



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

Présenté et soutenu par :

KHAIZAR AMANI

Le : Lundi/27 Juin /2022

L'étude de l'adsorption du paracétamol sur un Biochar synthétise à partir un déchet agricole (fibre de palmier)

Jury :

| | | | | |
|----|--------------|-----|----------------------|------------|
| Dr | FADEL AMMAR | MCA | Université de Biskra | Rapporteur |
| Dr | NOUIOUA ASMA | MCB | Université de Biskra | Président |
| Dr | HAMDI INAS | MCA | Université de Biskra | Examineur |



REMERCIEMENTS



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

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

*Je remercie vivement tous les membres du jury **Dr. ASMA NOUIOUA.** et **Dr HAMDI INAS** qui ont bien accepté de juger mon travail.*

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour exprimer mon affection et mes remerciements les plus sincères à mes très chers parents et mon cher frères et sœurs qui m'ont encouragé et m'ont donné le soutien moral pour achever ce modeste travail.

J'adresse nos vifs remerciements à Tous les personnels techniques et administratifs de l'université de Biskra, de faculté science et technologie, département de chimie industrielle.

*Mon profond remerciement s'étend également à **Dr. AZRI NAIMA** et **Dr. KHECHAI MOHAMED** Pour son aide, ses efforts et le temps qu'il a consacré,*

Enfin, mes remerciements vont à toutes celles et ceux qui ont contribué de façon directe ou indirecte pour l'accomplissement de ce modeste travail.

Merci à tous et à toute



DÉDICACE



*En premier lieu, je tiens à remercier mon DIEU, créateur de donner la force pour
accomplir ce travail.*

*Mes parents, Le deux personne le plus chère on monde que je remercié
Jamais assez leur aides, encouragement soutien pendant me années d'étude*

Sur tout maman

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur **Dr. FADEL AMMAR.***

*A mes très chers frères **DJAMEL, ALI, NOUR ELDIN, NACER** et mes belle -
sœurs qui n'ont pas cessé de me conseiller*

A mes chers ami(e)s, pour leurs aides et supports dans les moments difficiles

KHAIZAR ABIR, AIFAOUI AMANI et DJAGHET FATMA.

AMANI.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|----------|
| Remerciement . | |
| Dédicace. | |
| Liste des figures. | |
| Liste des tableaux . | |
| introduction générale. | |
| Chapitre I : Généralité sur la pollution de l'eau et le produit pharmaceutique | |
| I.1. Introduction. | 3 |
| I.2. Pollution de l'eau. | 3 |
| I.3. La source de la pollution de l'eau. | 4 |
| I.3.1. Pollution domestique. | 4 |
| I.3.2. Pollution industrielle. | 5 |
| I.3.3. Pollution agricole. | 5 |
| I.3.4. Pollution naturelle | 6 |
| I.4. Classification de la pollution selon le type de polluant | 6 |
| I.4.1. Pollution physique | 6 |
| I.4.2. Pollution chimique | 6 |
| I.4.3. Pollution biologique | 6 |
| I.5. Conséquences de la pollution des eaux | 6 |

Table des Matières

| | |
|---|-----------|
| I.5.1. Conséquences sanitaires | 6 |
| I.5.2. Conséquences écologiques | 7 |
| I.5.3. Conséquences esthétiques | 7 |
| I.5.4. Conséquences industrielles | 7 |
| I.5.5. Conséquences agricoles | 8 |
| I.6. Définition de Médicament | 8 |
| I.7. Classification des médicaments | 8 |
| I.8. Processus de développement d'un médicament | 8 |
| I.9. Le paracétamol | 9 |
| I.9.1. Structure | 9 |
| I.10. Propriétés Pharmacologiques | 10 |
| I.10.1. Pharmacocinétiques | 10 |
| I.10.1.1. Absorption | 10 |
| I.10.1.2. Distribution | 10 |
| I.10.1.3. Métabolisme | 10 |
| I.10.1.4. Elimination | 10 |
| I.10.2. Pharmacodynamiques | 11 |

| | |
|---|-----------|
| I.10.2.1.Action antalgique | 11 |
| I.10.2.2.Action antipyrétique | 11 |
| I.11.Toxicité de paracétamol | 11 |
| Bonnes pratiques de fabrication des produits pharmaceutiques | 11 |
| Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et le biochar. | |
| II.1. Introduction | 12 |
| II.2. Historique | 12 |
| II.3. Définition de l'adsorption | 13 |
| II.4. Types d'adsorption | 13 |
| II.4.1. L'adsorption physique (physisorption) | 13 |
| II.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption) | 14 |
| II.5. Description du mécanisme d'adsorption | 14 |
| II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption | 14 |
| II.6.1.Température | 14 |
| II.6.2.PH | 15 |
| II.6.3. Masse de l'adsorbant | 15 |
| II.6.4. Solubilité de l'adsorbat | 15 |
| II.6.5. Structure moléculaire de l'adsorbat | 15 |
| II.6.6. Masse moléculaire de l'adsorbat | 15 |

| | |
|--|-----------|
| II.7. Equilibre d'adsorption | 15 |
| II.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir | 16 |
| II.7.2. Isotherme de Freundlich | 16 |
| II.7.3. Isotherme de B.E.T | 16 |
| II.8. Type les Isothermes d'adsorption | 17 |
| II.8.1. Les isothermes de type I | 18 |
| II.8.2. Les isothermes de type II | 18 |
| II.8.3. Les isothermes de type III | 18 |
| II.8.4. Les isothermes de type IV | 18 |
| II.8.5. Les isothermes de type V | 18 |
| II.8.6. Les isothermes de type VI | 18 |
| II.9. Cinétique d'adsorption | 18 |
| II.10. Conclusion | 19 |
| II.11. Les adsorbants | 20 |
| II.12. Définition de biochar. | 20 |
| II.13. Les différentes formes du biochar. | 20 |
| II.13.1. Le biochar en grain | 20 |
| II.13.2. Le biochar en poudre | 21 |
| II.14. Structure interne du biochar. | 21 |

| | |
|---|----|
| II.15. Utilisation du biochar. | 22 |
| II.15.1. Industrie | 22 |
| II.15.2. Filtration | 22 |
| II.15.3. Protection personnelle et collective | 22 |
| II.15.4. Médical | 22 |
| II.16. Application du biochar. | 23 |
| II.16.1. Adsorbant | 23 |
| II.16.2. Support catalytique | 23 |
| II.16.3. Catalyseur | 23 |
| II.15. Préparation du biochar. | 23 |
| II.17.1. Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse) | 24 |
| II.17.2. Étape d'activation | 24 |
| Chapitre III : Matériels et méthodes. | |
| III.1. Introduction | 25 |
| III.2. Matériels et Méthodes | 25 |
| III.2.2. Réactifs utilisés | 25 |
| III.2.2. Appareillages | 25 |
| III.3. Mode opératoire | 26 |
| III.3.1. Préparation de l'adsorbant (biochar.) | 26 |

| | |
|--|----|
| III.3.2. Définition des fibre de palmier | 26 |
| III.4. Préparation de Solution mère | 26 |
| III.5. Courbe d'étalonnage | 27 |
| III.6. Les étapes de préparation de biochar. | 28 |
| III.6.1. Le Lavage | 29 |
| III.6.2. Le séchage | 29 |
| III.6.3. Le broyage | 29 |
| III.6.4. Le Tamisage | 30 |
| III.6.5. Carbonisation | 30 |
| III.6.6. lavage par NaOH. | 31 |
| III.7. Caractérisation de biochar. | 31 |
| III.7.1. Le taux de cendre | 31 |
| III.7.2. Rendement | 32 |
| III.7.3. PH de point de charge zéro | 32 |
| III.8. Spectrophotomètre UV-Visible | 33 |
| III.9. La spectrométrie infrarouge | 34 |
| Chapitre IV : Résultats et discussion | |
| IV.1. Introduction | 36 |
| IV.2. Essais d'adsorption | 36 |
| IV.2.1. La quantité adsorbée | 36 |
| IV.2.2. Le rendement d'élimination E | 36 |
| IV.3. Les effets des paramètres sur la capacité d'adsorption | 36 |

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| IV.3.1. Effet de la concentration initiale | 36 |
| IV.3.2. Effet de temps | 37 |
| IV.3.3. Effet de température | 39 |
| IV.3.4. Effet de PH | 40 |
| IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption | 40 |
| IV.4.1. Modèle de Freundlich | 40 |
| IV.4.2. Modèle de Langmuir | 41 |
| IV.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption | 42 |
| IV.5.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre | 42 |
| IV.5.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre | 43 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Figure I.1 | Pollution de l'eau. | 4 |
| Figure I.2 | structure de paracétamol. | 9 |
| Figure II.1 | Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption | 12 |
| Figure II.2 | mécanisme d'adsorption. | 14 |
| Figure II.3 | Biochar en grain. | 21 |
| Figure II.4 | Biochar en poudre. | 21 |
| Figure II.5 | Structure interne du biochar. | 22 |
| Figure III.1 | la fibre de palme. | 26 |
| Figure III.2 | solution mère. | 26 |
| Figure III.3 | courbe d'étalonnage. | 27 |
| Figure III.4 | schéma représentant la préparation du biochar. | 28 |
| Figure III.5 | le séchage de fibre de palme à une température($T=110^{\circ}\text{C}$). | 29 |
| Figure III.6 | broyage électrique. | 29 |
| Figure III. | appareille de tamisage. | 30 |

| | | |
|----------------------|--|-----------|
| Figure III.8 | la carbonisation dans un four à moufle T=600°C pendant 3h | 30 |
| Figure III.9 | Lavage par NaOH. | 31 |
| Figure III.10 | PH de point de charge zéro. | 33 |
| Figure III.11 | Spectrophotomètre UV-Visible | 33 |
| Figure III.12 | Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTf) de biochar. | 34 |
| Figure IV.1 | Variation de La quantité adsorbée de charbon actif en fonction de concentration initial. | 37 |
| Figure IV.2 | Variation de La quantité adsorbée de charbon actif en fonction de temps. | 38 |
| Figure IV.3 | variation de La quantité adsorbée de charbon actif en fonction de température. | 39 |
| Figure IV.4 | variation de La quantité adsorbée de charbon actif en fonction de PH. | 40 |
| Figure IV.5 | isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich. | 41 |
| Figure IV.6 | Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. | 41 |
| Figure IV.7 | modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre. | 42 |
| Figure IV.8 | modèle de la Modèle de pseudo-deuxième ordre. | 43 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----------------------|---|-----------|
| Tableaux III.1 | Les absorbances des différentes concentrations biochar. | 27 |
| Tableaux III.2 | Les valeurs de $ph_f - ph_i$ de fonction de ph_i | 32 |
| Tableaux III.3 | on résume les principales fréquences caractérisant le biochar. | 35 |
| Tableaux IV.1 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar.de concentration initiale. | 37 |
| Tableaux IV.2 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar.de C=20mg/l. | 38 |
| Tableaux IV.3 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar en C=40mg/l. | 38 |
| Tableaux IV.4 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar en C= 80mg/l. | 38 |
| Tableaux IV.5 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar de T=20 c°. | 39 |
| Tableaux IV.6 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar de T=30 c°. | 39 |
| Tableaux IV.7 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar de T=40 c°. | 39 |
| Tableaux IV.8 | Les valeurs de la quantité adsorbée de biochar en fonction de PH. | 40 |
| Tableaux IV.9 | Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich. | 43 |
| TableauxIV.10 | Paramètres des isothermes de Cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre | 44 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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, et cela est dû à des microbes nocifs et à certains types de bactéries et est considéré comme un comportement une personne non organisée à ce sujet est une raison pour sa pollution.

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

Plusieurs milliers de tonnes de matériaux 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 substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes. La contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques fait pour cela l'objet d'études de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années. [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]

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation Chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et L'adsorption [1]

L'une des technologies est l'adsorption. Parmi les matériaux biosorbants les plus prometteurs pour les milieux aquatiques l'utilisation de la sciure de résidus de thé noir canne à sucre bagasse poudre de liège noyaux de pêche coquille d'œuf, déchets noyaux d'olive : plantes aquatiques, écorce de mangue, noix de coco mésocarpe, écorce de banane, tige de bambou et coquilles de noix de coco se distinguent. Néanmoins, les charbons actifs sont toujours l'un des meilleurs choix, car ils impliquent une technologie bien établie et efficace largement utilisée. [3]

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. [4]

Notre travail est divisé en deux parties :

Partie théorique : qui est composée de deux chapitres :

Le chapitre I : c'est une synthèse bibliographique où nous détaillerons en générale la pollution d'eau par les produits pharmaceutiques, dont en particulier, le paracétamol.

Le chapitre II : 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 charbon actif.

Partie pratique : qui comporte deux chapitres

Chapitre III : décrit le protocole expérimental suivi, les paramètres influençant l'adsorption à optimiser, ainsi le matériel utilisé. Dans lequel nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du paracétamol sur l'adsorbant utilisé.

Chapitre IV : nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du paracétamol sur l'adsorbant utilisé.

A la fin, Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉ SUR
LA POLLUTION DE
L'EAU

I.1. Introduction :

La composition de l'eau de surface est variable, elle contient toujours de l'oxygène dissous, mais aussi des bactéries, des matières en suspension, des algues et des substances organiques qui peuvent amener des problèmes de goût et d'odeur. La qualité des eaux de surface varie fortement suivant leurs origines. Selon le cas, elles sont naturellement riches en matière en suspension et en matière organique naturelles, acides, peu minéralisées, elles sont également vulnérables aux pollutions. De ce fait, les eaux de surface nécessitent des installations de traitement conséquentes comprenant généralement des opérations de chloration, coagulation, floculation, décantation, filtration, minéralisation de l'acidité. L'eau de surface peut aussi être filtrée sur du charbon actif. L'ozonisation est aussi une technique utilisée pour éliminer les micropolluants, les germes, les mauvais goûts, les couleurs et les odeurs [5].

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines. Elle a pour origine principale, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [6].

I.2. Pollution de l'eau

La dégradation de notre environnement a des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et sur les êtres vivants. En tant qu'humains, nous sommes à la fois responsables et victimes de cette dégradation. Avec la perte d'habitat, la pollution est l'une des causes principales de la détérioration de notre environnement [7].

Les facteurs de pollution sont extrêmement nombreux, notamment les substances organiques, les substances chimiques, les détergents synthétiques, les hydrocarbures, les déchets radioactifs et même la température. Ces polluants peuvent être déversés dans un lieu précis grâce aux canalisations ou aux égouts. On parle alors de sources de pollution localisées. Lorsque les polluants proviennent des sources non localisées, par exemple l'action naturelle des eaux de ruissellement, les fleuves qui drainent les résidus pétrochimiques des villes et des routes, le trafic ou les dépôts sauvages. Dans ce cas, il est difficile de faire des contrôles car on ne peut en retrouver les auteurs [8].

La pollution de l'eau est dans la plupart des cas immédiate. Mais, dans certains cas, les impacts d'activités humaines peuvent apparaître à retardement. Par exemple, un déversement d'hydrocarbures peut mettre plusieurs années à atteindre la nappe phréatique et à la contaminer. Moins visible, la contamination de l'eau souterraine est

souvent irrémédiable et peut avoir des impacts considérables sur les populations et leur mode de vie. Une nappe phréatique contaminée peut prendre des milliers d'années avant de retrouver son état normal. En outre, les sédiments des cours d'eau peuvent conserver les traces de pollutions anciennes qui pourront se retrouver dans les eaux après une opération de drainage par exemple [9].

I.3. La source de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau s'aggrave en raison de la surpopulation dans les zones urbaines. Les déchets agricoles, domestiques et industriels sont les principaux polluants des habitats agnatiques (**figure I.1**). Les eaux usées sont les plus grands polluants d'eau douce lorsqu'elles sont rejetées. Les eaux usées sont la goutte-à-eau de la société et le rejet d'eaux usées non traitées dans une rivière est très énorme et malsain. La flore et la faune des rivières connaissent un changement et une réduction du nombre dus à la mort par suffocation [10].

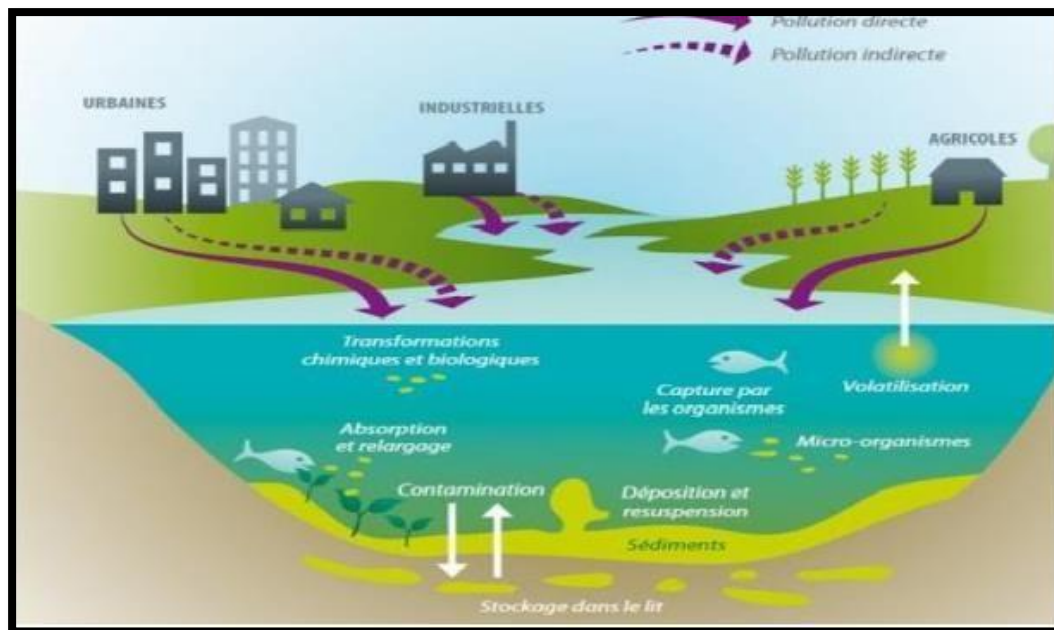


Figure I.1 : La source de la pollution de l'eau [11].

I.3.1. Pollution domestique :

Des millions de personnes dans le monde dépendent des fosses septiques pour gérer leurs eaux usées provenant des toilettes, des produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), des peintures, des médicaments, des solvants, des huiles de vidanges, des hydrocarbures, etc. Les effluents d'une fosse septique sont essentiellement des eaux usées brutes et présentent à la fois un danger pour l'environnement et pour la santé. Si les tuyaux de drainage de la fosse septique sont

trop près de la nappe phréatique, les effluents pénètrent dans les eaux souterraines avant d'être correctement traitées dans le sol, ce qui entraînera une contamination des eaux souterraines. Si les fosses septiques sont placées trop près les unes des autres dans des zones densément peuplées, il n'y aura pas suffisamment d'espace pour que les systèmes fonctionnent correctement. Le sol sera surchargé au-delà de sa capacité de traiter adéquatement les eaux usées, ce qui entraînera une pollution de surface ou d'eau souterraine [12].

I.3.2. Pollution industrielle :

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eau résiduaire important. Leur composition est extrêmement variable peut contenir des matériaux plus nocifs. Les rejets industriels sont susceptibles d'être évacués dans les eaux: métaux lourds, produits chimiques divers, PCB, HAP, etc. Les entreprises « classées pour la protection de l'environnement », potentiellement polluantes, doivent disposer d'une installation de traitement avant de rejeter leurs eaux usées dans le réseau d'assainissement ou le milieu naturel. Mais les petites entreprises artisanales ne peuvent pas toujours respecter ces règles et envoient dans le réseau public ce qu'on appelle des DTQD : Déchets Toxiques en Quantité Dispersée (solvants, peintures, vernis...). Les systèmes de traitement industriel éliminent généralement plus de quatre-vingt-dix pour cent des matières solides et organiques dans les eaux usées. Ils s'attaquent également à d'autres problèmes propres à l'industrie en éliminant les métaux ou en neutralisant les acides. Cependant, comme les systèmes municipaux, les systèmes de traitement industriel peuvent également contribuer à la pollution de l'eau, bien qu'ils soient destinés à la prévenir [13].

I.3.3. Pollution agricole :

Les pesticides, les engrais, les herbicides et les déchets animaliers sont des sources agricoles de contamination des eaux. Les sources agricoles de contamination sont nombreuses et variées : débordement des engrais et des pesticides pendant la manipulation, écoulement du chargement et lavage des pulvérisateurs de pesticide ou de tout autre équipement d'application, utilisation de produit chimique... Une région agricole qui manque de drainage est considérée par beaucoup de fermiers comme étant terre perdue du point de vue du revenu. Ainsi, ils peuvent installer des tuiles de drain ou des puits de drainage pour rendre la terre plus productive. Les puits de drainage servent alors de conduit direct aux eaux souterraines pour les déchets agricoles. La

contamination peut également se produire quand des produits chimiques sont stockés dans des secteurs découverts, non protégés du vent et de la pluie [14].

I.3.4. Pollution naturelle :

Les eaux souterraines contiennent quelques impuretés, même si elles ne sont pas affectées par les activités humaines. Les types et les concentrations d'impuretés naturelles dépendent de la nature du matériau géologique par lequel les eaux souterraines se déplacent, et de la qualité de l'eau de recharge. Les eaux souterraines se déplaçant à travers les roches et les sols sédimentaires, peuvent absorber un éventail de composés tels que le magnésium, le calcium, et les chlorures. Certaines couches aquifères ont des concentrations naturelles élevées en constituants dissous tels que l'arsenic, le bore, et le sélénium. L'effet de ces sources normales de contamination sur la qualité d'eaux souterraines dépend du type du contaminant [14].

I.4. Classification de la pollution selon le type de polluant :

I.4.1. Pollution physique :

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires [15].

I.4.2. Pollution chimique :

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

I.4.3. Pollution biologique :

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.). [16]

I.5. Conséquences de la pollution des eaux :

Dans le contexte de l'évaluation des risques des polluants, le but ultime de compréhension, de prédiction est la prévention des effets néfastes des polluants sur les écosystèmes. Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en trois catégories principales :

I.5.1. Conséquences sanitaires :

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité, Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poisson etc., mais aussi au simple contact avec le milieu

aquatique (cas de nombreux parasites). Les germes bactériens et les parasites transmissibles à l'homme, rejetés dans le milieu, occasionnent les problèmes sanitaires. Des problèmes d'intoxication graves sont parfois rencontrés pour le bétail (abreuvement en rivières polluées) [16].

La conséquence sanitaire d'une pollution est variable dans le temps en fonction de l'usage de l'eau : par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate. Elle peut en avoir longtemps après si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable.

I.5.2. Conséquences écologiques :

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état du milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait pu être sans pollution. Ceci n'a rien d'évident, la pollution se traduit parfois uniquement par l'accentuation d'un phénomène naturel. D'une manière générale, les conséquences écologiques sont à considérer au travers de la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, promenade...), à court et à long termes. Dans certains cas, la conservation du milieu à l'état naturel peut être aussi choisie comme objectif en soi (notion de réserve : exemple Antarctique) [17].

I.5.3. Conséquences esthétiques :

Cette troisième catégorie de conséquence, pour être la plus subjective, n'en est pas moins importante. Il s'agit de la pollution n'ayant pas de conséquences sanitaires ou écologiques importantes.

Mais elles perturbent l'image d'un milieu (par exemple, des bouteilles plastiques ou du goudron rejeté sur une plage. On peut inclure dans cette catégorie les problèmes de goût de l'eau (Hypochlorite de sodium).

Les flottants et débris solides divers qui occasionnent des nuisances esthétiques. Dans la plupart des cas sans réel danger pour le milieu (carcasses de véhicules abritant des populations animales qui sont beaucoup plus riches que le milieu environnant) [18].

I.5.4. Conséquences industrielles :

L'industrie est un grand consommateur d'eau : il faut par exemple 1m³ d'eau pour produire 1kg d'aluminium. La qualité requise pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problème de biofouling, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes).

Le développement industriel peut donc être stoppé par la pollution (c'est une des raisons pour laquelle la préoccupation "pollution" est apparue d'abord dans les pays industrialisés).

I.5.5. Conséquences agricoles :

L'eau dans certaines régions est largement utilisée pour l'arrosage ou l'irrigation, souvent sous forme brute (non traitée). La texture du sol (complexe argilo-humique), sa flore bactérienne, les cultures et les bétails, sont sensibles à la qualité de l'eau.

De mêmes, les boues contenant des toxiques (métaux lourds), issues du traitement des eaux usées pourraient être à l'origine de la pollution des sols [19].

I.6. Définition de Médicament :

Un médicament est défini comme étant une substance ou une composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard de maladies humaines ou animales. Il peut être administré chez l'homme ou chez l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques, en exerçant une action pharmacologique.

I.7. Classification des médicaments :

Les médicaments peuvent être classés selon leur classe thérapeutique ou leur classe chimique. Parmi les médicaments, des familles thérapeutiques sont notamment retrouvées par exemple : les antalgiques, les anti-inflammatoires, les psychotropes, les bêtabloquants, les antibiotiques, les diurétiques, les antiparasitaires et les antifongiques. [20]

I.8. Processus de développement d'un médicament :

La fabrication des principes actifs est effectuée par l'industrie chimique à la demande des laboratoires pharmaceutiques. Ces derniers mettent ensuite les principes actifs en forme pharmaceutiques (sirops, comprimés, gélules, sachets, suppositoires...). L'activité industrielle pharmaceutique englobe donc l'extraction, la synthèse, la fabrication, la transformation, la purification, et le conditionnement et emballage des produits utilisés comme médicaments pour l'Homme comme pour l'animal.

En général, cette activité se déroule en deux étapes :

- procédés primaires : pour la fabrication des ingrédients ou matières actives (matières premières).
- procédés secondaires : la conversion de ces ingrédients en produits pharmaceutiques

prêts à l'emploi (formulation et conditionnement). Par exemple, les principales étapes de fabrication des comprimés sont les suivantes :

- pesage du principe actif en poudre.
- mélange aux excipients.
- granulation.
- séchage de la poudre destinée aux formes solides.
- pressage des tablettes.
- emballage. [21,22]

I.9. Le paracétamol :

De nos jours, le paracétamol aussi appelé acétaminophène est devenu un des analgésiques et des antipyrétiques non salicylés les plus utilisés chez l'homme, c'est un médicament d'usage très répandu, qui entre dans la composition de très nombreuses spécialités pharmaceutiques telles que le Doliprane et l'Effergal. Son efficacité, sa bonne tolérance, son profil pharmacocinétique, son coût et son acceptabilité en font le médicament de première intention dans le traitement de la douleur d'intensité légère à modérée.

I.9.1. Structure :

Le paracétamol est un dérivé phénolique, c'est le **para-acétyl-amino-phénol**. Sa structure comporte donc un cycle benzénique substitué par un groupement hydroxyle et un groupement acétamide en position para (**figure I.2**).

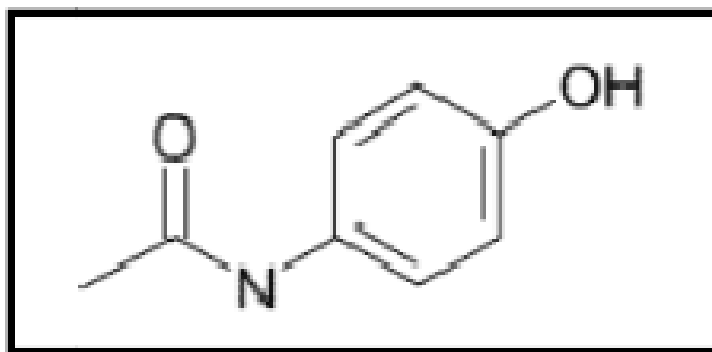


Figure I.2 : structure de paracétamol.

Le paracétamol ne comporte pas de carbone asymétrique et n'a pas de stéréoisomères [23].

I.10. Propriétés Pharmacologiques :**I.10.1. Pharmacocinétiques :****I.10.1.1. Absorption :**

Le paracétamol est rapidement et presque totalement résorbé au niveau de l'intestin grêle. Le pic plasmatique est obtenu en 15 minutes à 2 heures selon les formulations. Il existe un effet de premier passage hépatique peu marqué et sa biodisponibilité absolue par voie orale est voisine de 80 %. Un retard de vidange gastrique peut retarder sa résorption. La forme soluble (solution, comprimés effervescents) est absorbée plus rapidement que la forme solide. [24]

I.10.1.2. Distribution :

La concentration plasmatique est maximale 1h à 1h30 après la prise orale de comprimés contre moins de 30 min pour la forme effervescente. Le temps de demi-vie plasmatique est rapide de 2h à 2h30 aux doses thérapeutiques. La demi-vie augmente lors d'intoxication au paracétamol avec une concentration maximale atteinte 4h après l'ingestion. [25]

I.10.1.3. Métabolisme :

Aux doses thérapeutiques habituelles, 90% du paracétamol subit une métabolisation hépatique au niveau du cytosol des hépatocytes. Cette conjugaison s'effectue sur le groupement OH phénolique et mobilise l'acide glucuronique ou l'acide sulfurique, le paracétamol est ainsi transformé en dérivés glucuro- ou sulfoconjugués non toxiques qui seront éliminés dans les urines. Les 10% restant sont métabolisés par les cytochromes P450 (CYP2E1 et CYP3A4) en un intermédiaire électrophile fortement réactif, le N-acétyl-p-benzo-quinone imine (NAPQI).

Ce dernier est neutralisé par conjugaison avec le glutathion et rapidement inactivé en cystéine non toxique et en métabolite de l'acide mercapturique. [25]

I.10.1.4. Élimination :

L'élimination du paracétamol est essentiellement urinaire : 90 % de la dose ingérée est éliminée par le rein en 24 heures, principalement sous forme glycuconjuguée et sulfoconjuguée et moins de 5 % est éliminé sous forme de paracétamol inchangé. La demi-vie d'élimination est d'environ 2 heures.

La demi-vie d'élimination du paracétamol administré par voie rectale est près de 2fois supérieure à celle obtenue par une prise orale.

Les demi-vies d'élimination plasmatiques sont identiques pour les voies orale et intraveineuse. En cas d'insuffisance rénale, la demi-vie des deux métabolites conjugués est augmentée tandis que la demi-vie plasmatique du paracétamol reste inchangée.

I.10.2. Pharmacodynamiques :

Il a deux actions principales :

I.10.2.1. Action antalgique : le paracétamol est dépourvu d'action anti-inflammatoire, il agirait en bloquant les chémorécepteurs des terminaisons nerveuses. L'effet antalgique apparaît 30min après l'absorption, atteint un maximum en 2 heures 30 min et disparaît en 4 heures. L'action antalgique du paracétamol concerne les douleurs d'intensité moyenne, accompagnées ou non d'un syndrome inflammatoire.

I.10.2.2. Action antipyrétique : le paracétamol inhibe l'action des pyrogènes endogènes au niveau des centres hypothalamiques thermorégulateurs et augmente la thermolyse périphérique par le biais d'une inhibition des prostaglandines.

I.11. Toxicité de paracétamol :

Le paracétamol a été largement étudié et sa sécurité d'emploi aux doses habituelles recommandées est connue. Ainsi, après une utilisation large en clinique du paracétamol pendant de longues années, il semble qu'il soit dépourvu d'effets cancérigène, mutagène ou tératogène. Cependant, certains auteurs continuent à étudier ce principe actif afin de prouver son innocuité absolue.

-Un surdosage, à partir de 10 g de paracétamol en une seule prise chez l'adulte et 150 mg/kg de poids corporel en une seule prise chez l'enfant (selon la susceptibilité des patients), provoque une cytolysé hépatique.

-Certains ne parlent d'intoxication aiguë que pour des doses élevées supérieures à 200 milligrammes par kilogramme. [26]

Bonnes pratiques de fabrication des produits pharmaceutiques :

Il s'agit des éléments de l'assurance de la qualité. Les B.P.F garantissent que les produits sont fabriqués et contrôlés de façon uniforme et selon les normes de qualité adaptées à leur utilisation et spécifiées dans l'autorisation de mise sur le marché [26].

Le but des bonnes pratiques de fabrication est de régir la fabrication des produits pharmaceutiques, mais certains de leurs éléments peuvent être appliqués par les distributeurs.

Elles sont donc à la base des inspections effectuées par l'organe de réglementation pharmaceutique [27].

CHAPITRE II :
GÉNÉRALITÉ SUR
L'ADSORPTION

II.1. Introduction :

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 C'est un phénomène de surface, 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. Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [28].

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).

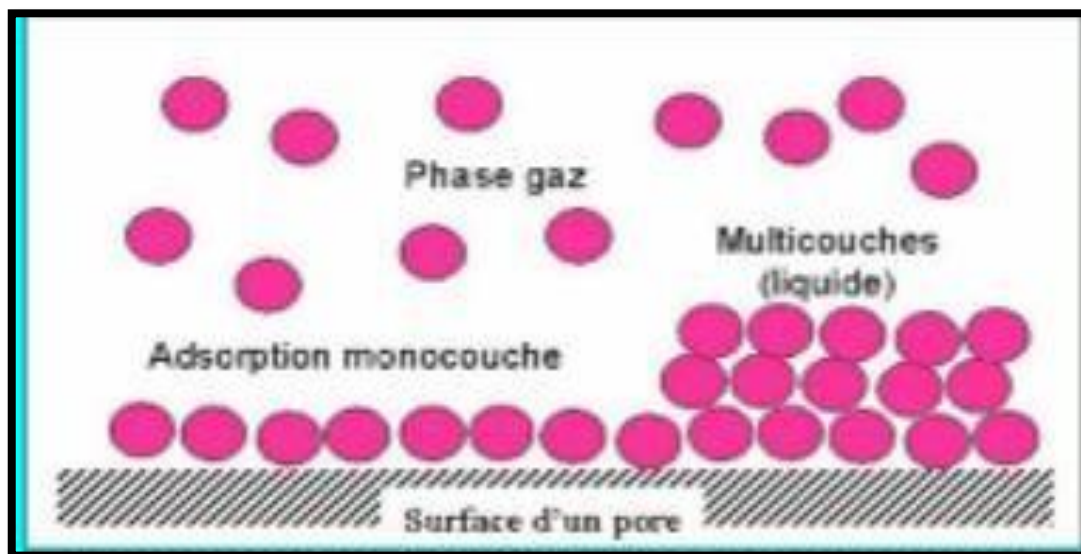


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. [29]

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption

II.2. Historique :

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une

raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [30].

II.3. Définition de l'adsorption :

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [30].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [31].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [32]

II.4. Types d'adsorption :

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

II.4.1. L'adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique est un phénomène instantané, même à de très faibles températures, réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de WanderWaals ,correspondent à des énergies faibles [33].

II.4.2. L'adsorption chimique (chimisorption) :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie

II.5. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1)-diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2)-transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 3)-réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [34]

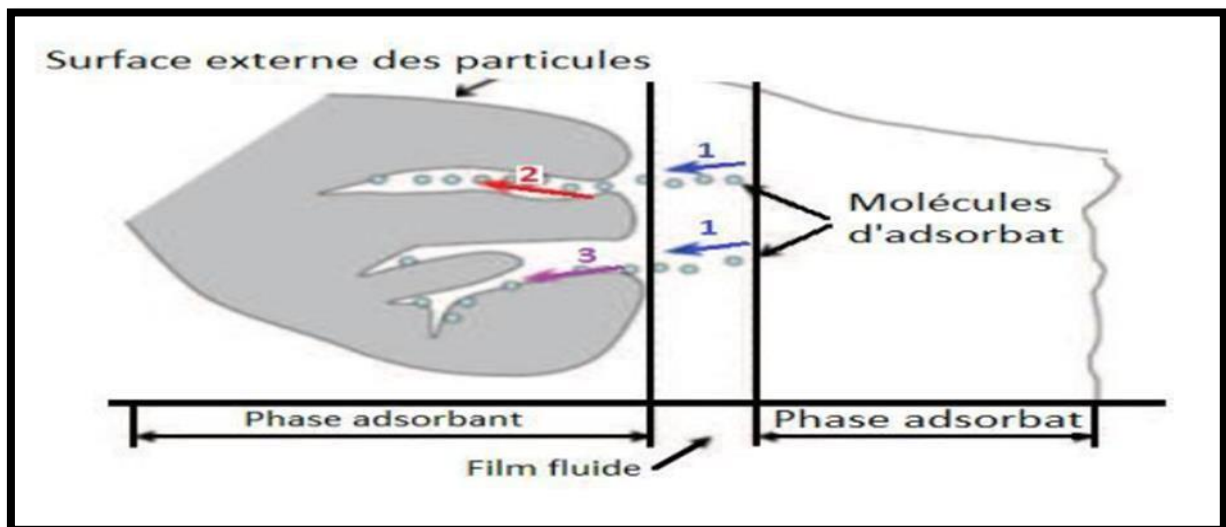


Figure II.2 : mécanisme d'adsorption. [35]

I.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant[36]

I.6.1. Température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [37].

I.6.2. PH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

I.6.3. Masse de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide –solide optimal est recommandé.

I.6.4. Solubilité de l'adsorbant :

La solubilité d'un adsorbant joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils ont constaté que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

I.6.5. Structure moléculaire de l'adsorbant :

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

I.6.6. Masse moléculaire de l'adsorbant :

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

II.7. Equilibre d'adsorption :

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption.

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre .

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller(BET) .[38]

II.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir :

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par :

$$q = x/m = (q_m * b * c) / (1 + b * c) \quad (\text{II.1})$$

Où :

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

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

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

b: constante de Langmuir. [38]

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_d égale à 1/b.

II.7.2. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = K * C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

K, n : constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites. [39]

II.7.3. Isotherme de B.E.T :

L'isotherme de B.E.T, proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous

- a- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- b- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant
- c- Chaque site est indépendant des sites voisins
- d- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$Q_q = (C_S - C_E) * 1 + (A - 1) * c_e / c_s \quad (\text{II.3})$$

Où:

Q_m : capacité ultime d'adsorption (mg/g).

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

Cs : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l).

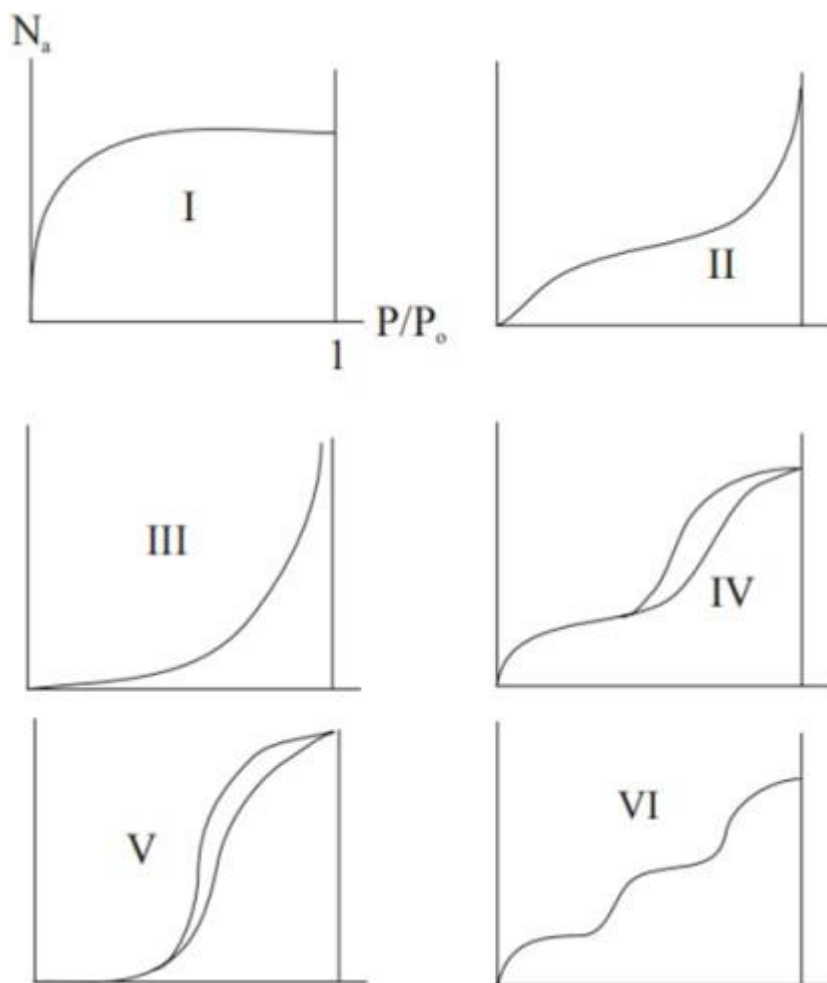
A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

II.8. Type les Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$N_a = f(p, T, \text{gaz, solide})$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure



Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

II.8.1. Les isothermes de type I :

sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

II.8.2. Les isothermes de type II :

au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

II.8.3. Les isothermes de type III :

reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

II.8.4. Les isothermes de type IV :

peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

II.8.5. Les isothermes de type V :

reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II.8.6. Les isothermes de type VI :

présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [40].

II.9. Cinétique d'adsorption :

Les lois précédentes se rapportant aux états d'équilibre c'est-à-dire à la limite qui ne peut être dépassée pour C si on laisse tout le temps aux processus de se dérouler jusqu'à leur fin. Mais il y a un autre aspect, celui de la vitesse de déroulement des processus avant d'atteindre le site actif. Cette vitesse sera commandée par :

-Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber du sein du liquide jusqu'à la surface d'adsorbant.

- La concentration du soluté à adsorber.

- La surface offerte, qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à sa surface spécifique (m²/g). L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant- adsorbat. L'étude cinétique de l'adsorption est souhaitable car elle fournit des informations au sujet du mécanisme de l'adsorption importante pour l'efficacité du processus. Il y'a deux modèles de cinétiques :

-L'équation du premier ordre, l'équation de pseudo second ordre

Ces modèles sont examinés ici pour établir le mécanisme d'adsorption et interpréter les données expérimentales :

L'expression de premier ordre (l'équation du taux du Lagergren) est donnée par :

$$\frac{1}{Q_t} = (K_{ads} e)(1t) + Q_1 \tag{II.1}$$

Où " Q_e " et " Q " sont les quantités du colorant adsorbé à l'équilibre et en temps t, on mg/g, et K_{ads} est la constante de premier ordre.

Les valeurs de log (Q_e - Q) ont été calculées à partir des données cinétiques et tracées en fonction du temps.

L'équation de pseudo second ordre a été examinée pour établir le mécanisme d'adsorption

$$\frac{t}{Q_t} = (K Q_1 max 2) + (Q max 1) t \tag{II.2}$$

Où Q_t est la quantité de colorant adsorbée au temps t (mg/g), Q_{max} est la capacité maximum d'adsorption (mg/g) et K est la constante de taux de l'adsorption de pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹). [41].

II.10. Conclusion :

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation.

L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

II.11. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m².g⁻¹, atteignant même quelques milliers de (m².g⁻¹). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [42].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

II.12. Définition de biochar :

Le charbon actif (CA) également appelé « charbon activé » très connus et très utilisés dans le monde industriel est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Le biochar fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500m² par gramme de charbon [43]. Ces qualités lui confèrent un grand pouvoir d'adsorption. Ils sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles, notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air [44]. donc Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité [45].

II.13. Les différentes formes du biochar :

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en poudre où en granulé.

II.13.1. Le biochar en grain :

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse [46].

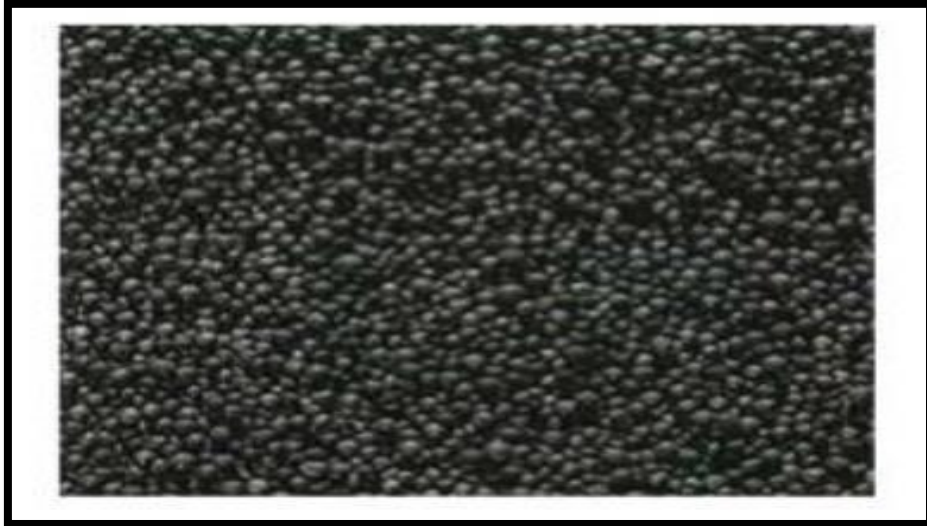


Figure II.3: biochar en grain [47].

II.13.2. Le biochar en poudre :

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm (US Mes h 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux [46].



Figure II.4 : biochar en poudre [47].

II.14. Structure interne du biochar :

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelée graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille.

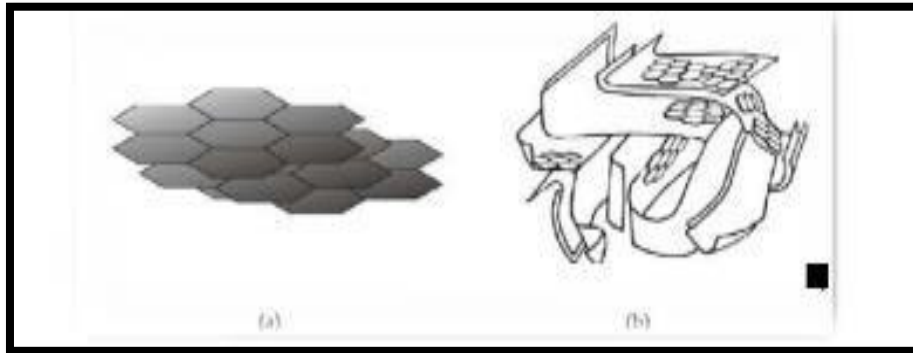


Figure II.5 : Structure interne du biochar. [48].

II.15. Utilisation du biochar

II.15.1. Industrie

- ◆ Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.
- ◆ Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).

II.15.2. Filtration

- ◆ Traitement de l'air dans les usines pour nettoyer les gaz d'échappement. [49]
- ◆ Traitement de l'eau potable, Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques. Traitement des eaux résiduaires, abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines.

II.15.3. Protection personnelle et collective

- ◆ Production d'équipements individuels (Filtres à cigarettes) et collectifs de protection.
- ◆ Filtres utilisés dans ventilation en circuit fermé (hôte de cuisine).

II.15.4. Médical

- ◆ Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre. Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques à gaz. Chimie.
- ◆ Décaféinassions du café : avec de l'eau.
- ◆ L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.
- ◆ Traitement des effluents liquides [50]

II.16. Application du biochar :

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation.

II.16.1. Adsorbant :

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (PKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (PH, force ionique, concentration en adsorbat) [51].

II.16.2. Support catalytique :

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibre,...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille des pores, polarité de surface...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [52].

II.16.3. Catalyseur :

Le charbon actif peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

II.17. Préparation du biochar :

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes. La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granules ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif. [53]

II.17.1. Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse) :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [54].

Les principaux paramètres pouvant déterminer la qualité, le rendement et les propriétés de la pyrolyse sont :

-La vitesse du chauffage du four (°C/min).

La température finale de pyrolyse (°C).

-Le temps de résidence dans le four (h ou min)

-La nature du matériau de départ [55].

II.17.2. Étape d'activation :

L'activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer les fonctions de surface (généralement oxyde) qui sont à l'origine des interactions entre les solides et les solutés adsorbés. Elle peut être physique ou chimique [56].

CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES



III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques tout au long de l'étude, nous avons essayé d'étudier l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption qui sont :

La concentration initiale

La température ;

Le pH ;

Le temps ;

Cinétique et enfin les isothermes d'adsorption.

D'un polluant organique paracétamol, sur un adsorbant issu de la chimie verte, la fibre de palme.

III.2. Matériels et Méthodes :

- | | | |
|-----------------|------------------------------------|------------------------|
| - Becher | - Fiole jaugées de (30ml) | - Verre de montre |
| - Papier filtre | - Flacons en plastique et en verre | - Barreaux magnétiques |
| - Eprouvette | - Pipette graduée | - Seringue |
| - Creusé | - Cristalliseur | |

III.2.1. Réactifs utilisés :

- produit pharmaceutique (paracétamol).
- La soude caustique NaOH (0.1M).
- Acide chlorhydrique HCl (0.1M).
- Eau distillée.

III.2.2. Appareillages :

- | | | |
|----------------------|-------------------------------|---------------------|
| -Etuve | - La balance analytique | - Plaque chauffante |
| -Agitateur mécanique | -Spectrophotomètre UV-visible | -pH-mètre |
| -Thermomètre | - La spectrométrie infrarouge | |

III.3. Mode opératoire :

III.3.1. Préparation de l'adsorbant (biochar) :

-L'adsorbant est préparé à partir des feuilles de palme utilisées comme matière première pour la production de charbon actif.

III.3.2. Définition des fibres de palme :

La fibre de palme est un tissu mince 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 bon fruit, soit elle peut être obtenue à partir du palmier en croissance, en coupant la fronde de sa base attachée au tronc.



Figure III.1: la fibre de palme.

III.4. Préparation de Solution mère :

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé de solution mère en paracétamol à une concentration $C_0 = 500$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre $m = 20$ g de paracétamol dans $V = 1000$ ml d'eau distillée.



Figure III.2 : solution mère.

III.5. Courbe d'étalonnage :

Afin d'établir la courbe d'étalonnage du paracétamol qui est établie pour une gamme de concentration du paracétamol, cette droite d'étalonnage (figure III.3) présente l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration C_0 .

Tableaux III.1: Les absorbances des différentes concentrations biochar

| C_0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 20 | 30 |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Abs | 0.059 | 0.17 | 0.308 | 0.526 | 1.041 | 1.166 |

On trace la courbe $A = f(C)$ (Courbe d'étalonnage). (**Fig.III.3**)

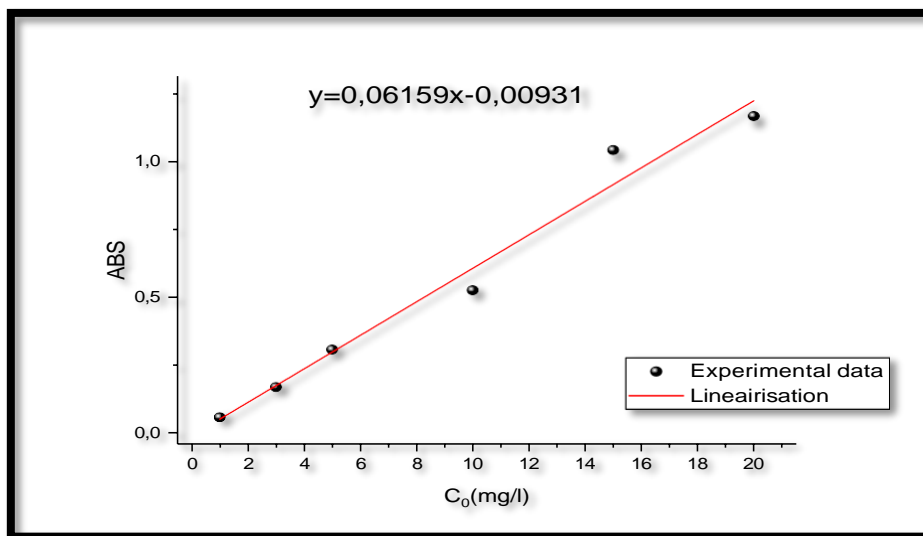


Figure III.3 : courbe d'étalonnage.

La courbe obtenue c'est une droite qui passe à l'origine, avec un coefficient de régression élevé R^2 . L'équation de la droite est : $A = 0.06159C$, cette équation a été utilisée pour déterminer la concentration.

III.6. Les étapes de préparation de biochar :

Le schéma suivant explique en détail les différentes étapes suivies pour la préparation de notre support solide

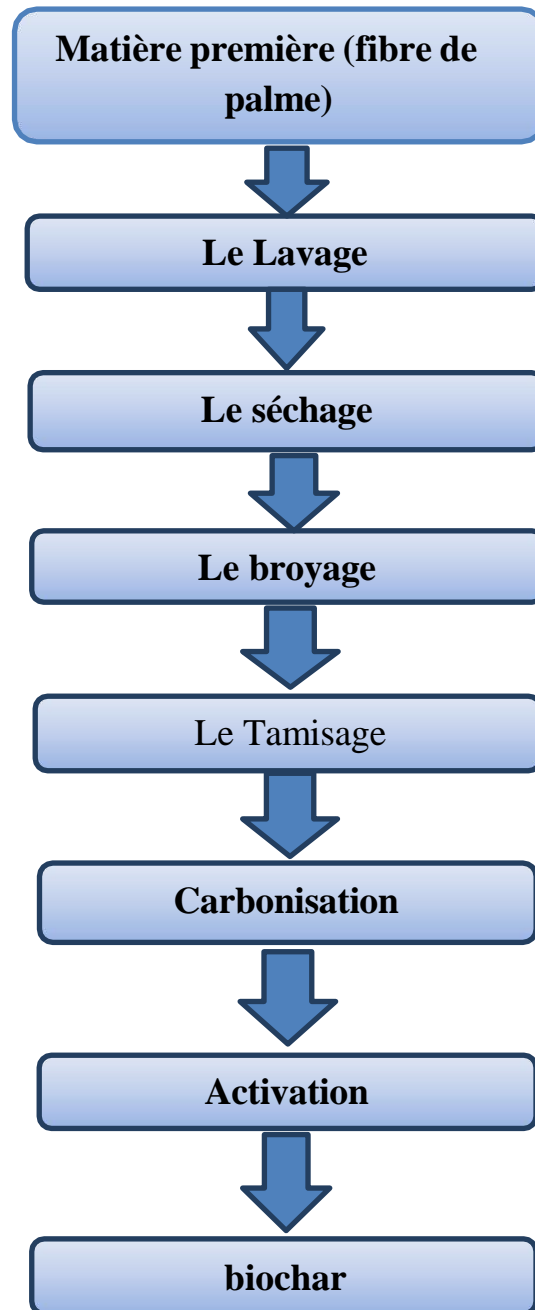


Figure III.4 : schéma représentant la préparation du biochar

III.6.1. Le Lavage :

Les feuilles des palmes sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.

III.6.2. Le séchage :

Le séchage des matériaux a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.



Figure III.5 : le séchage de fibre de palmier à une température (T=110°C)

III.6.3. Le broyage :

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille à l'aide d'un mortier de pilon.



Figure III.6 : broyage électrique

III.6.4. Le Tamisage :

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur, pour des grains de même taille.



Figure III.7 : appareille de tamisage.

III.6.5. Carbonisation :

Le résidu a été introduit dans un four à moufle réglée à 600°C, et maintenu à cette température pendant 3 heures. Une fois carbonisé, le matériau obtenu a été déjà broyé.



Figure III.8 : la carbonisation dans un four à moufle T=600°C pendant 3h

III.6.6. lavage par NaOH :

Le charbon récupéré est immergé dans une solution de NaOH de 0.1 M et mit sous agitation pendant 2 min. Le charbon est ensuite filtré puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la disparition des chlorures et la stabilisation de pH entre (6 et 7).



Figure III.9: lavage par NaOH .

III.7. Caractérisation de charbon active :

III.7.1. Le taux de cendre :

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode suivante : Un échantillon de **50 g** de charbon actif est placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 600°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$C\% = (m_3 - m_2)/m_1 \times 100\%$$

Avec:

m_1 : la masse initiale du CA utilisée en (g).

m_2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g).

m_3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

III.7.2. Rendement :

On à déterminer le rendement de pyrolyse **RP**(%) de charbon Pour cette étape on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse selon l'équation suivant :

$$RP(\%) = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) * 100$$

Avec :

m_i : masse de charbon avant le pyrolyse (g) ;

m_f : masse de charbon après le pyrolyse (g) ;

RP (%): rendement de la pyrolyse.

III.7.3. PH de point de charge zéro :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. C'est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, Une façon simple pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 0.03ml de solution de dans des béchers et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M).

Les mélanges doivent être maintenus en agitation pendant 24 h et le pH final est déterminé. On trace le graphe **(pH_f - pH_i) = f (pH_i)** l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

TableauxIII.2 : variation de (pH_f - pH_i) en fonction de pH_i

| | | | | | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| pH_i | 2.23 | 3.35 | 4.32 | 5.51 | 6.06 | 7.04 | 8.28 |
| pH_f - pH_i | -0.44 | -4.01 | -4.41 | -3.39 | -2.34 | -0.8 | 0.76 |

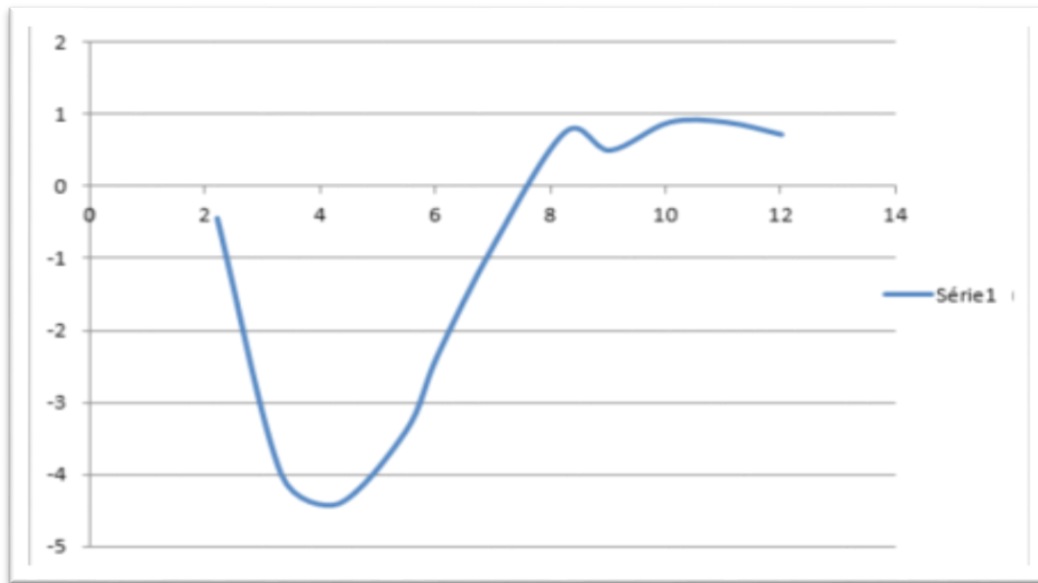


Figure III.4 : PH de point de charge zéro.

III.8. Spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer Lambert qui énonce :- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ; ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultraviolet - Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.



Figure III.11: Spectrophotomètre UV-Visible

III.9. La spectrométrie infrarouge :

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Expérimentes on the Réfrangibilité of the invisible Rays of the Sun ». En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions. La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = 1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3}m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

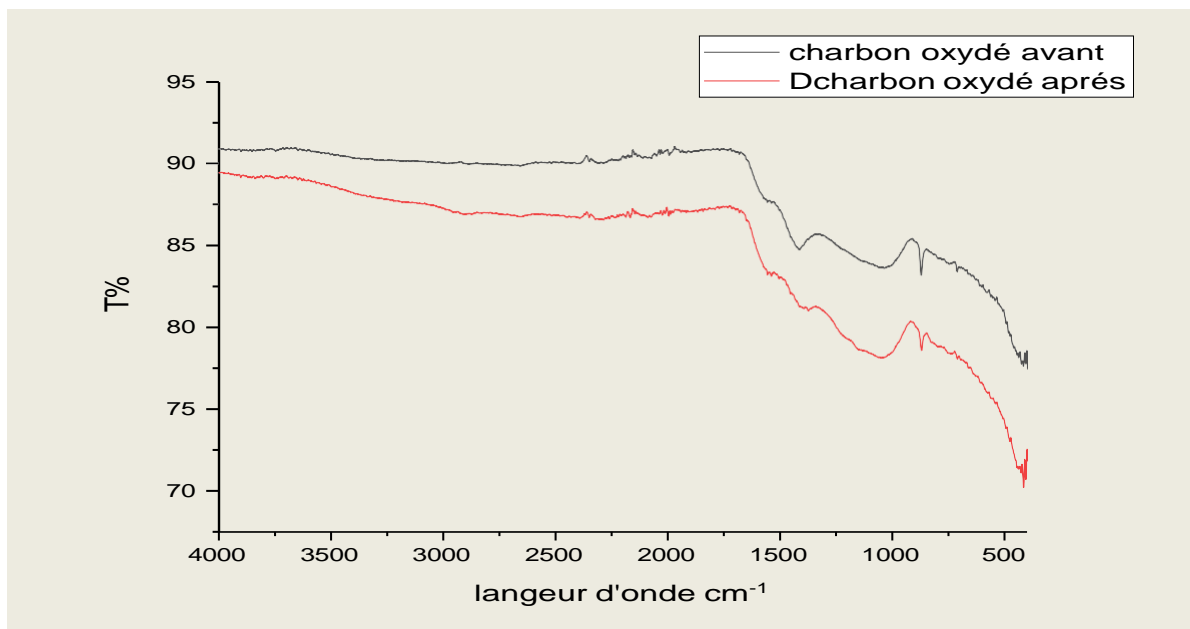


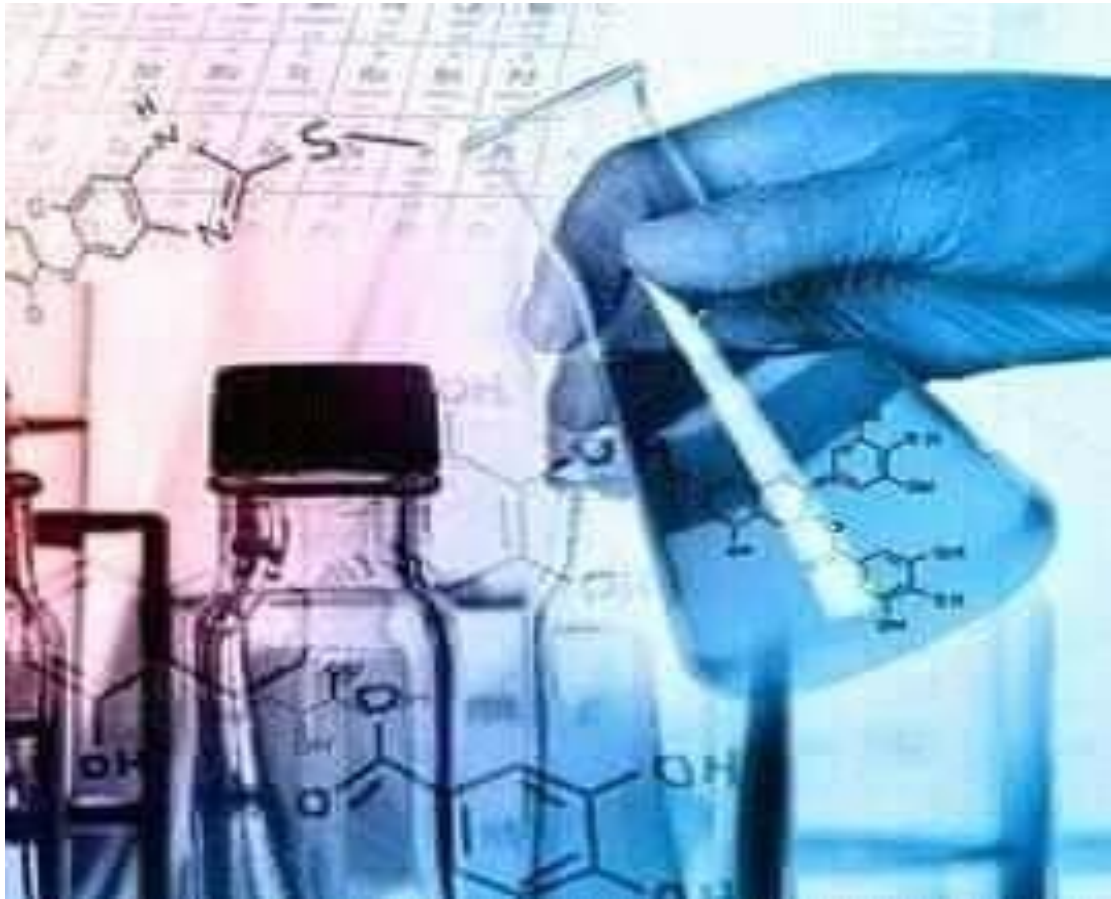
Figure III.12: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de biochar.

La figure (III.12) montre différentes bandes d'adsorption caractéristique forte, large et moyenne, ces dernières sont attribuées à l'existence des fonctions organiques telles que : (-OH, -C=C, N-O... alcanes, Alcynes et Groupes Nitro aliphatique.....).

Tableau III.3, on résume les principales fréquences caractérisant le biochar.

| Echantillons | Nature de la bande | Fonction probable |
|--------------|--------------------|--|
| biochar | (2100-3300) | C-H aromatique |
| | (1740-2260) | C=N nitrile C=O anhydride |
| | (1500-1700) | C=O acide carboxylique C=C aromatique |
| | (700-1000) | C=F C=H aromatique |

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



IV.1. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de charbon synthétisé à partir de feuille de palmier pour l'épuration et l'élimination dans la solution, et nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption du charbon active et fait la discussion des tous les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une analyse statique.

IV.2. Essais d'adsorption :

IV.2.1. La quantité adsorbée :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V = X/m$$

Où les paramètres suivants représentent :

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/l)

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (finale) (mg/l)

q_e : Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g)

m : Masse de l'adsorbant (g)

X : Masse adsorbée (mg) ; $X = (C_0 - C_f) * V$

V : Volume de la solution (L).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par E

IV.2.2. Le rendement d'élimination E :

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$E\% = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

C_r : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l)

IV.3. Les effets des paramètres sur la capacité d'adsorption :

IV.3.1. Effet de la concentration initiale :

L'effet de la concentration initiale de paracétamol sur l'adsorption par charbon active a été étudié, en variant la concentration initiale de **5 à 100 mg/L**, en présence de **0.03 g** de l'adsorbant dans les solutions, et un temps de contact de **90 min** et la Vitesse d'agitation (**V=250tr/min**), **T=20 C°** et **pH=6,88** les résultats sont présentés par les figures (IV.1)

Tableaux IV.1 les valeurs de la quantité adsorbée à différentes concentrations initiales

| | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| $C_0(\frac{mg}{l})$ | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 |
| $q_e(\frac{mg}{g})$ | 4.4591 | 9.2480 | 18.3063 | 35.7410 | 47.7527 | 50.5988 |

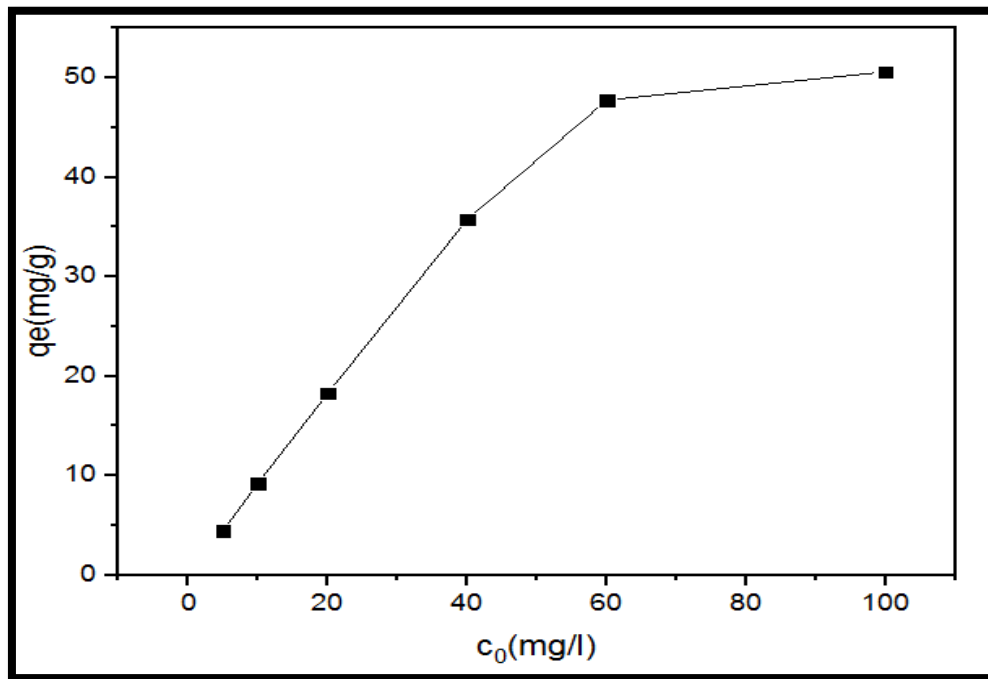


Figure IV.1 : variation de La quantité adsorbée de biochar en fonction de concentration initiale.

Les résultats montrent que la quantité de paracétamol adsorbée par charbon actif utilisés, lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité adsorbée à cause de la disponibilité des sites actifs sur la surface du charbon préparé. Jusqu'à la stabilisation de phénomène, donc il ya une saturation des sites actifs par le polluant (paracétamol).

IV.3.2. Effet de temps

Pour bien voir l'effet de temps du contacte sur l'adsorption du paracétamol sur charbon préparé , nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 et 240 min), des solutions de 30ml , dans différentes concentrations initiales d'adsorbat (20mg/l, 40mg/l ,80mg/l) ,au pH=6.88 de la solution, a une température de 20 °C, sous une vitesse d'agitation de 400 tr/min.

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants et la figure IV.

Tableaux IV.2: les valeurs de La quantité adsorbée à C= 20mg/l.

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 |
|---------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-------|-------|
| qt | 0 | 4.2 4 | 5.0 7 | 6.1 2 | 8.1 7 | 9.0 6 | 9.8 3 | 14.3 4 | 16.4 2 | 17.98 | 19.26 |

Tableaux IV.3: les valeurs de La quantité adsorbée à C= 40mg/l.

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 |
|---------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| qt | 0 | 18.0 9 | 19.1 6 | 20.4 1 | 22.8 8 | 24.6 8 | 28.7 7 | 32.3 9 | 34.5 2 | 37.0 3 | 38.79 |

Tableaux IV.4: les valeurs de La quantité adsorbée à C= 80mg/l.

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 |
|---------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| qt | 0 | 56.7 2 | 57.4 2 | 59.0 8 | 59.6 0 | 60.4 2 | 61.5 9 | 64.1 3 | 64.1 8 | 64.4 2 | 65.23 |

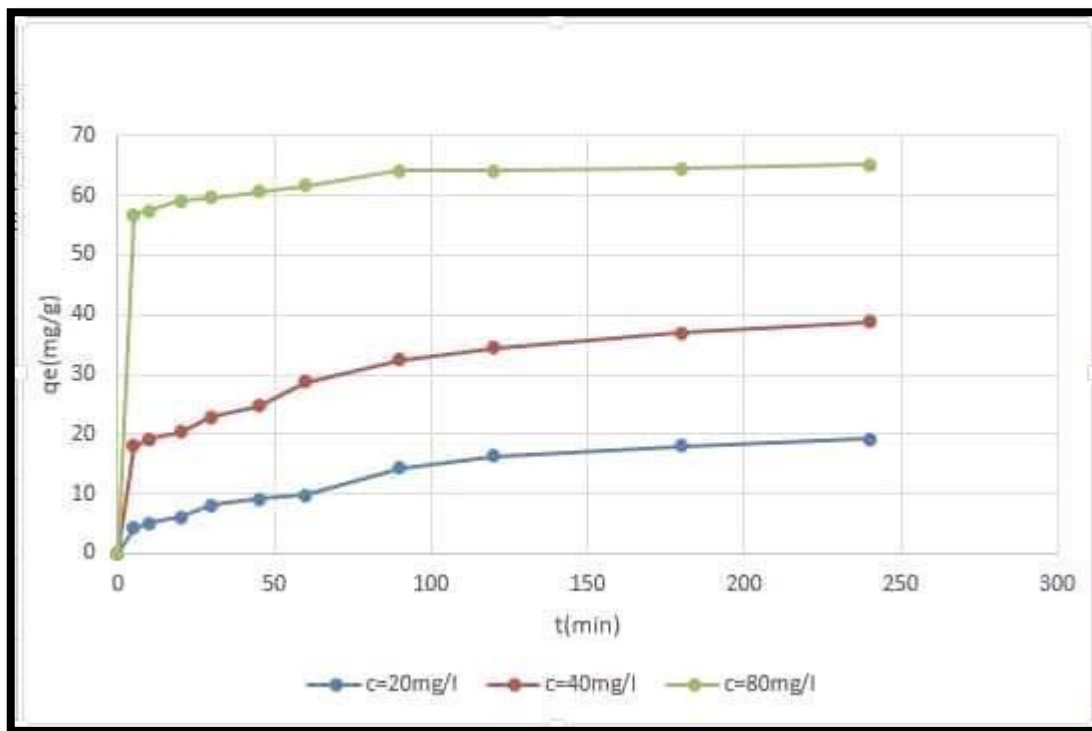


Figure IV.2 : variation de La quantité adsorbée en fonction de temps à différentes concentrations (C=20mg/l , C=40mg/l et C=80mg/l).

D'après les courbes obtenues, on constate que l'adsorption est rapide au début de contact et augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, en raison de la disponibilité de sites actifs sur la surface de contact qui augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbat ajoutée, et après 1 h on observe une stabilisation de la quantité adsorbée après donc la surface du charbon est saturée.

IV.3.3. Effet de température

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 charbon brute dans la déférente solution du paracétamol en concentrations initiales : (5, 10, 30, et 60 mg/L).

L'ensemble est agité pendant une 4 heures avec une vitesse d'agitation (400tr/min) puis analysé par spectrophotométrie. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés dans les tableaux suivants et sur la (Figure IV.3).

Tableau IV.5 : les valeurs de la quantité adsorbée à T=20 c°

| | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| c₀ | 5 | 10 | 30 | 60 |
| q_f | 2.91 | 5.02 | 14.99 | 36.92 |

Tableaux IV.6: les valeurs de la quantité adsorbée à T=30 c°

| | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| c₀ | 5 | 10 | 30 | 60 |
| q_f | 1.66 | 3.96 | 10.49 | 35.80 |

Tableaux IV.7: les valeurs de la quantité adsorbée à T=40 c°

| | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| C₀ | 5 | 10 | 30 | 60 |
| q_f | 1.35 | 2.98 | 11.22 | 34.08 |

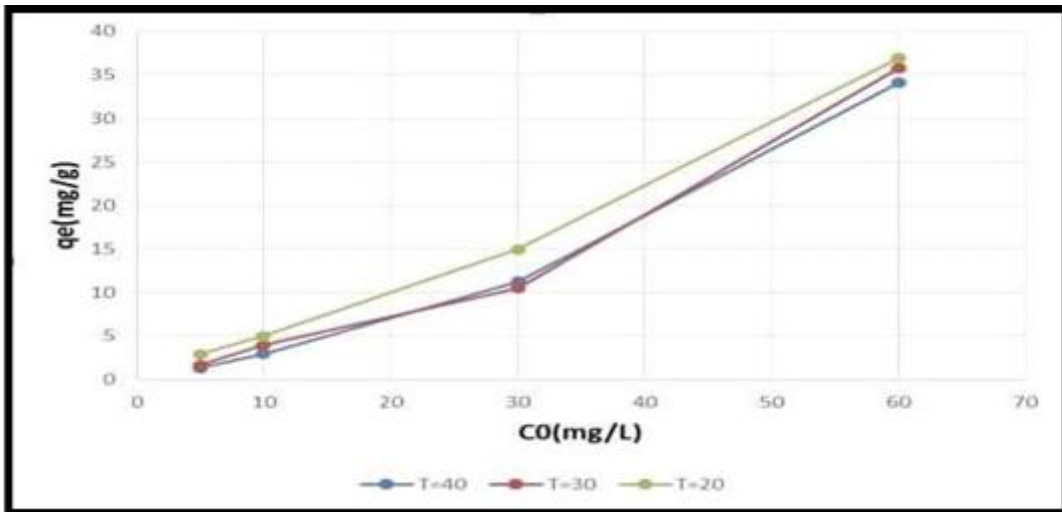


Figure IV.3 : variation de La quantité adsorbée en fonction de la température à différentes concentrations initiales.

D'après la figure, on constate que les taux d'élimination du paracétamol diminuent légèrement avec l'augmentation de la température donc on peut conclure que le procédé d'adsorption est légèrement exothermique.

IV.3.4. Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption à différents pH (3, 4, 5, 6, 7,8 et 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, vitesse d'agitation 400tr/min

Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés dans le tableau VI.8 et sur la figure IV.4.

Tableau VI.8: valeur de La quantité adsorbée en fonction de pH.

| pH | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| q_e | 4.63 | 6.50 | 8.19 | 8.88 | 9.65 | 9.23 | 7.63 |

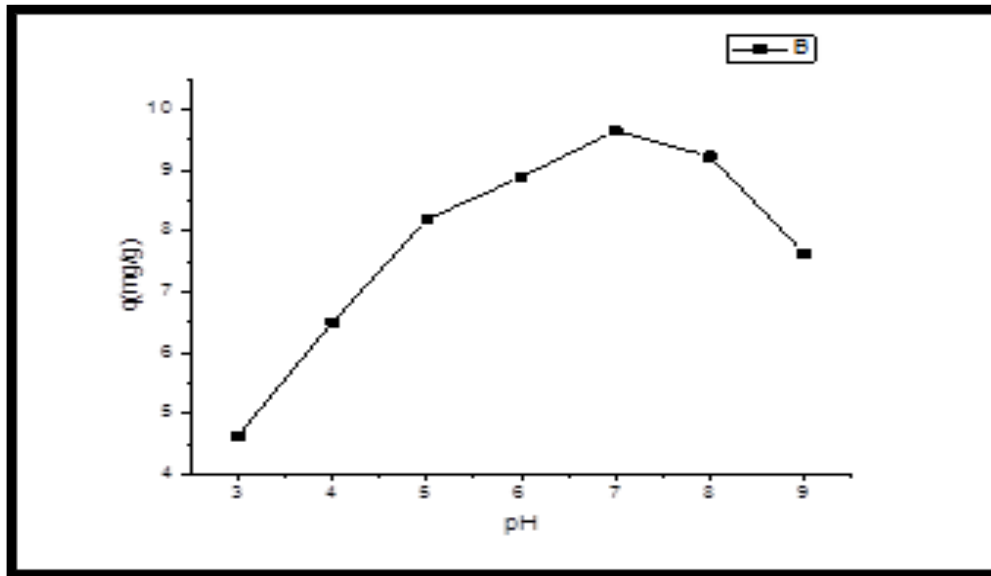


Figure IV.4 : variation de La quantité adsorbée en fonction de pH.

Les quantités de paracétamol 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.4** nous pouvons voir les meilleurs taux d'élimination pour ce polluant est généralement obtenue à un pH acide, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH 7, une augmentation d'efficacité est observée avec aux pH=3 jusqu'à pH=7. Puis on remarque une diminution légère d'efficacité avec l'augmentation du pH= 7 jusqu'à pH= 9.

IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous : modèle Freundlich et modèle Langmuir. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption sur le charbon préparé à partir des fibres de palmier. Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires.

IV.4.1. Modèle de Freundlich :

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich.

En effet, le coefficient de corrélation trouvé est de **0.82**.

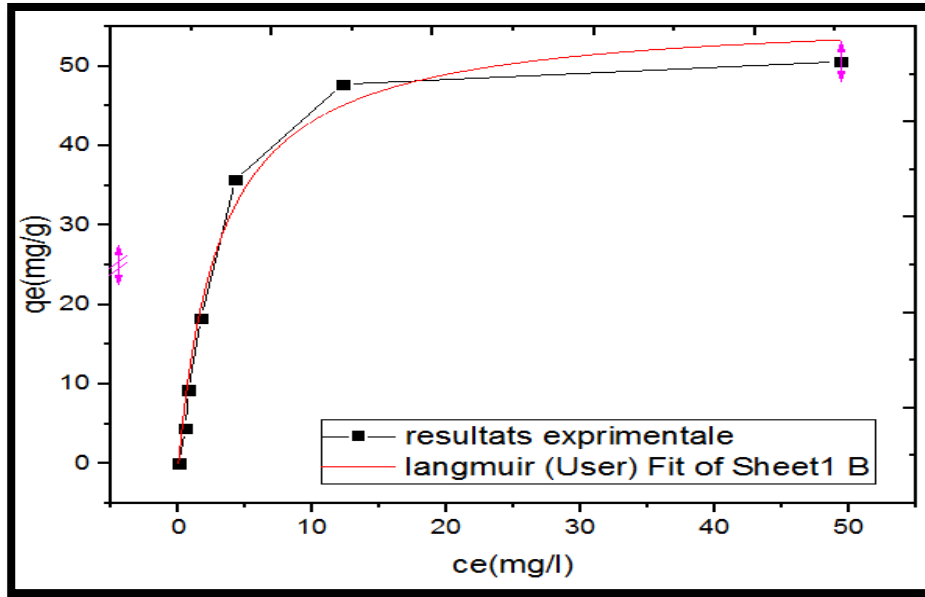


Figure IV.5 : isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

IV.4.2. Modèle de Langmuir :

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir, La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle Langmuir. Le coefficient de corrélation trouvé est de **0.97**, donc on peut conclure que l'adsorption du paracétamol sur la surface du biochar est monocouche.

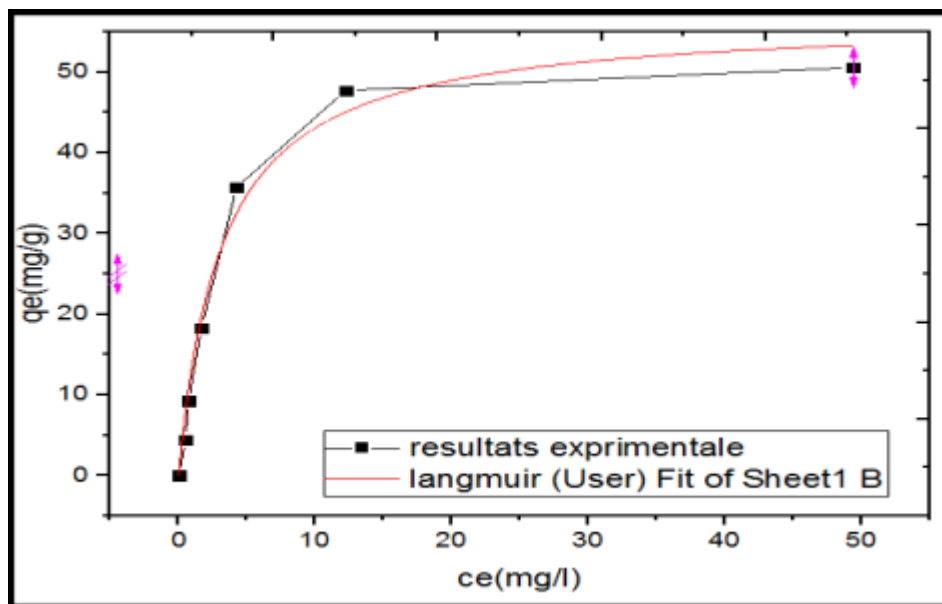


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

Le tableau suivant résume les paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Tableau IV.9 : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.

| Freundlich | | Langmuir | | | |
|------------|--------|----------|-----------|--------|-------|
| n | K_f | R^2 | Q_{MAX} | K_L | R^2 |
| 3.226 | 17.036 | 0.82 | 56.755 | 0.3155 | 0.97 |

IV.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques simplifiées du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption.

IV.5.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

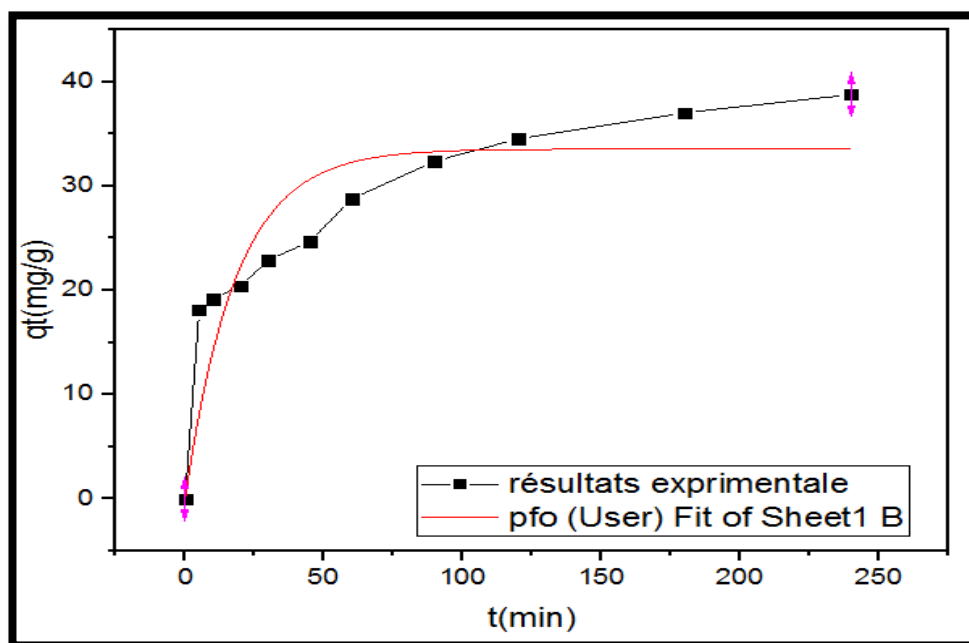


Figure IV.7 : modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre.

IV.5.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre :

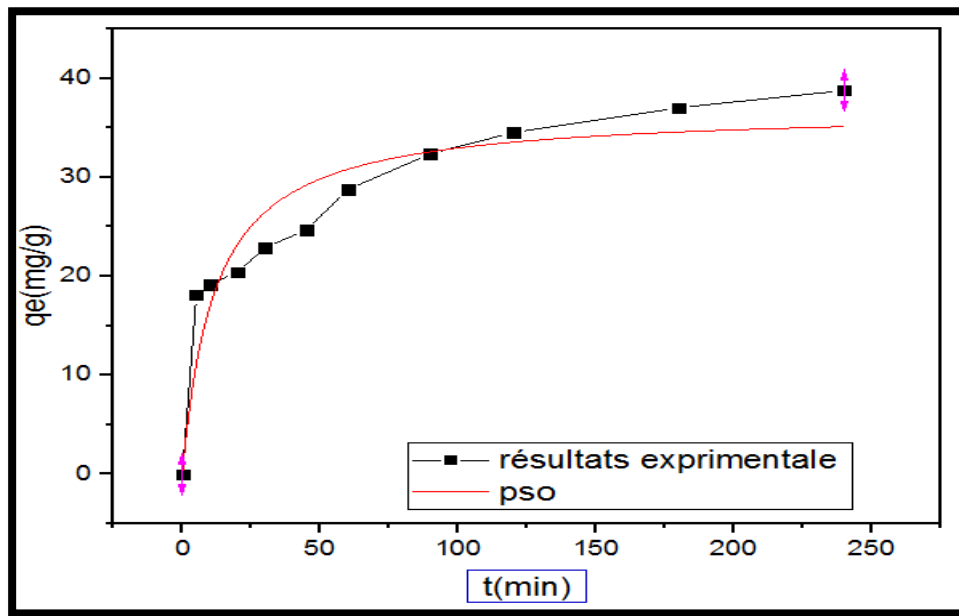


Figure IV.8 : modèle de la Modèle de pseudo-deuxième ordre.

Tableau IV.10 : Paramètres des modèles de la cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo second ordre .

| Cinétique du pseudo-premier ordre | | Cinétique du pseudo-second ordre | | |
|-----------------------------------|----------------|----------------------------------|----------|----------------|
| qe | K ₁ | R ² | qe | K ₂ |
| 33.5582 | 0.05442 | 0.87 | 36.84224 | 0.00231 |

-Les résultats obtenus ont indiqué que le pseudo –second-ordre est la meilleure corrélation pour les données d’adsorption.

CONCLUSION

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (les fibres de palmier) se forme d'un charbon, à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption d'un produit pharmaceutique (paracétamol) en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux.

L'eau est une ressource renouvelable menacée en permanence par des pollutions d'origine agricole, d'origine industrielle,.... etc. Une attention particulière est portée sur les polluants organiques.

Les meilleures performances d'un procédé d'adsorption sont étroitement liées à une affinité entre le solide et le soluté et à l'optimisation des principaux paramètres opératoires tels que le pH, la concentration initiale, la température...

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes:

- L'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité adsorbée.
- L'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui est couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât.
- La cinétique d'adsorption sur le charbon préparé est de pseudo second ordre.
- L'adsorption de paracétamol est rapide au cours des cinq premières minutes,
- L'efficacité d'adsorption de paracétamol diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.

En perspective, ce travail est très loin d'être accompli, il serait attirant de poursuivre

Cette recherche en observant les points suivants :

- Tester d'autres nouveaux matériaux.
- Tester d'autres produits pharmaceutiques qui possèdent un caractère anionique.

RÉFÉRENCE

Référence

- [1] **Guergazi S. Amimeur D. Achour S.** Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, Mars 2013.
- [2] **SADKI .H,ZIAT .K,SAIDI .M.** Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée. Mater. Environ. Sci,2014, vol. 5, p. 2060-2065.
- [3] **BENAISSA.A.** Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif .Thèse de doctorat : Génie des procédés. Constantine : Université Mentouri Constantine, 2011, 168p.
- [4] **ABADOU. A, MEZIANE. D, KHARBECHÉ. A , CHAQROUNE.A** Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine. Chem. News, 2002, vol.6,p.130-134.
- [5] **Les énergies : l'eau source et facteur de vie** paris. Agence de coopération culturelle et **technique. 1980.**
- [6] **ECKENFELDER.WW** –Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982
- [7] Groupe d'éducation et d'éco surveillance de l'eau - G3E(2013), le lien du site : https://www.g3eewag.ca/ressourcesinteractives/capsules/eau_societe/sante_pollution_eau.html
- [8] **Akra, L.** (2015). Elimination du sulfaméthoxazole (SMX) par adsorption sur un déchet forestier (caroube sauvage). Thèse de doctorat. Université Ferhat ABBAS,Sétif1.
- [9] <http://www.ac-grenoble.fr/armorin.crest/beespip3/spip.php?article2022> .
- [10] **Owa, F.D.**(2013).Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. Mediterranean journal of social sciences, vol. 4, no 8, p. 65.
- [11] <http://www.osi-perception.org/La-pollution-de-l-eau-un-fleau-invisible.html>
- [12] **Kenneth M. Vigil.** (2003).«Clean Water» an introduction to waterquality and water pollution control, 2ndedition,Environmental Engineer, Oregon State University Press Corvallis.
- [13] **Habbar Ch.** (2005). Surveillance de la qualité bactériologique des eaux de baignade, cas des plages d'Ain-Franin et de Kristel. Mémoire de magister en science de l'environnement et climatologie.D.pt, de physique. Université d'Oran.

- [14] **Roquer.** (1980).Fondement théoriques du traitement biologique des eaux volume 1,2 édition. Technique et documentation. Lavoisier Paris. P : 132-145.
- [15] <https://www.lenntech.fr/eaux-souterraines/pollution-sources.htm#ixzz6T0jVd7WH>
- [16] **T.** Les eaux et leurs effets subtils sur l'environnement 2012.
- [17] **Harrlekas F.** Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico- Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile. Thèse: Université cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut Natinal Polytechnique. Lorraine, 2008.
- [18] **AFNOR**, 1992 : Détermination de l'indice biologique global normalisé (IBGN). Association française de normalisation : NF T 90 350.
- [19] **Gaujous D**, 1995 : La pollution des milieux aquatique : Aide-mémoire 2éme édition Lavoisier TEC & DOC.
- [20] **Togola, Anne.** 2006. « Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France.
- [21] « Médicament et environnement ». Rapport de l'académie nationale de pharmacie. Septembre 2008.
- [22] **B.Saoudi, D.Xanthoulis.** « Fiche sur l'industrie pharmaceutique ». Convention FAO/UTF/MOR019/MOR. FAO/DRPE. Maroc-Rome. 2006
- [23] **Pharmacopée Européenne.** Edition 7.
- [24] **DRIAD Yacine.** Stabilité du paracétamol: Application à un sachet produit en industrie pharmaceutique. Doctorat : Pharmacie: Université Henri Poincare Nancy12009.
- [25] **JOUET Laëtitia.** Toxicité du paracétamol : résultats d'une étude multicentrique relative aux intoxications volontaires au paracétamol dans les SAU adultes français. Doctorat: Pharmacie : Université Angers2014.
- [26] **Z.ORPHEE.,** « Contrôle analytique des médicaments à base d'albendazole et de Mébendazole vendus en République de Guinée - cas de la ville de Conakry », Thèse de doctorat de pharmacie, Université de Ghinia (2008).
- [27] **H. GHERRARBA, Z. IMOUDANE.** « Etude comparative de deux médicaments, Motilium et Nauseidum » : Etude qualitative et statistique, Mémoire du Master Université Djilali Bounaâma - Khemis MilianaRapport(2015).

- [28] **Bougdah N.** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite , Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [29] **Boulkrah H.** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [30] **Daoud T.** Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue Hassan badi, El-Harrach -Alger, juin, 2007.
- [31] **Chikhi K.** Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [32] **Khalfaoui A.** 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 - Constantine, 2012.
- [33] **ARRIS S** , Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, thèse Dedoctorat.2008
- [34] **I. Zkinaly, J. Dekany,** Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.
- [35] **CARDOT. C.** Les traitements de l'eau pour l'ingénieur : Procédé physicochimiques et biologiques-Cours et problèmes résolus.2ed. Paris : Ellipses, 1999, p.91
- [36] **BOUAICHE, F.** Étude comparative de la capacité adsorbante de charbon actif commercial TE 80 et issus de noyaux de datte. Cas des quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de rejet STEP de Sidi khouiled Ouargla. Thèse de doctorat.2016.
- [37] **MOUMENINE S,** Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEM, 2011
- [38] **LOURGHI L,** Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master, 2014
- [39] **DJELLABI R,** Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels ; Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2015.

- [40] **SLASLI. M.A** , Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux :Approches théorique et expérimentale, Thèse du doctorat, UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL. (2002).
- [41] **ZIDANI. L** , ETUDE DE LA DEGRADATION DE QUATRE COLORANTS AZOÏQUES PAR PHOTOCATALYSE – COMPARAISON AVEC D'AUTRES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POAs) ,Mémoire en magister, UNIVERSITE DE BATNA.
- [42] **Ikhlass M.T.** Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [43] **Kania N, Ponchel A, Monflier E.** La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs. 2011:142.
- [44] **Boutarène H, Djellouli S.** Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. Mémoire Master: Université Dr Moulay Tahar.SAIDA, 2015- 2016
- [45] **Madani M.** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite).. Mémoire Master: Université Mohamed Khaider. BISKRA, 2014.
- [46] **D Brani.** Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, (2011).
- [47] **M Douadi.** Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).
- [48] **BENAMRAOUI, F.** Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister : Génie Chimique. Sétif : Université Ferhat abas Sétif-1,2014,90p.
- [49] **LIAN-MING, S, MEUNIER, F,** Adsorption - Aspects théoriques. Technique d'ingénieur, j2730,2003.
- [50] **BOUKHARL.B.** Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes. Mémoire de magister : Génie de l'environnement, Biskra : Université Mohamed Khider–Biskra,2015,33p.

- [51] **Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M.** Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface science*, 1998, 76-77, p 271.
- [52] **Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon:a critical review. *Chemosphere*, 2005, 58, 8, p 1049
- [53] **Sedira. N** (2013), 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.
- [54] **Benamraoui F** (2014), Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Thèse de Magister en génie chimique, Université FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE).
- [55] **Nemchi F** (2006), 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.
- [56] **AYRAL C** (2009). Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de TOULOUSE ; élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur le charbon actif, chap1 p8 et 9.

RÉSUMÉ

Résumé

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité. La préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. La valorisation de sous-produits agricoles connaît actuellement un essor remarquable.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption et préparation de charbon actif à partir des déchets agriculture (fibre de palme). L'activation de ce charbon par NaOH (0.1N)

Le matériau préparé a été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (FTIR).

L'influence de quelques paramètres tels que la température, le pH, le temps de contact ont été étudiés.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le charbon actif est bien efficace dans l'adsorption à partir des solutions aqueuses.

L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir et la cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre.

ملخص

تعتبر عملية الامتزاز على الفحم المنشط من أهم وسائل البحث المستعملة في الوقت الحالي، تلمين النفايات الزراعية يعرف حاليا اهتماما ملحوظا،

وخاصة في مجال تحضير الفحم المنشط ذو الخصائص النوعية الذي يجذب اهتمام الباحث

الهدف من هذا العمل اعداد الفحم النشط من النفايات الزراعية (ليف النخل) وتفعيل هذا الفحم بواسطة NaOH

الفحم المحضر حددناه بواسطة انحراف أشعة تحت الحمراء.

تأثير بعض العوامل من بينها الحرارة، الحموضة، وقت التلامس التي أيضا درسناها أظهرت النتائج المتحصل عليها ان الكربون النشط له القدرة على

الامتصاص وكما برهنت النتائج أن عملية الامتصاص موصوفة جيدا بعلاقة لنغموير يتبع الحركية من الدرجة الثانية

الكلمات المفتاحية: الكربون النشط، الامتزاز