0329 – 5184.
- [32] Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F., 1988, *Active Carbon*, Dekker. New York pp. 8-18.
- [33] S.Hamdi.These magister, 1992, U.S.T.H.B.
- [34] Dubinin M.M., 1960, Chem.Rev 60, 235.
- [35] G. MC KAY, M. SOTTERBURN, 1985, journal of water, air, soil pollution, 126-14.
- [36] Freundlich. H, concerning adsorption in solutions, Z. Phys. Chem. 57 385–470,
- [37] Langmuir, J. AM. Chem, édition soc, 1979.

## Référence Bibliographique

---

- [38] Tempkin, V. Pyzhev, Acta Physiochim. URSS 12 (1940) 217–222.
- [39] Dubinin, M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. Chem. Rev. 60, 235–266.
- [40] HO Y S., MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemical, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [41] S.H., Chien, W.R Claton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil. j. Am . soil sci.soc. 44,265-268 (1980).
- [42] Anderson, K., Norgren, M., Eriksson, M. (2009). «Lignin removal from wastewater by adsorption», Proceedings 2009, International mechanical pulping conference article, pp.2
- [43] W.J. Weber and J.C Morris (1962) "advance in water pollution research" ind . proc.Int. Conf. On water pollution symp, 2,231-266.
- [44] Benguella, A.Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie 12 (2009) 762-771.
- [45] A.I, Fourest. E ,Volesky.B, Désorption of cadmium from algal biosorbent, Can.chen Eng.
- [46] Bucheli-Witschel et Egli ; 2001 Environmental fate and microbial degradation of amino polycarboxylic acids ; FEMS Microbioloy Reviews
- [47] Tandy S, Muller R, Ritschel J, HausserL, Schilin R ,Nowack B , 2004 Extraction of heavy metals soils using biodegradable chelating agents , Environmental Science and technologie.
- [48] LuoC., ShenZ. LiX. 2005 Enhanced phytoextraction of Cu , Pb , Zn and Cd with EDTA and EDDS chemosphere .
- [49] A.F Goddard, M.J. Jessa, D.A. Barret, P.N.Shaw, J. Idstrom, C. Cederberg, R.C. Spiller, 1996.Effect of Omeprazole on the distribution of metronidazole, amoxicilin and clarithromhuman gastric juice, Gastroenterology. 111 358–367.

## Référence Bibliographique

---

- [50] RUSCH, 2010. Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution thèse de doctorat université Henri Poincaré-Nancy1.
- [51] A. Saeeda, M. Sharif b, M. 2010. Iqbala Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption *Journal of Hazardous Materials* 179 564–572.
- [52] Lavniewski, A., de\_Korwin, J.D., Muhale, F., Jehl, F., 1998. Gastric diffusion of antibiotics used against *Helicobacter pylori*. *International Journal of Antimicrobial Agents* 9, 181–19.
- [53] Han RP, Zou WH, Zhang ZP, Shi J, Yang JJ. 2006. Removal of copper(II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. I. Characterization and kinetic study, *J. Hazard. Mater.*; 137:384–395.
- [54] Qiu, N., Guo, S., Chang, Y., 2007. Study upon kinetic process of apple juice adsorption de-coloration by using adsorbent resin. *J. Food Eng.* 81, 243–249
- [55] Juang, R., Shiau, J., 1999. Adsorption isotherms of phenols from water onto macro reticular resins. *J. Hazard. Mater.* 70, 171–183.
- [56] Gokmen, V., Serpen, A., 2002. Equilibrium and kinetic studies on adsorption of dark Coloured compounds from apple juice using adsorbent resin. *J. Food Eng.* 53, 221– 227.
- [57] V.O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. 2008. Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *Clean Soil Air Water* 36 937-962.
- [58] Ho Y S, Porter J F e Mc Kay G, 2002; *Water Air Soil Poll*, 141 ,1.
- [59] Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by Biosorbents: review. *Sep. Purif. Methods* 29, 189–232.
- [60] Rudzinski, W., Plazinski, W., 2007. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces. On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Appl. Surf. Sci.* 253, 5827–5840.

## Référence Bibliographique

---

- [61] M.A. Al-Ghouthi, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, 2009. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 165 589–598.
- [62] A. Saeeda, M. Sharif b, M. Iqbala .2010. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption *Journal of Hazardous Materials* 179 ( ) 564–572.
- [63] J. Rahchamani, H. Zavvar Mousavi, M. Behzad; 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Desalination* 267 256–260 .
- [64] Han RP, Zou WH, Zhang ZP, Shi J, Yang JJ. 2006. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand. I. Characterization and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 137:384–395.
- [65] A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M.A.E. Geleel, Modelling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.* 127 (2005) 211-220
- [66] Y.S. Ho, G. McKay, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 ,451–465.
- [67] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta, 2010. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.* 344 497–507.
- [68] Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. D. Kavitha, C. Namasivayam. *Bioresource Technology* 98 (2007) 14–21.

## Annexe

---

*Annexe*

## Annexe

---

### Établissement de la courbe d'étalonnage:

- Préparer une solution mère d'amoxicilline de 1000 ppm , en introduisant 1g d'amoxicilline dans 1000 mL de l'eau distillée .
- Effectuer des dilutions successive à partir de la solution mère préparée afin de prepare des solutions filles de concentration allant de 10 -100 ppm
- Effectuer une lecture au spectrophotomètre de l'absorbance corespondante pour chaque concentration introduite à une longueur d'onde maximale ( $\lambda = 271$  nm).
- Effectuer une lecture partir de la droite d'étalonnage.
- Déterminer graphiquement la concentration en amoxicilline dans l'échantillon à partir de la droite d'étalonnage.

