

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

**RECUPERATION DU PARACETAMOL
PRESENT DANS LES EFFLUENTS
AQUEUX PAR UN BIOADSORBANT**

Présentée par :

M^{me} YALLAOUI Lila.

Encadré par :

M^r Z. BENMAAMAR.

M^{me} T. HAMAD.

Année universitaire 2018/2019

Résumé

L'utilisation des charbons actifs comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels, pour sa technique qui constitue une alternative simple, sélective et économiquement acceptable. Dans cette étude on a préparé des charbons actifs à partir d'une biomasse locale (Murier blanc) par activation chimique avec : ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH et K_2CO_3 ; ces adsorbants sont utilisés pour purifier une eau chargée en produit pharmaceutique et récupérer un médicament « le paracétamol ». Une étude paramétrique a été effectuée pour mieux optimiser l'adsorption (L'influence de la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH du milieu, la vitesse d'agitation et la température du milieu). Ces charbons actifs ont été caractérisés par DRX, IRTF, ATG/DTG, et le MEB.

D'après les résultats expérimentaux, La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre, et la modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Abstract

The use of activated carbon as adsorbants, presents an interest in the water treatment of industrial discharges for its technique which establishes a simple, selective and economically acceptable alternative. In this study we have to prepare activated carbons from a local biomasse (white Mulberry) by chemical activation with: ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH and K_2CO_3 ; this adsorbants is used to cleanse a water charged in pharmaceutical product " the paracetamol ". A parametric study was effected to optimize better the adsorbition (The influence of the mass of the adsorbent, the time of contact, the initial concentration of the adsorbate, the pH of the medium, the speed of agitation and the temperature of the medium). These activated carbons were characterized by DRX, IRTF, ATG/DTG and MEB. According to the experimental results, The modeling of kinetics obeys the pseudo first order and pseudo second order model and the modeling of the isotherms of adsorption obtained match with the models of Langmuir and Freundlich.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et
qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de
persévérance. Qui nous ont toujours encouragée pour achever
nos études tout en espérant voir le fruit de leurs sacrifices,
qu'Allah les garde pour nous sains et saufs.*

A mon très chère mari

A mes deux petits anges

IMANE et YUCEF

A ma sœur SALIMA et son mari et coucou

LINA ; TALIA ; Nouna

A mon unique Frère KAMEL et sa Femme

A toute ma famille

A ma très chère amie SAMIA

LILA

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire 152 au niveau du Département de génie des procédés de l'Université Saad DAHLAB de BILDA

*Je remercie d'abord Dieu Le Tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail. Mes reconnaissances s'adressent à **Mr BENMAAMAR** mon promoteur et je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à **Madame HAMAD** ma Co-promotrice de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration; je tiens à la remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements. Mon vif remerciement est adressé aux membres du jury qui m'ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail. Merci à ma famille qui m'ont soutenu tout au long de cette période spécialement ma très chère mère. A tous les enseignants ; techniciens et les administrateurs de génie des procédés.*



Table des matières

Remerciement

Dédicaces

Résumé

Abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Table des matières

Introduction.....01

Chapitre I : GENERALITES SUR : CHARBON ACTIF, MURIER BLANC ET PRODUITS PHARMACEUTIQUES

I. 1. Charbon actif.....	03
I.1.1. Definition.....	03
I.1.2. Elaboration du charbon actif.....	03
I.1.2.1. Matière premières.....	03
I.1.2.2. La pyrolyse.....	04
I.1.2.3. L'activation.....	05
I.1.2.4. Description et propriété des charbons actifs.....	07
I.2. Murier blanc	08
I.2.1. Culture.....	09
I.2.2. Utilisation.....	09
I.3. produits pharmaceutiques.....	10
I.3.1. Definition	10
I.3.2. Classification des médicaments.....	10
I.3.3. Choix du polluant	11
I.3.3.1 Généralités sur le Paracétamol.....	11
I.3.3.2. Structure et propriétés physico-chimiques.....	11
I.3.4. Toxicité et impact environnementale.....	13
I.3.5. Procédés de traitements des eaux usées.....	14

Chapitre II : ADSORPTION ET PHENOMENES D'ADSORPTION

II .1. Définition de l'adsorption.....	16
II.2. Types d'adsorption	16
II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	16
II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	16
II.3. Description du phénomène d'adsorption.....	17
II.4. Cinétique d'adsorption.....	18
II.4.1. Description du mécanisme d'adsorption.....	18
II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	18
II.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	18
II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	19
II.6. Isothermes d'adsorption.....	20
II.6.1. Types d'adsorption.....	20
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
II.7.1. Modèle de Langmuir.....	21
II.7.2. Modèle de Freundlich.....	21
II.8. Les applications de l'adsorption.....	22

Chapitre III. MATERIELS ET METHODE

III.1. Introduction.....	23
III.2 Méthode de préparation de l'adsorbant.....	23
III.2.1 L'activation chimique	24
III.2.1.1 Activation avec le chlorure de zinc ($ZnCl_2$).....	24
III.2.1.2 Activation avec l'acide phosphorique (H_3PO_4)	24
III.2.1.3 Activation avec l'hydroxyde de potassium (KOH).....	25
III.2.1.4 Activation avec du carbonate de potassium (K_2CO_3)	25
III.2.2 Calcination	25
III.3 Méthodologie utilisées dans la caractérisation du charbon de Mûrier Blanc	27
III.3.1. L'analyses physico-chimique des charbons	27
III.3.1.1. Détermination de la teneur en humidité.....	27

III.3.1.2. Détermination du pH isoélectrique pH_{pzc}	27
III.3.2 Techniques de caractérisations physique des charbons	27
III.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
III.3.2.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)	28
III.3.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	29
III.3.2.4 Analyse texturale par microscopie électronique à balayage MEB.....	29
III.4 Etude paramétrique.....	29
III.4.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol.....	30
III.4.2. Effet du pH.....	30
III.4.3. Effet de la concentration initiale de Paracétamol.....	31
III.4.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	31
III.4.5. Effet de la masse de l'adsorbant.....	31
III.4.6. Effet de la température.....	31

Chapitre VI : RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1- Résultats d'analyses effectuées sur les adsorbants	32
IV-1-1-Calcul du taux d'humidité.....	32
IV-1-2- Détermination du pH Isoélectrique (pH_{pzc}).....	32
IV-2- Résultats de la caractérisation des adsorbants.....	34
IV-2-1- Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	34
IV-2-2- Analyse par	35
IV-2-3- Analyse texturale par microscopie électronique à balayage MEB.....	38
IV.2.4 La thermogravimétrie ATG/DTG.....	39
IV-3 Application de l'adsorption.....	41
IV-3-1- Etude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption.....	42
VI.3.1.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du Paracétamol sur les charbons actifs brute et activés.....	42
IV-3-1-2- Effet du pH.....	43
IV.3.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	44
IV-3-1-4- Effet de la vitesse d'agitation.....	44
IV-3-1-5- Effet de la concentration initiale.....	45

IV-3-1-6 Effet de la température.....	46
IV-4. Classification des isothermes d'adsorption.....	46
IV.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du Paracétamol.....	47
IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption du Paracétamol.....	50
Conclusion.....	54
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

<i>Lettres</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Dénomination</i>
A	Act	Activée
	b	Constante d'équilibre
C	C ₀	Concentration initial
	C _e	Concentration final à l'équilibre
	C _t	Concentration à l'instant
	C%	Taux de cendre
	°C	Degré Celsius
D	D	Densité apparente
G	g/l	Gramme par litre
	g	Gramme
H	h	Heure
	H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
	HCl	Acide Chlorhydrique
	H%	Taux d'humidité
K	KNO ₃	Nitrate de potassium
	K _f	Constante de Freundlich
	KOH	Hydroxyde de Potassium
	K	Constante de la vitesse d'adsorption
	K ₂ CO ₃	carbonate de potassium
M	mg	Milligramme
	ml	Millimètre
	min	Minute
	mg/g	Milligramme par gramme
N	n	Intensité d'adsorption
	NaOH	Hydroxyde de sodium
	NaCl	Chlorure de sodium
P	pH	Potentiel d'hydrogène
	pH _{pzc}	Point isoélectrique
Q	q _é	Quantité adsorbée à l'équilibre
	q _t	Quantité adsorbée à l'instant
	q _m	Capacité d'adsorption
R	R%	Rendement d'élimination

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Tableau</i>	<i>page</i>
<i>Tableau II.1</i>	Les différences entre l'Adsorption physique et chimique.	17
<i>Tableau IV-1</i>	Résultats d'analyses d'humidité de nos adsorbants comparés à la littérature.	32
<i>Tableau IV-2</i>	Résultats du pH_{PZC}	33
<i>Tableau IV.3</i>	Indexation des bandes d'absorptions des charbons actifs	34
<i>Tableau IV-4</i>	Le temps de contact d'équilibre et le rendement.	42
<i>Tableau IV.5</i>	Classification des isothermes d'adsorption du paracétamol	47
<i>Tableau IV.6</i>	Résultats des modèles pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de l'adsorption du paracétamol en fonction du temps.	50
<i>Tableau IV.7</i>	Paramètre des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Paracétamol.	53

Liste des figures

N°	Figure	Page
Figure I.1	Schéma général de fabrication des charbons actifs	07
Figure I.2	Mûrier Blanc	10
Figure I.3	Formule chimique du paracétamol	12
Figure I.4	Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement	14
Figure I.5	Les procédés de traitement des eaux usées.	15
Figure II.1	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	17
Figure II. 2	Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif	18
Figure II.3	Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse	20
Figure III.1	Préparé le charbon actif	26
Figure IV.1	Points isoélectriques des adsorbants.	33
Figure IV-2	Spectres infra rouge des charbons (a) naturel, (b) calciné, (c) H ₃ PO ₄ (d) KOH, (e) ZnCl ₂ , (f) K ₂ CO ₃	34
Figure IV.3	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante naturelle.	35
Figure IV.4	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante calcinée.	35
Figure IV.5	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante Act H ₃ PO ₄	36
Figure IV.6	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act KOH.	36
Figure IV.7	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act ZnCl ₂ .	37
Figure IV.8	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act K ₂ CO ₃ .	37
Figure IV.9	Image de microscopie électronique à balayage de la plante brute	38
FigureIV.10	ATG/DTG de la plante act K ₂ CO ₃	39
FigureIV.11	ATG/DTG de la plante act calcinée	39
FigureIV.12	ATG/DTG de la plante act plante naturelle	40
FigureIV.13	ATG/DTG de la plante act KOH	40
FigureIV.14	ATG/DTG de la plante act H ₃ PO ₄	40

Figure IV.15	ATG/DTG de la plante act $ZnCl_2$	41
Figure IV-16	Courbe d'étalonnage du paracétamol.	41
Figure IV-17	Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Paracétamol.	42
Figure IV-18	Influence du pH sur le rendement d'adsorption du Paracétamol.	43
Figure IV-19	Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Paracétamol.	44
Figure IV-20	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Paracétamol.	45
Figure IV-21	Influence de la concentration initiale du Paracétamol sur l'adsorption.	45
Figure IV-22	Influence de la température du milieu sur l'adsorption du Paracétamol.	46
Figure IV.23	isothermes d'adsorption du paracétamol	47
Figure IV-24	cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de la plante Calcinée	48
Figure IV-25	cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de Act H_3PO_4	48
Figure IV-26	cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de KOH	49
Figure IV-27	cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de Act $ZnCl_2$.	49
Figure IV-28	cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de Act K_2CO_3 .	49
Figure IV-29	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse (plante calcinée).	51
Figure IV-30	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act H_3PO_4 .	51
Figure IV-31	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act KOH.	52
Figure IV-32	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act $ZnCl_2$.	52
Figure IV-33	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act K_2CO_3	53

INTRODUCTION

CHAPITRE I

GENERALITES SUR : CHARBON ACTIF, MURIER BLANC ET PRODUITS PHARMACEUTIQUES

CHAPITRE II

ADSORPTION ET PHENOMENES D'ADSORPTION

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE VI
RESULTATS ET DISCUSSION

CONCLUSION

De nos jours, avec l'essor et le développement des activités humaines, diverses substances chimiques sont détectées dans l'environnement, dont plusieurs se sont avérées dangereuses et ont révélé des effets toxiques sur les organismes aquatiques, terrestres ainsi que sur l'homme [1].

Parmi ces substances chimiques : les médicaments. Ces derniers font depuis quelques années, l'objet d'une préoccupation majeure [2]. Les composés pharmaceutiques constituent un groupe de polluants organiques avec un grand nombre d'ingrédients actifs qui sont massivement consommés dans les sociétés développées.

Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques sont détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, est établie à l'échelle mondiale [3]. La composition des eaux usées provenant de l'industrie pharmaceutique dépend à la fois des matières premières utilisées et du processus de fabrication utilisé. Il s'agit, par conséquent, d'effluents présentant une grande variété de composés et de fluctuations importantes de leur concentration. Les médicaments sont, par ailleurs, des substances le plus souvent conçues pour être biologiquement actives. Elles peuvent ainsi interagir avec des cibles biologiques spécifiques.

Parmi les méthodes de traitement de ces eaux résiduaires « la technique de séparation par adsorption » qui est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables ou utiles du fluide (liquide ou gazeux).

De toutes les possibilités, le processus d'absorption avec les charbons actifs peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des charbons actifs comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface d'échange développée par ce matériau qui leur confère un haut pouvoir adsorbant.

L'objectif du présent travail est de proposer une alternative au traitement des rejets pharmaceutiques et à la récupération de molécules médicamenteuses telle que « Le Paracétamol » par une méthode simple efficace et peu coûteuse basée sur les ressources naturelles du pays « adsorption sur charbon actif (mûrier blanc) » .

La structure du mémoire est comme suit :

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur le charbon actif, le mûrier blanc et les produits pharmaceutiques
- ✓ Le deuxième abordera l'adsorption et le phénomène d'adsorption.
- ✓ Le troisième chapitre est réservé à la présentation du polluant, le matériel et les méthodes utilisées dans cette présente étude.
- ✓ Enfin, un quatrième chapitre traite les résultats et leur discussion.

I.1. Charbon actif

I.1.1. Définition

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

I.1.2. Elaboration de charbon actif

I.1.2.1. Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

❖ Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèses des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- a) - Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre.
- b) - Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz
- c) - Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite.

❖ **Origine animale**

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair

❖ **Origine minérale**

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

I.1.2.2. La Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable ;(CO, CO₂, CH₄, C_nH_m.)
- Une fraction de gaz condensable, elle-même séparée en deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons ;
- Une fraction de résidu solide : le charbon composé majoritairement de carbone.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse différent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez.

Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse.

❖ **La pyrolyse conventionnelle** : (ou lente), généralement réalisée à des températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.

❖ **La pyrolyse rapide** : (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angstroms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute

température entre 400 et 1000.C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières.

I.1.2.3. L'Activation

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs.

❖ Activation physique

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée. Des températures de l'ordre de 850 -1100 .C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux. Yang et al ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus à la vapeur d'eau et du CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des mésopores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

❖ Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont : H₃PO₄ [9, 15], ZnCl₂ [16], KOH [17, 18], H₂SO₄ etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800.C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés. Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activants sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tseng et Al ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H_3PO_4 et $ZnCl_2$.

❖ Comparaison des deux procédés d'activation

L'activation chimique apparaît être une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes :

La synthèse de charbons actifs par activation chimique est réalisée en une seule étape alors que l'activation physique nécessite deux étapes distinctes de carbonisation et d'activation. Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un coût énergétique plus important. Par contre, avec l'activation chimique le rendement de charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. À partir de ce qui a été détaillé précédemment, nous optons pour la fabrication de nos charbons actifs le procédé d'activation chimique.

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le schéma qui suit :

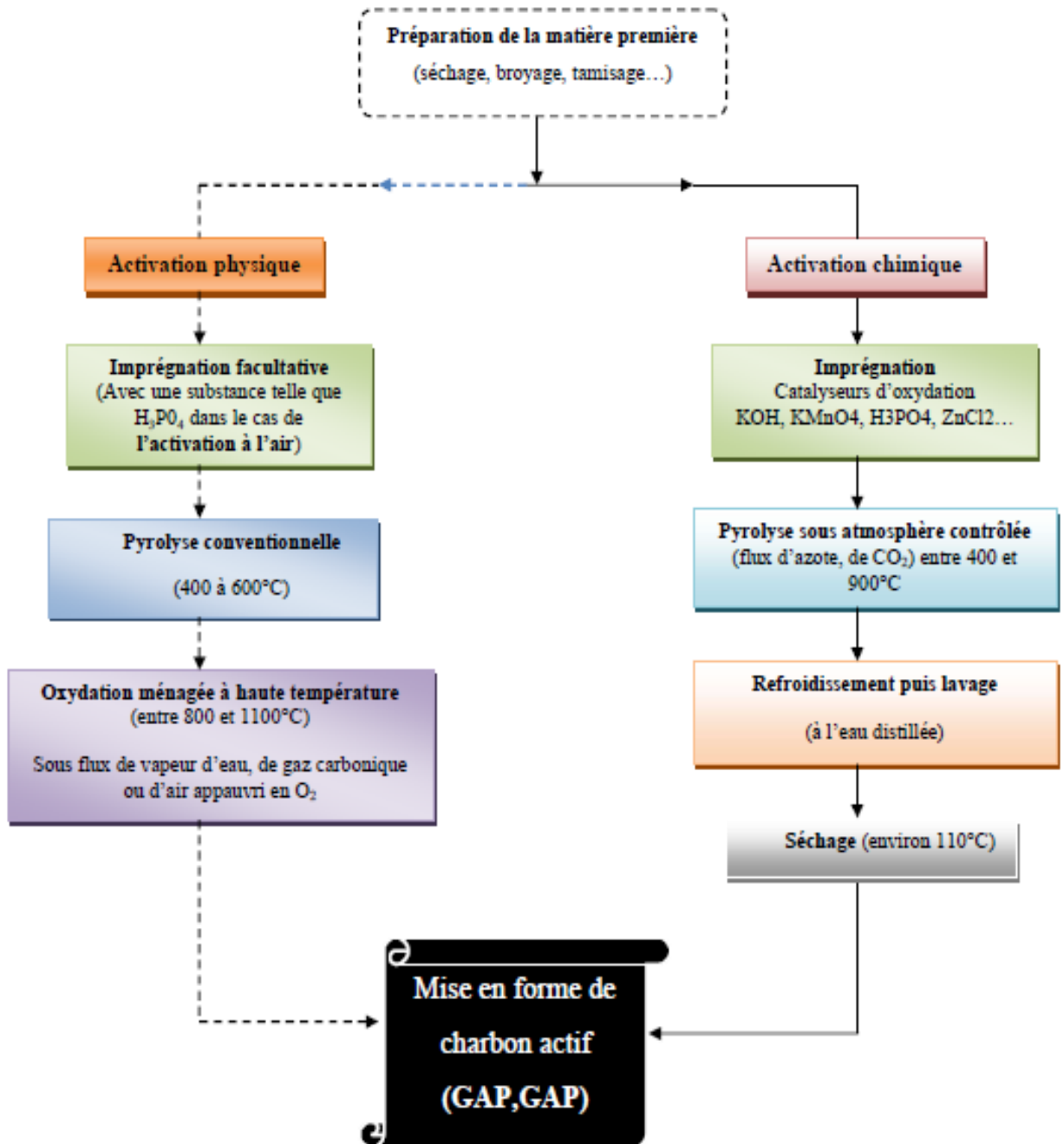


Figure I.1 : Schéma général de fabrication des charbons actifs

I-1-2-4. Description et Propriété des charbons actifs

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

- **Charbon actif en poudre (CAP)** : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.

- **Charbon actif en grain (CAG)** : Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs

varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.

- **Charbon actif texture** : Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse.

I.2. Mûrier blanc (adsorbant)

La plante mûrier blanc est une espèce de la famille des Moracées, originaire d'Asie et introduite dès l'antiquité dans la région méditerranéenne. En Algérie, les mûriers sont plantés en bordure de route.

C'est un arbre pouvant atteindre 15 à 20 m de hauteur, à grandes feuilles, dentelées et cordiformes. On distingue, en Algérie deux principales espèces :

- Le mûrier blanc (*Morus alba* L.) à fruits blancs.
- Le mûrier noir (*Morus nigra* L.) à fruits rouges foncés à noirs.

Certains sont cultivés pour leur fruit (les mûres), et d'autres pour leurs feuilles qui servent de nourriture aux vers à soie ; c'est le cas du mûrier blanc. Les feuilles, l'écorce ainsi que les fruits sont les parties les plus utilisées en médecine traditionnelle. Les feuilles sont hypoglycémiantes : elles font baisser le taux de sucre dans le sang, surtout lorsqu'elles sont associées aux feuilles d'olivier, aux cosses de haricot et au fenugrec, qui sont des antidiabétiques actifs. Les feuilles agissent aussi contre les inflammations et facilitent l'expectoration des matières muqueuses qui encombrant les voies respiratoires. La posologie conseillée consiste en une infusion de feuilles séchées. En bain de bouche et en gargarisme, elles soignent l'angine, la gingivite, la glossite, la pharyngite, la laryngite, les

névralgies dentaires. L'écorce du mûrier a des propriétés astringentes ; elle resserre les tissus, assèche les écoulements et soigne les blessures en facilitant leur cicatrisation.

Légèrement purgative, elle chasse les vers intestinaux (surtout le ténia). Les fruits, très digestifs, sont légèrement laxatifs et rafraîchissants. Les principaux constituants sont les pigments, les flavonoïdes, les glucides, les pectines, l'acide malique, les salicylates et le carbonate de calcium ainsi que les vitamines A, B1, B2 et C.

I.2.1. Culture

Il pousse vite dans ses premières années puis a une croissance plutôt lente. Le mûrier aime le soleil. Il supporte la sécheresse et le vent mais pas les expositions maritimes.

À la différence des Mûriers rouges et noirs, le mûrier blanc se multiplie bien par bouturage sur bois tendre. Ses racines à la fois pivotantes et traçantes sont fragiles et il apprécie peu la transplantation. Récolte : Fruits : juin - août

I.2.2. Utilisation

Cet arbre est surnommé mûrier du ver à soie, car ses feuilles sont depuis longtemps employées pour élever les vers à soie. Pour la sériciculture, le mûrier blanc est souvent cultivé sous forme de haie pour faciliter la récolte des feuilles. Ses feuilles peuvent servir de fourrage pour le bétail³ et ses fruits de complément alimentaire pour la volaille. Séchées, les feuilles sont commercialisées pour faire de la tisane ou thé de feuille de mûrier réputé pour son action antioxydante⁴ et antidiabétique en expérimentation animale.

Les variétés fruitières donnent des fruits qui se consomment crus ou secs, on peut aussi en faire du vin. Le Mûrier blanc est traditionnellement un arbre d'alignement, un arbre de route, son ombre dense est agréable l'été, ses fruits ne tachent pas à la différence de ceux du mûrier noir. Dans cet usage, on le conduit sur tige de 1,50 m. Ses racines permettent d'empêcher l'érosion des sols. Il s'adapte à la pollution atmosphérique.



Figure I.2 : Mûrier Blanc

I.3. Produits pharmaceutique (adsorbat)

I.3.1. Définition

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

I.3.2. Classification des médicaments

Il existe un nombre incalculable de médicaments et pour s'y retrouver, on trouve divers classifications de médicaments, parmi toutes celles existantes citons la classification des médicaments selon leur principe actif, celle par DCI et celle par action thérapeutique.

A- Classification selon leur principe actif

La première des classifications qu'on peut retenir est celle basée sur le principe actif du médicament. On distingue ainsi deux grandes catégories de médicaments ; ceux d'origine naturelle (avec notamment la pénicilline et les minéraux comme le calcium et le potassium), et ceux d'origine synthétique (avec parmi eux la morphine).

B- Classification par Dénomination commune internationale (DCI)

Dans la classification par DCI, c'est la substance active, le nom chimique du médicament, qui est pris en compte. Grâce à cette classification, le médicament peut être retrouvé quelle que soit sa marque. C'est à partir de la DCI que les médicaments génériques sont mis au point.

C- Classification par action thérapeutique

La classification par action thérapeutique est intéressante puisqu'elle donne directement une indication sur l'utilité du médicament. On les classe dans ce cas par spécialités. Par exemple contre un agent infectieux spécifique : antibiotique (contre les bactéries), antifongique (contre les champignons), antiviraux (contre les virus) ...

La classification des médicaments peut également être réalisée selon les organes qu'ils traitent : cœur (avec les anti-arythmiques, les antihypertenseurs, les bêtabloquants...), bronches (avec les anti-inflammatoires, les fluidifiants, les expectorants...), etc.

I.3.3. Choix du polluant :

I.3.3.1 Généralités sur le Paracétamol

En 1878, Harmon Northrop Morse synthétise une molécule appelée acétylaminophénol. Ce composé reconnu pour ses vertus antipyrétiques a été créé dans le but de substituer l'écorce de *Cinchona* très utilisée à l'époque, et qui devenait rare et chère.

En 1893, un médecin allemand, J. Von Mering, découvre les propriétés antipyrétiques et analgésiques de l'acétylaminophénol, et le reconnaît déjà comme médicament. Néanmoins, ce n'est qu'en 1930 que la molécule fut commercialisée sous le nom de **paracétamol**.

Toutefois, ce n'est que vers 1950 que le paracétamol connaît un essor lorsqu'il est identifié comme le principal métabolite actif de la phénacétine et de l'acétanilide qui furent, elles, abandonnées pour leur action méthémoglobinisante.

I.3.3.2. Structure et propriétés physico-chimiques

Le paracétamol a été synthétisé pour la première fois par Morse, en réduisant du

para-nitrophénol à l'aide de l'étain en milieu acétique : c'est le N-acétyl-paranitrophénol.

La formule chimique du paracétamol est :

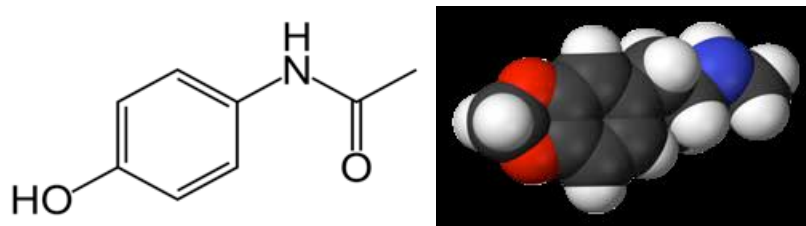
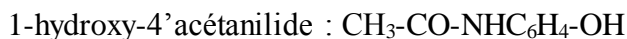


Figure I.3 : Formule chimique du paracétamol (2)

C'est une molécule appartenant au groupe des anilides, possédant un noyau commun à plusieurs composés à propriétés antipyrétiques et analgésiques.

La molécule est constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para. Le paracétamol ne comporte pas de carbone asymétrique et n'a pas de stéréo-isomère. Un des deux doublets libres de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle, le cycle benzénique, le doublet libre de l'atome d'azote et l'orbitale p du carbone du carbonyle forment un système conjugué (possibilité de mésomérie). Cette conjugaison réduit la basicité des oxygènes et de l'azote et rend le groupement hydroxyle plus acide (comme les phénols) car la délocalisation des charges s'effectue sur un ion phénolate.

La présence de deux groupements activants rend le cycle hautement réactif pour une substitution électrophile aromatique, les substituants étant ortho et para directeurs. Toutes les positions du cycle sont plus ou moins activées de la même manière et il n'y a donc pas de site privilégié dans le cas d'une substitution électrophile.

La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) est « PARACETAMOL », mais au National Formulary 13 (U.S.A), figure l'appellation : « Acétaminophen ».

Dans la littérature, on le désigne aussi par acétamidophénol, acétyl-aminophénol, hydroxy-4-acétamilide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-paraaminophénol.

- Formule brute..... $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$
- Masse molaire..... 151,2 g/mol

- Point de fusion à168-172°C
- Solubilité (2), (3) :
 - o Eau.....soluble
 - o Alcool..... soluble
 - o Ether et chloroforme.....très peu soluble

I. 3.4. Toxicité et impact environnementale

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/l au µg /l (Kümmerer, 2001; Heberer. 2002 ; Miège et al., 2006).

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (Metcalfé et al, 2003; Paxeus et al, 2004). L'utilisation croissante et la disposition inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. (Golet et al, 2003). Pour atteindre le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, les médicaments doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles (Buser et al, 1999). De plus, ils doivent être assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés (Jones et al, 2001). Ces caractéristiques sont comparables à celles de nombreuses substances toxiques et xénobiotiques connus (VanCoillie, 2005). En raison de cet usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques (Saye et al, 1990; Ashelford et al, 1997) ces substances constituent un vrai danger écotoxicologique. (Jones et al, 2005). Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus (résistance bactérienne liée aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées ; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...), les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues .

Une des difficultés du suivi des médicaments dans l'environnement est due à la très grande variété des molécules tant sur le plan de leurs propriétés pharmacologiques que sur ceux de leur structure chimique et de leurs propriétés physicochimiques.

L'origine des effluents pharmaceutique :

- Les rejets d'origine domestique - Les rejets des établissements de soins

- Les rejets d'élevages - Les rejets d'origine industrielle (L'industrie chimique fine et L'industrie pharmaceutique)

Le devenir des médicaments au cours de leur usage thérapeutique et après rejet dans l'environnement est très variable et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées.

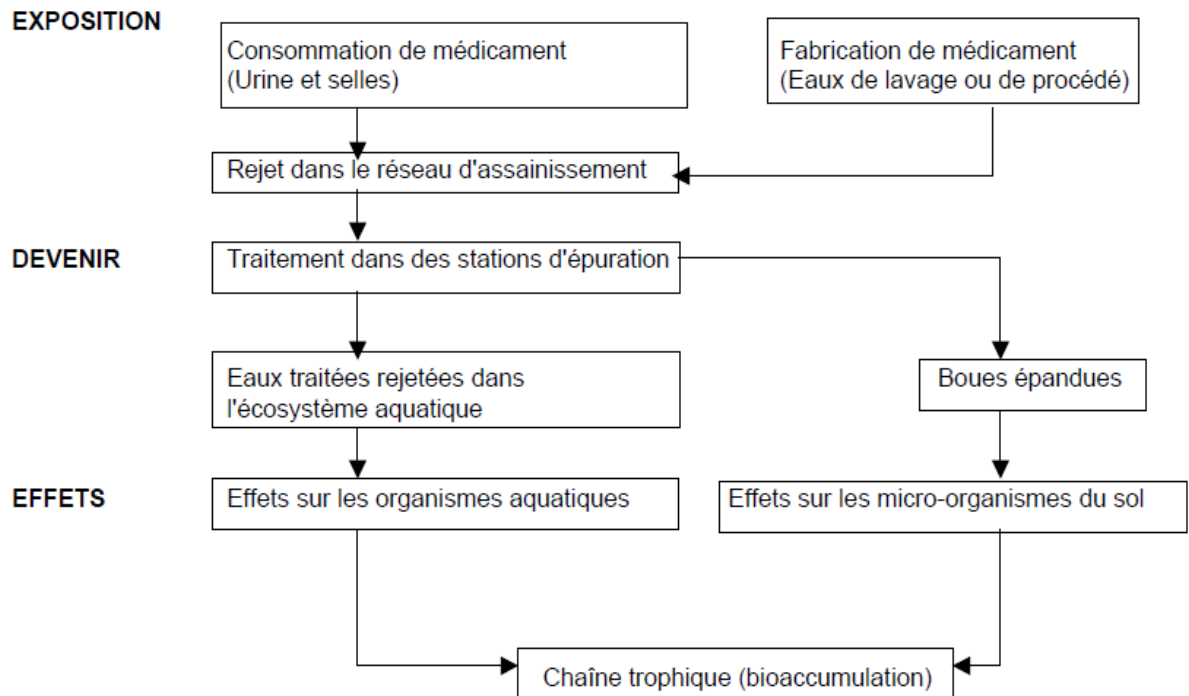


Figure I.4 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement

I.3.5. Procédés de traitement des eaux usines

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques.

La dégradation des ressources en eau, sous l'effet des rejets d'eaux polluées, peuvent non seulement détériorer gravement l'environnement mais aussi entraîner des risques de pénurie, d'où la nécessité de traiter ces eaux usées avant de les rejeter dans le milieu récepteur. L'une des raisons de cette pollution le rejet par l'industrie pharmaceutique. Selon la nature et l'importance de la pollution, différents procédés peuvent être mis en oeuvre pour l'épuration des eaux usées en fonction des caractéristiques de celles-ci et du degré d'épuration souhaité.

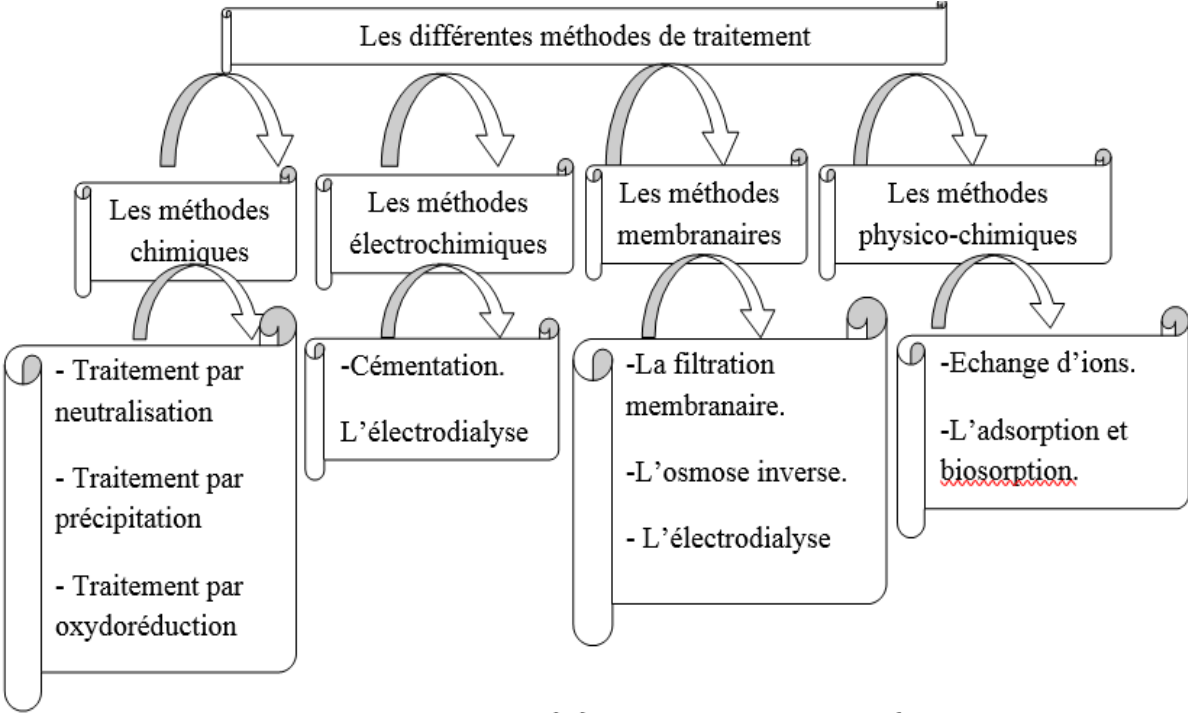


Figure I.5 : Les procédés de traitement des eaux usées.

II .1. Définition de l'adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

L'adsorption est un phénomène de surface et un processus appliqué dans le domaine de la séparation solide - liquide. Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et / ou cinétique), privilégiée et sélective, entre la surface d'un matériau (adsorbant) et une substance chimique (adsorbat).

II.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption qui sont le plus souvent mis en jeu simultanément :

II.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant [3].

II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors 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 enthalpie de transformation élevée.

Le tableau II.1 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1 : Les différences entre l'Adsorption physique et chimique [1]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

II.3. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

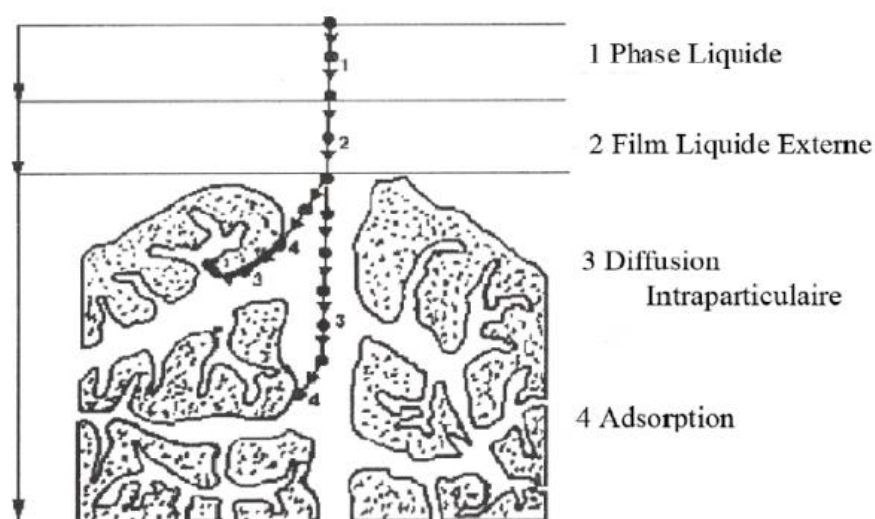


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

II.4. Cinétique d'adsorption

II.4.1 Description du mécanisme d'adsorption (cinétique d'adsorption)

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- 1 étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)
- 2ème étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- 3ème étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4ème étape : l'adsorption dans un micropore.

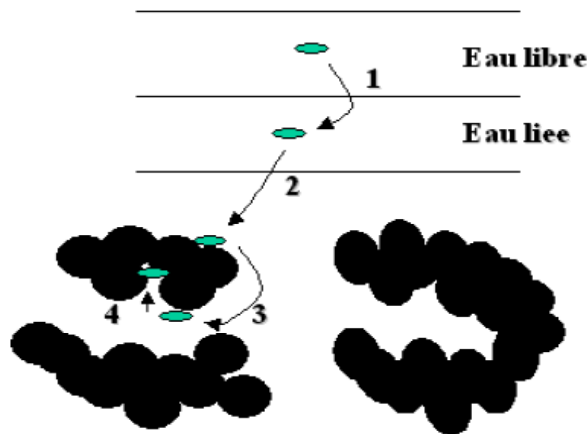


Figure II. 2 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif

II.4.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.4.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant t .

L'expression du modèle du pseudo-premier ordre est de la forme :

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

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

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

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (*) donne:

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

Avec :

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

et

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

C_0 : concentration initiale en adsorbat (mg/L).

C_e : concentration finale en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

C_t : concentration à l'instant t en adsorbat (mg/L).

V: volume de la solution (L).

m: masse de l'adsorbant (g).

II.4.2.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimio-sorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par l'équation suivante :

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

L'intégration de cette équation donne :

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

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe de t/q_t en fonction de t .

II.5. Isothermes d'adsorption

II.5.1. Types d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET).

La grande majorité des isothermes peut être classée en 5 types selon leur allure.

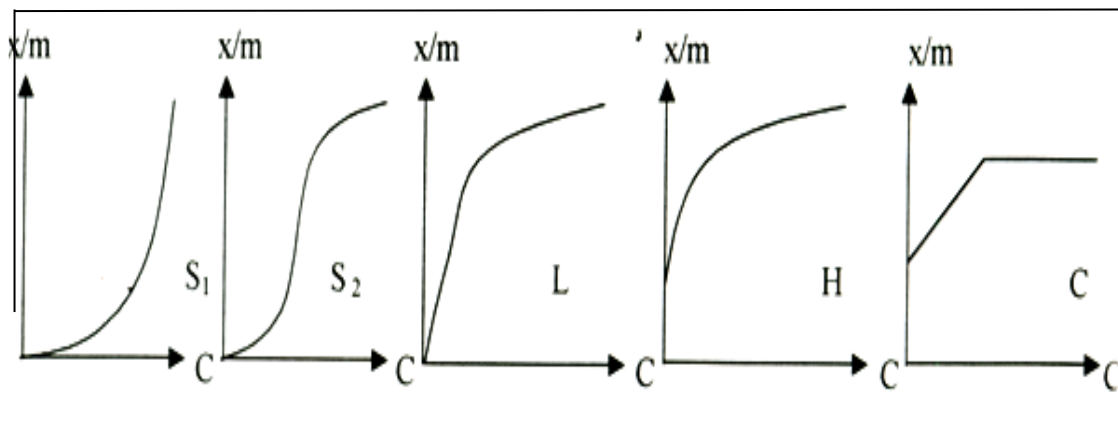


Figure II.3 : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

Le type S: Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.

Le type L: Indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Le type H: L'adsorption ne commence pas à zéro mais une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Le type C: La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage.

II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.6.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est l'une des plus anciennes et des plus classiques. Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles,
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche mono moléculaire sur la surface de soluté.

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par l'équation suivant:

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

b : Constante d'équilibre [L/mg].

q_m : Capacité maximale d'adsorption [mg/g].

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat). Cette linéarisation est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Si on trace $(1/q)$ en fonction de $(1/C_e)$ on trouve une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_m \cdot b)$.

II.7.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926. Elle est largement utilisée pour les systèmes hétérogènes.

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Avec:

K_F : constante de Freundlich.

n : intensité d'adsorption.

Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'équation suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + (1/n)\text{Ln}C_e$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. En général, n est compris entre 0.8 et 2 et est proportionnel à la force d'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

II.8. Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont multiples. On peut noter que l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par million (ppm). Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés dans l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques et certaines préparations pharmaceutiques. En ce qui concerne la purification des liquides par adsorption on trouve les applications suivantes :

- * le traitement des eaux potables sur lit du charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduels,
- * la décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc,
- * l'élimination de polluants dans les eaux industrielles ou alimentaires.

III.1. Introduction

L'objectif de cette étude est de traiter des eaux usées chargées de rejets médicamenteux en utilisant un procédé efficace et économique ; on a opté pour le procédé d'adsorption sur charbon actif à base de « mûrier blanc » comme bioadsorbant, et solution de Paracétamol comme polluant. En ce qui concerne la biomasse ; notre travail consiste à créer un réseau de pores intéressant et cela par l'activation chimique, et d'obtenir un solide en carbone amorphe par activation physique (calcination).

Dans cette étude nous avons présenté trois parties :

- ❖ La première est consacrée à la préparation et la caractérisation des six échantillons des charbons actifs préparés à partir du mûrier blanc locale :
 - ✓ Mûrier blanc à l'état naturel,
 - ✓ Mûrier blanc activée physiquement par calcination,
 - ✓ Mûrier blanc activée chimiquement par H_3PO_4 ,
 - ✓ Mûrier blanc activée chimiquement par KOH,
 - ✓ Mûrier blanc activée chimiquement par $ZnCl_2$,
 - ✓ Mûrier blanc activée chimiquement par K_2CO_3 .
- ❖ La seconde partie concerne l'étude de l'adsorption du polluant : Paracétamol
- ❖ La dernière partie, nous présentons la modélisation des résultats d'adsorption pour obtenir à un modèle qui convient le mieux (Langmuir, Freundlich) et les paramètres optimaux de la cinétique d'adsorption (pseudo premier ordre, pseudo second ordre...etc)

III.2 Méthode de préparation de l'adsorbant

On commence par éliminer les impuretés des branches du mûrier blanc en les lavant bien à l'eau claire, ensuite à l'eau distillée, les sécher dans une étuve à 70°C pendant 24 heures, puis les broyer. La poudre récupérée est tamisée pour retenir la fraction dont la taille du diamètre est inférieure à 100 μm .

L'adsorption a été effectuée sur :

- Mûrier blanc naturelle

- Mûrier blanc activation physique qui consiste en la calcination
- Mûrier blanc ayant subi une activation chimique par :
 - Un sel (ZnCl_2)
 - Un acide (H_3PO_4)
 - Une base (KOH)
 - Un sel (K_2CO_3)

III.2.1 L'activation chimique

III.2.1.1 Activation avec le chlorure de zinc (ZnCl_2)

Pour l'activation avec ZnCl_2 on a un rapport massique de (ZnCl_2 /PN) égale à 75 %, d'où PN est la plante naturelle, donc 6 g de l'échantillon naturel ont été mélangés avec 4,5 g de chlorure de zinc en versant quelque gouttes d'eau distillée jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le mélange est mis à chauffer pendant 1 heure sous reflux et sous agitation à 80 °C, puis ce mélange est mis à l'étuve pendant 24 heures à 105 °C jusqu'à la calcination, ensuite au dessiccateur.

Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois sous agitation jusqu'à obtenir un pH neutre ensuite séchés à 100 °C pendant 1 heure.

III.2.1.2 Activation avec l'acide phosphorique (H_3PO_4)

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 9 g l'échantillon naturel est mélangé avec 9 g de la solution de H_3PO_4 (85 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h sachant que le rapport massique de (H_3PO_4 /PN) égale à 100 %.

Le mélange est introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant, il est porté sous agitation à une température de 80 °C pendant 1 heure, afin d'obtenir un mélange crémeux. Ce mélange est mis à l'étuve pendant 24 heures à 105°C et est ensuite refroidis dans un dessiccateur. Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH neutre. Le produit est ensuite séché à 100 °C pendant 24 h

III.2.1.3 Activation avec l'hydroxyde de potassium (KOH)

Pour l'activation avec KOH, 10 g de l'échantillon naturel est mélangé avec 10 g d'hydroxyde de potassium en versant quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène (rapport massique de (KOH /PN) égale à 100 %), le mélange est mis à chauffer pendant 1 heure sous reflux et sous agitation à 80 °C, puis ce mélange est mis à l'étuve à 105°C pendant 24 heures et refroidi dans un dessiccateur en attendant la calcination. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé plusieurs fois sous agitation jusqu'à obtenir un pH neutre ensuite il est séché à 100 °C.

III.2.1.4 Activation avec du carbonate de potassium (K₂CO₃)

Pour l'activation avec K₂CO₃ (rapport massique de (K₂CO₃ /PN) égal à 75 %), 14 g de l'échantillon naturel a été mélangé avec 10,5 g de carbonate de potassium en versant quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le mélange est mis à chauffer pendant 1 heure sous reflux et sous agitation à 80 °C, puis ce mélange est mis à l'étuve pendant 24 heures à 105°C jusqu'à la calcination, ensuite au dessiccateur. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé plusieurs fois sous agitation jusqu'à obtenir un pH neutre ensuite séché à 100 °C.

III.2.2 Calcination

La calcination de la plante sèche se fait dans un four de calcination à une température de 400 °C pendant 1 heure.

Le produit obtenu après calcination est un mélange de poudre noire riche en carbone

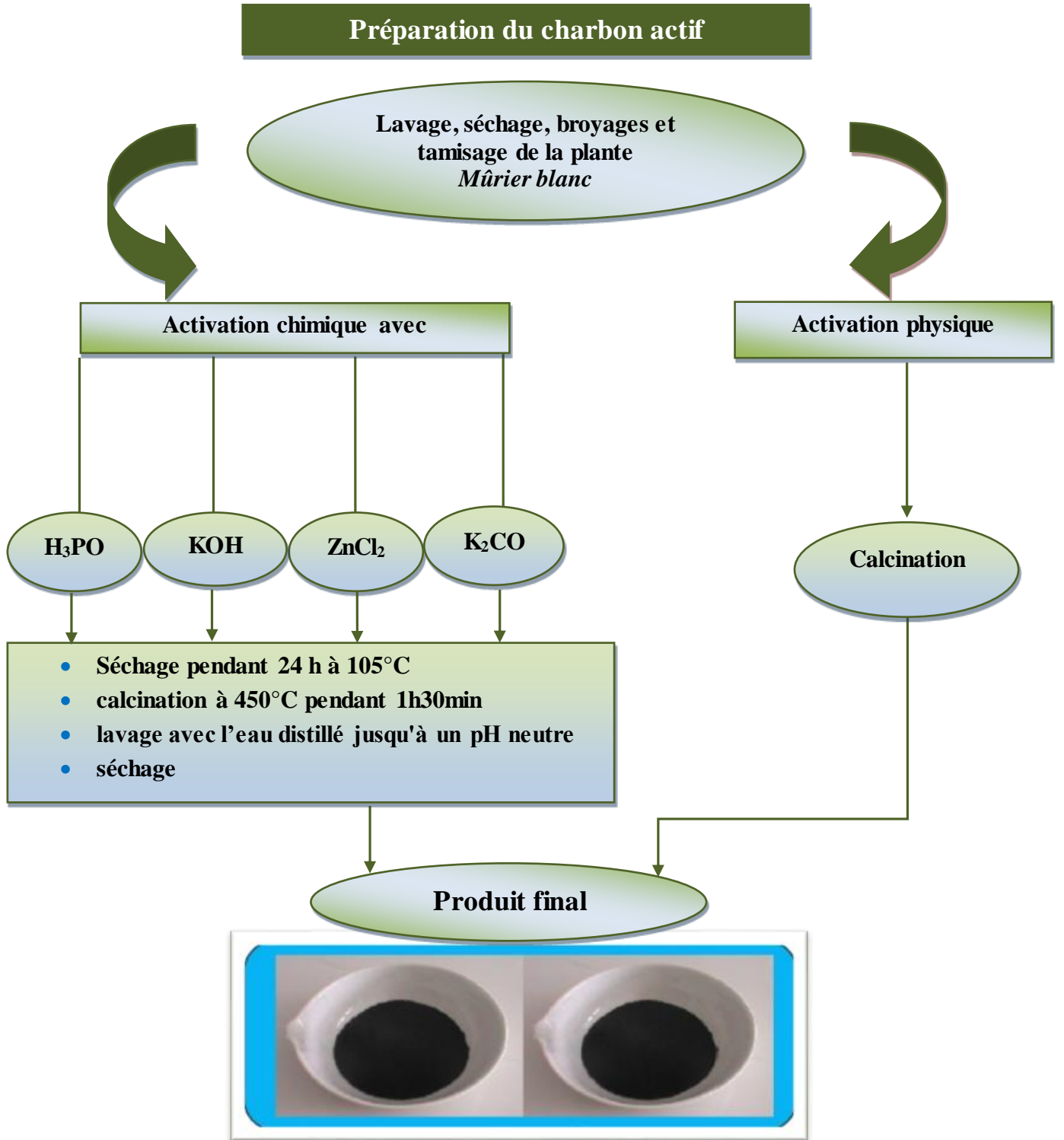


Figure III.1 : Préparé le charbon actif

III.3 Méthodologie utilisées dans la caractérisation du charbon de Mûrier Blanc

III.3.1. L'analyses physico-chimique des charbons

III.3.1.1. Détermination de la teneur en humidité

Dans un creuset, on met 2 g d'échantillon et on le pèse. Ensuite on le met dans une étuve à 105 °C pendant 1 heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur puis on le repese.

La formule suivante permet le calcul le taux d'humidité relatif

$$H\% = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} * 100$$

Où

M_1 : La masse du creuset rempli avant le séchage en (g).

M_2 : La masse du creuset rempli après le séchage en (g).

III.3.1.2. Détermination du pH isoélectrique pH_{pzc}

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peuvent changer le potentiel des charges de surface des adsorbants [77]. La détermination du PZC se fait comme suit :

- 10 mg du matériau adsorbant est ajouté à 50 mL de KNO_3 à différents pH (allant de 2 à 12). Le pH est ajusté par addition de HCL et/ou NaOH à 0,01M.
- La masse de l'adsorbant est agité pendant 24 heures, on trace les courbes $pH_i - pH_f = f(pH_i)$.
- Le point d'intersection entre la courbe et l'axe de l'abscisse représente le pH_{PZC} .

III.3.2 Techniques de caractérisations physique des charbons

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques de la plante à savoir :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie de la plante,

- ✓ La spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les carbonates (CaCO_3) et les groupements structuraux présents,
- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) et (DTG) pour suivre le comportement thermique de la plante.
- ✓ Analyse par la microscopie à balayage électronique.

III.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur les échantillons suivants :

- a) Mûrier Blanc,
- b) Charbon actif obtenu par calcination,
- c) Charbons actifs obtenu par activation.

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à comptage digital.

L'analyse DRX permet de connaître l'état cristallin ou amorphe de l'adsorbant par un simple balayage rapide du goniomètre entre 5 et 140 degré. Ce diffractogramme permet de localiser le domaine d'angle contenant les pics caractéristiques, une fois ce domaine repéré, un balayage long du goniomètre est effectué pour déterminer avec précision les angles correspondants aux pics spécifiques. L'identification des phases de l'échantillon se fait par comparaison aux fiches indexées dans la banque de données. La présence des pics pour des angles donnés confirme l'état cristallin, par contre l'absence de pics confirme l'état amorphe de l'échantillon.

III.3.2.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'analyse des adsorbants par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers.

Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression.

L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [15]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

III.3.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids.

Dans ce travail, les analyses thermogravimétriques sont effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique. L'échantillon subit un traitement thermique à partir de 33 °C jusqu'à 500 °C avec une vitesse constante programmée à 20 °C par minute.

IV 3.2.4 Analyse texturale par microscopie électronique à balayage MEB

La texture de charbon actif est définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores ainsi que la distribution de la taille des diamètres poreux. Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de faire une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .

III.4 Etude paramétrique

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption du médicament sur un adsorbant préparé à partir d'une plante «Mûrier Blanc» traité par voies chimique et physique. Les paramètres sont les suivants :

- Le temps de contact.
- Le pH du milieu.
- La concentration initiale du médicament.
- La vitesse d'agitation.
- La masse de l'adsorbant.
- La température.

L'adsorption du paracétamol sur les différents adsorbants étudiés (naturelle, calciné, activé par H_3PO_4 , activé par $ZnCl_2$, activé par KOH , activé par K_2CO_3) ont été effectuées en « batch ».

Pour chaque étude, les conditions de travail seront précisées, et les concentrations résiduelles en « Paracétamol » seront déterminées par le biais des courbes d'étalonnage

tracées au préalable. Le paramètre optimal est déduit par le tracé des graphes de rendement d'élimination en polluant en fonction du paramètre étudié.

III.4.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de Paracétamol adsorbé à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs le plus important à point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

0.0075g des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 15 mL de Paracétamol de concentration initiale C_0 (20 mg.L⁻¹).

La série de flacons fermés est disposée sur un secoueur (8 postes) à température ambiante. Une agitation à 400 tr/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont filtrés. L'analyse de la concentration du Paracétamol initiale ou résiduelle est effectuée par spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de Paracétamol adsorbée est calculée comme suit [2] :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m}$$

Où :

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (mL).

C_0 et C_{eq} : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t de Paracétamol en (mg/L).

m : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par le rendement d'élimination du médicament :

$$R\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} * 100$$

R : est le pourcentage de la quantité de Paracétamol fixé.

III.4.2. Effet du pH

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du Paracétamol sur la plante

naturelle et les charbons actifs obtenus, on a préparé différents échantillons à différents pH (allant de 2 à 12) en utilisant 15mL de Paracétamol de concentration 20mg/L, 0,0075 g de l'adsorbant (à une température ambiante) et un temps de contact de 180 min pour chaque échantillon.

Le pH est ajusté à la valeur souhaitée par l'ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH de concentration de 0.1N.

III.4.3. Effet de la concentration initiale de Paracétamol

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de paracétamol a été effectuée en utilisant 15 mL de chaque solution à différentes concentration (allant de 10 mg/L à 700 mg/L) et 0,0075 g de chaque échantillon d'adsorbant à une température ambiante et à un temps de contact de 180 min.

Les échantillons obtenus après filtration ont été analysés par spectrométrie UV- visible.

III.4.4. Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée.

Pour cette étude, en utilisant 15 mL de Paracétamol de concentration 20 mg/L et 0,0075g de l'adsorbant à une température ambiante et à un temps de contact de 180 min. Les vitesses d'agitation utilisées sont comprises entre 200 et 800 tr/min

III.4.5. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de la plante naturelle et des charbons actifs sur l'adsorption du Paracétamol, consiste à faire varier la masse de l'adsorbant de 0,0015 g, 0,0045 g, 0,015 g à 0.03 g , la concentration du Paracétamol est de 20 mg/L, à température ambiante et un temps de contact de 180 min.

III.4.6. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du Paracétamol est étudié en utilisant une plaque chauffante, on prend les mêmes rapports solide-liquide (0,0075 g adsorbant, 15 mL de l'adsorbat) et la même concentration initiale (20 mg/L) du polluant indiqué précédemment. La vitesse d'agitation est fixée à 600 tr/min et pour des températures variées de 25°C, 45°C, 55°C, 65°C.

IV-1- Résultats d'analyses effectuées sur les adsorbants

IV-1-1-Calcul du taux d'humidité

L'analyse du taux d'humidité de nos adsorbants est donnée dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 Résultats d'analyses d'humidité de nos adsorbants comparés à la littérature.

Adsorbant		% Humidité
Mûrier blanc	Naturelle	2.98
	Calciné	1.51
	Activé H ₃ PO ₄	1.32
	Activé KOH	2.55
	Activé ZnCl ₂	1.82
	Activé K ₂ CO ₃	1.96
Coque du noyau de Balanites Aegyptaca []		2.92
Noyaux d'abricot brute [46]		4,01
Noyaux de datte brute [24]		5,55

D'après nos résultats, le taux d'humidité le plus faible est celui de la plante activée par H₃PO₄ par rapport aux autres échantillons étudiés ainsi qu'aux noyaux d'abricot et de datte et cela veut dire que les sites actifs de cet échantillon sont plus disponibles à l'adsorption.

IV-1-2- Détermination du pH Isoélectrique (pH_{PZC})

Les résultats de la mesure du pH isoélectrique (pH_{PZC}) des différents échantillons sont présentés sur la figure suivante :

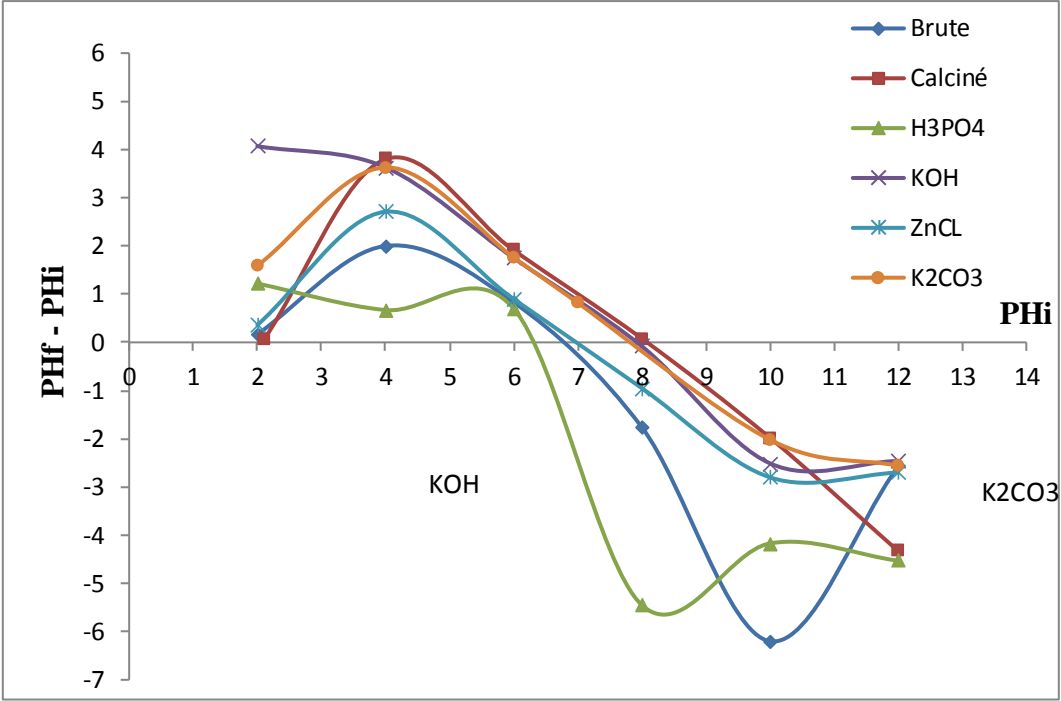


Figure IV.1 : Points isoélectriques des adsorbants.

Les valeurs des pH_{PZC} de nos échantillons correspondent aux points d'intersection entre les courbes obtenues et l'axe des abscisses correspondants. Ces dernières sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Résultats du pH_{PZC}

Echantillons	Plante naturelle	Plante Calciné	Plante Activé H_3PO_4	Plante Activé KOH	Plante Activé $ZnCl_2$	Plante Activé K_2CO_3
pH_{PZC}	6.8	8	6.4	8	7	7,8

D'après les résultats on a :

- Le pH_{PZC} de la plante activée au $ZnCl_2$ est neutre
- le pH_{PZC} de la plante naturelle et de la plante activée par H_3PO_4 est légèrement acide.
- le pH_{PZC} de la plante calcinée, activée au KOH et activée au K_2CO_3 sont légèrement basique.

Si un adsorbant est mis en contact avec une solution dont le pH est supérieur à son p_Hpzc, alors la surface de ce dernier sera chargée négativement. Par contre, si le pH de la solution est inférieur au p_Hpzc de l'adsorbant, sa surface sera chargée positivement.

IV-2- Résultats de la caractérisation des adsorbants

IV-2-1- Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges des nos adsorbants sont reportés sur la figure suivant :

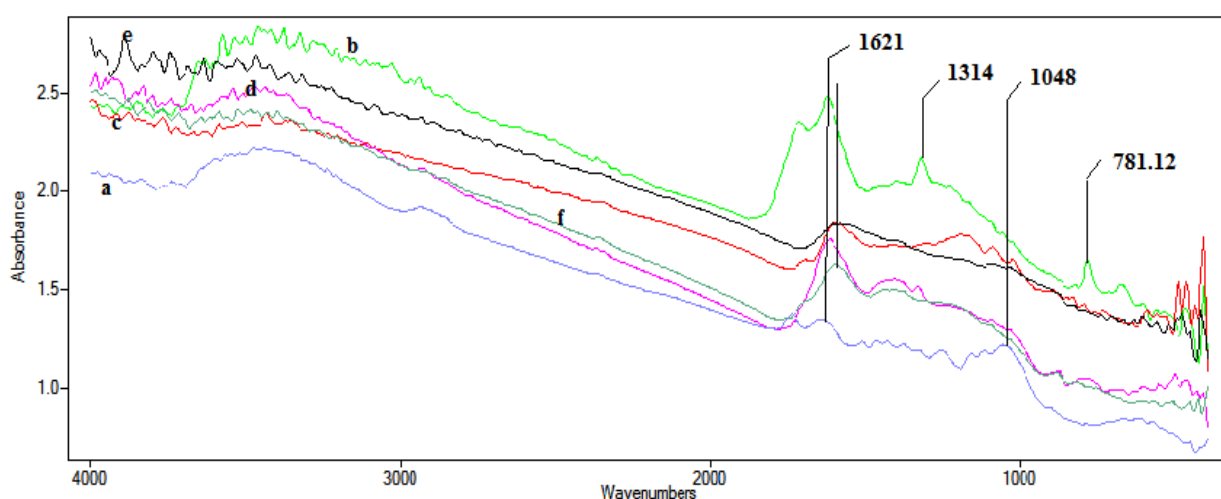


Figure IV-2 : Spectres infra rouge des charbons (a) naturel, (b) calciné, (c) H₃PO₄ (d) KOH, (e) ZnCl₂, (f) K₂CO₃

Les spectres d'analyse par infra rouges des différents adsorbants préparés sont représentés sur la **figure IV-2**. Les bandes d'absorptions des charbons actifs les plus intenses sont reportées dans le **Tableau IV.3** selon la table internationale :

Tableau IV.3: Indexation des bandes d'absorptions des charbons actifs

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Groupe ment
1734	C=O	Ester
1621	C=C	Aromatique
1595	-NH ₂	Amine
1314	=C-O	Phénol et éther aromatique
1048	C-O-	Alcool primaire
781.12	C-C	Noyau aromatique

IV-2-2- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X de nos échantillons sont représentés sur les figures suivantes :

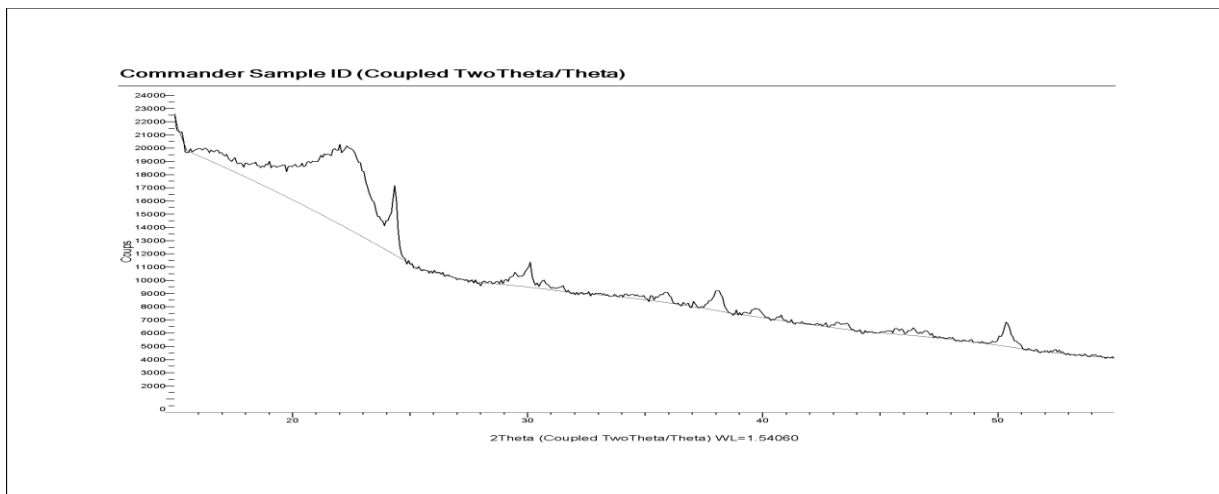


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante naturelle.

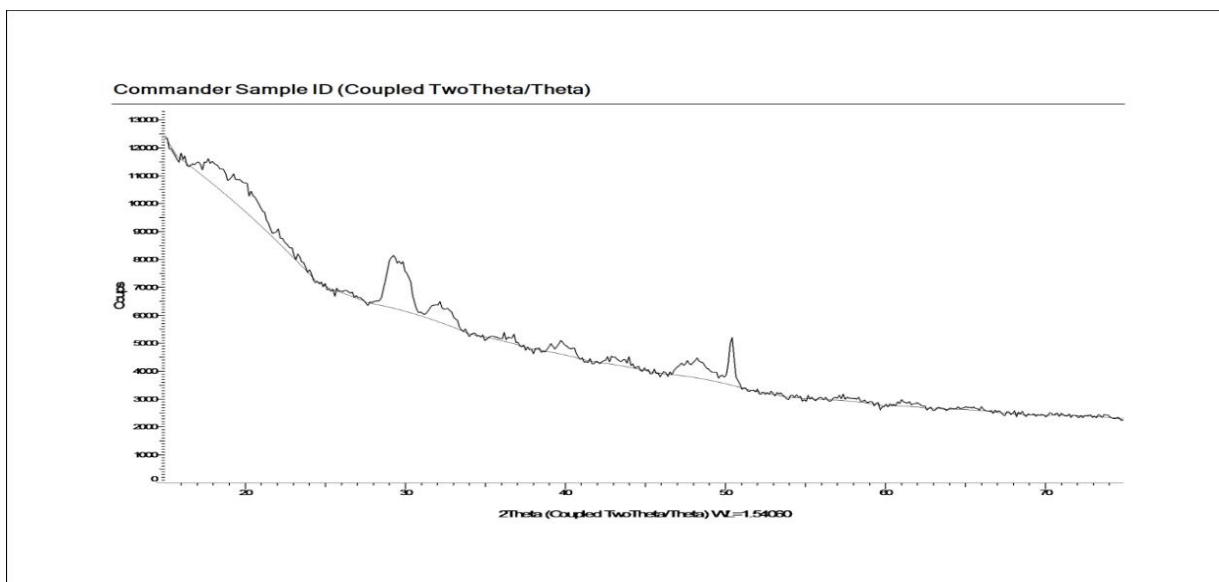


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante calcinée.

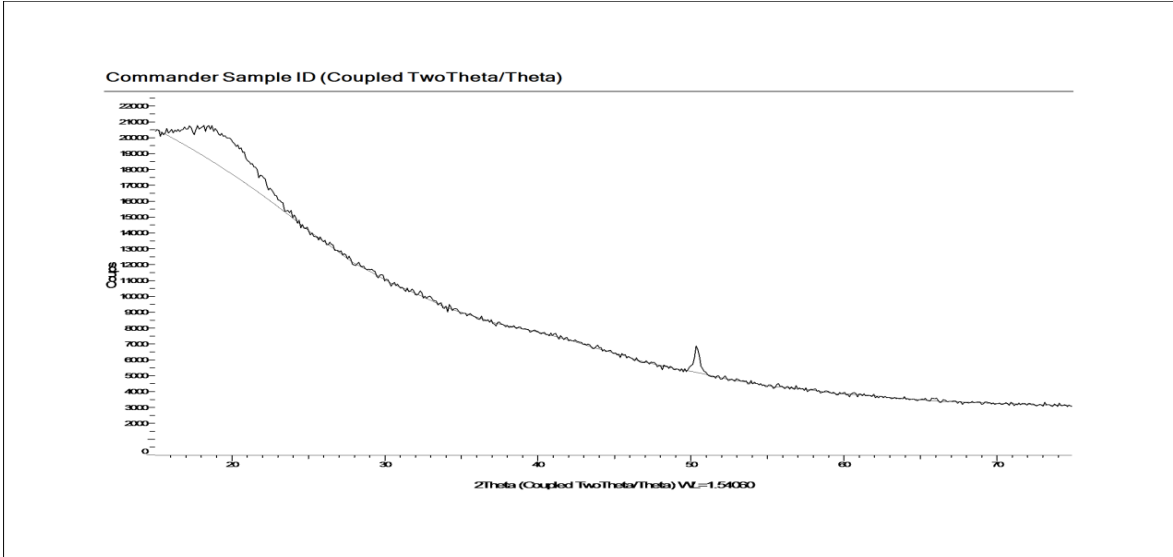


Figure IV.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante Act H₃PO₄.

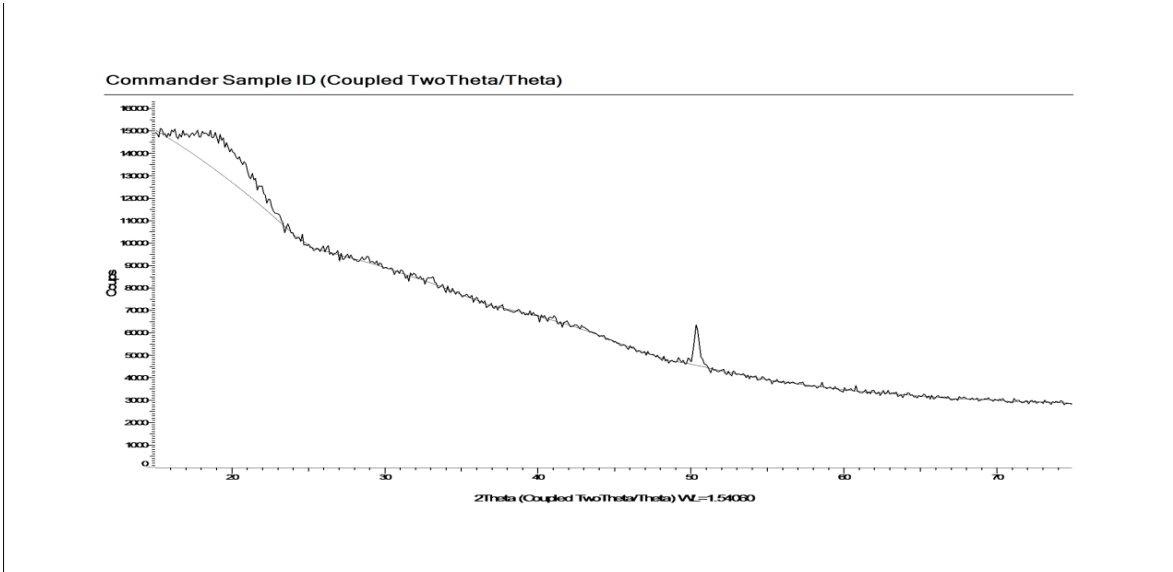


Figure IV.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act KOH.

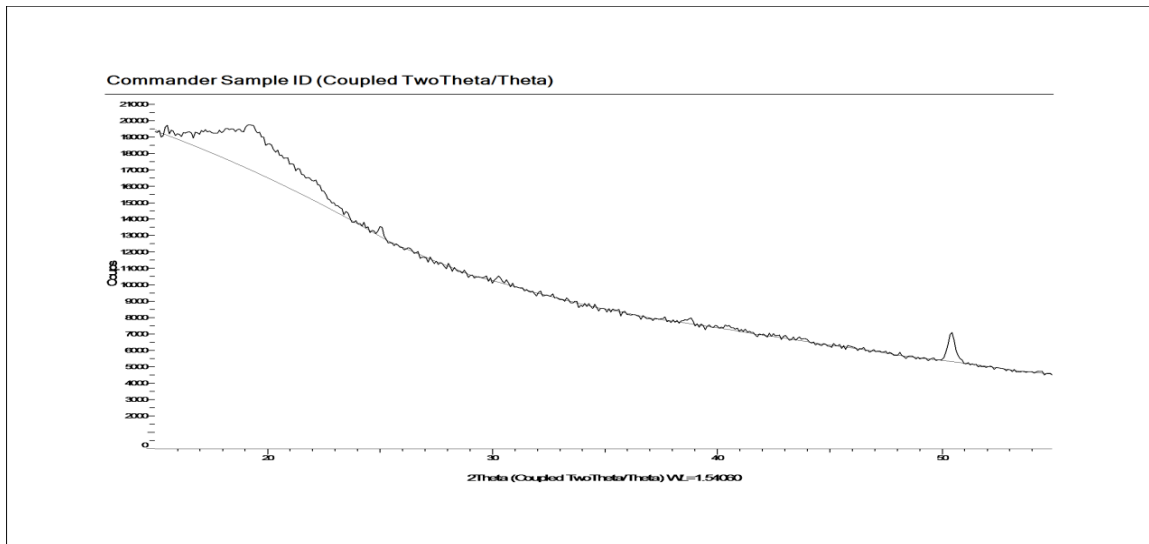


Figure IV.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act ZnCl_2 .

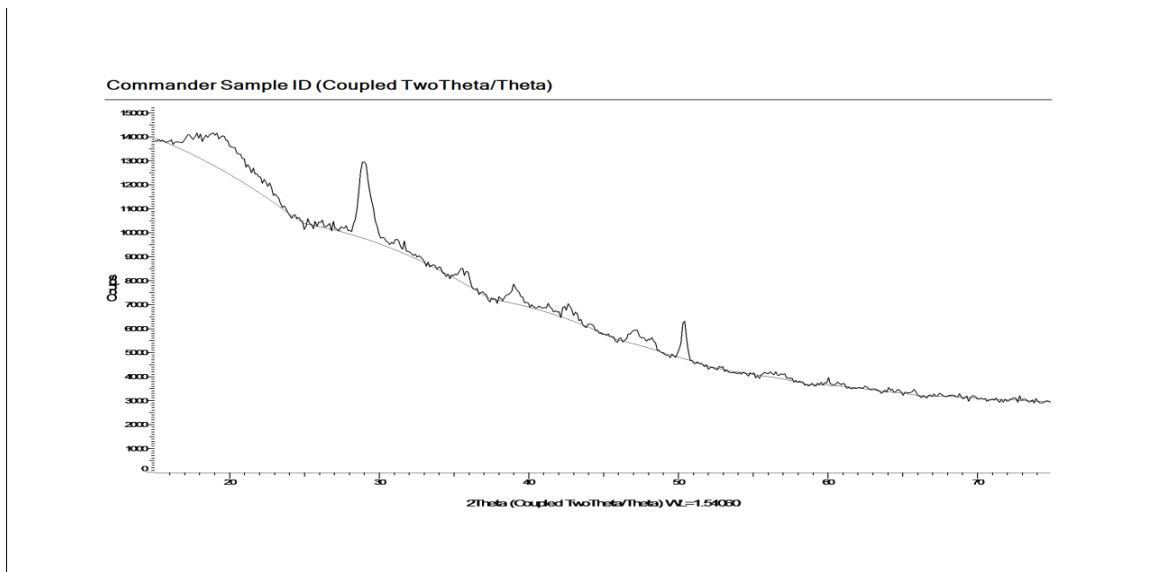


Figure IV.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act K_2CO_3 .

Les figures (IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-7, IV-8) montrent en général une structure amorphe et peu cristalline.

Pour la plante naturelle, le diagramme de diffraction présente un pic à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native.

Les diagrammes de diffraction des charbons activés au H_3PO_4 , KOH et ZnCl_2 montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à 25° et 43° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée [19].

D'autre part nous constatons qu'après calcination de la plante naturelle, le pic principal se déplace de 22 à 29°, ce qui montre que le processus de calcination a été bien réalisé.

IV-2-3- Analyse texturale par microscopie électronique à balayage MEB

Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe de la plante naturelle avant et après adsorption sont présentées sur la figure IV.9 avec une échelle d'agrandissement de 200 μm

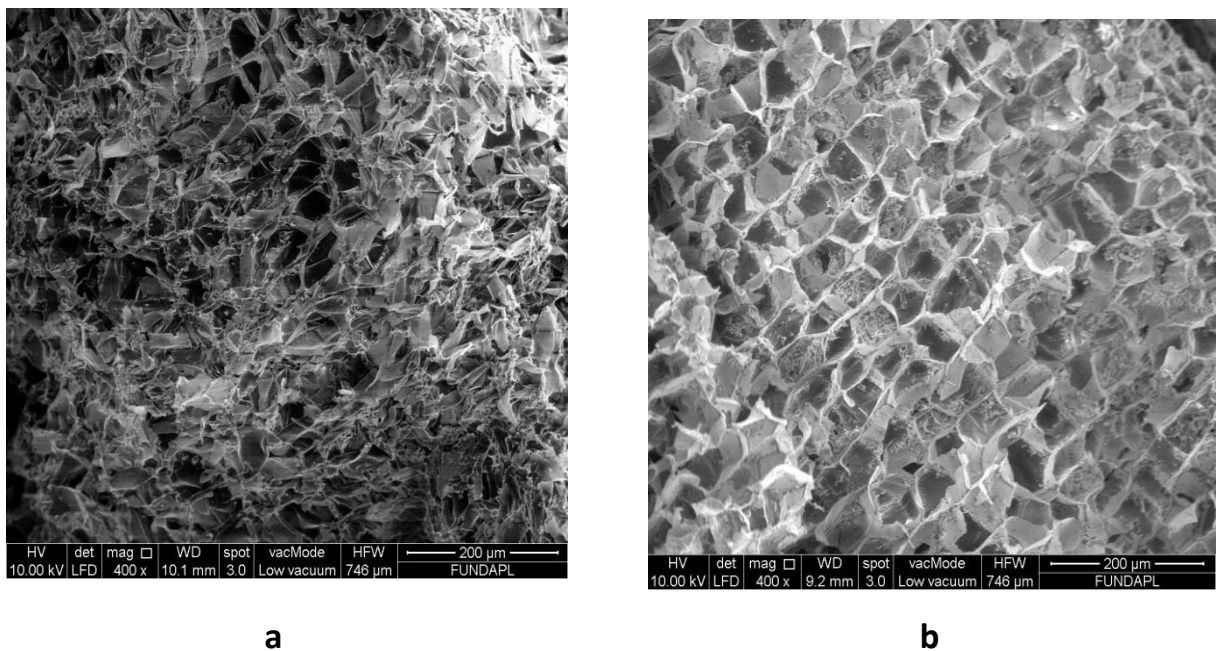


Figure IV.9 : Image de microscopie électronique à balayage de la plante brute

a : avant adsorption

b : après adsorption.

La figure IV.9 (a) montre clairement que la plante naturelle avant l'adsorption comporte des pores.

La figure IV.9 (b) montre que la plante naturelle après adsorption présente des pores plus homogènes et plus dilatés, cela est due à l'imprégnation de la plante par l'adsorbat (le paracétamol). Cette différence de taille entre les pores avant et après adsorption prouve que cette dernière a bien eu lieu.

IV.2.4. La thermogravimétrie ATG/DTG

Les courbes TG montres que l'évolution de la perte en masse des différents charbons durant le traitement thermique peut être divisé en deux étapes [2] :

Les premières pertes de masse varient entre **4% et 10%** due à la libération de l'eau adsorbée. L'autres étape de la réaction de décompositions, correspondent à des pertes de masses allant de 96% à 90% (valeur maximum à 409°C).

Le mécanisme de la décomposition thermique des charbons actifs repose sur la division de la température en intervalles. Premièrement la pectine est évaporée totalement à partir de (100°C), ensuite la transformation de la plante en charbon actif entre (400-450°C).

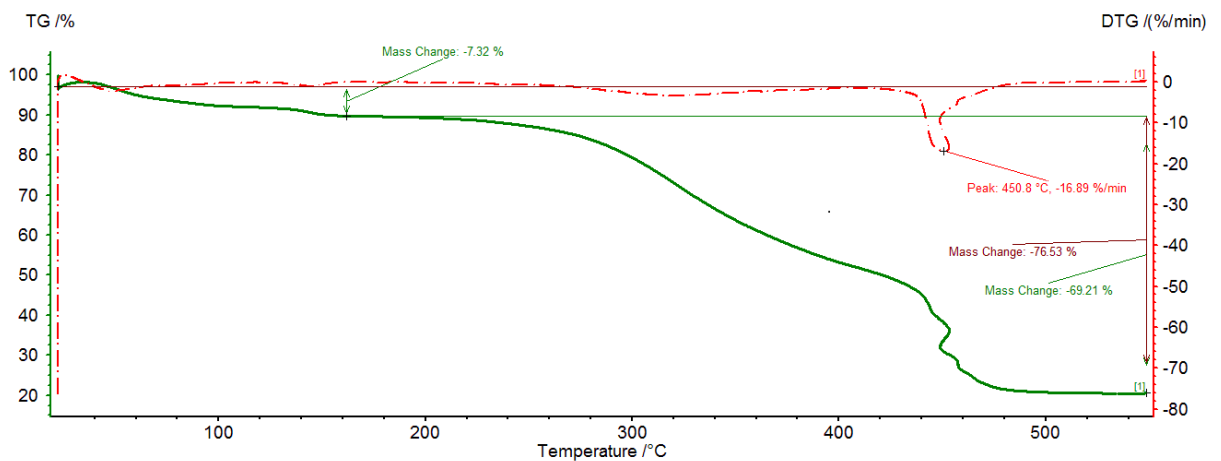


Figure IV.10 : ATG/DTG de la plante act K₂CO₃

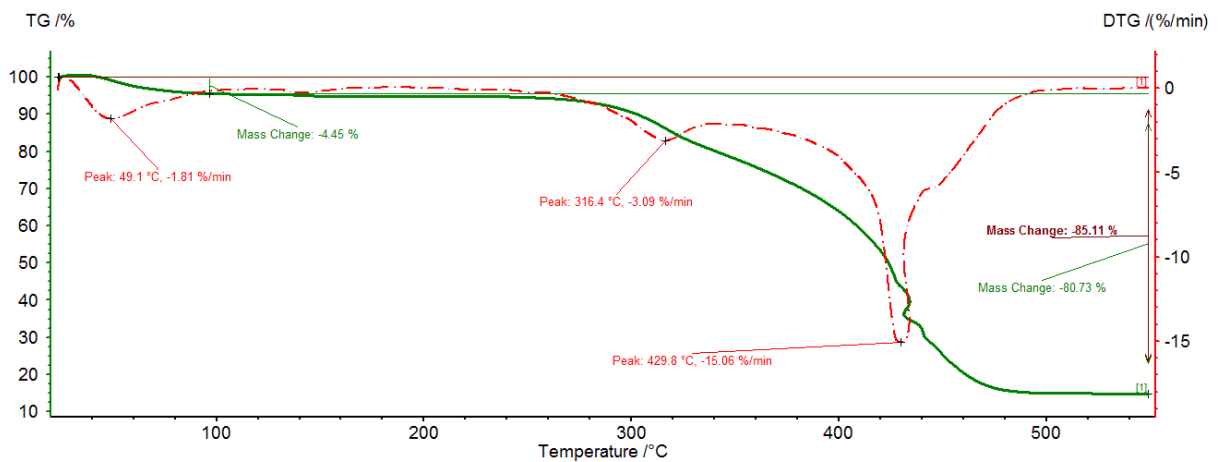


Figure IV.11 : ATG/DTG de la plante act calcinée

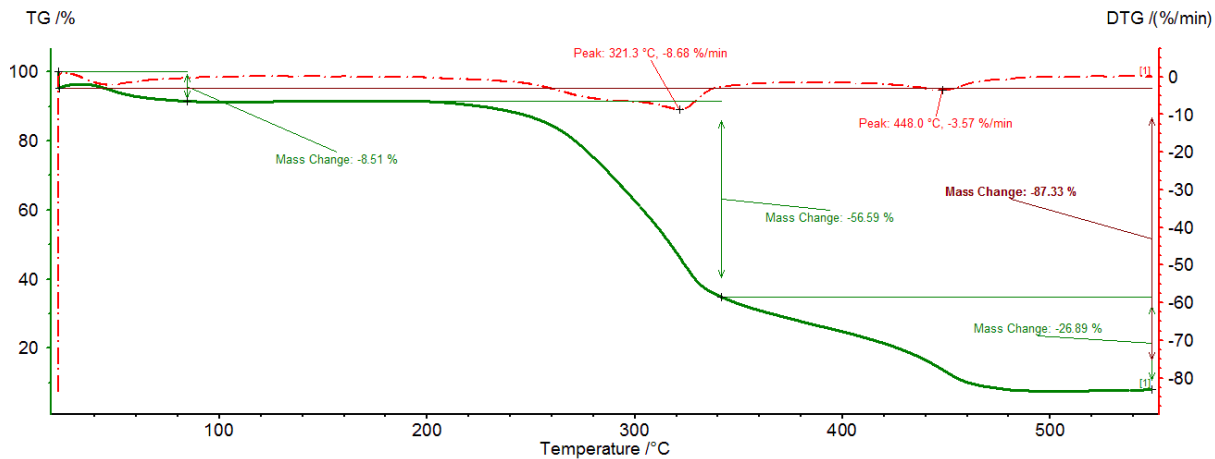


Figure IV.12 : ATG/DTG de la plante act plante naturelle

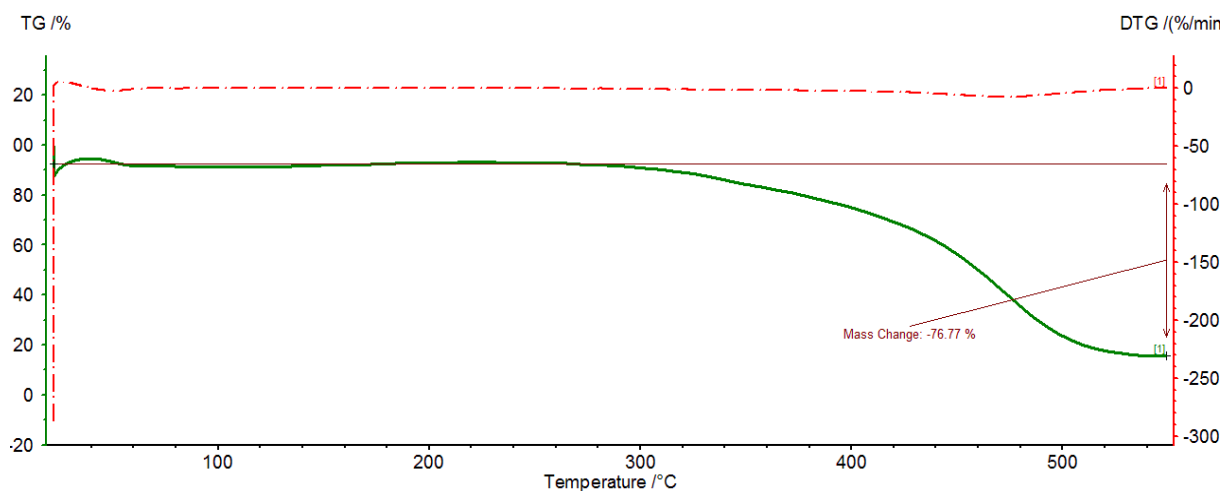


Figure IV.13 : ATG/DTG de la plante act KOH

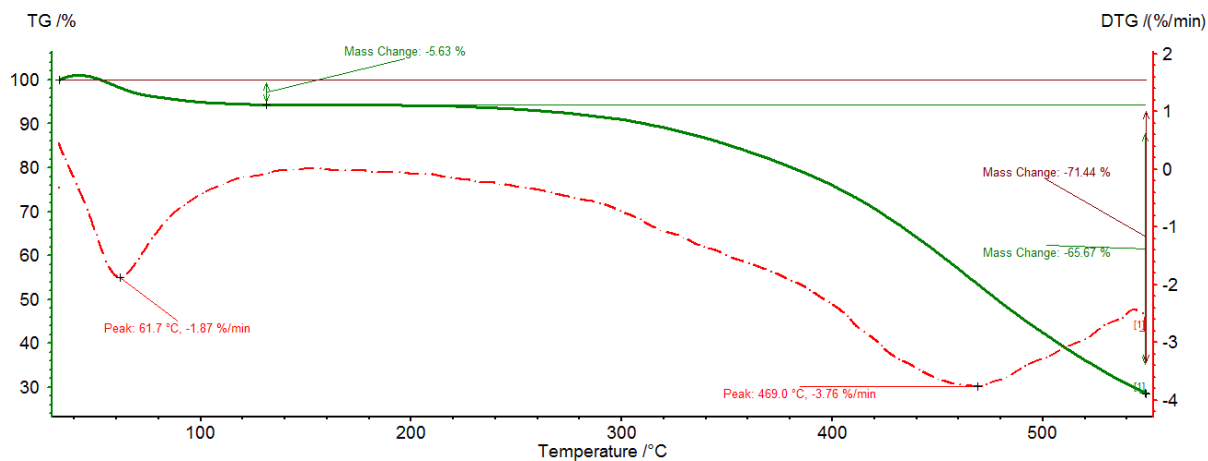


Figure IV.14 : ATG/DTG de la plante act H₃PO₄

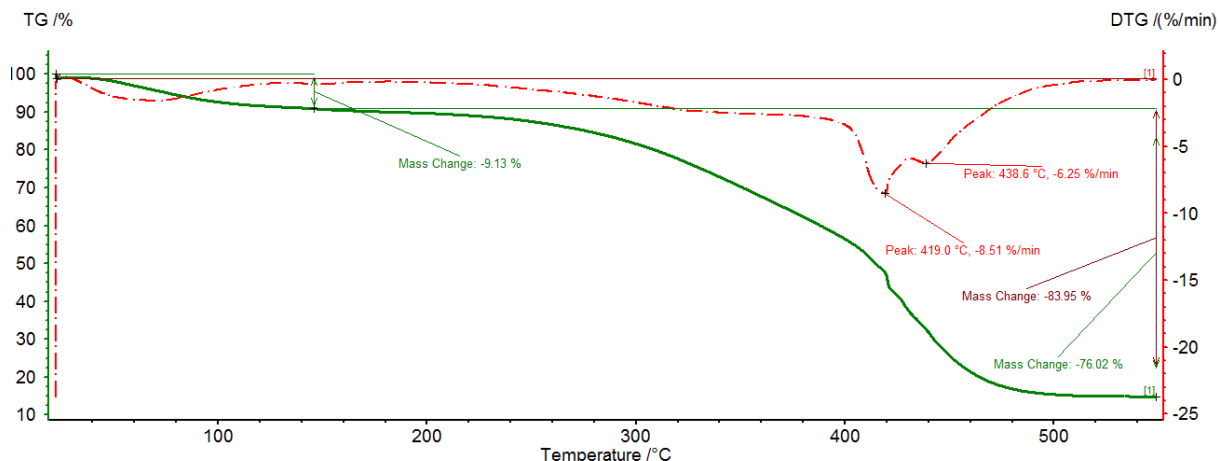


Figure IV.15 : ATG/DTG de la plante act ZnCl₂

IV-3 Application de l'adsorption

Les analyses des solutions de Paracétamol sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde utilisée est 240 nm, à cette valeur de $\lambda_{(max)}$ nous avons établi la courbe d'étalonnage dans un domaine de concentration compris entre 5 et 40 mg/L.

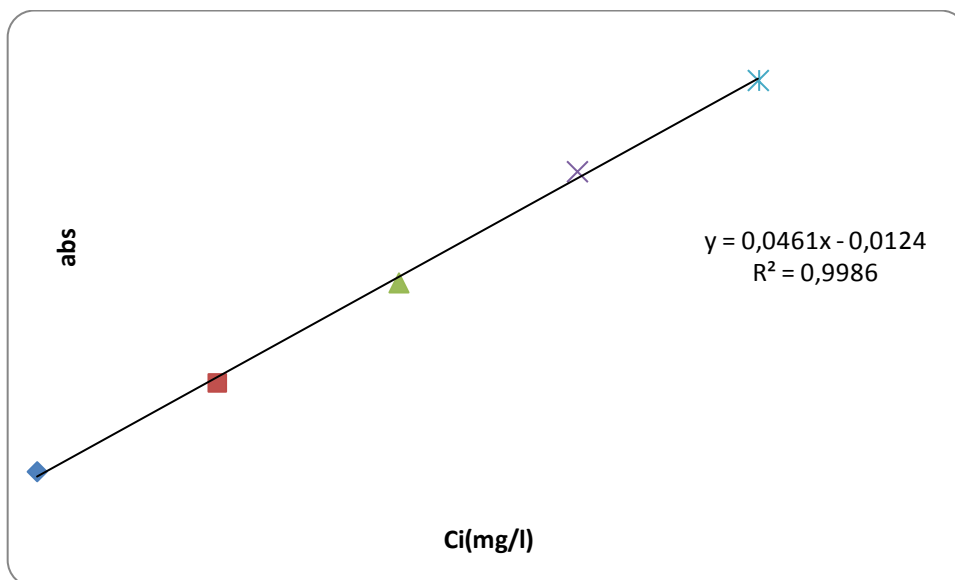


Figure IV-16 : Courbe d'étalonnage du paracétamol.

L'équation de la droite donnant la concentration du paracétamol en fonction de l'absorbance : $Abs = 0.046 * Ci - 0.012$, avec un coefficient de régression $R^2=0.998$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations résiduelles du paracétamol après l'adsorption.

IV-3-1- Etude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption

VI.3.1.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Paracétamol sur les charbons actifs brute et activés

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du paracétamol sur les échantillons : Plante naturelle, Calcinée, Act H₃PO₄, Act KOH, Act ZnCl₂ Act K₂CO₃ sont représentés dans la figure IV-17 :

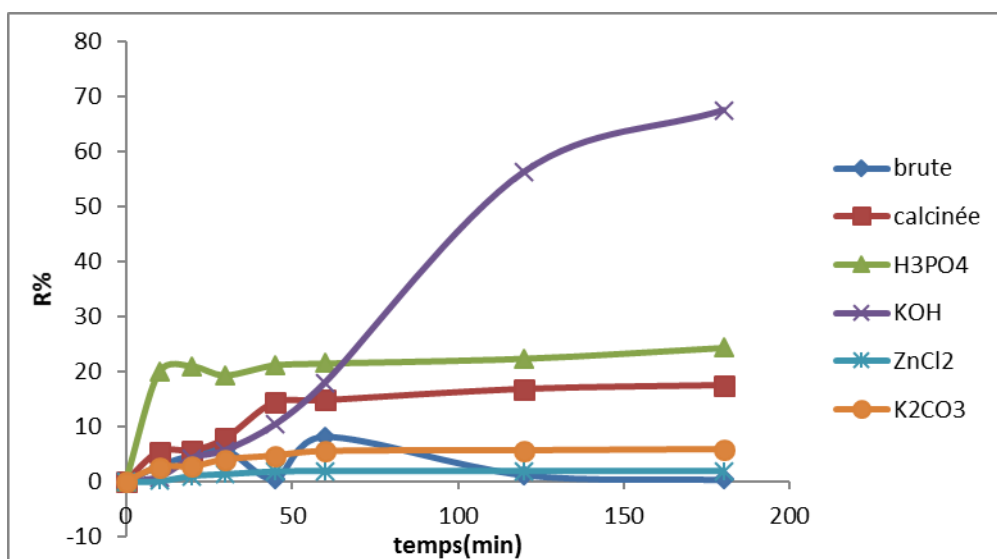


Figure IV-17 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Paracétamol.

Tableau IV-4 : Le temps de contact d'équilibre et le rendement.

Echantillons	R%	t eq (min)
Plante naturelle	/	Pas d'équilibre
Plante Calciné	7.06	45
Act H ₃ PO ₄	9.74	45
Act KOH	27	120
Act ZnCl ₂	0.74	45
,Act K ₂ CO ₃	2.34	60

Nous remarquons d'après ces expériences que les échantillons qui ont été activés par l'acide phosphorique H_3PO_4 , le $ZnCl_2$ ainsi que la plante calcinée présentent des cinétiques d'adsorption plus rapide que les échantillons traités par le KOH et le K_2CO_3 .

Pour la plante naturelle, la cinétique d'adsorption est insignifiante par rapport autres charbons, c'est pour cela que nous n'allons pas travailler avec la plante naturelle pour le reste de notre travail.

Les rendements les plus intéressants sont obtenus pour les charbons activés avec KOH et H_3PO_4 .

Il est à noter que ces variations sont dues au mode d'élaboration des charbons, qui confère à ces derniers des propriétés texturales et des fonctions de surface spécifiques.

IV-3-1-2- Effet du pH

Les résultats sont représentés sur la figure suivante.

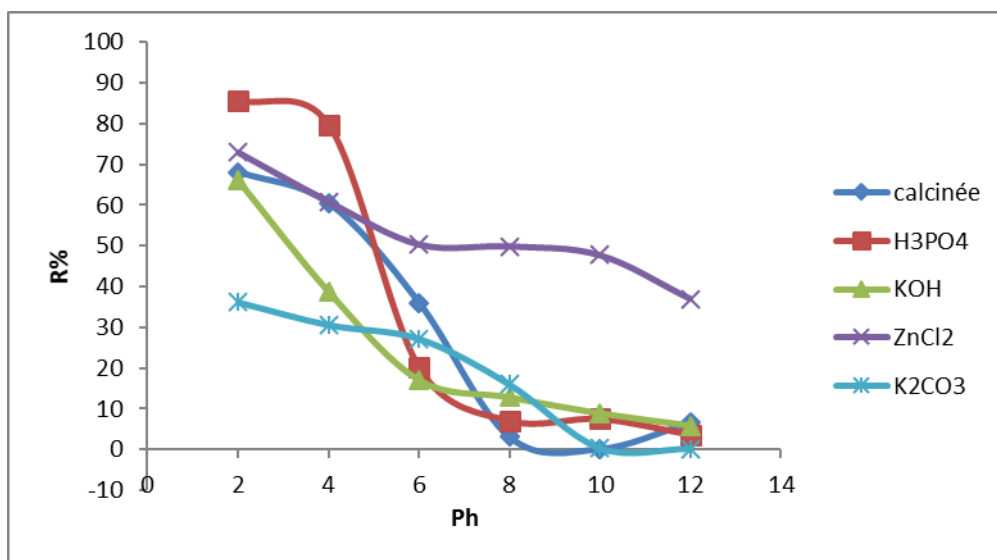


Figure IV-18 : Influence du pH sur le rendement d'adsorption du Paracétamol.

A partir de la **figure IV-18** on observe que pour tous les charbons actifs que l'adsorption du paracétamol diminue lorsque le pH de la solution augmente. Donc l'adsorption est favorisée par les pH acides.

Cela s'explique par le fait que lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} des charbons (pH_{pzc} supérieur ou égal à 6), la surface des charbons est chargée positivement et les molécules de paracétamol ; qui en solution ; est chargée négativement [14] cela va mettre en

action des interactions électrostatiques entre les différentes charges des charbons actifs et du paracétamol.

Ces interactions augmentent lorsque le pH diminue car la surface des charbons devient de plus en plus positive lorsque la solution devient de plus en plus acide.

IV.3.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du Paracétamol est représenté sur la figure suivant :

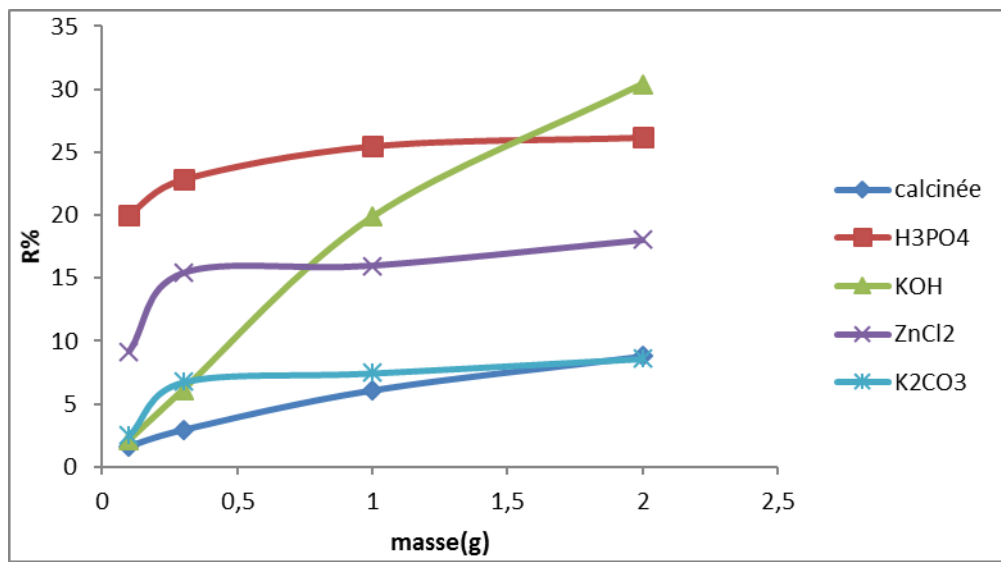


Figure IV-19 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Paracétamol.

La figure IV-19 montre que pour tous les adsorbants, le rendement d'adsorption du paracétamol augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.

Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [15] et donc par conséquent l'augmentation de la quantité de paracétamol adsorbé.

Cette augmentation est d'ordre croissant jusqu'à la saturation des sites, à cet instant le rendement d'adsorption se stabilise.

IV-3-1-4- Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Paracétamol est représenté sur la figure suivante :

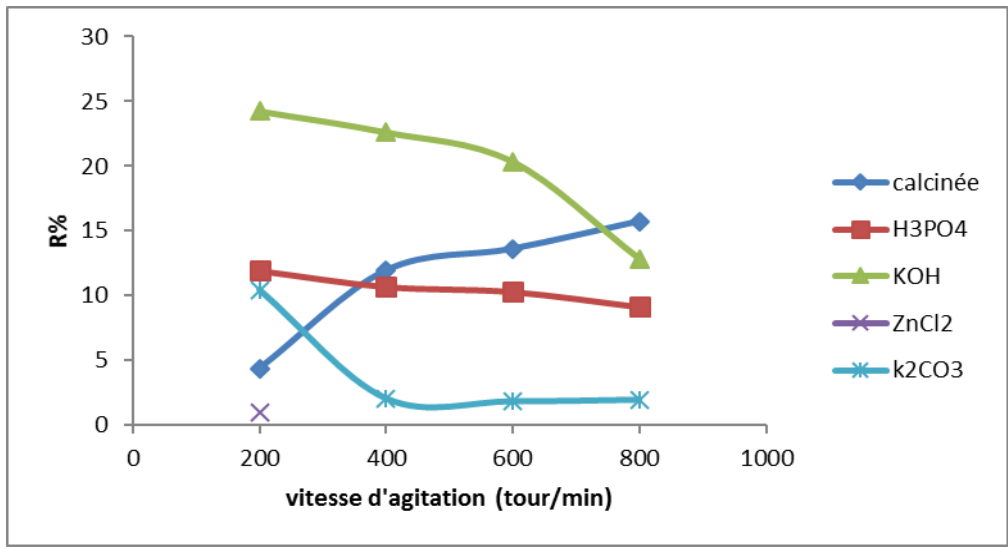


Figure IV-20 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Paracétamol.

Le résultat montre que pour la plante calcinée, l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le rendement d'adsorption du Paracétamol. Pour les autres charbons le rendement d'adsorption diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente.

IV-3-1-5- Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du paracétamol sur l'adsorption est représenté sur la figure suivante :

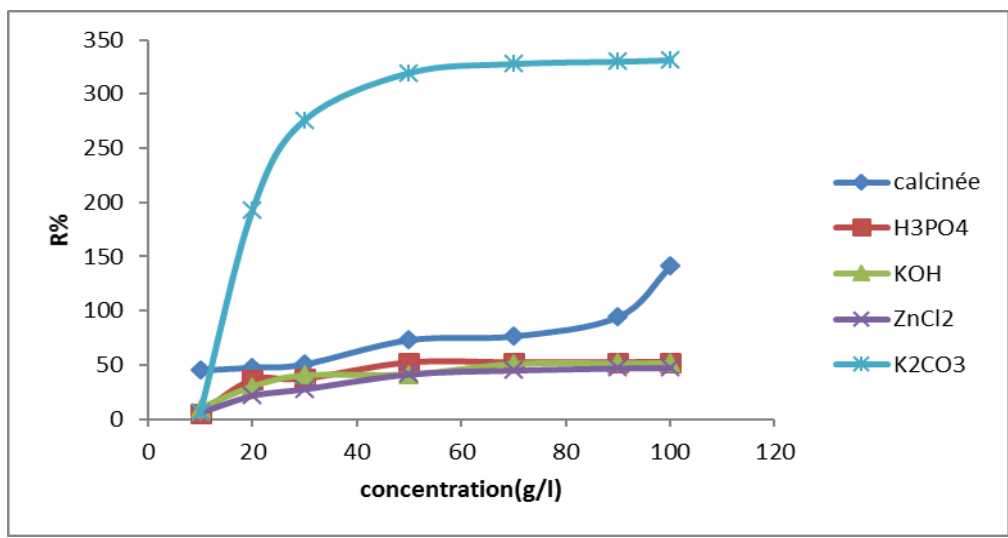


Figure IV-21 : Influence de la concentration initiale du Paracétamol sur l'adsorption.

Le résultat montre que dans tous les cas, le rendement d'adsorption du paracétamol augmente au début lorsque sa concentration initiale augmente, puis il se stabilise.

IV-3-1-6- Effet de la température

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du Paracétamol est représenté sur la figure suivante :

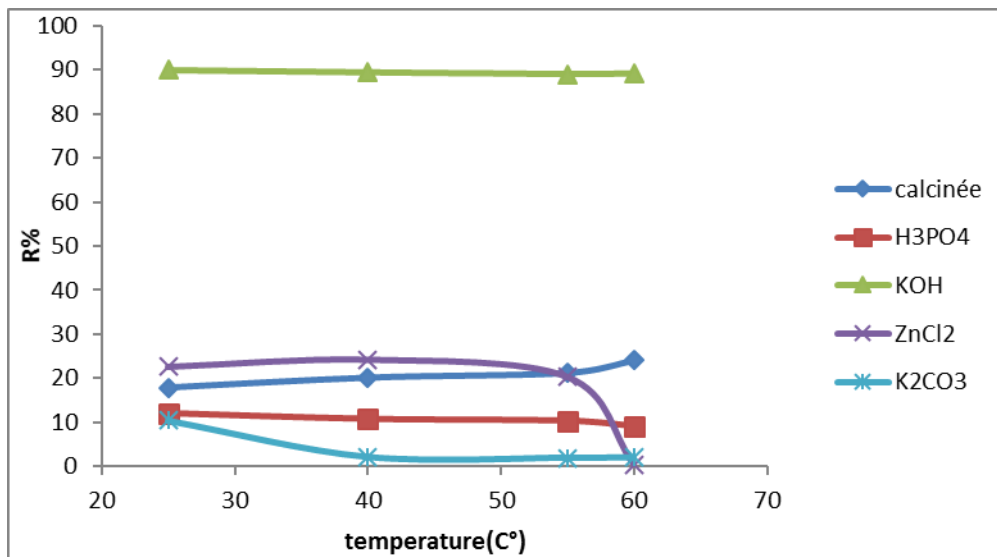


Figure IV-22 : Influence de la température du milieu sur l'adsorption du Paracétamol.

Le résultat montre que l'augmentation de la température favorise l'adsorption du paracétamol sur la plante calcinée, ceci explique l'effet endothermique de l'adsorption où celle-ci est contrôlée par le processus de diffusion. Avec l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité des particules du paracétamol en solution et la diminution des forces d'attraction ou de diffusion de celle-ci sur la surface active des adsorbants.

Par contre, pour les autres charbons, l'adsorption à un effet exothermique car les rendements diminuent quand la température augmente.

IV.4. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du paracétamol sur les différents adsorbants sont représentées sur la figure IV.23

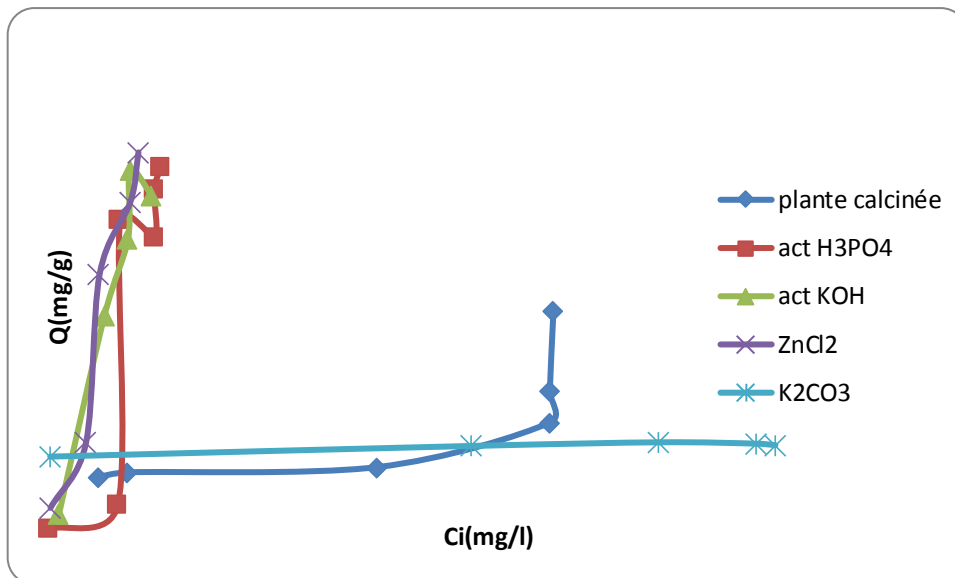


Figure IV.23 : isothermes d’adsorption du paracétamol

Tableau IV.5 : Classification des isothermes d’adsorption du paracétamol

Echantillon	Forme de l’isotherme	Echantillon	Forme de l’isotherme
Calcinée	S: La ligne droite, signifie qu’il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites.	ZnCl ₂	L: Cela signifie qu’aux faibles concentrations l’adsorption est totale.
H ₃ PO ₄	L: Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l’occupation des sites de l’adsorption.	K ₂ CO ₃	S : La ligne droite, signifie qu’il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites.
KOH	C: Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l’occupation des sites de l’adsorption.		

IV.5. Modélisation de la cinétique d’adsorption du Paracétamol

Pour mieux comprendre le phénomène d’adsorption du Paracétamol sur les adsorbants étudiés, on a appliqué deux modèles cinétiques (entre autre pseudo premier

ordre, pseudo second ordre) [29-31]. Le modèle pseudo second ordre donne un coefficient de corrélation proche de 1.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (IV.24 ; IV.25 ; IV.26 et IV.27 ; VI.28).

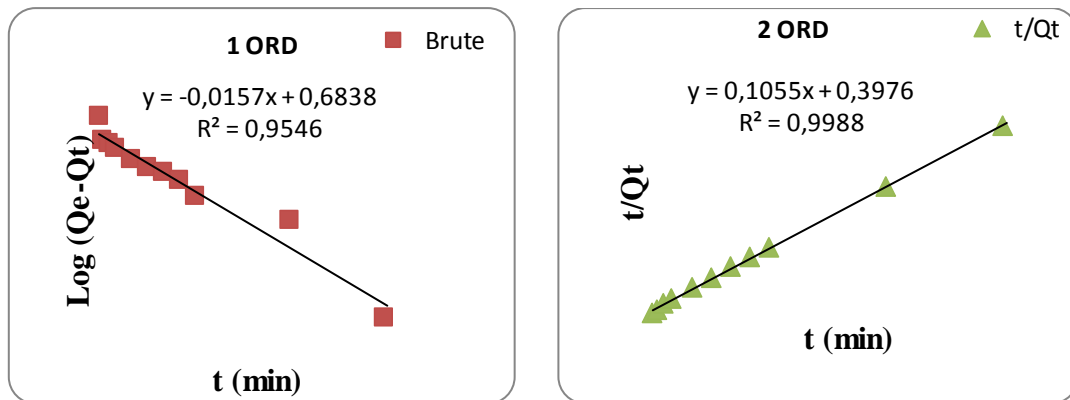


Figure IV-24 : cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de la plante Calcinée

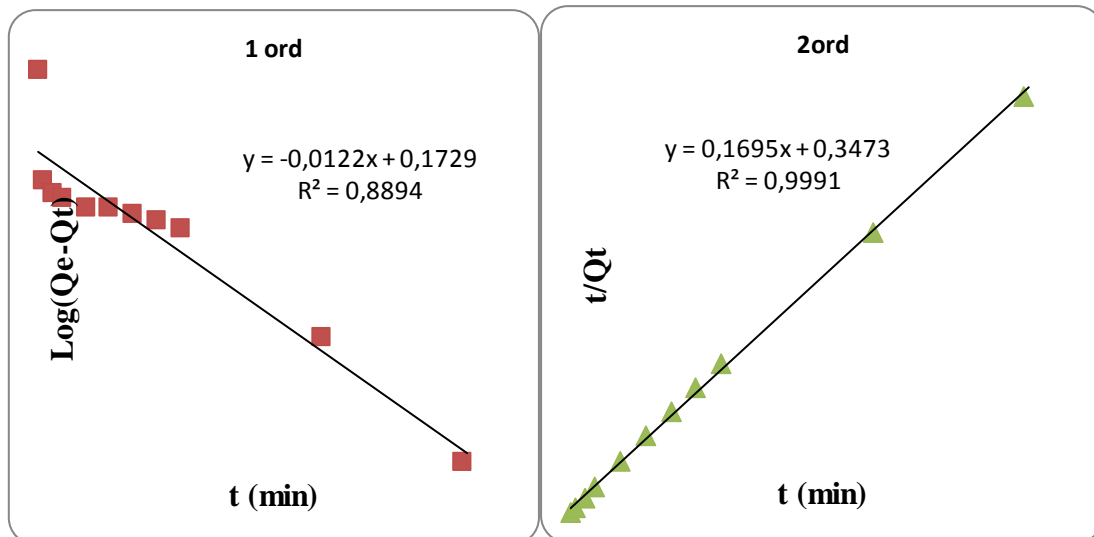


Figure IV-25 : cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de Act H₃PO₄.

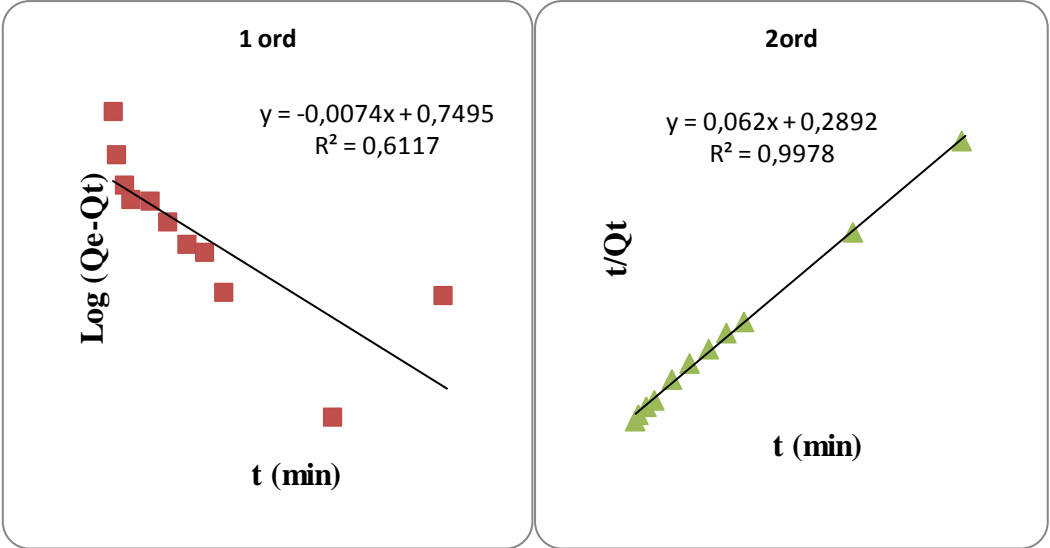


Figure IV-26: cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de KOH

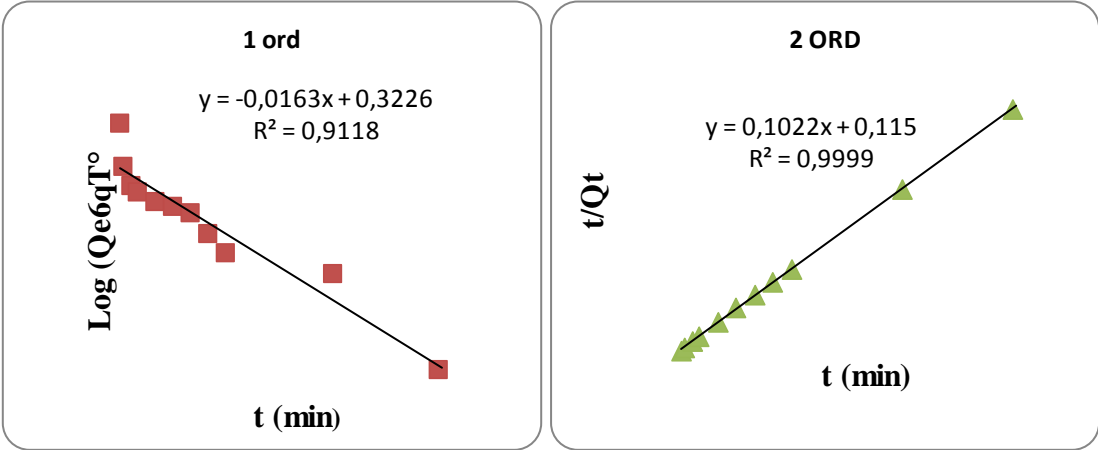


Figure IV-27 : cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de Act ZnCl₂.

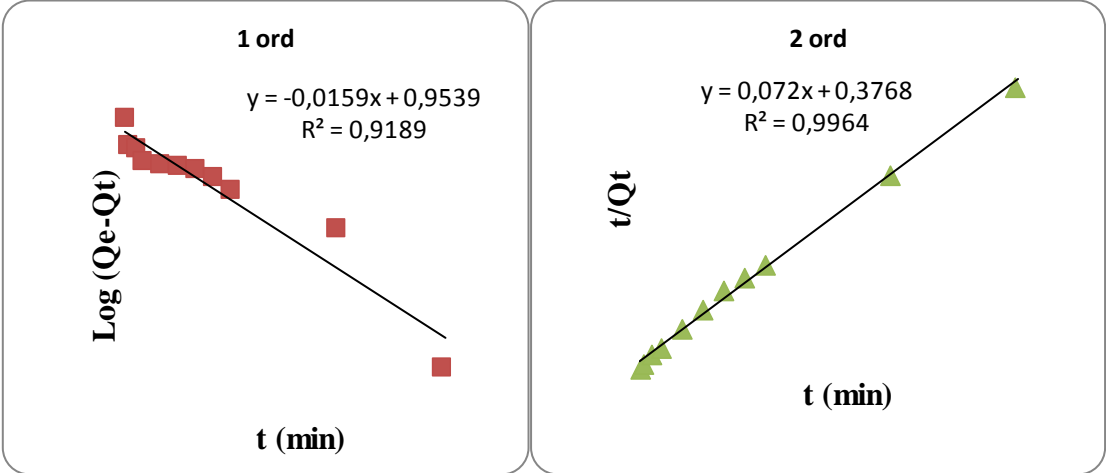


Figure IV-28 : cinétique du pseudo premier et pseudo seconde ordre de Act K₂CO₃.

On remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre (type 1) décrit parfaitement les résultats expérimentaux et les coefficients de corrélation obtenus selon les droites de régression sont très proches de l'unité. Ceci confirme la linéarité des droites. De plus, les capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculée sont très proches, ceci confirme que le modèle cinétique de pseudo-second ordre de (type 1) est approprié pour décrire les résultats expérimentaux.

Tableau IV.6 : Résultats des modèles pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de l'adsorption du paracétamol en fonction du temps.

Pseudo-second-ordre (Linéaire)				
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$				
Echantillon	Paracétamol			
	R²	K₂	q_{cal}	Q_{exp}
calcinée	0,9988	0,0279	9,4786	9,3557
Activé H3PO4	0,9991	0,0827	5,8997	5,8823
Activé KOH	0,9978	0,0133	16,129	15,8543
Activé ZnCl2	0,9999	0,0908	9,7847	9,7478
Activé K2CO3	0,9964	0,0135	13,888	13,72554

A partir des résultats des **tableau IV.6**, on remarque que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de *pseudo-second-ordre* avec un facteur $R^2 = (0,99 ; 0,99 ; 0,99 ; 0,99 ; 0,99)$ respectivement pour la plante calciné et activé par H₃PO₄, ZnCl₂, KOH et K₂CO₃.

IV-6. Modélisation des isothermes d'adsorption du Paracétamol

Les isothermes d'adsorption les plus utilisés celle de Freundlich et de Langmuir.

Les figures IV.29 à IV.33 représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du Paracétamol sur les différents adsorbants analysés.

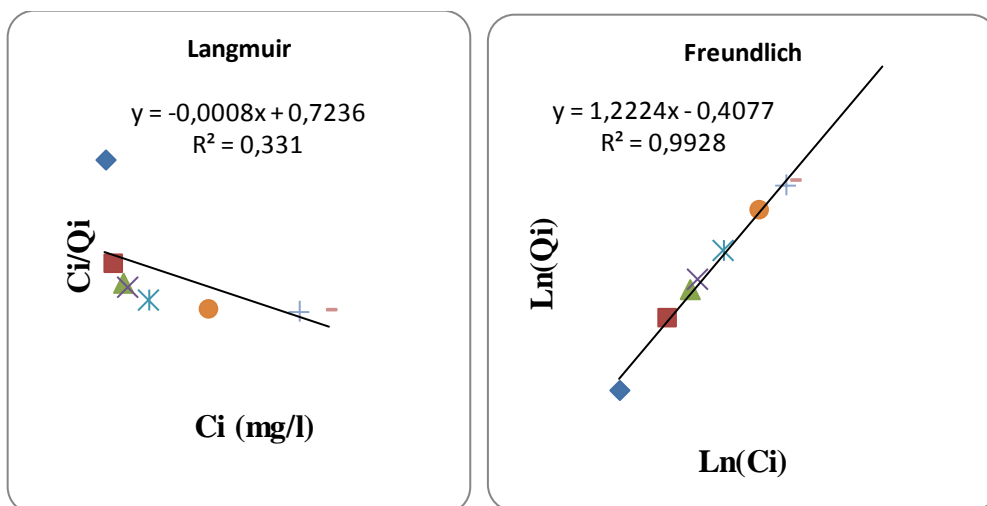


Figure IV-29 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse (plante calcinée).

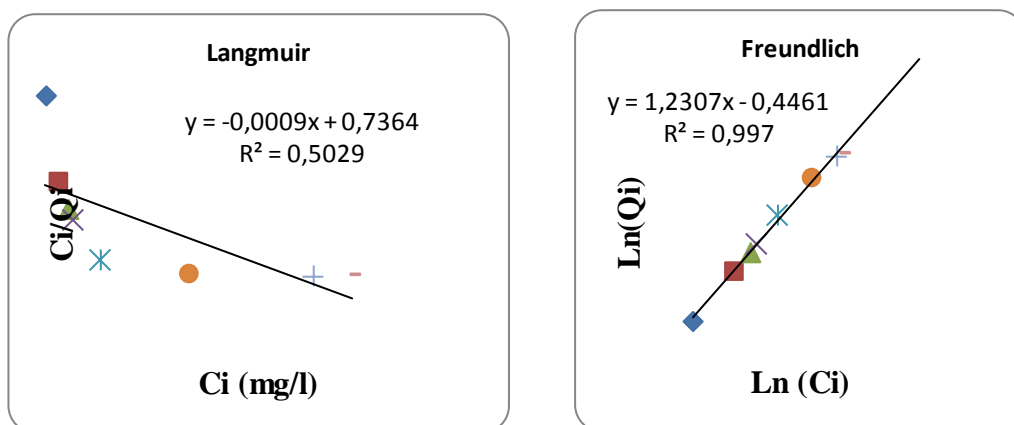


Figure IV-30 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act H₃PO₄.

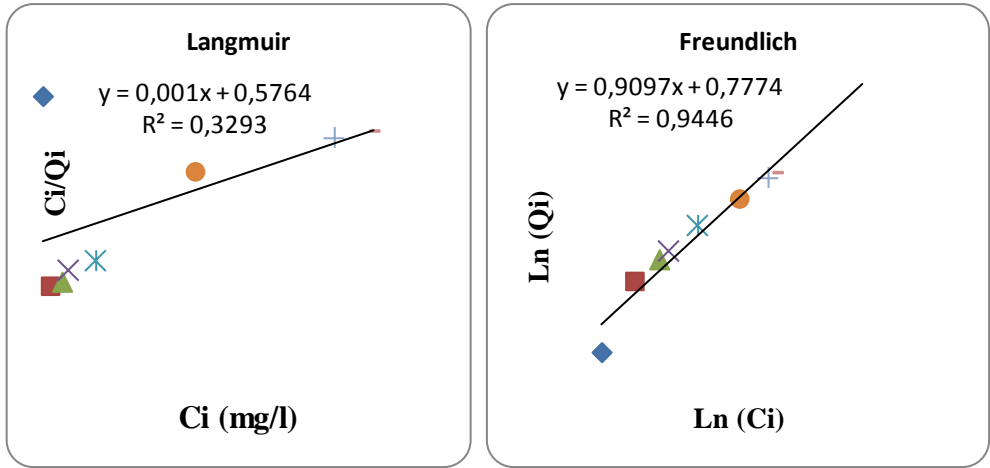


Figure IV-31 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act KOH.

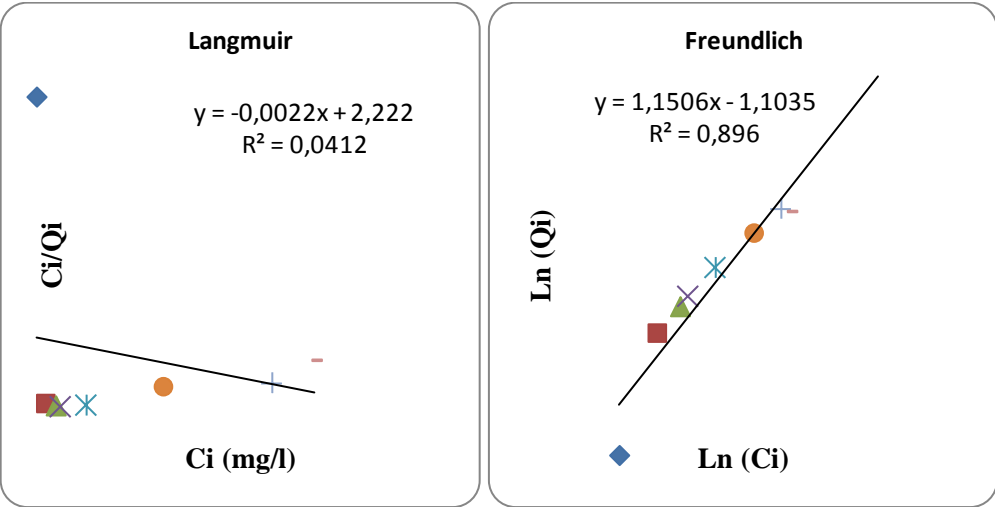


Figure IV-32 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act ZnCL₂.

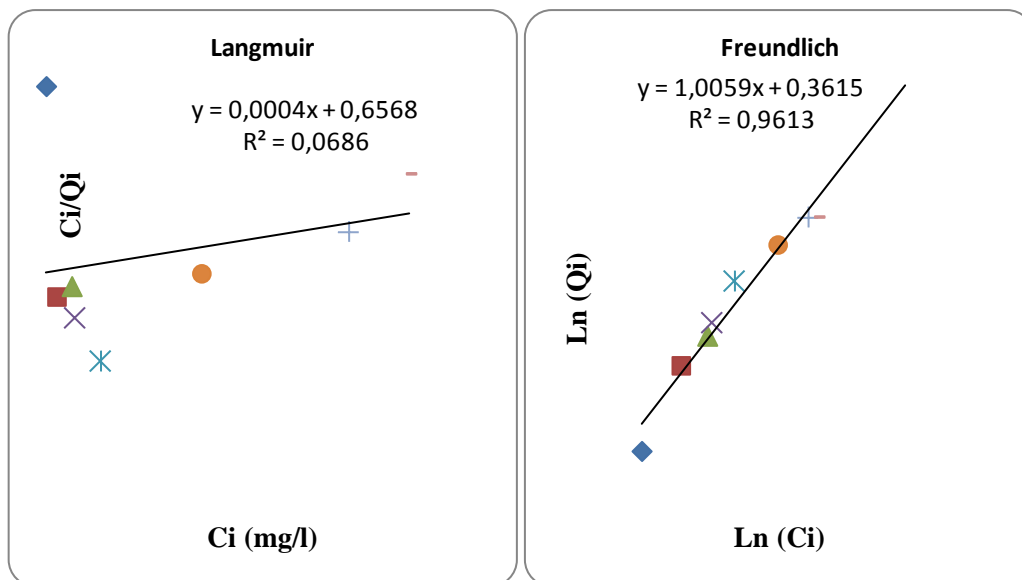


Figure IV-33 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l’isotherme du Paracétamol sur la biomasse Act K₂CO₃

Les paramètres caractérisant chaque modèle R^2 , K_f , n , K_L , Q_m sont regroupé dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Paramètre des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Paracétamol.

Echantillon	Paracétamol					
	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	R^2	K_f	n	R^2	K_L	Q_m (mg g ⁻¹)
Calciné	0,9928	0,6651	0,818	0,331	-0,0011	-1250
Act H3PO4	0,997	0,6401	0,8125	0,5029	-0,0012	-1111,1111
Act KOH	0,9446	2,1758	1,0992	0,3293	0,0017	1000
Act ZnCl2	0,896	0,8955	0,8691	0,0412	-0,0009	-454,5454
Act K2CO3	0,9613	1,4354	0,9941	0,0686	0,0006	2500

A partir de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes et proche de 1. Comparativement pour les deux modèles, le modèle de Freundlich est le plus adéquat.

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées d'un côté et de la récupération d'un produit pharmaceutiques d'un autre côté. Il a eu pour objectif d'étudier la possibilité d'utiliser la technique d'adsorption sur charbons actifs à base naturelle, « mûrier blanc », pour récupérer un rejet médicamenteux : le Paracétamol.

Dans notre étude, les charbons actifs ont été caractérisés par : le taux d'humidité, le point isoélectrique, l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG), la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB).

On peut déduire de l'étude paramétrique à savoir : la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH du milieu, la vitesse d'agitation et la température du milieu ; les points suivants :

- L'adsorption est plus rapide pour les charbons activés par ZnCl_2 et H_3PO_4 et insignifiante pour la plante naturelle.
- Le pH acide favorise l'adsorption du paracétamol
- L'adsorption du paracétamol augmente avec la masse de l'adsorbant jusqu'à la saturation
- Pour la plante calcinée, la température favorise l'adsorption du paracétamol donc l'adsorption est endothermique, et pour le reste des adsorbants les rendements diminuent donc l'adsorption est exothermique.
- Le pourcentage d'élimination augmente avec la concentration au début pour devenir ensuite stable.
- Pour la plante calcinée l'adsorption augmente avec la vitesse d'agitation, contrairement aux autres qui diminuent.
- Avec un coefficient de corrélation proche de 1 pour tous les adsorbants, c'est le modèle de second ordre (type 1) qui représente le mieux l'adsorption du paracétamol
- Les isothermes d'adsorption du paracétamol sur les charbons actifs sont décrites de manière satisfaisante.