



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Djaghet Fatma**

Le : Lundi 27 Juin 2022.

## *Etude de l'adsorption du paracétamol sur un biochar synthétisé à partir un résidu agricole (fibre de palmier dattier)*

---

### Jury :

Dr	AIDI AMEL	MCA	Université de Biskra	Présidente
Dr	FADEL AMMAR	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	CHEBBI RACHID	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021- 2022



## *Dédicace*

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir  
et la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le  
bonheur de lever mes mains vers le ciel  
et de dire " Ya Kayoum"*

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de  
tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma **Mère**  
**Fatima zohra***

*A mon **Père Moussa**, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant  
toutes les années d'études, et qui a veillé tout au long de ma vie à  
m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger  
Que dieu les gardes et les protèges.*

*À mes adorables sœurs **Zina ; Bouchra** et frères **Farse ; Abdallah ; Azzdine**  
À toute la famille **DJAGHET***

*Un clin d'œil particulier à À mes amis de près et de loin et mes collègues de  
la promotion ; Que dieu  
nous garde toujours unis*

**FATMA DJAGHET**



# Remerciements

*Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

*Mes remerciements spéciaux vont au professeur **AMMAR FADEL** mon encadreur de mémoire pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.*

*On le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nos plus sincères remerciements vont également Dr. **CHABBI RACHID** et Dr **AIDI AMEL** Pour d'avoir accepté de participer ce jury.*

*J'adresse mes remerciements également à mon Co-encadreur M<sup>me</sup> **Azri Naima** pour tous ses efforts fournis, sa gentillesse, sa compétence. Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect*

*Mes remerciements s'adressant également à Monsieur **Mohamed khachai** pour tous ses efforts fournis Merci à toute ma famille et surtout mes parents, merci à mes frères et mes sœurs,*

*Merci à tous qui m'aide sans exception. Je les remercie pour leur soutien permanent.*

*Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres,*

*Vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.*

## Sommaire

Dédicace

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale ..... 1

### **Chapitre I : La pollution des eaux par les produits pharmaceutique**

I.1.Introduction ..... 4

I.2. La pollution d'eau ..... 4

I.3.Les sources de la pollution d'eau ..... 4

I.3.1.Source naturelle..... 4

I.3.2.Source industrielle..... 4

I.3.3.Source agricole..... 5

I.3.4.Source domestique et urbaine ..... 5

I.4.La pollution par les produits pharmaceutiques ..... 5

I.4.1. Définition de produits pharmaceutique (adsorbat)..... 6

I.4.2.Classification des médicaments ..... 6

I.4.3.Sources de contamination par les produits pharmaceutiques..... 7

I.4.4.Les risques pour l'environnement..... 8

I.4.5. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres.....	8
I.4.6. Les risques pour l'homme.....	9
I.5. Définition Le paracétamol.....	9
I.5.1. Structure et propriétés physique chimique de paracétamol.....	9
I.6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux (pharmaceutique).....	10
I.6.1. Procédés biologiques.....	10
I.6.2. Incinération.....	11
I.6.3. Procédés physico-chimiques .....	11

## **Chapitre II : Généralités sur l'adsorption**

II.1. Introduction.....	14
II.3. définition de l'adsorption.....	14
II.4. Les types d'adsorption .....	15
II.4.1. adsorption physique (Physisorption) .....	15
II.4.2. adsorption chimique (chimisorption).....	15
II.5. Applications .....	16
II.6. Mécanisme d'adsorption .....	17
II.7. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....	17
II.8. Equilibre d'adsorption .....	19
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	19
L'isotherme « type S » .....	19
L'isotherme « type L » .....	19

L'isotherme « type H ».....	20
L'isotherme « type C ».....	20
II.8.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	20
a- Isotherme de Langmuir.....	21
b .Isotherme de Freundlich .....	23
C. Modèle de Redlich-Peterson .....	24
II.9. Les modèles cinétiques d'adsorption .....	24
II.9.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	24
II.9.2.Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	25
II.10. Les adsorbants.....	25
II.10. 1.Différents types d'adsorbants .....	25
II.11. définition de bio charbon .....	26
II.12. Utilisation du bio charbon.....	27
II.13. Avantages et inconvénients du Bio charbon.....	28

### **Chapitre III: matériels et méthodes**

III.1 Introduction .....	30
III.2. Matériels et appareillage.....	30
III.3.Les produits utilisés .....	32
III.4.Préparation de la solution mère de paracétamol .....	33
III.5.Préparation du bio charbon à base de la fibre de palmier dattier .....	35
III.5.1.Prétraitement de la matière premier : .....	35
III.5.2.Carbonisation : .....	36

III.6. Analyse physico-chimiques de bio charbon .....	38
III.6.1.Détermination de point de charge nulle (pH pzc).....	38
III.6.2.Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	39

**Chapitre I V: Résultats et discussions**

IV.1.Introduction .....	42
IV-2-Essais d'adsorption .....	42
IV.3. Les paramètres d'influence sur l'adsorption .....	43
IV.3.1.Effet de la concentration initiale de paracétamol .....	43
IV.3.2.la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale du paracétamol .....	44
IV.3.3.Effet du pH sur l'adsorption du paracétamol .....	45
IV.3.4 .Effet de température sur l'adsorption de paracétamol.....	46
IV.4.Détermination de l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur bio charbon préparé .....	47
IV.5.Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	48
• Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien).....	49
• Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre .....	49
Conclusion Générale.....	54
Références bibliographiques.....	56

# Liste des figures

Figure I.1: Structure chimique du paracétamol .....	9
Figure II.1 : phénomène d'adsorption .....	14
Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique.....	15
Figure II. 3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	17
Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption .....	19
Figure II.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir .....	22
Figure II.6 : Exemples des différents types et formes du bio charbon .....	26
Figure III.1 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	31
Figure III.2 : Les matériels utilisés.....	32
Figure III.3 : La matière première (fibre de palmier dattier).....	32
Figure III.4 : solution mère de paracétamol .....	34
Figure III. 5 : le courbe étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) de paracétamol.....	35
Figure III.6 : séchage de fibre de palmier dattier (t =48 heures ; T= 60°C).....	36
Figure III.7 : broyage de fibre de palmier dattier .....	36
Figure III.8 : La carbonisation de fibre de palmier dattier séchés dans un four à moufle à (T=600°C pendant 3 h).....	36
Figure III.9 : Etapes de préparation du bio charbon à partir de la fibre de palmier dattier .	37
Figure III.10 : Détermination pH PZC du bio charbon .....	39
Figure III.11 : Les spectres infrarouges de biochar avant et après l'adsorption.....	40
Figure IV. 1 : Le procédé d'agitation .....	42
Figure IV.2 : Procédé de filtration de solution de paracétamol.....	43
Figure IV.3 : Influence de la concentration initiale de paracétamol sur la capacité d'adsorption sur le bio char. ....	44
Figure IV.4 : A-variation de la capacité d'adsorption du paracétamol sur biochar en fonction du temps de contact, B- variation de taux d'élimination d'adsorption du paracétamol sur biochar en fonction du temps de contact (C=20, 40,80 mg /l).....	45
Figure IV.5 : Evolution de la capacité et le taux d'élimination en fonction du pH.....	46

Figure IV.6 : Effet de température sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de paracétamol sur le biochar ..... 47

Figure IV.7 : Modélisation d'isothermes d'adsorption du paracétamol sur le bio charbon 48

Figure IV.8 : Modèle de la cinétique du pseudo-premier et de deuxième ordre ..... 50

Figure IV.9 : Modèle de la cinétique du pseudo-premier et de deuxième ordre (C=40 mg /l) ..... 51

Figure IV.10 : Modèle de la cinétique du pseudo-premier et de deuxième ordre(C=80 mg /l)..... 52

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments .....	7
Tableaux I.2 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol .....	10
Tableau I.3 : Comparaison des différents procédés classiques de traitement .....	11
Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	16
Tableau II.2 : Effet du paramètre d'équilibre RL sur le type d'adsorption.....	23
Tableau II.3: Avantages et inconvénients du bio charbon dans différents domaines.....	28
Tableau III.1 : les caractéristiques du Paracétamol .....	33
Tableau III.2 : absorbance en fonction des concentrations .....	34
Tableau III.3 : résultats de pH du point charge zéro d'adsorbant.....	38
Tableau III.4 : les principales fréquences caractérisant le biochar avant et après l'adsorption (fibre de palmier dattier) .....	40
Tableau IV.1: Paramètres nom linéaire de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson.....	48
Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques non linéaires avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres(C=20 mg /l).....	50
Tableau IV.3 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques non linéaires avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres(C=40 mg /l).....	51
Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques non linéaires avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres(C=80 mg /l).....	52

## *Liste des abréviations*

**x** : masse adsorbée à l'équilibre (mg),

**m** : masse d'adsorbant (g)

**q<sub>e</sub>** : la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre

**V** : volume de la solution (L)

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

**q<sub>e</sub>**: la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**C<sub>e</sub>**: La concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/L).

**q<sub>m</sub>**: La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

**K<sub>L</sub>**: La constante d'adsorption de Langmuir à l'équilibre (L.mg<sup>-1</sup>).

**C<sub>i</sub>**: est la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

**q<sub>e</sub>**: Quantité d'adsorption en mg/g

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption (mg<sup>1-1/n</sup> L<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>)

**C<sub>e</sub>**: Concentration à l'équilibre du soluté en mg/L

**1/n** : constant de Freundlich qui traduit l'adsorption.

**n<sub>f</sub>**: Coefficient (de type " n<sub>f</sub> " de Freundlich) compris entre 0 et 1.

**q<sub>t</sub>**: Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g

**q<sub>e</sub>**: Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g

**K<sub>1</sub>**: Constante de vitesse de premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**k<sub>2</sub>**: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

**A** : absorbance

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

**C** : Concentration ( $\text{mol/L}$ )

**l** : Epaisseur de la cuve ( $\text{cm}$ ).

**$I_0$**  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

**I** : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

**$\lambda$**  : la longueur d'onde ( $\text{nm}$ ).

**UV-Visible** : Spectrophotomètre ultra violet visible.

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2$**  : produit pharmaceutique (paracétamol)

**$S_M$**  : solution mère.

**$\text{H}^+$**  : ion d'hydrogène.

**$\text{OH}^-$**  : ion d'hydroxyde.

**HCl** : acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène).

**NaOH** : hydroxyde de sodium appelé également soude caustique.

**pH** : Potentiel hydrogène.

**q** : capacité d'adsorption ( $\text{mg/g}$ )

**$C_0$**  : concentration initiale ( $\text{mg/l}$ ) à  $t=0$

**$C_e$**  : Concentration du polluant à l'instant  $t$  ( $\text{mg/l}$ )

**V** : volume de la solution ( $\text{l}$ )

**m** : La masse de l'adsorbant ( $\text{g}$ ).

**R %** : le Taux d'élimination (rendement)

**$R^2$**  : Coefficient de corrélation

---

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

---

## Introduction générale

L'eau est le secret de la vie, les humains, les animaux et les plantes ont un besoin permanent d'eau, car il est important de maintenir l'équilibre thermique de la terre. Malgré le besoin urgent humain d'eau, ses sources restent en permanence vulnérables à la pollution. L'une des raisons de la pollution est la pollution des eaux usées, cela dû à des microbes nocifs, certains types de bactéries, et considéré comme un comportement une personne non organisée à ce sujet est une raison pour sa pollution.

Cette pollution est due au rejet des composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques.... Etc [1].

Des milliers de tonnes de composés pharmaceutiques sont utilisés chaque année, et ces substances sont abondantes dans les sorties des usines de traitement des eaux usées, des eaux souterraines, et dans certains échantillons d'eau potable.

Les médicaments sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal et humain. Son utilisation extensive est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Ils peuvent être considérés comme des polluants persistants. En raison de leur rejet continu dans l'environnement, et parfois en raison de leurs propriétés intrinsèques, ils montrent que certains d'entre eux peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes. La contamination des masses d'eau par des substances pharmaceutiques a fait l'objet d'un nombre croissant d'études au cours de la dernière décennie [2].

Comme l'eau est une ressource essentielle à la vie dans tous les écosystèmes, un grand effort a été fait au cours des dernières décennies pour améliorer le traitement de l'eau [3].

Des plusieurs méthodes et techniques de traitement de l'eau sont développées tel que la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [1].

L'une des techniques est l'adsorption, Les matériaux adsorbants, les plus prometteurs pour les milieux aquatiques comprennent l'utilisation de la sciure de bois, des résidus de

thé noir, de la canne à sucre, de la bagasse, de la poussière de liège, des noyaux de pêche, des coquilles d'œufs, des fosses à déchets, de l'olive : les plantes aquatiques, l'écorce de mangue, le mésocarpe sont caractérisés par des Noix de coco efficace, écorce de banane, tige de bambou et coque de noix de coco largement utilisées [3]

L'objectif de notre étude est de préparer un bio charbon à partir de fibre de palmier dattier afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination de polluant « paracétamol » en utilisant l'adsorption.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre une synthèse bibliographique où nous détaillerons en générale la pollution d'eau par les produit pharmaceutiques, dont en particulier, le paracétamol.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène ainsi que les adsorbants les plus couramment utilisés notamment le bio char.

Dans le troisième chapitre on étudie les étapes de préparation de biochar à partir de fibre de palmier dattier et étudie les différentes techniques et méthodes d'analyses.

Dans le quatrième chapitre, ont fait une discussion des résultats obtenus, Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, et la concentration initial de polluant et le temps de contact. La température, PH et validation les différents modèles des isotherme et cinétique, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

# ***CHAPITRE***

# ***I***

## ***LA POLLUTION DES EAUX PAR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUE***

## **I .1.Introduction**

Les polluants organiques émergents comprennent les résidus de produits pharmaceutiques, la préoccupation mondiale concernant la présence de ceux-ci dans l'eau a considérablement augmenté ces dernières années, constituant l'un des problèmes environnementaux les plus importants dans les domaines de l'environnement et de la santé publique dans les eaux usées et les eaux de surface en très détectée à de faibles concentrations allant de ng/L à µg/L et restant même dans l'eau potable conçue pour être biologiquement active, cette activité biologique peut avoir des impacts négatifs sur la faune et la flore et altérer la santé des écosystèmes [5].

## **I .2. La pollution d'eau**

La pollution de l'eau est définie comme l'apparition de changements dans la nature, la qualité et les propriétés de l'eau qui la rendent inutilisable, à la suite de l'ajout de substances étrangères ou de contaminants tels que ceux causés par certaines activités humaines les plus répandues, comme sur sa surface, mais dans d'autres cas, il n'y a aucun signe de contamination, ce qui suggère qu'il est saturé de produits chimiques que "vous ne pouvez ni voir ni sentir".

## **I.3.Les sources de la pollution d'eau**

### **I.3.1.Source naturelle**

Le niveau de substances indésirables dans l'eau n'est pas toujours le résultat des activités humaines, certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer, par exemple le contact de l'eau avec des gisements minéraux par érosion ou dissolution peut produire des concentrations inhabituelles de métaux lourds, l'arsenic, irrptions volcaniques, suintements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être une source de contamination [6].

### **I.3.2.Source industrielle**

Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc.

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [4].

### **I.3.3.Source agricole**

Les pollutions d'origine agricole proviennent principalement des engrais et des pesticides appliqués au sol sur de très grandes surfaces à proximité ou à l'écart des cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans une phase fortement industrialisée. La concentration des exploitations crée un excès d'excréments d'animaux, qui finit par enrichir les cours d'eau et les nappes azotées, favorisant ainsi une source de contamination bactériologique. L'utilisation massive d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) modifie également la qualité de la nappe phréatique souterraine dans lequel ils sont conduits [4].

### **I.3.4.Source domestique et urbaine**

Les eaux usées urbaines sont rejetées par les installations collectives (hôpitaux, écoles, commerces,...) et comportent les eaux ménagères (détergents, graisses, ...) et les eaux vannes (eaux sanitaires : matière organique et azotée, germes et matières fécales, ...). Les eaux résiduaires urbaines (ERU) peuvent être considérées comme la plus importante industrie en termes de masse de matériaux bruts à traiter. A titre d'exemple, tant en France qu'en Colombie la consommation moyenne en eau est généralement estimée à 150 litres par jour et par habitant. Dans la communauté européenne il est produit quotidiennement un volume proche à 40 millions de m<sup>3</sup> d'eaux usées [7].

## **I.4.La pollution par les produits pharmaceutiques**

Les produits pharmaceutiques se retrouvent généralement dans les eaux des rivières à des concentrations inférieures à leur concentration en NO (concentration en dessous de laquelle aucune toxicité n'a été mesurée), cependant le risque toxicologique ne

peut être totalement exclu puisque certains composés peuvent avoir des effets synergiques, de sorte que le diclofénac et l'ibuprofène ont une action toxique. Effets sur les daphnies et les algues lorsqu'elles coexistent dans l'eau, même à des concentrations inférieures à leurs NOEC respectives. Risque que certaines molécules pharmaceutiques aient un effet toxique ou une perturbation endocrinienne. Bien sûr, les médicaments hormonaux (œstrogènes, progestatifs, etc.) doivent être envisagés. D'autres substances ont une NOEC plus faible dans les organismes « non cibles » que dans le corps humain, avec des effets plus importants, parfois très différents de ceux chez l'homme. Par exemple, la fluoxétine, qui est couramment utilisée chez les hommes comme antidépresseur (recapture de la sérotonine. Inhibiteur) supposé avoir un impact significatif chez les mollusques, chez les quels la sérotonine contrôle de nombreuses fonctions physiologiques, y compris la reproduction [9].

#### **I.4.1. Définition de produits pharmaceutique (adsorbat)**

Toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal, ou pouvant leur être administrée en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immologique ou métabolique [10].

#### **I.4.2. Classification des médicaments**

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme et classes thérapeutiques selon les pathologies traitées [8].

Le tableau I.1 présente Quelques classes thérapeutiques de médicaments [11].

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments

classe	Exemple	Classe	Exemple
analgésiques et antalgiques	aspirine -paracétamol -phenazone -tramadol	stimulants cardiaques	digoxine
anti arythmiques	amiodarone	stimulants système nerveux centrale	Caféine
antiasthmatiques	Salbutamol	Bronchodilatateurs	Fenoterol
antibiotiques	aminoglycosides -apramycine -kanamycine $\beta$ -lactamines, penicillines -amoxicilline -ampicilline	anti hypertenseurs	Propranolol
anti-inflammatoires non stéroïdiens	aspirine, acide salicylique, ibuprofène	régulateurs lipidiques	-fénofibrate et Acide fénofibrique

#### I.4.3.Sources de contamination par les produits pharmaceutiques

Les médicaments sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent pénétrer dans les systèmes aquatiques par diverses voies [12].

Les humains et les animaux l'excrètent inchangé ou métabolisé principalement avec l'urine et pénètrent dans l'environnement directement ou via les stations d'épuration. , Les médicaments non utilisés pénètrent dans l'environnement via les eaux usées domestiques ou le traitement des déchets municipaux , Les usines de fabrication de principes actifs peuvent rejeter involontairement des médicaments dans l'environnement [13], Ces produits

Les médicaments sont plus ou moins éliminés par les stations d'épuration et finissent dans les rivières, les lacs, estuaires et encore plus rarement dans les eaux souterraines et potables. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner une contamination du sol et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les médicaments vétérinaires peuvent pénétrer dans les systèmes aquatiques via l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques environnementaux ne sont pas nécessairement liés aux quantités de médicaments utilisés, mais à leur persistance et à leur activité biologique critique (toxicité élevée, impact potentiel sur des fonctions biologiques importantes telles que la reproduction) [12].

#### **I.4.4. Les risques pour l'environnement**

Entre 30 et 90 % de la dose administrée par voie orale d'un médicament est généralement excrétée sous forme de substance active dans l'urine des animaux et des humains dans l'environnement. La sous-consommation et la surconsommation pourraient également être une source d'émissions inutiles. Transmission entre différents milieux environnementaux (surface et sol, air) Des médicaments bien liposolubles peuvent s'accumuler dans le tissu adipeux des animaux et ainsi entrer dans la chaîne alimentaire. Ces produits peuvent être dégradés soit par la digestion et le métabolisme par des organismes, soit par des processus physico-chimiques dans le sol et l'eau. Certains produits de dégradation peuvent persister même après le traitement des eaux usées et causer des problèmes [14].

#### **I.4.5. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres**

La plupart des antibiotiques ont un Facteur de Bioconcentration (FBC) comme dans le cas de l'amoxicilline. L'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des fonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement [8].

#### I.4.6. Les risques pour l'homme

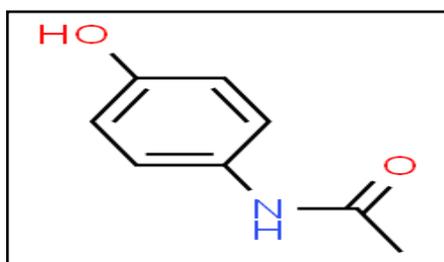
Des études récentes ont démontré que les effets sur la santé humaine sont possibles surtout pour les fœtus et les enfants, lorsqu'on considère l'effet combiné des mélanges des pharmaceutiques. Yargeau et ses collaborateurs ont démontré que l'exposition des cellules humaines à des produits de dégradation de l'ozonation de sulfa méthoxazole peut causer des changements de morphologie, indiquant ainsi la possibilité des effets sur la santé humaine par l'ingestion d'eau potable contaminée. Ternak a aussi proposé une hypothèse d'après laquelle les traces des antibiotiques dans la nourriture et l'eau potable pourraient agir comme des promoteurs de la croissance et de l'obésité chez les humains, de façon similaire comme il est observé chez les animaux [15].

#### I.5. Définition Le paracétamol

Le paracétamol est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un analgésique et un antipyrétique particulièrement bien toléré et possédant peu d'effets secondaires. Il est, par exemple, un des rares médicaments autorisés pour les femmes enceintes ou chez les enfants en bas âges. La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) est « Paracétamol », mais au National Formulary<sup>13</sup> (U.S.A), figure l'appellation : « Acétaminophène ». Dans la littérature, on le désigne aussi par acétamidophénol, acétyl-aminophénol, hydroxy-4-acétamilide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-para amino phénol [5].

##### I.5.1. Structure et propriétés physique chimique de paracétamol

D'un point de vue chimique, le paracétamol a un cycle aromatique sur lesquels sont fixés divers groupements fonctionnels azotés, phénoliques (figure I.1), ou acides. Le tableau I.2 résume les principales propriétés physico-chimiques de paracétamol [16] [5].



**FIG.1:** Structure chimique du paracétamol

**Tableaux I.2 :** Propriétés physico-chimiques de paracétamol

Propriétés physique et chimique	
Formule brute	$C_9H_8NO_2$
Masse molaire	151,2 g/mol
Point de fusion	168-172°C
Solubilité :	
Eau	Assez soluble
Alcool	Facilement soluble
Ether et chloroforme	Très peu soluble
Densité (masse volumique)	1.293g/ml à 21°C
Constant de dissociation	pKa = 9.5
Analyse élémentaire	C : 63.56%, H : 6%, N : 9.27%, O : 21.17%

## I.6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux (pharmaceutique)

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitements, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées [8].

### I.6.1. Procédés biologiques

Les procédés de purification biologique sont couramment utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques, ces procédés ne sont pas toujours applicables aux effluents industriels du fait de fortes concentrations de polluants, de toxicité ou de faible biodégradabilité, les produits pharmaceutiques ne privilégient pas le traitement biologique,

il est nécessaire d'utiliser beaucoup plus performant systèmes de réactifs que ceux utilisés dans les processus de nettoyage conventionnels. De plus, ces processus biologiques génèrent de grandes quantités de boues biologiques à traiter [8].

### I.6.2. Incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est un inconvénient sur environnement à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération [15].

### I.6.3. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose Inverse et les procédés de coagulation et de floculation. 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.

Le Tableau I.3 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques [11].

**Tableau I .3 :** Comparaison des différents procédés classiques de traitement

Procédé	Procédé physico-chimique	Procédé biologique	Incinération
Les avantages	Utilisation simple et rapide -Réduction significative de la DCO	Approprié pour les polluants insolubles	Efficacité de traitement exceptionnelle -Approprié pour les petits volumes de concentration élevée
Les inconvénients	Formation de boues pré et post traitements	Grandes quantités de boues biologiques générées	Coût de traitement très élevé. - Production de

	nécessaires. - Ajouts de produits chimiques nécessaires. - Produits d'oxydation inconnus	- Besoins énergétiques importants - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important	dioxines. - Délai d'attente longue - Transport jusqu'à l'usine d'incinération
--	--	--	---

***CHAPITRE***

***II***

***GÉNÉRALITÉS SUR  
L'ADSORPTION***

## II.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène qui a été observé pour la première fois par C.W.scheele pour les gaz et par Lowitz en 1785 et kraemer en 1930 pour les solutions [17].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles .L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur ,il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [18].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption, comme montre la (figure II.1) [19].

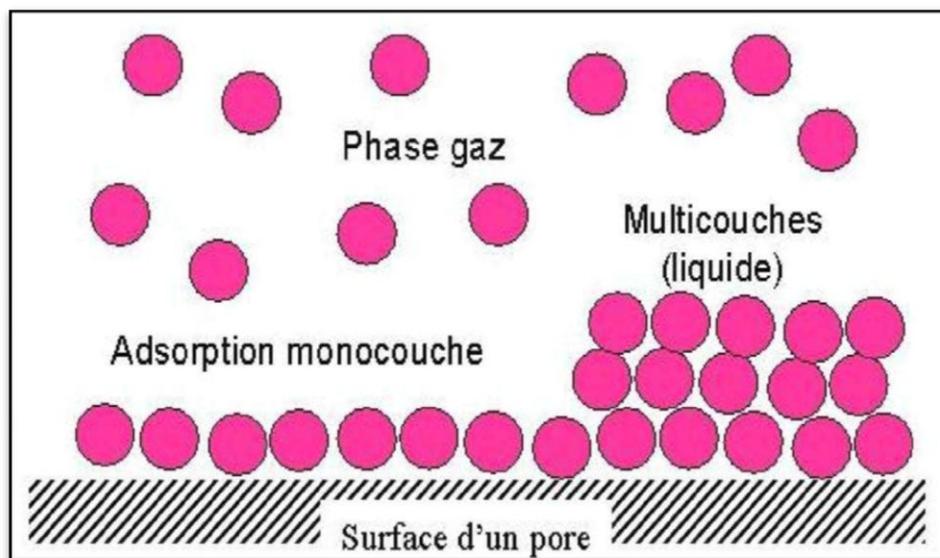


Figure II.1 : phénomène d'adsorption

## II.3.définition de l'adsorption

Est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide.

L'adsorption peut être physique ou chimique, selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [20].

## II.4. Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

### II.4.1. adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Vander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [21].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

La figure II.2 présente le Schéma de l'adsorption physique [22].

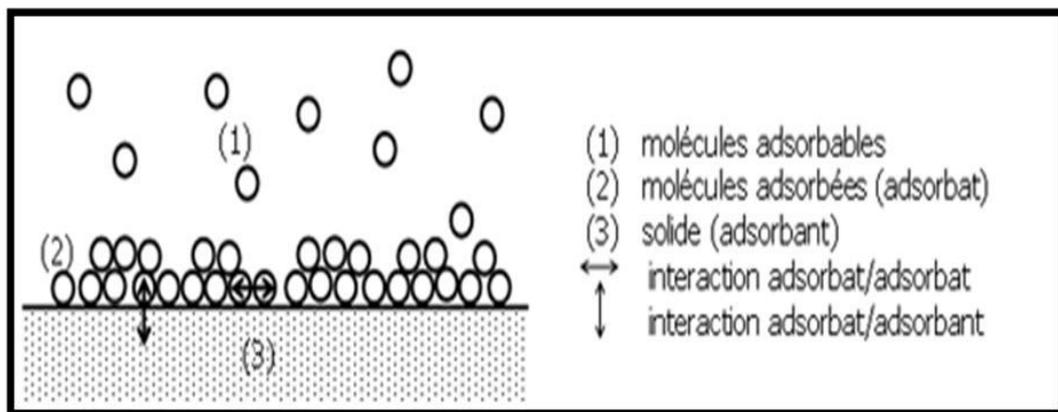


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique

### II.4.2. adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique (ou chimisorption) comprend la formation d'une liaison chimique, qui résulte de la transmission d'électrons entre la molécule adsorbée et l'interface d'adsorption. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques,

l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ .mol<sup>-1</sup> Ces interactions sont spécifiques et difficiles à inverser, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. Monocouche ou multicouche, alors que l'adsorption chimique n'est que mono moléculaire car la présence de liaisons de valence entre l'adsorbé et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [23].

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbés [22].

Le tableau N° II.1 présente les différences entre les deux types d'adsorption [21]

**Tableau II.1 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

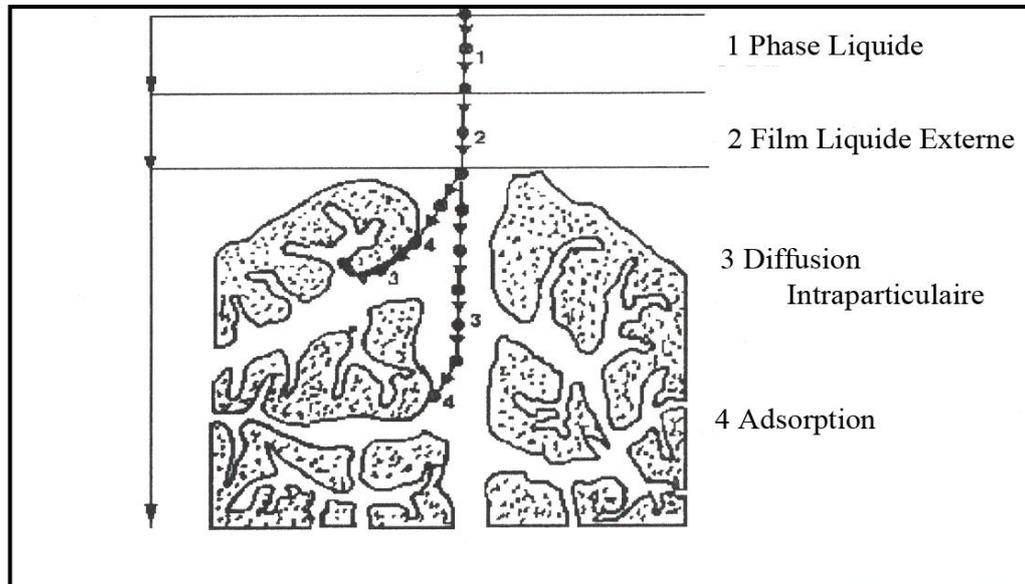
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de Multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

## II.5. Applications

Adsorption est utilisée dans l'industrie pour la séparation et Purification de gaz et de liquides, dans un large éventail de domaines tels que la pétrochimie, Chimie, Pharmacie et Environnement. Utilisation générale dans les applications industrielles Seules les propriétés physiques d'adsorption du matériau, car ce phénomène ne change pas la structure moléculaire de l'adsorbé. De plus, il est réversible, ce qui permet Les molécules adsorbées sont récupérées, régénérant ainsi l'adsorbant [24].

## II.6. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes, La figure II.3 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 [26].



**Figure II. 3 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes

L'adsorption se produit suivant quatre étapes élémentaires :

**1**-diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

**2**-diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;

**3**-transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;

**4**-réaction d'adsorption au contact des sites actifs [27].

## II.7. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres

**a- Surface spécifique**

La surface spécifique peut être définie comme étant la surface développée par unité de masse d'adsorbant, elle possède une influence très marquée sur la capacité d'adsorption.

Cette surface peut être classée en deux types : surface externe et surface interne Plus la surface spécifique n'est grande, plus on aura une meilleure adsorption [28].

**b- Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [30].

**c- Solubilité**

La solubilité d'un adsorbat ou son affinité pour un solvant, joue un rôle important lors de son adsorption sur du charbon actif ; plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption. Par exemple, les molécules de méthanol et d'éthanol (de petite taille) très solvatées sont peu adsorbées sur le charbon actif car leur adsorption dépend principalement des interactions du groupement hydroxyle de la molécule avec les fonctions de surface de charbon. Donc moins une substance est soluble dans un solvant mieux elle est adsorbée [28].

**d-Concentration**

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [23].

**e. Influence de la température sur l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène exothermique d'où les résultats sont meilleurs à froid .la vitesse d'adsorption est une fonction de température du type d'Arrhenius [30].

**f- Influence du pH sur l'adsorption**

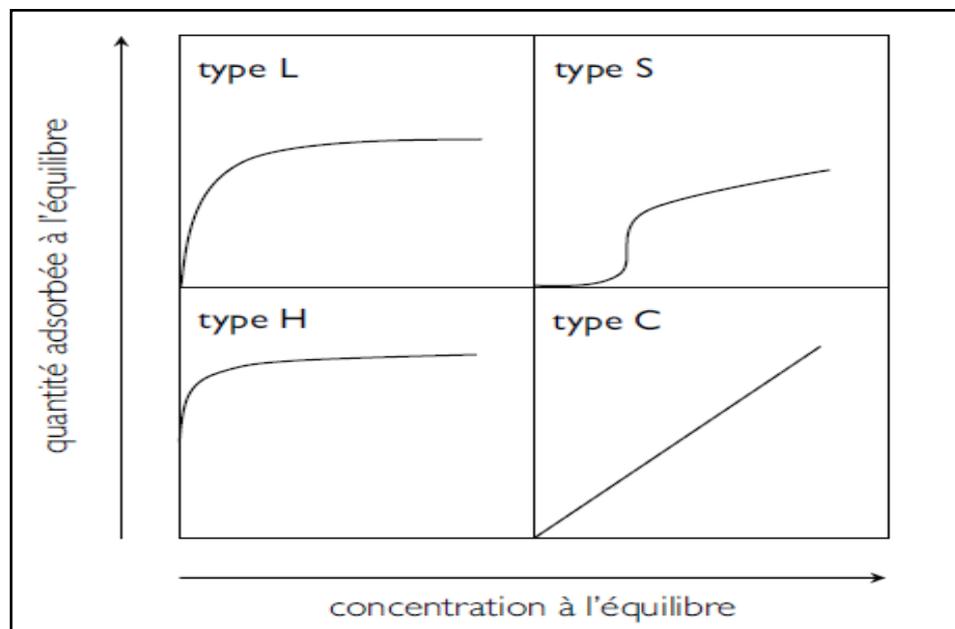
Le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par

conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. Le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant [31].

## II.8. Equilibre d'adsorption

### II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en phase liquide décrivent la relation existante à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Elles ont été regroupées en quatre types (**figure II.4**) nommés S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [27].



**Figure II.4 :** Classification des isothermes d'adsorption

#### ➤ L'isotherme « type S »

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [32].

#### ➤ L'isotherme « type L »

Le type L, la plus connue, présente à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche [27].

➤ **L'isotherme « type H »**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [32].

➤ **L'isotherme « type C »**

Le type C se distingue par une droite et caractérise une partition constante entre la solution et le substrat. Cette observation signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption, ce qui implique que ces isothermes sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat [27].

### II.8.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle à lieu ( $C_e$ ).

Il s'agit de la relation  $q_e = f(C_e)$ , que l'on appelle isotherme. La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m}$$

Avec :

- ✓ **x** : masse adsorbée à l'équilibre (mg),
- ✓ **m** : masse d'adsorbant (g)

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et la concentration finale  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Avec :

- ✓ **V** : volume de la solution (L) ;
- ✓ **m** : masse de l'adsorbant (g) ;
- ✓ **C<sub>0</sub>** : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;
- ✓ **C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les modèles les plus répandus [31], on distingue :

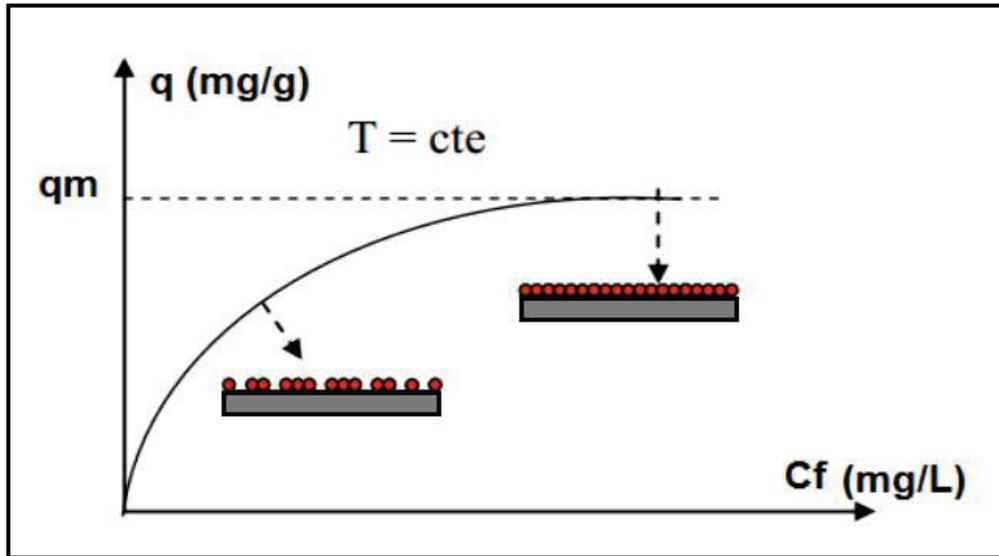
#### **a-Isotherme de Langmuir**

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses d'une homogénéité de la surface, de l'existence de sites d'adsorption définis, de la non-interaction entre les molécules adsorbées et d'une adsorption en monocouche. Ce modèle est basé sur l'équilibre thermodynamique entre les vitesses d'adsorption et de désorption [33].

Il est basé sur les hypothèses suivantes

- ✓ Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité.
- ✓ Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- ✓ La surface est recouverte au maximum par une couche.
- ✓ La réaction d'adsorption est réversible.
- ✓ La surface est énergiquement homogène.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [19].

Donc, le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques dans l'adsorbant (**figure II.5**)



**Figure II.5 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir

Ce modèle a trouvé une application fructueuse dans beaucoup de processus d'adsorption en monocouche. L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

Avec :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

- ✓  $q_e$ : représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- ✓  $C_e$ : La concentration de l'adsorbant en solution à l'équilibre (mg/L).
- ✓  $q_m$ : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- ✓  $K_L$ : La constante d'adsorption de Langmuir à l'équilibre ( $L \cdot mg^{-1}$ ).

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_m \cdot K_L}$ ; ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre  $q_m$  et  $K_L$ .

Le type de l'isotherme de Langmuir peut être utilisé pour prévoir si l'adsorption est favorable ou défavorable en termes de paramètre d'équilibre  $R_L$ , qui est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i}$$

Ici  $C_i$  (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbant

Le tableau II.2 présente l'effet du paramètre d'équilibre  $R_L$  sur le type d'adsorption [6]

**Tableau II.2 :** Effet du paramètre d'équilibre  $R_L$  sur le type d'adsorption

Valeur de $R_L$	type d'adsorption
$R_L=0$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L > 1$	Défavorable

### b. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante [34]

Avec :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

- ✓  $q_e$  : Quantité d'adsorption en mg/g ;
- ✓  $K_F$  : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) ;
- ✓  $C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté en mg/L;
- ✓  $1/n$  : constant de Freundlich qui traduit l'adsorption.

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_f)$  et la pente  $(1/n)$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L [35].

### C. Modèle de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Ce modèle est plus utilisé dans la littérature et peut s'appliquer sur une large gamme de concentration. Dans la publication initiale de Redlich et Peterson en 1959, le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [37]

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^{n_F}}$$

Où :

- ✓  $q_m$ : La capacité d'adsorption maximale en mg/g.
- ✓  $k_L$ : Constante de Langmuir en  $L \cdot mg^{-1}$ .
- ✓  $n_f$ : Coefficient (de type "nf" de Freundlich) compris entre 0 et 1.

La linéarisation possible est :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{(n_F-1)}}{q_m} C_e^{n_F}$$

## II.9. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants [38].

### II.9.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant  $t$ .

Avec :

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t)$$

- ✓  $q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;
- ✓  $q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;
- ✓  $K_1$ : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

Après intégration, l'équation devient :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - (K_1/2.303) t$$

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante de vitesse  $K_L$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine [34].

### II.9.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimie – sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [38]

Ou : 
$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2$$

- ✓  $k_2$ : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre
- ✓  $q_t$ : la capacité d'adsorption à l'instant t
- ✓  $q_e$ : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne :

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

## II.10. Les adsorbants

Au sens strict, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique [24].

### II.10. 1. Différents types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption

des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables. Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

-Porosité interne,

- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac,
- Masse volumique de la particule,
- Masse volumique réelle,
- Surface spécifique des pores,
- Rayon moyen des pores [20].

### II.11. définition de bio charbon

Le bio charbon (appelé aussi bio char) est le produit riche en carbone obtenu lorsque biomasse, comme le bois, le fumier ou les feuilles, est chauffée dans un conteneur avec peu ou pas d'air disponible. En plus technique termes, BC est produit par ce qu'on appelle la décomposition thermique de matières organiques sous réserve limitée d'oxygène (O<sub>2</sub>) et à température relativement basse (<700C°), Le terme « BC » est un développement relativement contemporain, en évolution conjointement avec la gestion des sols, la séquestration des carbones problématiques et immobilisation des polluants [29].

#### ➤ Origines diverses

- agricole : paille, fumier, balle de riz ...
- forestière : rémanents, écorces, plaquettes ...
- industrielle : boue de papeterie ...
- urbaine : déchets verts ...



Figure II.6 : Exemples des différents types et formes du bio charbon

➤ **Pyrolyse (carbonisation)**

La pyrolyse ou carbonisation est une décomposition thermique dans un milieu pauvre en oxygène. Elle conduit à la production :

- D'un mélange gazeux appelé syngas qui est un gaz combustible
- D'huile appelé bio-oil
- De bio char

La décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (le plus souvent l'azote) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La performance de cette opération dépend de plusieurs facteurs externes tels que la vitesse de chauffage (°C/min), la température finale (°C), le temps de résidence (minutes ou heures) et la nature du matériau de départ. [39].

➤ **Traitements supplémentaires**

Consistant à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques. Le but de ces traitements de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec les substances adsorbées [39].

## **II.12. Utilisation du bio charbon**

Le bio charbon est peu coûteux et peut être facilement préparé à partir de diverses ressources en utilisant des procédés thermochimiques avec des applications étendues d'une manière rentable par rapport aux matériaux de pétrochimie ou d'autres procédés chimiques. Combinant ses propriétés uniques, telles qu'une surface relativement grande, un volume poreux élevé, une stabilité à long terme et des groupes fonctionnels de surface enrichis, le bio charbon peut être utilisé à de nombreuses fins, telles que le traitement des eaux usées, précurseur de catalyseurs, amendement des sols, additif pour la digestion anaérobie et le compostage et le stockage d'énergie [40].

### II.13. Avantages et inconvénients du Bio charbon

Le tableau N° II.3 présente les Avantages et inconvénients du bio charbon dans différents domaines D'application. [40]

**Tableau II.3 :** Avantages et inconvénients du bio charbon dans différents domaines

Application	But	Avantages	Inconvénients
<b>Adsorption</b>	L'adsorption des polluants organiques et les métaux lourds présents dans le sol et dans l'eau.	Des ressources peu coûteuses, abondantes durables et des groupes oxygénés à la surface du bio charbon facilitent l'adsorption.	L'efficacité de l'assainissement des contaminants organiques/inorganiques est encore incertaine, et la persistance des métaux lourds
<b>Précurseur des catalyseurs</b>	Le support de catalyseur et les matériaux à base de carbone agissent comme catalyseurs directs.	Grande surface spécifique, groupes fonctionnels abondants, Co-catalyseur, faible coût.	Efficacité relativement faible, faible résistance à l'abrasion par rapport au catalyseur commercial.
<b>Amendement du sol</b>	Séquestration du carbone, amélioration de la qualité des sols.	Faible coût, ressources durables, rétention de l'eau et des nutriments, réduction de la consommation d'engrais, réduction des émissions de gaz à effet de serre et des pertes d'éléments nutritifs.	Contaminant possible des métaux lourds et des HAP

***CHAPITRE***

***III***

***MATÉRIELS ET  
MÉTHODE***

### III.1 Introduction

Ce chapitre, est basé sur la fabrication de bio charbon à base de fibre de palmier dattier dans le but de valoriser un résidu agricole de fibre de palmier, qui s'est avéré être un support naturel abondant comme adsorbant pour l'élimination du rejet médicale qui est le paracétamol. il a été utilisé à l'état brut sans aucun traitement chimique, et donne une description des techniques expérimentales et des analyses effectuées au laboratoire .Tous les essais d'adsorption ont été réalisés au niveau du laboratoire chimie à l'université de biskra et au laboratoire centre de recherche scientifique et technique sur les régions arides C.R.S.T.R.A à l'université de Biskra

### III.2. Matériels et appareillage

#### III.2.1.Matériels utilisés

Barreau magnétique- Papier filtre-Bécher –Eprouvette-Fiole-Pipette graduée-Entonnoir- Poire-Creuser-Erlenmeyer-Thermomètre-Spatule- Tube à essais

#### III.2.2.Appareillage

##### ➤ Spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes .

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorbé les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{max}$ )

##### • La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :  $\text{Log } 10 (I_0/I) = \epsilon C_l$

Ou bien sous sa forme actuelle est :  $A = \epsilon C_l$

Avec :

**A** : absorbance

**$\epsilon$** : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

**C** : Concentration ( $\text{mol/L}$ )

**l** : Epaisseur de la cuve (cm).

**$I_0$**  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

**I** : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [41]

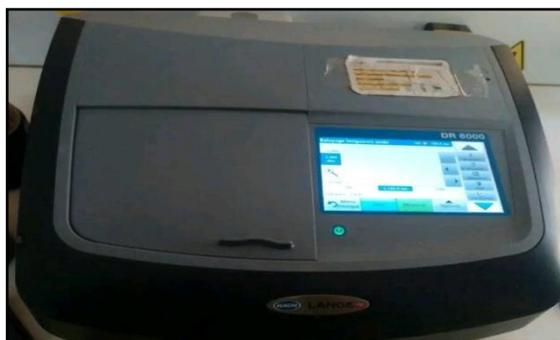
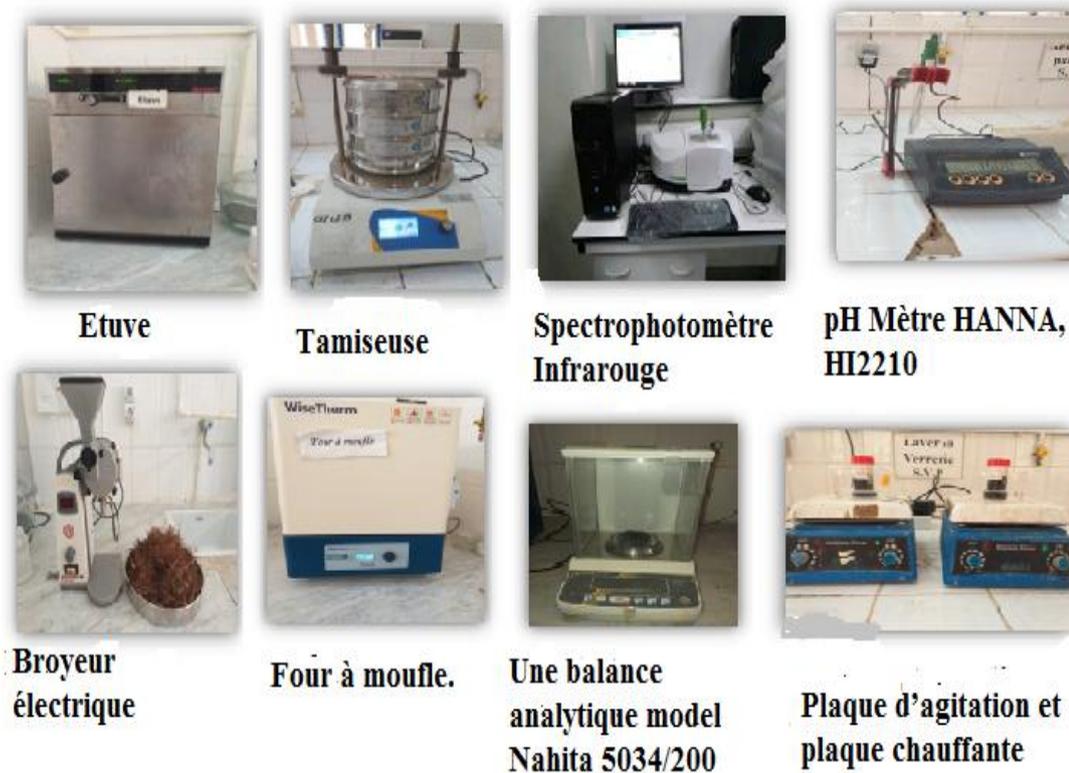


Figure III.1 : Spectrophotomètre UV-Visible



**Figure III.2 :** Les matériels utilisés

### III.3. Les produits utilisés

➤ **Charbon « fabriquer à partir de fibre de palmier dattier »**

Fibre de palmier est un tissu qui pousse sur le tronc du palmier, et elle est obtenue soit après avoir coupé le palmier qui n'est pas utilisé ou qui ne produit pas de bons fruits, soit elle peut être obtenue à partir du palmier en croissance, en coupant les frondes de sa base attachée au tronc le type de palmier dattier est daglet Nour et de la région el-elia biskra .



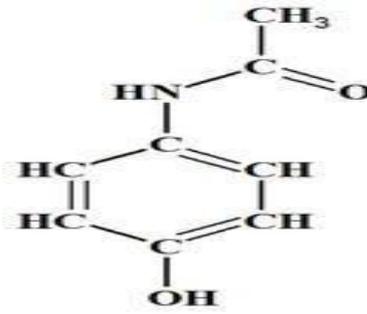
**Figure III.3 :** La matière première (fibre de palmier dattier)

### ➤ Paracétamol

Le paracétamol est entièrement synthétique, sa formule brute est  $C_8H_9NO_2$ . Dans les conditions ordinaires, le paracétamol est une poudre blanche avec un léger goût, Le paracétamol est stable dans l'eau, mais sa stabilité diminue en milieu acide ou basique. Les mélanges de paracétamol sont stables dans des conditions humides.

Le tableau N° III.1 présente les caractéristiques du Paracétamol [42]

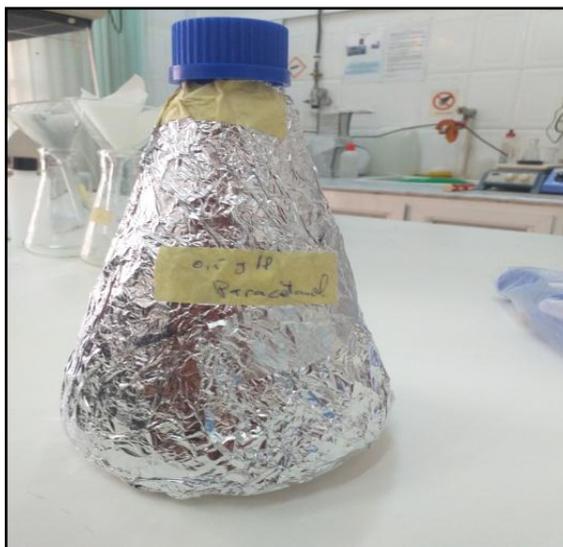
**Tableau III.1** : les caractéristiques du Paracétamol

Dénomination	paracétamol
Formule	brute $C_8H_9NO_2$
Structure	
Masse molaire	151,2 g/mol
Température de fusion	169 à 171 C°
Solubilité	14 g/L à 20°C : bien plus soluble dans l'eau chaude .Soluble dans l'acétone, l'éthanol, le méthanol
pKa	9,38
Densité	d = 1,293

- Eau distillée.
- solution HCL(O.1N)
- solution NAOH(O.1N).

### III.4.Préparation de la solution mère de paracétamol

La solution mère de paracétamol été préparé par dissolution 0,5g des comprimés du paracétamol de formule chimique ( $C_9H_8NO_2$ ) dans un litre d'eau distillée (**pH=6,97** ; **T=20C°**), sous agitation jusqu'à solubilisation total des les comprimés du paracétamol.



**Figure III.4 :** solution mère de paracétamol

À partir de la Solution mère on préparer une série de solution de paracétamol aux concentrations suivantes : 1, 3, 5, 10, 15, 30 mg/l dans des fioles de 50ml.

Pour le calcul des volumes prélevés on a :  $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$

$C_1=0.5\text{g/l}$  de Paracétamol

$V_1$  : volume recherché (prélevé)

$C_2$  : concentrations de paracétamol en mg/l

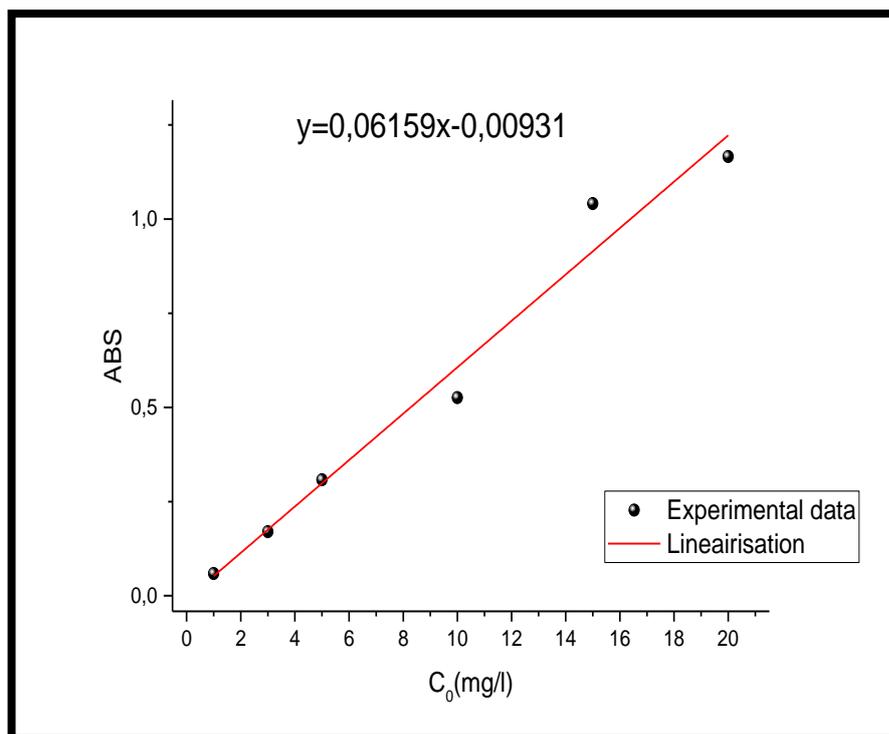
$V_2=50$  ml (fiole)

Ensuite effectuer la lecture sur le spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde de 242nm.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.2 :** absorbance en fonction des concentrations

C (mg/l)	1	3	5	10	15	30
Abs à242nm	0.059	0.17	0.308	0.526	1.041	1.166



**Figure III. 5 :** le courbe étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) de paracétamol

Après le tracé de la courbe d'étalonnage de SM on a trouvé une courbe linéaire ; il s'agit d'une droite à une pente de 0,06159.

L'absorption augmente en fonction de la concentration de la solution.

### **III.5.Préparation du bio charbon à base de la fibre de palmier dattier**

#### **III.5.1.Prétraitement de la matière premier**

- Collecte un quantité de fibre de palmier dattier trouvées comme restes de palmiers dattier sa été collectée dans l'un des champs agricoles de la région (el-elia biskra ) Pour valoriser les matériaux locaux en bio charbon .
- Fibre de palmier est lavé à l'eau abondamment, afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis ont laissées sécher à l'air libre pendant 48 heures.
- on le fait subir un séchage à 60°C pendant 48h, comme indiqué sur la figure III.6



**Figure III.6 :** séchage de fibre de palmier dattier ( $t = 48$  heures ;  $T = 60^{\circ}\text{C}$ )

- ensuite la matière première subit un broyage grossier avec un broyeur électrique.



**Figure III.7 :** broyage de fibre de palmier dattier

- ensuite le tamisage, Les tailles des particules de fibre de palmier dattier utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension de maille correspond à de diamètre  $90\ \mu\text{m}$ .

### III.5.2. Carbonisation :

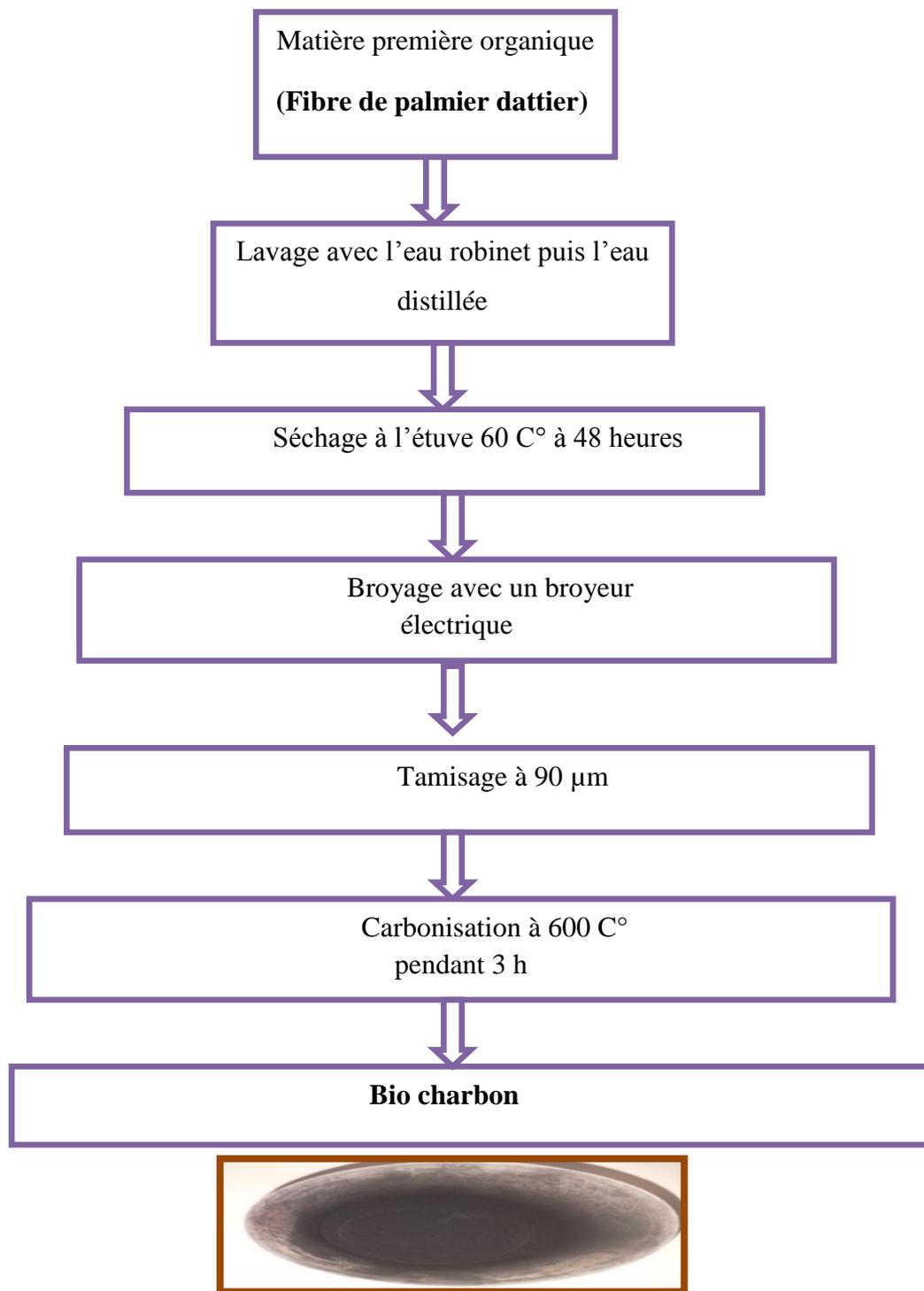
Fibre de palmier est mis dans des creusés puis dans un four à moufle pour être pyrolysé à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 3h, puis refroidissement à l'air libre.

Le produit obtenu après la carbonisation est un produit de poudre noire riche en carbone



**Figure III.8 :** La carbonisation de fibre de palmier dattier séchés dans un four à moufle à ( $T=600^{\circ}\text{C}$  pendant 3 h)

Les étapes suivies pendant la fabrication du bio charbon à partir de fibre de palmier dattier sont détaillées dans le schéma ci-dessous :



**Figure III.9 :** Etapes de préparation du bio charbon à partir de la fibre de palmier dattier

### III.6. Analyse physico-chimiques de bio charbon

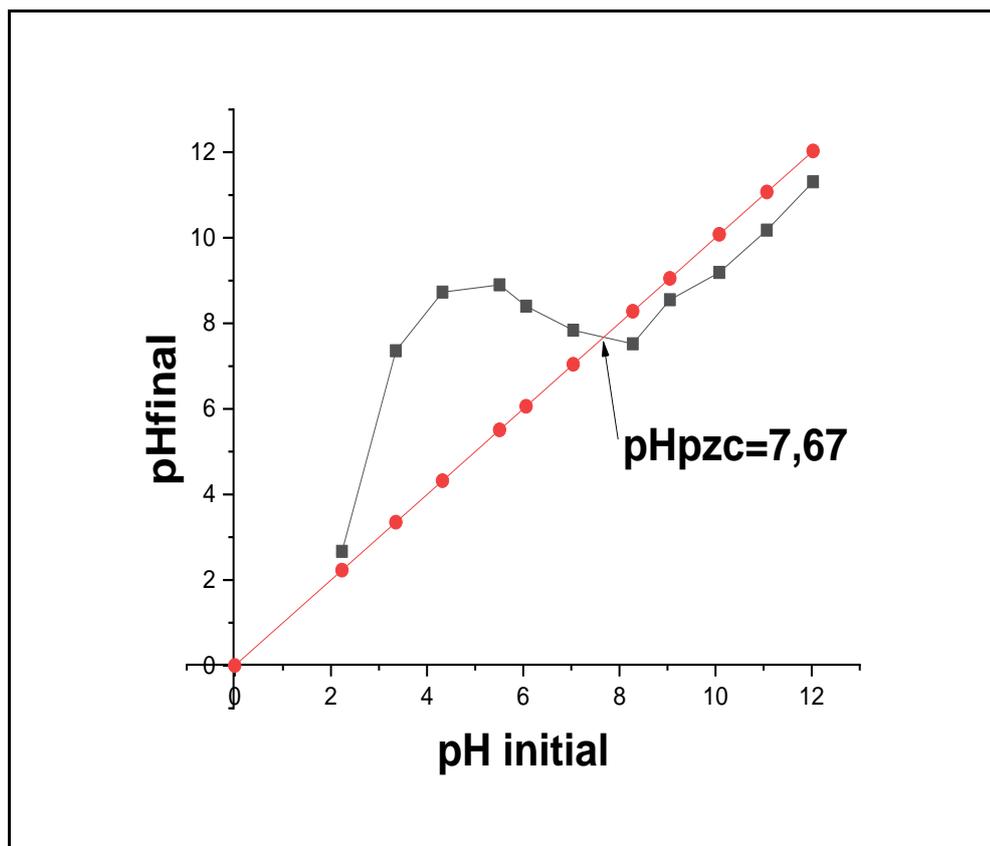
#### III.6.1. Détermination de point de charge nulle (pH pzc)

Le pH du point de charge zéro ou nulle (pHpzc) correspond à la valeur de pH. Pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface due aux ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  s'annule. [43]

L'essai a été réalisé comme suit une solution de 0,1M de NaCl est mise dans des béchers de 30 mL aux quels on fait varier le pH initial de 2 à 12 en utilisant HCl (0,1N) et NaOH (0,1N). Ensuite, on rajoute à chaque béchers 30 mg de bio char tout en fixant le temps d'agitation à 24 heures, Après agitation et le pH final du filtrat de chaque échantillon a été mesuré avec un pH-mètre.

**Tableau III. 3** : résultats de pH du point charge zéro d'adsorbant

Phi	PH <sub>f</sub>
2,23	2,67
3,35	7,36
4,32	8,73
5,51	8,9
6,06	8,4
7,04	7,84
8,28	7,52
9,05	8,55
10,08	9,19
11,07	10,18
12,03	11,31



**Figure III.10 :** Détermination pH PZC du bio charbon

À partir de cette figure, on remarque que le point de charge nulle a été estimé à  $\text{pH} \sim 7.67$

- Lorsque le  $\text{pH}$  du système aquatique est inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (7.67) du biochar la surface du biochar a une charge positive.
- Lorsque le  $\text{pH}$  du système aquatique égale au  $\text{pHPzc}$  (7.67) du biochar la surface de l'exposition composite sans frais.
- Lorsque le  $\text{PH}$  du système aquatique est supérieur au  $\text{pHPzc}$  (7.67) du biochar la surface du biochar a une charge négative.

### III.6.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Spectrophotomètre Perkin Elmer, les mesures sont faites dans l'intervalle  $[400 \text{ et } 4000 \text{ cm}^{-1}]$ , Résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  par la technique ATR sur poudre.

Nous avons analysé le biochar avant et après l'adsorption et les résultats sont représentés dans la figure suivante :

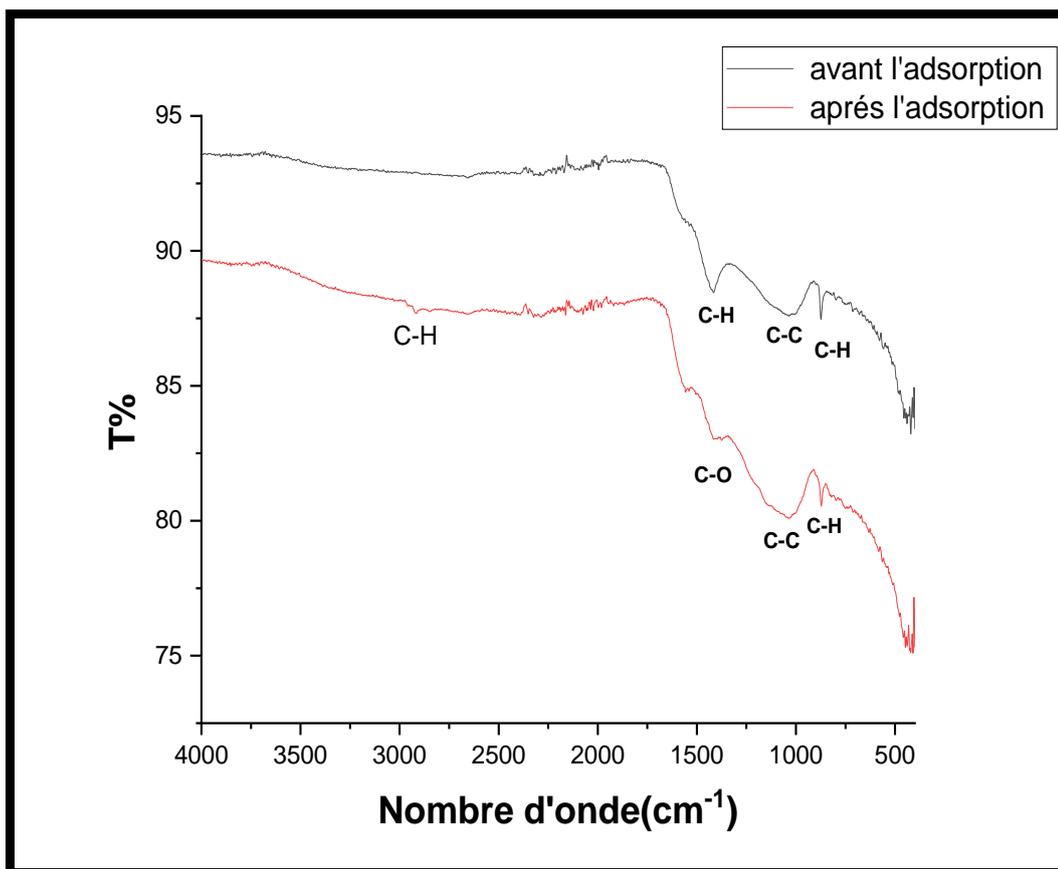


Figure III.11 : Les spectres infrarouges de bio charbon avant et après l’adsorption

Tableau III.4 : les principales fréquences caractérisant le bio charbon avant et après l’adsorption (fibre de palmier dattier)

biochar avant l’adsorption			biochar après l’adsorption		
Nombre d'onde	Liaison	Les bondes	Nombre d'onde	Liaison	Les bondes
1400 cm <sup>-1</sup>	C-H	Bande forte	2900à 3300 cm <sup>-1</sup>	C-H	Bande faible
1000	C-C	Bande forte	1000	C-C	Bande forte
860 à 900 cm <sup>-1</sup>	C-H aromatique	Bande faible	860 à 900 cm <sup>-1</sup>	C-H aromatique	Bande faible
/	/	/	1400 cm <sup>-1</sup>	C-O	Bande faible

***CHAPITRE***

***IV***

***RÉSULTATS ET***

***DISCUSSION***

## IV.1.Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du polluant et le temps de contact, le pH de la solution et la température, et application des modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de l'adsorption.

## IV-2-Essais d'adsorption

Tous les essais sont effectués selon le même protocole expérimental.

On utilise les plaques d'agitation et le barreau magnétique pour régler la vitesse et le temps de contact requis.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans des lots avec différentes valeurs de départ Concentration de l'adsorbat, temps de contact entre adsorbat (paracétamol) et Absorbant (biochar), température et pH.



**Figure IV. 1 :** Le procédé d'agitation

Après chaque test d'adsorption, on fait séparer entre le bio char et la solution du paracétamol par décantation et la méthode de filtration avec papier filtre.



**Figure IV.2 :** Procédé de filtration de solution de paracétamol

La capacité d'adsorption est exprimée par la relation suivante

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

Le taux d'élimination (rendement) est exprimé par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \%$$

q : capacité d'adsorption (mg/g)

$C_0$  : concentration initiale (mg/l) à  $t=0$

$C_e$  : Concentration du polluant à l'instant  $t$  (mg/l)

V : volume de la solution (l)

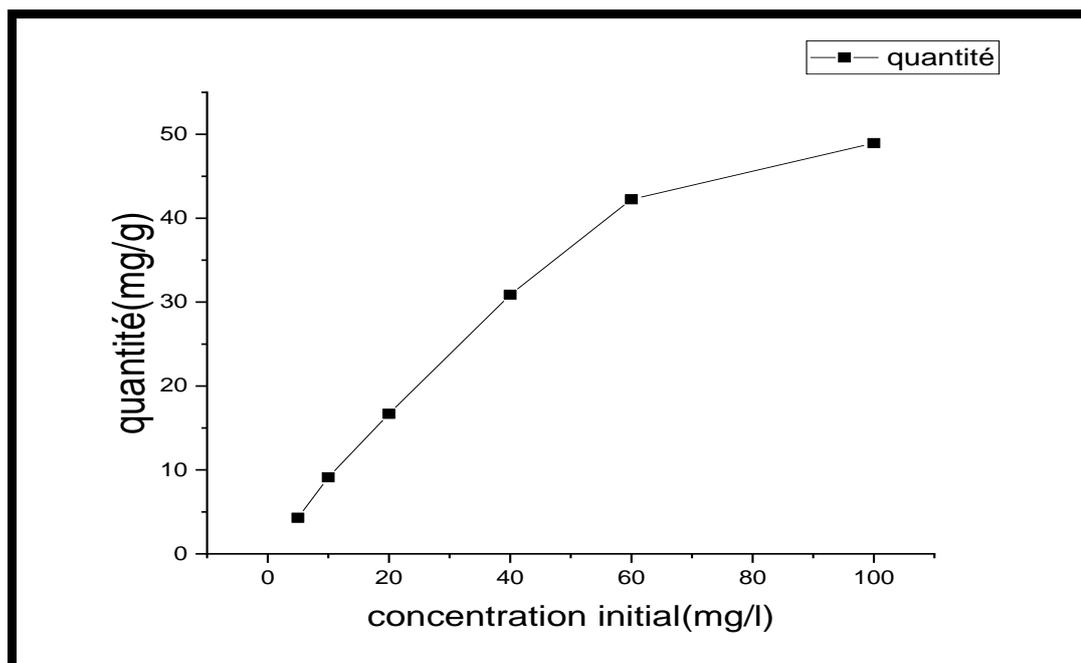
m: La quantité de l'adsorbant en solution (g).

### IV.3. Les paramètres d'influence sur l'adsorption

#### IV.3.1.Effet de la concentration initiale de paracétamol

L'effet de la concentration initiale du paracétamol sur l'adsorption par biochar a été étudié, en variant la concentration initiale de (5, 10, 20,40, 60 ,100 mg/L), en présence de 30g d'adsorbant dans les solutions et dans les conditions opératoires suivants :

Temps d'agitation 4 heures, PH=6,97, T=20C°.



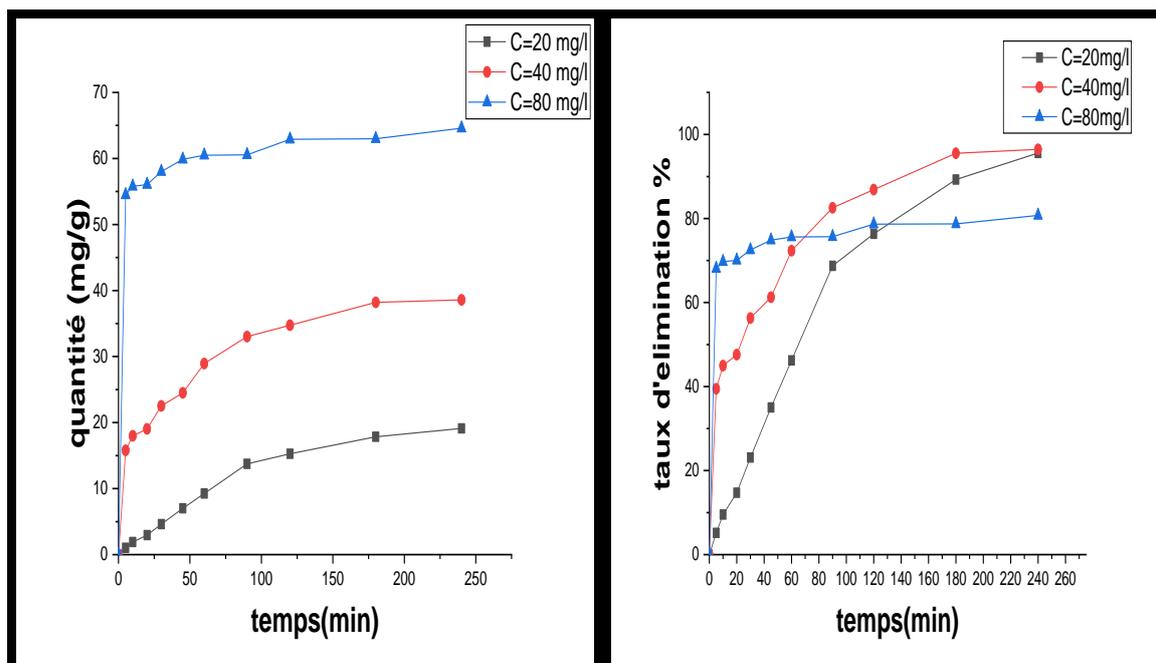
**Figure IV.3 :** Influence de la concentration initiale de paracétamol sur la capacité d'adsorption sur le bio char.

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité d'adsorption du bio char, La **figure IV.3** représente l'effet de la concentration initiale du paracétamol.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de biochar augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant (paracétamol) et ceci à cause de la disponibilité des sites actifs sur la surface du bio char préparé, et ensuite on constate une stabilité donc il y a une saturation des sites actifs par le polluant (paracétamol).

#### **IV.3.2. la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale du paracétamol**

Des expériences d'adsorption ont été réalisées pour différents temps de contact de (5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 min) dans 30ml de solution de paracétamol de différents concentrations initiales d'adsorbant (20, 40, 80mg /L).



A

B

**Figure IV.4 :** A-variation de la capacité d'adsorption du paracétamol sur biochar en fonction du temps de contact, B- variation de taux d'élimination d'adsorption du paracétamol sur biochar en fonction du temps de contact (C=20, 40,80 mg/l)

D'après la courbe **A**, on constate que l'adsorption est rapide au début de contact et augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, Ce ci est correspond à un échange cationique rapide et à la présence des sites actifs chargés négatifs.

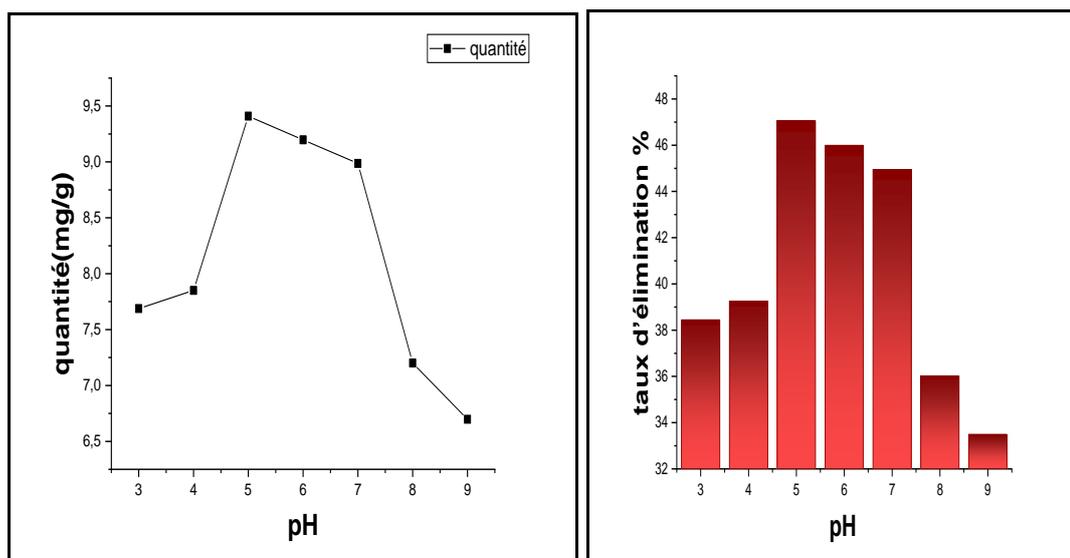
D'après la courbe **B**, on remarque le taux d'élimination du paracétamol augmenter avec l'augmentation du temps de contact on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 5 minutes, puis jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre à un temps de 120min avec un pourcentage d'élimination de (78%) puis il commence à se stabiliser, le mécanisme de réaction explique la migration et le transfert des molécules de polluant de la solution vers la surface adsorbant par l'influence des force de distribution et de dispersion jusqu'a 'à d'équilibre à l'instant mentionné.

#### IV.3.3.Effet du pH sur l'adsorption du paracétamol

Le pH est un facteur important dans l'adsorption, il peut influencer sur la quantité adsorbée sur un bio char.

Dans notre étude nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du paracétamol en variant le pH de 3 à 9, L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique pour les pH acides et l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques selon le pH désiré, le mélange est agité pendant 4 heures, puis filtré et analysé par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 242 nm, on fixe les paramètres suivants : Concentration initiale 20 mg/l

Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la **figure IV.5**.



**Figure IV.5 :** Evolution de la capacité et le taux d'élimination en fonction du pH

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH=3 à pH=9. Les quantités de polluant retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution, À partir de la **Figure IV.5** nous pouvons voir les meilleurs taux d'élimination pour le polluant est généralement obtenue à un pH acide, et que le taux d'élimination Il atteint son maximum à un pH=5. et une augmentation d'efficacité est observée avec aux pH=3 jusqu'à pH=5, le taux augmente de 38 à 47 % entre ces deux valeurs.

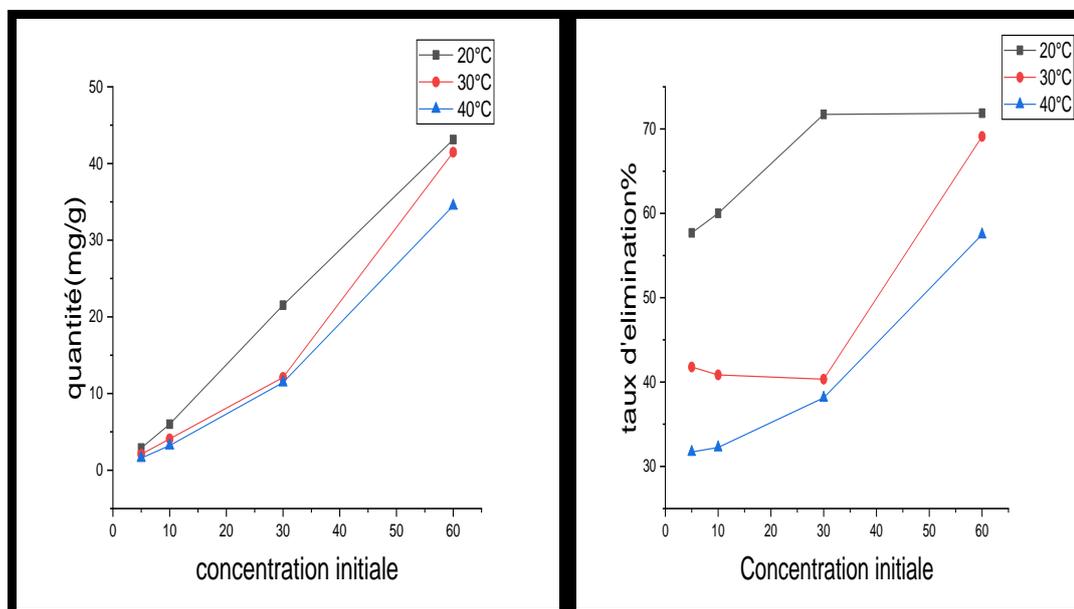
Puis on remarque une diminution d'efficacité est observée avec l'augmentation du pH= 5 jusqu'à pH= 9 ; le taux diminue de 47 à 33 % entre ces deux valeurs.

#### **IV.3.4 .Effet de température sur l'adsorption de paracétamol**

L'effet de la température a été étudié en utilisant des plaques chauffées permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20, 30 et 40°C) et en utilisant le thermomètre pour garder la température voulu. Les expériences ont été réalisées en

ajoutant 0,03g de biochar dans la déférente solution du paracétamol en concentrations initiales : (5, 10, 30, et 60 mg/L).

L'ensemble est agité pendant une 4 heures puis analysé par spectrophotométrie. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la (Figure IV.6).



**Figure IV.6** : Effet de température sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de paracétamol sur le biochar

D'après la figure, on constate que les taux d'élimination du paracétamol diminuent avec l'augmentation de la température. car l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'énergie cinétique des molécules adsorbées en surface, ce qui conduit à la possibilité de se séparer de la surface adsorbant et de retourner à la solution.

Par exemple avec à température 20°C la valeur la plus élevée pour le taux d'adsorption est 71,88% et à la température 40°C la valeur la plus élevée pour le taux d'adsorption est 57,45%.

Donc la température optimale pour éliminer le paracétamol par biochar à 20°C.

Donc on peut conclure que le procédé d'adsorption est exothermique.

#### IV.4. Détermination de l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur biochar préparé

Nous avons exploité les résultats selon forme non linéaire des modèles de Freundlich, Langmuir, et du model de Redlich-Peterson :

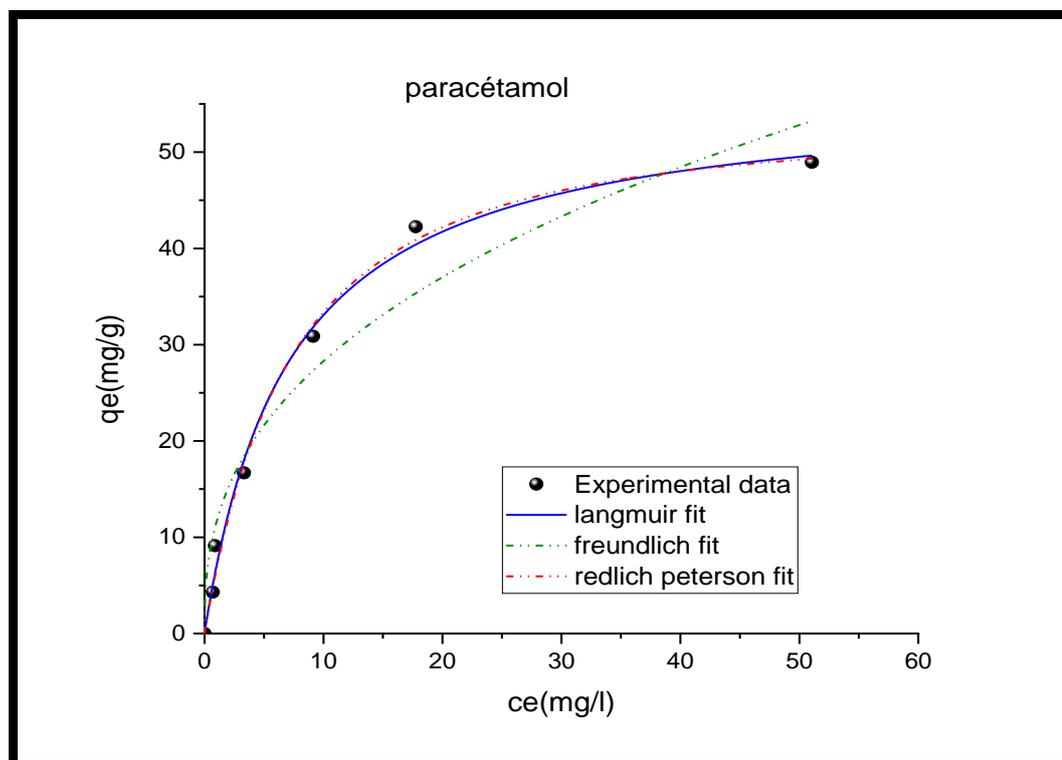


Figure IV.7 : Modélisation d’isothermes d’adsorption du paracétamol sur le bio charbon

Tableau IV.1 : Paramètres nom linéaire de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Redlich-Peterson			
$q_m$	$K_L$	$R^2$	$n_F$	$K_F$	$R^2$	$a_{RP}$	$K_{RP}$	$R^2$	$G$
56.5495	0.1408	0.9915	2.5773	11.576	0.9350	0.10806	7.3363	0.9898	1.0454

➤ D’après les résultats obtenus indiqués sur le (Tableau IV.1), on remarque que la Valeur ( $R^2$ ) calculée par le modèle de Langmuir et le modèle de Redlich -Peterson sont très proche à celle déterminée expérimentalement avec des coefficients de corrélation 0.9915 ,0.98989 respectivement, Donc les deux modèles cinétiques convient très bien à l’adsorption du paracétamol sur biochar comme il montre dans la (Figure IV.7).

#### IV.5.Modélisation de la cinétique d’adsorption

✓ **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)**

Les données cinétiques ont été traitées avec le modèle de premier ordre :

$$dq/dt = k_1 (q_e - q) \quad (*)$$

Intégrer l'équation (\*) par rapport aux conditions d'intégration  $q = 0$  à  $q = q_t$  à

$t = 0$  à  $t = t$  L'expression de la vitesse cinétique devient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t / 2.303$$

✓ **Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre**

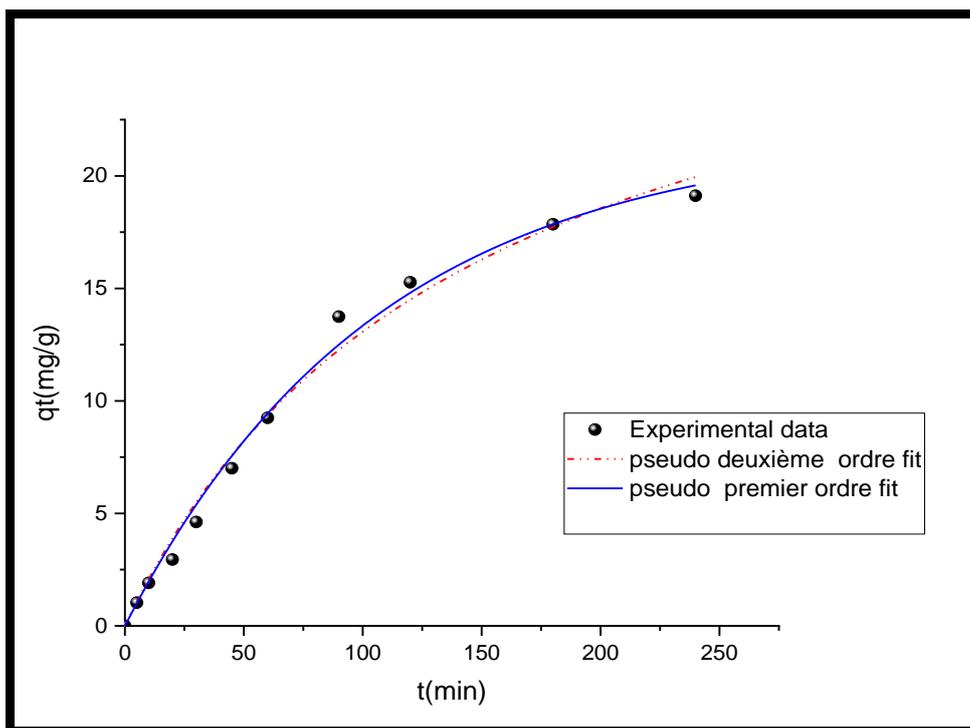
La cinétique d'adsorption a été expliquée par le modèle de pseudo-second ordre :

$$dq/dt = k_2 (q_e - q)^2 \quad (**)$$

Équation d'intégration (\*\*) pour les conditions aux limites  $q = 0$  à  $q = q_t$  à  $t = 0$  à  $t = t$  est simplifié comme suit :

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation  $R^2$ .

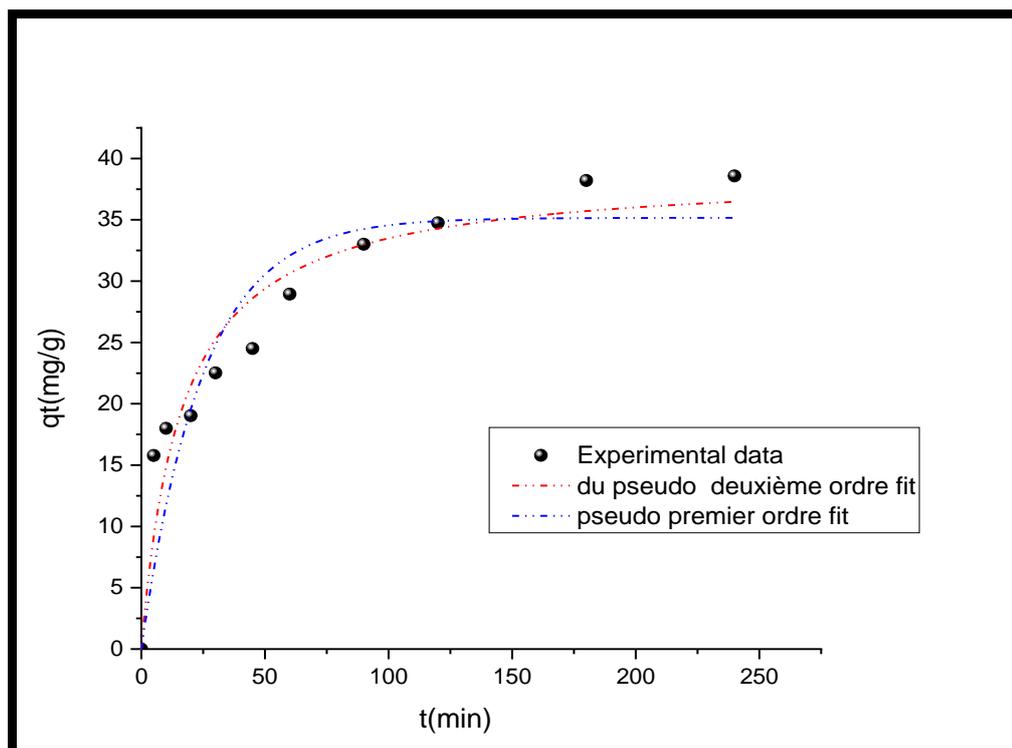


**Figure IV.8 :** Modèle de la cinétique du pseudo-premier et de deuxième ordre

**Tableau IV.2 :** Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques non linéaires avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres(C=20 mg /l)

C=20 mg /l					
Cinétique du pseudo premier ordre			Cinétique du pseudo deuxième ordre		
q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
21.85471	0.00943	0.99198	31.95931	2.16691	0.98759

D’après les résultats obtenus indiqués sur le (**Tableau IV. 2**), on remarque la valeur (R<sup>2</sup>) calculée par le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre sont très proche à celle déterminée expérimentalement avec des coefficients de corrélation 0.99198 ,0.98759 respectivement, Donc les deux modèles cinétiques convient très bien à l’adsorption du paracétamol sur bio charbon comme il montre dans la (**Figure IV .8**).

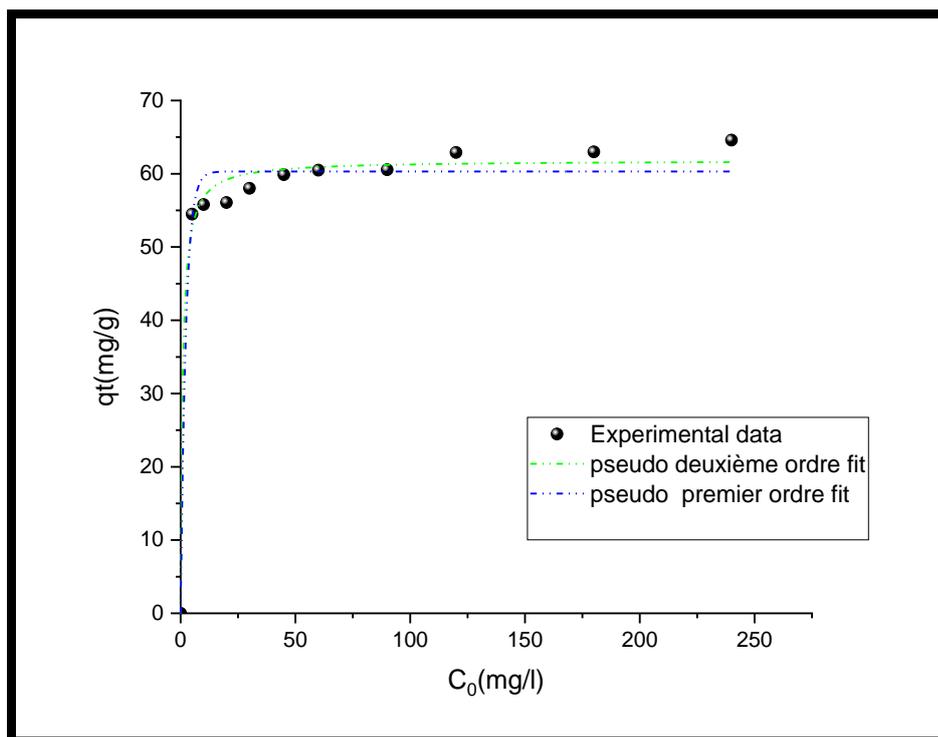


**Figure IV.9 :** Modèle de la cinétique du pseudo-premier et de deuxième ordre (C=40 mg /l)

**Tableau IV.3 :** Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques non linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres(C=40 mg /l)

C=40 mg /l					
Cinétique du pseudo premier ordre			Cinétique du pseudo- deuxième ordre		
q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
35.16216	0.04062	0.84259	38.94104	0.00158	0.91843

Les résultats obtenus indiqués sur le (**Tableau IV.3**) montrent que le modèle de deuxième ordre décrit mieux le processus d'adsorption de charbons étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation R<sup>2</sup> très élevé (R= 0.91843) donc on peut dire que la cinétique d'adsorption est de deuxième ordre.



**Figure IV.10 :** Modèle de la cinétique du pseudo-premier et de deuxième ordre( $C=80$  mg /l)

**Tableau IV.4 :** Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques non linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres( $C=80$  mg /l)

<b>C=80 mg /l</b>					
Cinétique du pseudo premier ordre			Cinétique du pseudo- deuxième ordre		
$q_e$	$K_1$	$R^2$	$q_e$	$K_2$	$R^2$
60.31323	0.43992	0.97639	61.81664	0.01822	0.98881

Les résultats obtenus indiqués sur le (**Tableau IV.4**) montrent que le modèle de deuxième ordre décrit mieux le processus d'adsorption de charbon étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation  $R^2$  très élevé ( $R= 0.98881$ ) donc on peut dire que la cinétique d'adsorption est de deuxième ordre.

---

***CONCLUSION***

***GÉNÉRALE***

---

## *Conclusion Générale*

- L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (les fibres de palmier dattier) se forme d'un charbon à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption de polluant paracétamol en solution aqueuse.
- Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible, à la longueur d'onde caractéristique de 242 nm. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :
- Le pH de point de charge nulle (PZC) est (pH=7,65)
- L'augmentation de la concentration initiale du paracétamol entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption.
- L'adsorption de paracétamol est rapide au cours des cinq premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier.
- Le meilleur rendement au pH= 5, avec un taux d'élimination égal à 47,04%
- L'efficacité d'adsorption de paracétamol diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.
- Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par les deux modèles monocouche de Langmuir et de Redlich-Peterson puisque ces sont les modèle le plus crédibles qui décrit mieux nos résultats, avec  $q_{max}= 56.54951$  mg/g et  $R^2=0.99159$ , et  $R^2=0.98989$  (Redlich-Peterson)
- Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre. L'adsorption du paracétamol suit parfaitement le modèle de pseudo second ordre.
- Le biochar préparé par la fibre de palmier dattier est un adsorbant de bonne performance.

---

***RÉFÉRENCES***  
***BIBLIOGRAPHIE***

---

## Références bibliographiques

[1]	B Meroufel-Zenasni , Adsorption Des Polluants Organiques Et Inorganiques Sur Des Substances Naturelles Kaolin, Racines De Calotropis Procera Et Noyaux De Dattes, Thèse De Doctorat , Université De Lorraine, 2015 .
[2]	M Bocaly , Impacts Des Substances Pharmaceutiques Sur L'eau Et Les Milieux Aquatiques, Synthèse Documentaire, 2010.
[3]	R. C. Ferreira, H. H. C. De Lima, A. A. Cândido, O. M. Couto Junior, P. A. Arroyo, K. Q De Carvalho,G. F. Gauze, M. A. S. D. Barros , Adsorption Of Paracétamol Using Activated Carbon Of Dende And Babassucoconut Mesocarp, Vol:9, No:7, 2015, P717
[4]	A Khalfaoui . Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels : Application Aux Peaux D'orange Et De Banane, Thèse De Doctorat, Université Mentouri De Constantine ,2012.
[5]	F Medjdoub , Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels, Thèse De Doctorat, Université De Boumerdes, 2018.
[6]	Z Marzougui, Elaboration De Latex Magnétique Fonctionnalisée Pour Le Traitement Des Eaux Usées Par Adsorption. Polymères, Thèse De Doctorat, Université De Lyon, 2016.
[7]	L Graini , Contrôle De La Pollution De L'eau Par Méthode Acousto-optique, Diplôme De MAGESTER, Université Ferhat Abbas-Sétif ,2011
[8]	H Djedda , Elimination De Polluants D'origine Pharmaceutique Par Adsorption Sur Une Hydroxyapatite Préparée A Partir D'os Bovin, Mémoire De Master, Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira, 2019.

[9]	A Togola . L Amalric . S Bristeau , Les Substances Pharmaceutiques Dans Les Eaux Superficielles Et Souterraines Du Bassin Loire-Bretagne Rapport Final, 2008.
[10]	L Yallaoui , Récupération Du Paracétamol Présent Dans Les Effluents Aqueux Par Un Bio adsorption, Mémoire Master, Université Blida1, 2019.
[11]	A Dirany , Etudes Cinétique Et Mécanistique D'oxydation/Minéralisation Des Antibiotiques Sulfaméthoxazole (Smx), Amoxicilline (Amx) Et Sulfa Chloro Pyridazine (Sp) En Milieux Aqueux Par Procédés Electrochimiques D'oxydation Avancée : Mesure Et Suivi D'évolution De La Toxicité Lors Du Traitement, Thèse De Doctorat, Université Paris-Est, 2010
[12]	A Velichkova, Vers Un Procède Fenton Hétérogène Pour Le Traitement En Continu D'eau Polluée Par Des polluants Pharmaceutiques, Thèse De Doctorat, Université De Toulouse , 2014
[13]	<a href="https://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/Micropolluant">https://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/Micropolluant</a>
[14]	<a href="https://Www.Greenfacts.Org/Fr/Produits-Pharmaceutiques/Environnement/Index.Htm">https://Www.Greenfacts.Org/Fr/Produits-Pharmaceutiques/Environnement/Index.Htm</a>
[15]	S Bakhta , Elimination D'antibiotiques Des Eaux Epurées De La Step De Tiaret, Mémoire De Magistère, Université Des Sciences Et De La Technologie D'Oran Mohamed Boudiaf, 2015.
[16]	<a href="http://Www.Chemspider.Com/Chemical-Structure.1906.Html">http://Www.Chemspider.Com/Chemical-Structure.1906.Html</a>
[17]	F Nemchi, Modification Physico-chimique De Deux Algues Marines Ulve Lactuca Et Cystoseira Stricta En Vue De L'élimination Par Adsorption Du Bleu De Méthylène, Thèse De Magister En Environnement Et Climatologie, Université D'Oran ,2006 .
[18]	N Bougdah, Etude De L'adsorption De Micropolluants Organiques Sur La Bentonite, Mémoire De Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
[19]	H Boulkrah , Etude Comparative De L'adsorption Des Ions Plomb Sur Différents

## Références bibliographiques

	Adsorbants, Mémoire De Magister, L'université Du 20 Août 1955-Skikda, 2008.
[20]	A Ala , Etude De L'élimination De L'éthyle Violet Par Adsorption Sur La Kaolinite Et Le Charbon Actif Et Par Des Méthodes Photochimiques En Milieu Aqueux, Mémoire De Magister, Université Mentouri-Constantine ,2009
[21]	R Kanouri Et A Labide, Adsorption Du Phénol Sur La Bentonite De Maghnia, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2012 /2013
[22]	N Sedira , Etude De L'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes, Thèse De Magister En Chimie Physique Et Analytique, Université De Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras. 2013
[23]	T Djidel, Etude De La Préparation D'un Charbon Actif A Partir Des Grains D'olives Et Application Sur Des Rejets Industriels, Thèse De Magister En Chimie Industriel Gestion Et Contrôle De L'environnement, Université Med-Boudiaf D'oran ,2011.
[24]	J Reungoat, Etude D'un Procédé Hybride Couplant Adsorption Sur Zéolithes Et Oxydation Par L'ozone : Application Au Traitement D'effluents Aqueux Industriels, Thèse De Doctorat En Génie Des Procédés Et De L'environnement, L'université De Toulouse, 2007.
[25]	H Guedidi , Préparation Et Modification De Carbones Activés Pour L'adsorption De Polluants Organiques Emergents : Molécules Pharmaceutiques Et Liquides Ioniques. Chimie Organique, Thèse De Doctorat, Université Grenoble Alpes, Université De Tunis El Manar, 2015.
[26]	N Barka , L'élimination Des Colorants De Synthèse Par Adsorption Sur Un Phosphate Naturel Et Par Dégradation Photo Catalytique Sur Tio2 Supporté, Thèse De Doctorat, Université Ibn Zohr Faculté Des Sciences Acadir, 2008
[27]	G Soumahoro , Elimination Des Acides Humiques Présents Dans Les Eaux Par Adsorption Et/Ou Photocatalyse. Chimie. Thèse De Doctorat, Université De Lorraine, Institut National Polytechnique Félix Houphouët- Boigny, 2019.

[28]	A Seghier , Synthèse D'un Charbon Actif A Base De Grignons D'abricot Pour La Dépollution Des Eaux Usées, Mémoire De Magister, Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran Mohamed Boudiaf (Usto-Mb), 2009.
[29]	D obemah.nartey and baouei zhao, biochar preparation ,characterization,and adsorptive capacity and Its effet of bioavailability of contaminations : an overview ,volume 2014,article id715398,12pages
[30]	N Babakhouya, Récupération Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels, Mémoire De Magistère En Génie De L'environnement, Option : Traitement Des Effluents Industriels, Université De Boumerdés ,2010.
[31]	O Khelifi , Etude De L'adsorption Du Nickel Et Du Cuivre Sur Un Charbon Actif Préparé A Partir Des Boues De Station D'épuration, Mémoire De Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018
[32]	F Dahoui , Etude De L'adsorption De Bleu De Méthylène Sur Charbon Brute Préparé A Partir Des Ecorces De Chêne, Mémoire De Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2020.
[33]	R Guillossou, Elimination Des Micropolluants Organiques Dans Les Eaux Résiduairees Urbaines Par Adsorption Sur Charbon Actif : Compréhension Des Processus Et Implications Opérationnelles, Thèse De Doctorat, Université De Paris-Est, 2019
[34]	Y Bentahar, Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines : Application A L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse, Thèse De Doctorat, Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan) ,2016.
[35]	N Bouchelkia , Epouse F, Etude De L'élimination Du Plomb, Du Zinc Et Du Cadmium Par Adsorption Sur Un Charbon Actif Préparé A Base Des Noyaux De Jujube ,Mémoire De Magister ,Université A.Mira-Bejaia, 2015.
[36]	<a href="https://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/Micropolluant">https://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/Micropolluant</a>
[37]	G Derafa , Synthèse Et Caractérisation De Montmorillonite Modifiée : Application

## Références bibliographiques

	A L'adsorption Des Colorants Cationiques, Diplôme De Magister, Université Ferhat Abbas- Setif-1-, 2014
[38]	S Arris, Etude Expérimentale De L'élimination Des Polluante Organique Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous Produite Des Céréales, Thèse De Doctorat, 2008
[39]	Y Haoui. N Sahraoui , Etude des propriétés du bio char Application dans le traitement des eaux, mémoire de master, Université d'El-Oued,2010
[40]	T Boukheris A Milti, Comparaison entre Charbon actif et Biocharbon (Étude théorique).mémoire master. Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel ,2020.
[41]	H Ibrahim . Y Ouazine , Utilisation De La Spectrophotométrie UV-Visible Pour L'étude De L'extraction Solide-Liquide Du Thym, Mémoire Master, Université A.Mira-Bejaia, 2014,
[42]	<a href="https://fr.wikipedia.org/wiki/Parac%C3%A9tamol">https://fr.wikipedia.org/wiki/Parac%C3%A9tamol</a>
[43]	S Messeaouda , Etude De La Capacité De Rétention Et D'élimination Des Cations Métalliques Par Des Adsorbants Naturels, Thèse De Doctorat, Université De Mustapha Stambouli , Mascara , 2015

## Résumé

L'objectif de ce mémoire est d'étudier le potentiel de valorisation des résidus agriculture à savoir (fibre de palmier dattier daglet noir ) et son application dans l'élimination par adsorption de paracétamol. Les étapes d'obtention du biochar ont été : le nettoyage, le séchage, le broyage, le tamisage et enfin un traitement thermique par carbonisation à 600°C. Les essais d'adsorption de paracétamol sur le biochar obtenu, ont donné une capacité maximale d'adsorption (à 20°C, concentration initiale en paracétamol : 100mg /l et 5 minutes de temps de contact PH =5) et l'augmentation de la température défavorise l'adsorption et diminue la capacité d'adsorption. Les données cinétiques ont été modélisées par les équations de pseudo première ordre et pseudo-deuxième ordre, et révélaient que l'adsorption de paracétamol sur le biochar , Suit le modèle de pseudo-deuxième ordre pour toutes les concentrations initiales en Polluant. Les isothermes d'adsorption du paracétamol sur le biochar ont été analysées par les modèles de Langmuir et de Freundlich et Redlich-Peterson Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Langmuir avec coefficient de corrélation  $R^2=0.99159$  et la quantité maximale d'adsorption est  $q_{max}= 56.54951$  mg/g, et par l'isotherme de Redlich-Peterson ( $R^2=0.98989$ ).

**Les mots clé :** fibres de palmier dattier daglet noir , biochar ,paracétamol, adsorption

## ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة إمكانية استرجاع المخلفات الزراعية وهي (ألبا ف نخيل تمر دقلة نور) وتطبيقها في التخلص من الباراسيتامول بالأدماص. كانت المراحل للحصول على الفحم الحيوي هي: التنظيف ، والتجفيف ، والطحن ، والغربلة ، وأخيراً المعالجة الحرارية بالتفحيم عند 600 درجة مئوية. أعطت اختبارات ادمصاص الباراسيتامول للفحم الحيوي قدرة امتصاص قصوى (عند 20 درجة مئوية ، تركيز الباراسيتامول الأولي: 100 مجم / لتر و 5 دقائق عند درجة الحموضة = 5) وزيادة في درجة الحرارة يضر بالادماص ويقلل من قدرة الادماص. تم نمذجة البيانات الحركية بواسطة معادلات الدرجة الأولى ومن الدرجة الثانية ، وكشفت أن امتزاز الباراسيتامول على الفحم الحيوي يتبع نموذج الدرجة الثانية لجميع تراكيزات الملوثات الأولية. تم تحليل متساوي درجة حرارة الادماص للباراسيتامول على الفحم الحيوي بواسطة نماذج Langmuir و Freundlich و Redlich-Peterson ووجد أن عملية الامتزاز تعتمد على معامل الارتباط  $R^2=0.99159$  والحد الأقصى لمقدار الامتزاز هو  $q_{max} = 56.54951$  mg / g ، وبواسطة Redlich-Peterson متساوي الحرارة ( $R^2 = 0.98989$ )

**الكلمات المفتاحية :** الياف نخيل تمر دقلة نور، الفحم الحيوي، الباراسيتامول ، الادماص

## **Abstract**

The objective of this note is to study the possibility of recovering agricultural residues (daglet Nour date palm fibers) and their application in the disposal of paracetamol by adsorption. The stages for obtaining biochar were: cleaning, drying, grinding, sifting, and finally thermal treatment by charring at 600 °C. .

The adsorption tests of paracetamol gave the carbon a maximum adsorption capacity (at 20 °C, the initial concentration of paracetamol: 100 mg / l and 5 min at pH = 5) and an increase in temperature adversely affected the adsorption and reduced the adsorption capacity. The kinetic data were modeled by first-order and second-order equations, and revealed that the adsorption of paracetamol on biochar follows a second-order model for all initial pollutant concentrations. The adsorption isotherms of paracetamol on biochar were analyzed by Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models and it was found that the adsorption process depended on Langmuir's correlation coefficient  $R^2=0.99159$  and the maximum amount of adsorption was  $q_{max}=56.54951$  mg/g, and by Redlich-Peterson isotherms ( $R^2 = 0.98989$ )

**Key words:** date palm fiber, Deglet Nour biochar, paracetamol, adsorption