الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHYA FARES DE MEDEA

Département de Génie des Procédés

etd'Environnement .

Mémoire de fin d'études de Master II

Présentépar :

- Mouamnia Dounia
- Safar remali Aicha

Proposé et Dirigé par :

- **Dr**. Sarrai Abd El Aziz

Thème

Optimisation par le plan D'expérience plan factoriel complets (Deux niveaux) L'adsorption des composés pharmaceutiques présent dans les effluents aqueux.

2019/2020

Remerciement :

Nous tenons à remercier tout d'abord le dieu de nous avoir donné le courage d'accomplir ce travail.

Dr. Sarrai Abd El Aziz, soit également vivement remercié pour sa patience et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils et sa disponibilité.

Nous remercions **M^{me} Meriem Ben Haoua** de nous avoiraider pour réaliser ce travail dans son laboratoire

Nous remercions les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

A tous nous enseignants qui nous ont initié aux valeurs authentique ; en signe d'un profond respect.

Enfin, merci à mes amis qui ont partagé au quotidien mes espoirs et Mes inquiétudes, qui m'ont réconforté dans les moments difficiles et Avec qui j'ai partagé d'inoubliables instants de détente.

Merci à vous tous

Dédicace

À mes chers parents

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

Mon professeur et cher père, que Allah te protège toujours pour moi

Ma mère votre affection, vos sacrifices démesurés et votre soutien tant moral que matériel m'ont permis D'atteindre mon but.

Je prie Allah le tout puissant, de vous protéger et de vous procurer santé, bonheur et longue vie...

Mes sœurs: Salima ,Zahra, Assai ,wassila et nadjia

Mes très chères frères : Fathi , Samir et Cherif

Mes très chères amies: Bouthina, Yousera, Amina et Ma coéquipière: Aicha .

À nos adorables enfants : Sabrina , Meriem, Fayez
Acheraf et Ahmed Cherif
À tous ceux qui me connaissent, et surtout qui m'aiment.

Je dédie ce modeste travail

DOUNIA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents.

Mon père, Ma mère,

Les mots ne suffisent pas pour vous remercier assez ;

Ma mère pour m'avoir mis au monde et pour m'avoir accompagné tout le long dema vie. Je lui dois une fière chandelle.

Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

J'espère toujours resterfidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises.
J'espère que j'ai pu réaliserl'un de vos rêves en suivant mes études.

A mon très cher frère: Abd Elbasset.

A mes chères soeurs:Abla, Manel, Ikram, Yousra et Israa.

A mes amies :Imene, Fatima El Zahraa.

A ma coéquipière : Dounia

À nos adorables enfants :Ahmed Tamim, ELmoatassim Billah,Ania et Miral

Et sans oublier mon enseignant **Dr Sarrai Abd El Aziz.**

Et tous ceux qui me sont chers.

AICHA

SOMMAIRE *:*

SOMMAIRE : 3
NOMENCLATURE : 6
Liste des Figures : 8
Liste des Tableaux : 10
Résumé : 11
Introduction générale : 1
REFERENCES : 3
Chapitre 01 : Etude bibliographique 4
I. Introduction : 4
I.1 Généralité sur l'eau : 5
I.1.1 L'eau (Algérie) : 5
I.1.2 Les problèmes des eaux : 6
I.1.3 Pollution de l'eau : 7
I.1.3.1 Pollution des eaux pharmaceutiques : 7
I.1.3.2 Pollution des eaux industriels : 7
I.1.3.3 Pollution des eaux domestiques : 8
I.1.3.4 Pollution des eaux agricoles : 8
I.1.4 Techniques de traitement de l'eau : 8
I.1.4.1 Traitements physiques : 9
I.1.4.2 Traitements thermiques : 9
I.1.4.3 Traitements biologiques : 9
I.1.4.4 Traitements chimiques : 10
I.1.5 Procédés de traitement des eaux : 10
I.1.5.1 Procédés biologiques : 10
I.1.5.2 Incinération : 10
I.1.5.3 Procédés oxydation avancée : 11
I.1.5.4 La photocatalyse : 11
I.1.5.5 Procédés d'adsorption : 12
I.2 Conclusion : 13

REFERENCES :.....14
Chapitre 02 : Techniques d'adsorption.....17
II. Généralités sur le phénomène d'adsorption :.....17
II.1 Introduction :.....17
II.2 Définition :.....17
II.3 Classification des phénomènes d'adsorption :.....19
II.3.1 Types d'adsorption :.....19
II.3.2 Adsorption chimique (ou chimisorptions) :.....19
II.3.3 Adsorption physique (ou physisorption) :.....19
II.4 Mécanisme d'adsorption :.....19
II.4.1 Transfert de masse externe :.....20
II.4.2 Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) :.....20
II.4.3 Diffusion de surface :.....22
II.5 Isotherme d'adsorption :.....22
II.6 Classification des isothermes d'adsorption :.....22
II.7 Modélisation mathématique des isothermes :.....22
II.7.1 Modèle d'adsorption de Langmuir :.....22
II.7.2 Modèle de Freundlich :.....22
II.7.3 Modèle de Temkin :.....22
II.8 Facteurs influents sur l'adsorption :.....22
II.8.1 Conditions opératoires :.....22
II.8.2 Nature de l'adsorbât :.....22
II.8.3 Structure de l'adsorbant :.....22
II.8.4 Charbons actifs :.....23
II.8.4.1 Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs :.....22
II.8.4.2 Structure poreuse d'un charbon activé :.....22
II.8.4.3 Nature chimique de la surface d'un charbon activé :.....22
REFERENCE :.....22
Chapitre 03 : Matériels et méthodes.....24
III. Introduction :.....24
III.1 Choix de la molécule de référence :.....24
III.1.1 Amoxicilline :.....25
III.1.2 Réactifs et solvants :.....26
III.1.3 Charbons actifs :.....26
III.2 Techniques analytiques :.....27

III.2.1 La Spectrophotométrie : 27
III.2.2 Mode opératoire : 28
III.3 Modélisation et optimisation : 28
III.3.1 Définition des plans d'expériences : 29
III.3.1.1 Objectif et principe des plans d'expériences : 31
III.3.1.2 Avantages des plans d'expériences : 32
III.3.1.3 Types des plans d'expériences : 32
III.4 Plans factoriels complets à deux niveaux (2k) : 33
III.4.1 Détermination de l'équation du modèle : 34
REFERENCES : 37
Chapitre 04 : Résultats et discussion 41
IV. Introduction : 41
IV.1 Etudes préliminaires : 41
IV.1.1 Etude de l'effet du pH : 41
IV.1.2 Effet de la concentration initiale de l'adsorbant : 42
IV.1.3 Effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline : 44
IV.1.4 Effet du temps de réaction : 45
IV.1 CONCLUSION : 46
Conclusion générale : 49
Annexe : 53

NOMENCLATURE :

ADE	Algérienne Des Eaux.
AMX	Amoxicilline.
B	Constante liée à la chaleur d'adsorption.
B	Vecteur des coefficients.
bT	Variation de l'énergie d'adsorption (kJ.mol-1).
C_0	La concentration initiale de soluté (mg/L).
Ce	La concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/L).
CO_2	Le dioxyde de carbone.
COOH	Acide carboxylique.
Fe^{+2}	L'oxyde de fer (II).
Hcl	L'acide chlorhydrique.
H_2O	L'eau.
H_2O_2	Le peroxyde d'hydrogène.
I	La matrice identité.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
Kf	Constante de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.
KT	La constante de l'isotherme de Temkin (L.g-1).
m	La masse d'adsorbant utilisé (g).
MES	Matière en suspension.
N	Le nombre de combinaisons possible (nombre d'essais).
NaOH	L'hydroxyde de sodium.
NH_2	L'ion amidure.
O_3	L'ozone, ou trioxygène.
OH	L'hydroxyde.
OMS	Organisation Mondiale de la Santé.
P	La pression.
PH	Le potentiel hydrogène.
PKa	La constante d'acidité.
POA	Des Procédés d'Oxydation Avancée.

q	La quantité de soluté adsorbée (mg/g).
Qe	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mol/g).
qm	Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g).
R	Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol-1K-1).
T	Température (K).
UV	Ultraviolet (UV).
V	Volume de solution (L).
x	Masse adsorbée à l'équilibre (mg).
X	Matrice des effets, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé.
Xi	Facteurs ou variables d'entrées du système, ils peuvent être continus ou discrets qualitatifs ou quantitatifs.
Xt	La matrice transposée de X, (X^tX) est la matrice d'information et $(X^tX)^{-1}$ est la matrice de dispersion.
Y	Réponse du système.
Z°j	Variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude.
Z°jmax	Valeur maximale de la variable réelle.
Z°jmin	Valeur minimale de la variable réelle.
Δz_j^0	Unité de variation suivant l'axe zj.

Liste des Figures :

Chapitre I :

FigureI.1 Distribution de l'eau dans le monde.

FigureI.2 Disponibilité en eau douce.

Chapitre II:

Figure II.1 Phénomène d'adsorption.

Figure II. 2 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface.

Figure II.3 Classes des isothermes d'après Gilles et al.

Figure II-4 Représentation de la structure poreuse du charbon actif.

Figure II-5 (A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution d'un charbon actif commercial ; (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure du charbon.

Figure II-6 Structure des fonctions de surface à caractère basique.

Figure II-7 Structure des fonctions de surface à caractère basique.

Chapitre III:

Figure III .1 Structure moléculaire de l'Amoxicilline.

Figure III.2 Le charbon active utilisé.

FigureIII.3 Prise de vue de spectrophotomètre, utilisé au cours de notre étude.

FigureIII.4 Système de la boite noire.

FigureIII.5 Système de la boite noire.

Chapitre IV :

Figure IV.1 Effet du pH sur le taux d'adsorption de l'Amoxicilline (concentration de l'adsorbant = 0.3 g. L-1 et concentration initiale d'Amoxicilline = 15 mg. L-1).

Figure IV.2 Taux d'adsorption de l'Amoxicilline sous différentes concentrations de l'adsorbant (pH = 3,0 et concentration initiale d'Amoxicilline = 15 mg. L-1).

Figure IV.3 Effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline sur le taux d'adsorption.

Liste des Tableaux :

Chapitre II:

Table I. 1 Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique, [8,9]

Chapitre III :

Tableau III .1 Réactifs utilisés dans les différentes expériences.

Tableau III.2 Matrice d’expériences.

Résumé :

L’objectif principal de cette étude est la modélisation par un plan factoriel complet à deux niveaux du procédé d’adsorption d’un polluant émergent, à savoir l’Amoxicilline (AMX) sur le charbon actif commercialisé. L’étude cinétique a révélé que l’équilibre d’adsorption est atteint au bout de 2 min de contact de l’AMX et le charbon commercialisé. Les conditions optimales retrouvées pour l'adsorption d’Amoxicilline étaient un pH égal à 3,00, une concentration de charbon actif de 0,5 g.L-1, une concentration initiale de AMX de 15 mg. L-1 dans une période de 90 min. Dans les conditions optimales, l'efficacité d'élimination de AMX s'est approchée de 97,1%.

Mots clés : Amoxicilline, adsorption, charbon actif, plans d’expériences, plans factoriels complets à deux niveaux.

Abstract:

The main objectives of this work were to study, in batch reactor, the removal of one emerging pollutants, namely Amoxicillin (AMX) a, from aqueous solution using an activated carbon as adsorbent and to investigate the individual and interactive effects of the initial concentration of pollutant, adsorbent dosage, and pH of solution on the adsorption response by using full 2k factorial design at tow levels.

The experimental results and statistical analysis approved that first order model can adequately represent the experimental data at 95% confidence level. The optimal conditions found for AMX adsorption were; pH value of 3,00, active carbon concentration of 0,5 g.L-1,

AMX initial concentration of 15 mg. L-1, in a period time of 90 min. Under the optimized conditions, the removal efficiency of AMX approached 97,1 %

Key words: Amoxicillin, adsorption, activated carbon, experimental design, full 2k factorial design.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو نمذجة العوامل الخارجية المؤثرة على عملية امتصاص، الاموكسيسيلين (AMX)على الفحم التجاري في مفاعل مغلق باستعمال تصاميم تجريبية متبعة على أساس التغيير في المستويين الأدنى والأعلى للعوامل المدروسة لهذا الغرض النماذج الرياضية المفضلة التي تفسر معدل امتصاص (AMX) وفقا للعوامل المؤثرة بينت بان المعدلات من الدرجة الأولى هي التي تفسر هذه الظاهرة دراسة هذه المعادلات مكنتنا من اكتشاف تأثير كل عامل على حدة وأيضا على بعضهما البعض .

كشفت الدراسة الحركية إن توازن الامتصاص قد تم التواصل إليه بعد دقيقتان من تلامس كل من (AMX) مع الفحم التجاري وكانت الظروف المثلى التي تم العثور عليها لامتصاص الاموكسيسيلين هي كالاتي :درجة الحموضة 3.05، تركيز الفحم التجاري 0.5 غ/ل، تركيز الاموكسيسيلين 15 ملغم/ل في فترة زمنية تقدر ب 90 دقيقة. في ظل الظروف المثلى، كفاءة إزالة الاموكسيسيلين اقتربت من 97.10٪.

لكلمات الدالة:أموكسيسيلين، امتصاص، الفحم المنشط، التصاميم التجريبية، الخطط كاملة من مستويين.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

La civilisation moderne améliore considérablement la qualité de la vie. Maismalheureusement, elle est accompagnée par des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et deplus en plus nocifs. La pollution est partout, qu'il s'agit de l'air, de l'eau ou du sol.

Leurs qualités varient inversement avec le bien être de la population. Et une despréoccupations majeures de l'humanité est la lutte contre la pollution à l'égard des nuisancesnotables engendrées par cette dernière sur l'environnement.

La pollution des eaux par certains produits chimiques, industriels (hydrocarbures,phénols, colorants, …) ou agricoles (pesticides, engrais) entraîne une dégradation de l'environnement qui ne cesse de s'aggraver et risque de poser pour les générations futures degraves problèmes de santé et d'environnement [1].

La plupart du temps l'industrie textile, sont généralement responsable de la pollutiond'eau par les rejets d'effluents aux sources d'eau. Ces derniers sont toxiques et ont des effetscancérogènes qui ont influencé l'environnement et également l'être humain. Les effluentscolorés deviennent un problème écologique important en raison de la difficulté de leurenlèvement par le processus physico-chimique et biologique conventionnel de traitement [2].

La protection de l'eau de surface comme source pour la production d'eau potable estdevenue une question importante pour la société. Pour pallier à ces problèmes, des chercheursont concentré leurs efforts aux développements de méthodes de traitements (procédésphysico-chimiques et biologiques) et de disposition de ces déchets toxiques [1,2]. Lesméthodes de traitements telles que la précipitation, la coagulation, résine échangeuse d'ions,nanofiltration, l'oxydation et la réduction ont toutes été appliquées jusqu'à aujourd'hui.

Dans cette optique, le traitement par la technique d'adsorption est le procédé le plusutilisé à cause de son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettanten jeu des interactions solide- liquide.

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et surfaces spécifiques qu'ils développent,les charbons actifs présentent un fort pouvoir adsorbant, et demeurent, malgré leursprix élevé la technique de choix dans ce domaine.

Dans le domaine de l'adsorption dynamique, en réacteur continu sur lit fixe, lecharbon actif demeure le seul support solide poreux à être utilisé aujourd'hui. La conceptiond'un tel procédé exige le choix approprié de certains paramètres caractérisant le lit fixe àsavoir : le type de l'adsorbant, le temps de séjour et la hauteur du lit, la concentration de polluants utilisés. Bien que le charbon actif se caractérise par un grand pouvoir adsorbant dûessentiellement à sa grande surface spécifique [3]

L'objectif de ce travail porte sur l'étude d'un traitement physico-chimique tel que leprocédé d'adsorption. Nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un polluantde nature pharmaceutique par adsorption. Nous avons choisi comme exemple dansce sujet, les effluents organiques utilisés dans le domaine pharmaceutique et textile sur un charbon actif. Afin d'étudier leurs capacités d'adsorption, afin de mener à bien le travail, ce mémoire s'organise principalement autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous donnons une généralité sur l'eau, le problème de lapollution de l'eau, et nous présentons les différentes techniques utilisées pour le traitement des eaux usées.

Dans le deuxième chapitre ; nous avons présenté la technique d'adsorption (définition ; méthodes d'adsorption ; les modèles d'adsorption .....) et généralité sur l'adsorbât Le troisième chapitre ; c'est une présentation détaillée du matériel et des méthodes expérimentales utilisés dans ce travail.

Le quatrième chapitre ; de la thèse comprend deux parties :

- Dans la première partie ; une présentation des résultats obtenus ainsi que leursinterprétations et discussion,
- La douzième partie consacrée à une étude numérique ; optimisation et modélisation en utilisant le Modde-6

En fin, une conclusion, où nous présentons les principaux résultats obtenus et quelques perspectives.

REFERENCES :

[1] F. Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques oubiologiques pour traitement des rejets liquides de l'industrie textile, Thèse dedoctorat, Université Marrakech, Maroc, 2008.

[2] P. Pichat, Water Science and Technology, Volume 35, Issue 4, 1997.

[3] H. Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, Volume I,

CHAPITRE 01 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 01 : Etude bibliographique

I. Introduction :

L’eau est un composé chimique ubiquitaire sur terre, essentiel pour tous les organismes vivants connus. L'eau est un composé chimique simple, liquide à température et pression ambiantes. L'eau est gazeuse au-dessus de 100°C (212°F) et solide en dessous de 0°C (32°F). Sa formule chimique est H2O, c'est-à-dire que chaque molécule d'eau se compose d'un atome d'oxygène et de deux atomes d’hydrogène [1]. C’est notamment un solvant efficace pour la plupart des corps solides trouvé sur terre, l’eau est quelque fois désigné sous le nom de « solvant universel ».

L’eau, élément indispensable à la vie, est une part essentielle du patrimoine mondial, mais aussi essentielle aux activités humaines (Agricoles, industrielles, domestiques…). Une eau est dite potable ou eau de consommation quand elle satisfait un certain nombre de caractéristiques la rendant propre à la consommation humaine [1].

Du fait de la croissance démographique, de l’accroissement des besoins pour l’agriculture et l’industrie, du changement des habitudes de consommation, de l’expansion des réseaux d’approvisionnement en eau, des changements climatiques, la demande en eau, dans son ensemble [2].

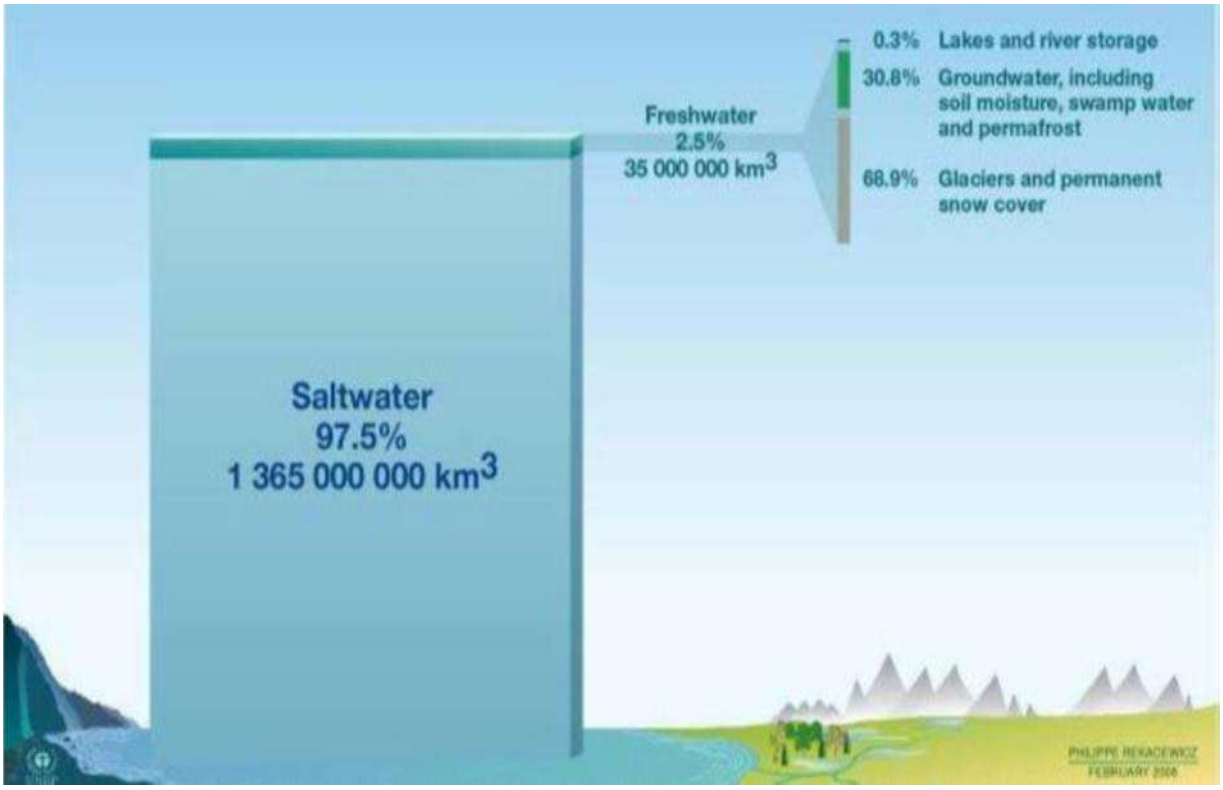


Figure 1.1 : Distribution de l'eau dans le monde, [3]

I.1 Généralité sur l'eau :

I.1.1 L'eau (Algérie) :

La situation de l'eau en Algérie est un problème d'une brulante actualité, notamment en matière d'alimentation en eau potable [4].

L'ampleur de la tâche est considérable au regard de l'état des lieux. Car malgré d'importantes réalisations d'infrastructures hydrauliques, on peut considérer que la presque totalité des villes algériennes connaît un problème l'approvisionnement en eau potable.

A travers des exemples de gestion de l'eau en milieu urbain de quelques villes, nous essayons de faire ressortir les problèmes posés par l'alimentation en eau potable et les dysfonctionnements à des niveaux multiples.

Pour la méthodologie et l'organisation de cette approche, nous avons suivi le cheminement suivant :

- La ville et ses besoins en eau.
- La confrontation entre les ressources et les besoins.
- La distribution de l'eau.
- La gestion actuelle de l'eau urbaine et ses problèmes [4].

I.1.2 Les problèmes des eaux :

Le problème de l'utilisation et de la gestion des eaux se pose avec acuité pour beaucoup de pays dont la pluviométrie annuelle est insuffisante pour un développement socio-économique convenable. Pour l'Algérie, ce problème est accentué par son industrialisation croissante qui nécessite énormément d'eau. Pour toutes ces raisons, l'algérienne des eaux (ADE), Etablissement public de production de gestion et de distribution d'eau, ne peut fournir régulièrement le même volume d'eau. Lors de périodes de sécheresse, des restrictions sont parfois imposées [5].

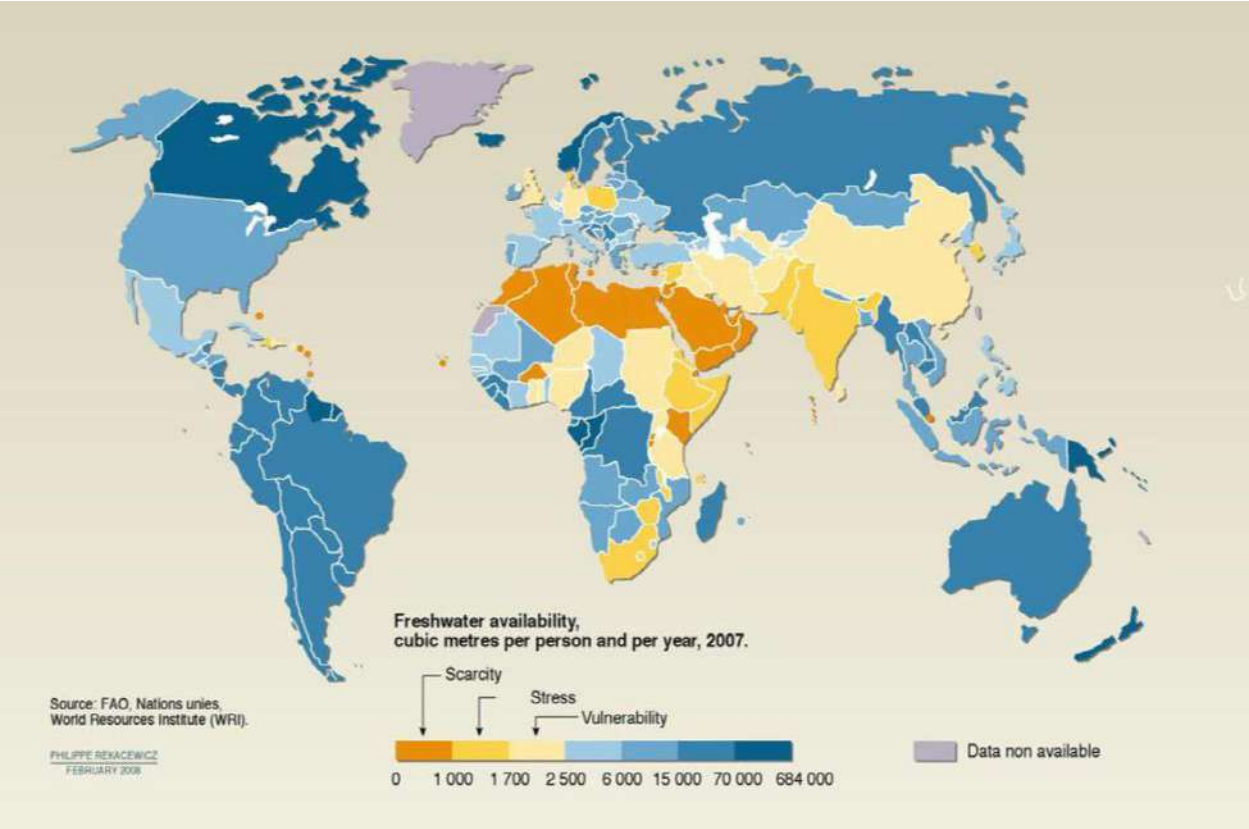


Figure 1.2 : Disponibilité en eau douce, [6]

I.1.3 Pollution de l'eau :

Les qualités admises d'une eau d'alimentation impliquent la garantie de son innocuité vis-à-vis de l'homme qui est appelé à la consommer. Une eau potable doit présenter un certain nombre de caractères physiques, chimiques et biologiques et répondre, à certains critères essentiels (incolore, insipide, inodore…) appréciés par le consommateur. Toutefois, ses qualités ne peuvent pas se définir dans l'absolu, ni d'une manière inconditionnelle. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édicté des normes internationales pour l'eau de boisson [7].

I.1.3.1 Pollution des eaux pharmaceutiques :

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale décontamination de l'environnement par les médicaments à usage humain [8]. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [8].

I.1.3.2 Pollution des eaux industriels :

Les eaux usées industrielles sont des rejets liquides issues des procédés de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation [9]. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques. Selon leur origine industrielle elles peuvent également contenir :

- Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage) ;
- Des hydrocarbures (raffineries) ;
- Des métaux (traitements de surface et métallurgie) ;
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimiques diverses, tanneries) ;
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

I.1.3.3 Pollution des eaux domestiques :

Elle est due aux rejets domestiques qui sont constitués principalement par les eaux de cuisine, de lessive et de toilette, ainsi que l'eau de lavage des locaux. Ce type d'eau, véhicules essentiellement des produits organiques biodégradables caractérisés par des teneurs en azote ammoniacal élevées, des matières en suspension, et matières dissoutes. La pollution domestique est la cause principale de l'augmentation du phosphore dans les eaux usées, substance responsable, avec les nitrates, des phénomènes d'eutrophisation [10].

I.1.3.4 Pollution des eaux agricoles :

L'agriculture constitue une source de pollution par son apport en engrais, en pesticides et en insecticides. Les premiers étant riches en azote, entraînent une augmentation de la teneur des eaux superficielles et souterraines en nitrates, ce qui a des incidents sanitaires non négligeables. Quant au pesticides et insecticides, largement utilisés afin d'exterminer les herbes et les insectes propagateurs de maladies afin d'augmenter la récolte, cependant, ils constituent une source de pollution considérables [10].

I.1.4 Techniques de traitement de l'eau :

Pour traiter une eau, il faut généralement combiner plusieurs traitements élémentaires dont les bases peuvent être physiques (techniques séparatives), chimiques (oxydation et désinfection) ou biologiques, qui ont pour effet d'éliminer ces matières en suspension, puis les substances colloïdales et enfin certaines substances dissoutes (minérales ou organiques) [11].

I.1.4.1 Traitements physiques :

Le premier traitement possible est un dégrossissage, ayant pour but d'éliminer les matières de grandes dimensions susceptibles de gêner la mise en œuvre des autres traitements. Il peut comporter :

a. Un dégrillage :

-permet de protéger les ouvrages aval contre l'arrivée de gros objets susceptibles de provoquer des bouchages dans les tuyauteries de liaison.

-de séparer et d'évacuer facilement les matières volumineuses charriées par l'eau brute.

b. Un macrotamissage : il est impératif si l'eau charrie des herbes, des feuilles, des débris plastiques.

c. Un dessablage : il est indispensable quand les appareils de traitements qui suivent sont susceptibles d'être fortement affectés par des quantités notables de sable.

d. Un déshuilage de surface.

e. Un débourbage : nécessaire quand la quantité de MES de l'eau brute à éliminer (limons, argile…) dépasse la capacité de concentration et d'extraction des décanteurs situés en aval [12].

I.1.4.2 Traitements thermiques :

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé en industrie est l'incinération. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [13].

I.1.4.3 Traitements biologiques :

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en

anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [14].

I.1.4.4 Traitements chimiques :

Il s'agit d'un ou plusieurs traitements complémentaires qui améliorent un paramètre spécifique de la qualité de l'eau rejetée en vue de protéger le milieu récepteur dans une zone localement plus vulnérable. Parmi les traitements existants, nous pouvons citer :

a. La désinfection.
b. Les traitements de finition.
c. Le traitement sur charbon actif.

I.1.5 Procédés de traitement des eaux :

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

I.1.5.1 Procédés biologiques :

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [16].

I.1.5.2 Incinération :

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Ils ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la Co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de

soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1,19%.

I.1.5.3 Procédés oxydation avancée :

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée (POA), elles jouent un rôle prépondérant dans l'épuration des eaux usées, [18], et sont considérées comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau, [19]. Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH● en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants, leur durée de vie est très courte 10-9 s, [20].

I.1.5.3.1 Procédés photochimique homogène :

- Photolyse H2O2/UV.
- Procédé O3/UV L'ozone.
- Photo-peroxonation (O3 / H2O2 / UV).
- Procédé Fenton (Fe2+/H2O2).
- Procédés Photo-Fenton (Fe2+/H2O2/UV) [21].

I.1.5.4 La photocatalyse :

La photocatalyse est utilisée dans la présente thèse comme prétraitement conduisant à la formation de sous-produits probablement moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial. L'étape de traitement biologique permet ensuite de compléter l'épuration de l'effluent. Ce couplage se justifie par la volonté d'accéder à une minéralisation complète des colorants, en réduisant le temps de traitement par photocatalyse et, par conséquent, les coûts de fonctionnement. La particularité de ce procédé est l'utilisation de bactéries non pathogènes donc sans danger pour l'homme et l'environnement [22].

L'intérêt principal pour l'étude de la dégradation photo catalytique de polluants aqueux est surtout de minéraliser la pollution jusqu'à la formation de CO2, H2O et sels, ou au minimum,

augmenter la biodégradabilité, diminuer la toxicité. Cependant, peu de réacteurs sont capables de traiter de grands débits à l'échelle pilote [22].

I.1.5.5 Procédés d'adsorption :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [23].

L'adsorption des molécules organiques, telles que celles des colorants et des produits phénoliques, sur charbon actif est une technique de traitement efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût. De plus, cette technique ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de traitement des déchets solides [24-25].

I.2 Conclusion :

Ce chapitre a présenté, un aperçu sur les sources de pollution et les divers techniques et procédés de dépollution. L'utilisation d'un adsorbant pourrait permettre de concentrer un polluant afin d'améliorer la vitesse d'un traitement par l'adsorption. Parmi les différents adsorbants utilisés en pratique, nous avons relevé l'intérêt des produits à très faible coût et facilement disponibles.

REFERENCES :

[1] Technique de la gestion et de la distribution de l'eau ; édition (2009).

[2] (Falizi et al., 2018 ; Quist-Jensen et al., 2015).

[3] G. Akkaya, A. Özer, Biosorption of Acid Red 274 on Dicranella varia: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, Process Biochem. 40 (2005) 3559–3568. doi : 10.1016/j.procbio.2005.03.048.

[4] Hazourli, S., Boudiba, L., & Ziati, M. (2007). Caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'El-Hadjar, Annaba. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828, 6.

[5] Larhyss/Journal n°06, Décembre 2007.

[6] D.J. Akhurst, G.B. Jones, M. Clark, D. McConchie, Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (BauxsolTM), Environ. Chem. 3 (2006) 65–74. doi :10.1071/EN05038.

[7] A. KHADRAOUI, S. TALEB, « Qualité des eaux dans le sud algérien (potabilité- pollution et impact sur le milieu) », (2008).

[8] Hazourli, S., Boudiba, L., & Ziati, M. (2007). Caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'El-Hadjar, Annaba. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828, 6.

[9] M. Aulinas, P. Tolchinsky, C. Turon, M. Poch, U. Corte, Engineering Applications of Artificial Intelligence Argumentation-based framework for industrial wastewater discharges management, 25 (2012) 317–325. doi : 10.1016/j.engappai.2011.09.016.

[10] Larrieu, J. (2018). Avant-propos. Les Métamorphoses de La Marque, 11–12. https://doi.org/10.4000/books.putc.2596

[11] Saaoui, Bouzid, « Adduction et dimensionnement de la station de traitement des eaux de barrage de Tichi Haff », mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia, (2005).

[12] DEGREMONT, « Mémento technique de l'eau », Deuxième édition Tom1, (2005).

[13] (L 'université et al., 2012)

[14] ZHENHU H., HUI C., FENG J., SHOUJUN Y., (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials, Vol 173, p292–297.

[15] [DEGREMONT, 1989] DEGREMONT Mémento technique de l'eau. Tome 1 & 2, Collection Degrémont, ISBN 2-9503984-0-5, 1989, 1459 p.

[16] ZHENHU H., HUI C., FENG J., SHOUJUN Y., (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials, Vol 173, p292–297.

[18] Ollis D.F., Al-Ekabi H., Eds, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993), pp. 421-434.

[19] Glaze W.H., Kang J.W., Aieta E.M., Ozone–Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplie, in : Proc. 2nd Int. Conf. On the Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment. Tek Tran Intern., Ltd., Edmonton, Alberta, April 28–29 (1987), p. 233-.

[20] Shu H.Y., Chang M.C., Decolorization effects of six azo dyes by O3, UV/O3 and UV/H2O2 processes, Dyes and Pigments, 65 (2005), pp. 25-31.

[21] Chacon Juan Matıas, Leal Ma. Teresa, Sanchez Manuel. Bandala Erick R, Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, Dyes and Pigments, 69 (2006), pp. 144-150.

[22] Bahnemann D., Photocatalytic water treatment : solar energy applications. Solar Energy, 77 (2004), pp. 445- 459.

[23] FARINES V., BAIG S., ALBERT J., MOLINIER J., LEGAY C. (2003) Ozone transfer from gas to water in a co-current up-flow packed bed reactor containing silica gel. Chemical Engineering Journal, 91

[24] M.Bisson, R.Dujardin, M.Rose, C. Lambre, M.Gabarda, Elimination parincinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux.

Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94-04-0223, 1995.

| 25] W. T. Sai, C. M. F. Hsich, H. F. Sun , C.W.Lai, regeneration of bleaching day waster by chemical activation with chloride salts, journal of environment science and health, 38 (2003) 685-696.

[26] F. EDLIN, 1992, Ed. Cebedoc SPRL.

CHAPITRE 02: TECHNIQUESD'ADSORPTIO N

Chapitre 02 : Techniques d'adsorption

II. Généralités sur le phénomène d'adsorption :

II.1 Introduction :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [1].

II.2 Définition :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans les effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [2]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico chimiques de l'adsorbat [3]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide des forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deuxtypes d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

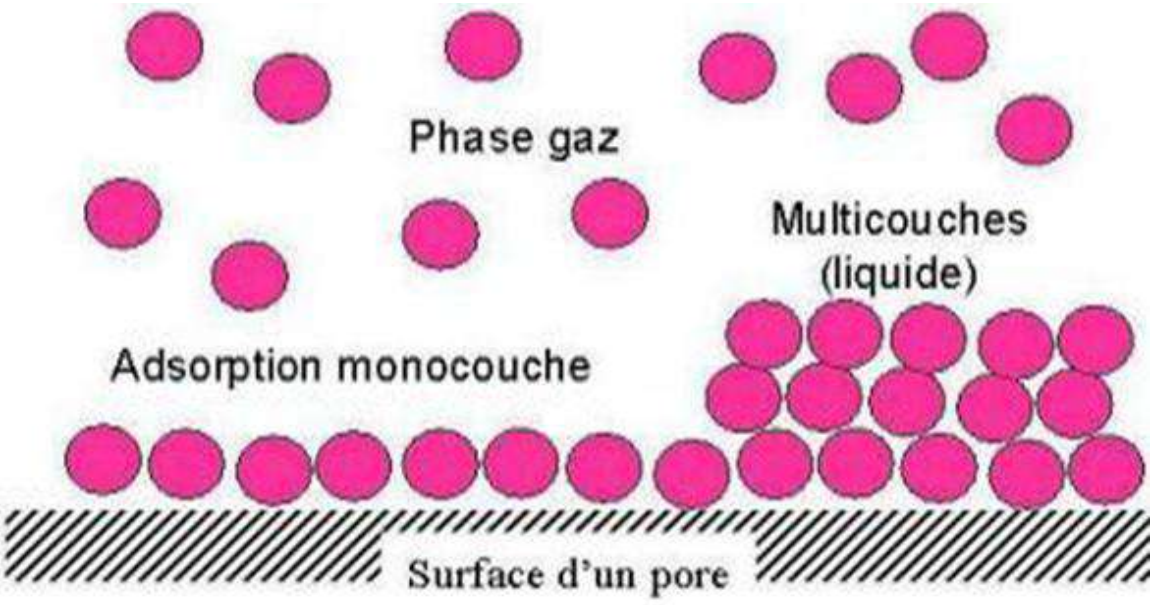


Figure II.1: Phénomène d'adsorption [4].

II.3 Classification des phénomènes d'adsorption :

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.3.1 Types d'adsorption :

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.3.2 Adsorption chimique (ou chimisorptions) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [5]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaines (cas des silices modifiées).

II.3.3 Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des basses températures. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [2-3-5].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals [6-7]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

Table II.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique,[8,9]

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Energie d'adsorption	5 à10 kcal/mole	20 à100 kcal/mole
Températuredе Processus	Inférieure àla température D'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Naturedeliaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut êtremise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat desurface	Formation de multicouches	Conduittout ou plus àUne Monocouche

II.4 Mécanisme d'adsorption :

C'est un transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en trois étapes principales (Figure II.2).

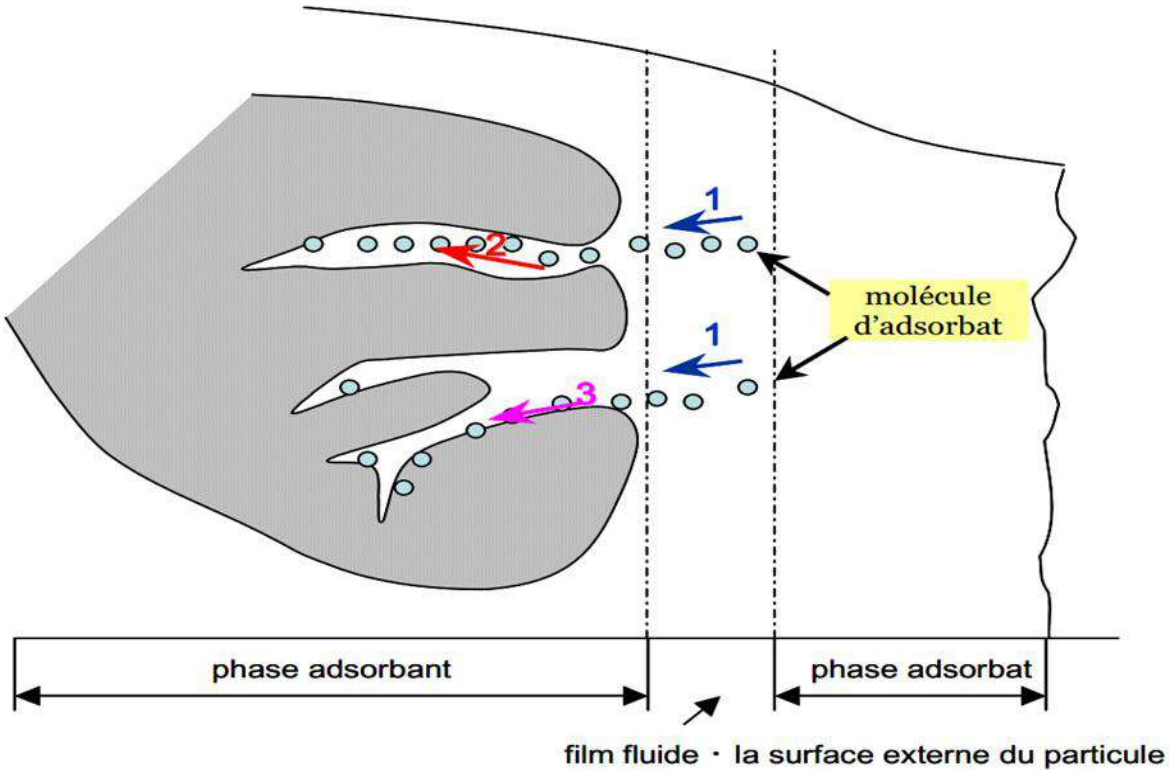


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface, [10]

II.4.1 Transfert de masse externe :

Le transfert de masse externe correspond à la diffusion externe du soluté. Les moléculesde soluté (molécules de la phase liquide) traversent les couches limites situés autour des grains d'adsorbant avant d'atteindre la surface du solide [10]

II.4.2 Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) :

Cette étape implique la diffusion de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet du gradient de la concentration. C'est une étape très lente et constitue l'étape limite de la cinétique d'adsorption. [10]

II.4.3 Diffusion de surface :

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface [10].

II.5 Isotherme d'adsorption :

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (Qe) et la concentration sous laquelle elle a lieu (Ce). Il s'agit de relations non cinétiques Qe= f (Ce), que l'on nomme isothermes [11].

Soit :

- ✓ X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;
- ✓ m : masse d'adsorbant (g) ;
- ✓ Qe =$\frac{x}{m}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mol/g) ;
- ✓ C_e: Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L ou mol/L).

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_o et la concentration finale du soluté C. la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Qe est donnée par l'équation suivante [12] :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \qquad (1)$$

Où :

- ✓ q : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;
- ✓ V : Volume de solution (L) ;
- ✓ C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L) ;
- ✓ Ce : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;
- ✓ m : masse d'adsorbant utilisé (g).

II.6 Classification des isothermes d'adsorption :

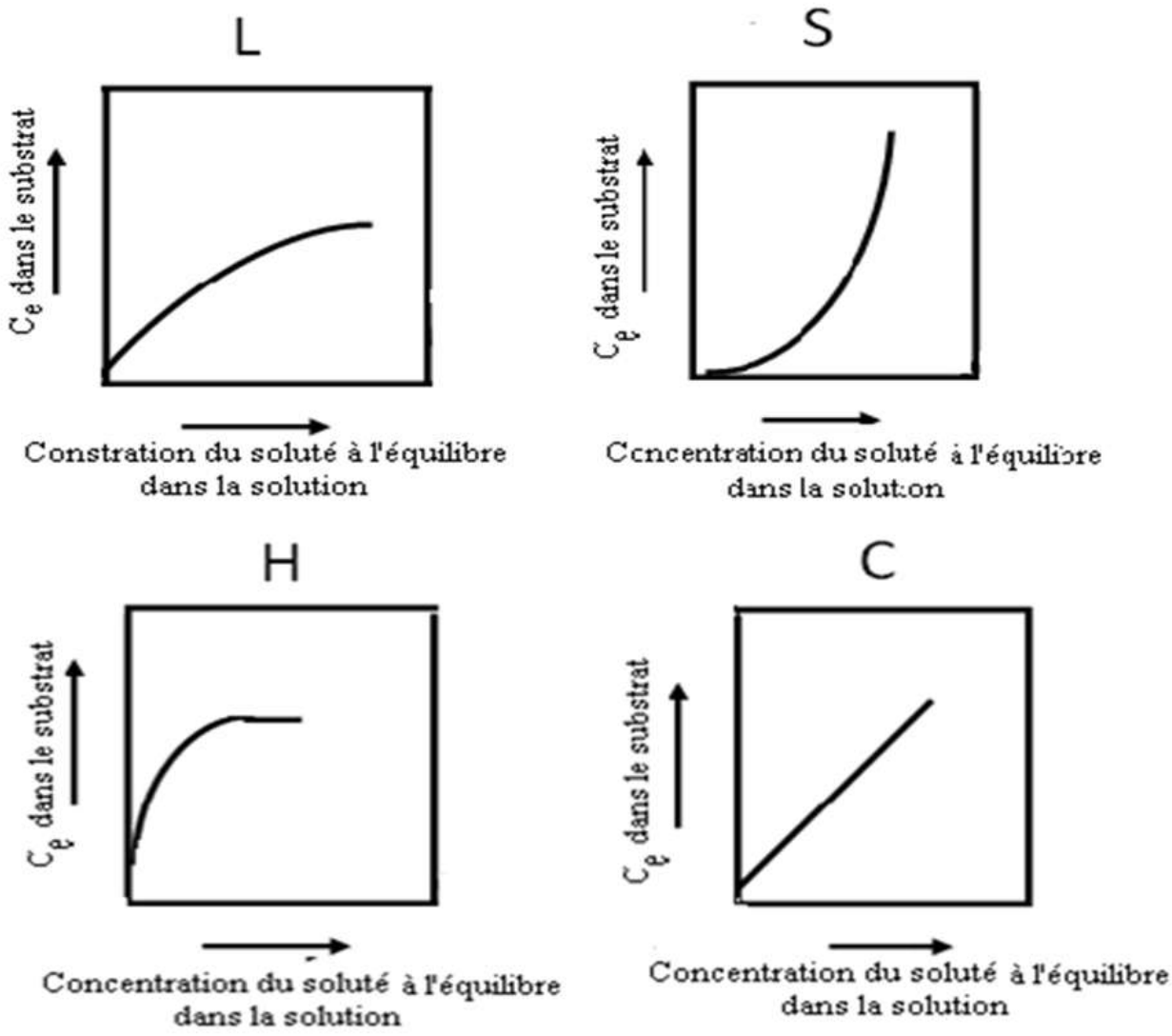


Figure II.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [13].

a) Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [13].

b) Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres[13].

c) Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [13].

d) Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sontcapables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [13].

II.7 Modélisation mathématique des isothermes :

II.7.1 Modèle d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918. Et Les hypothèses de ce modèle sont lessuivantes [14] :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et l'adsorption est monocouche ;
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle d'adsorption de Langmuir a une température constante est défini par une capacité maximale d'adsorption qm, à la concentration à l'équilibre Ce du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation suivant :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{Ce}}{1 + K_{Ce}} \qquad (2)$$

Où :

- ✓ q : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g) ;
- ✓ Ce : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/L) ;
- ✓ qm : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g) ;

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [15] :

$$\frac{1}{\mathrm{q}} = \frac{1}{\mathrm{q_m}} + \frac{1}{\mathrm{Kq_m}} * \frac{1}{\mathrm{C_e}} \qquad (3)$$

En portant$\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et *K*.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de LANGMUIR, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et *K*qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de $Q_m$exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme

totalement recouverte par une couche mon moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [16].

II.7.2 Modèle de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [17]. Elle se présente sous la forme :

$$qe=K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \qquad (4)$$

Où :

- ✓ q : Quantité adsorbée par gramme de solide ;
- ✓ Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption
- ✓ Kf et$\frac{1}{nf}$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant ;

Donné vis-à-vis d'un soluté. La transformé linéaire permettant de vérifier la validité de cetteéquation est obtenue par passage en échelle logarithmique [18] :

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{nf} \ln C_e \qquad (5)$$

En traçant Ln q en fonction de Ln Ce, on obtient une droite de pente ($\frac{1}{nf}$) et d'ordonnée à l'origine égale à Ln Kf, d'où on tire les constantes de Freundlich Kf et n.

II.7.3 Modèle de Temkin :

Ce modèle, proposé par Temkin 1940 [19], est basé sur l'hypothèse suivante : l'énergie deliaison décroit linéairement avec l'augmentation de la saturation de surface [20]

Il est présenté par l'équation suivante :

$$q_e = B \ln (K_T C_e) \qquad (6)$$

Avec :B = $\frac{RT}{b_T}$

- ✓ R : Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol-1K-1) ;
- ✓ T : Température (K) ;
- ✓ bT : Variation de l'énergie d'adsorption (kJ.mol-1) ;
- ✓ KT : est la constante de l'isotherme de Temkin (L.g-1) ;
- ✓ B : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

II.8 Facteurs influents sur l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés de l'adsorbât et de l'adsorbant, peuvent influencer le processus d'adsorption. Il s'agit des paramètres suivants :

II.8.1 Conditions opératoires :

a) Concentration en adsorbât :

Le taux d'adsorption est fonction de la concentration initiale de l'adsorbât, qui est un facteur important à prendre en considération pour une adsorption efficace. Plus la concentration en adsorbât augmente, plus la quantité adsorbée par l'adsorbant sera importante jusqu'à certaine limite [21-22].

b) Température de la solution :

La température est un paramètre important pour contrôler le processus d'adsorption. Elle peut affecter ce processus soit en modifiant l'activité moléculaire à l'interface adsorbât/adsorbant, soit en augmentant les interférences des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant. En générale, l'augmentation de la température favorise la capacité d'adsorption [23-24].

c) pH de la solution :

Le pH est un facteur clé 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. De ce fait, il est judicieux de connaitre l'efficacité de l'adsorption à différents pH [25-26].

II.8.2 Nature de l'adsorbât :

a) Taille des molécules adsorbées :

La disposition des molécules de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant peut fortement affecter le processus d'adsorption. D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du port d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [27].

b) Solubilité :

Plusieurs recherches ont montré que des composés à haute solubilité dans l'eau et à faible poids moléculaire ont tendance à avoir des taux d'élimination faible [28,29].

c) Polarité de la molécule adsorbée :

La polarité des composés joue un rôle très important. Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. De plus, l'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [30,31].

II.8.3 Structure de l'adsorbant :

La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation de l'adsorbât. Cette structure se traduit par la taille des particules de l'adsorbant, sa porosité, sa surface spécifique et la nature des groupements fonctionnels développés à sa surface. Basées sur ces caractéristiques, plusieurs matériaux adsorbants ont été proposés dans la littérature : zéolites, argiles, gels de silice, hydrox apatites et charbons actifs…etc. Cependant, ces derniers sont devenus un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [32]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau comme la purification, la décoloration, la désodorisation et la désintoxication. Ainsi, dans ce qui suitnous tenons à présenter un aperçu général sur les charbons actifs, de manière non exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel.

II.8.4 Charbons actifs :

Brièvement un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par un volume poreux (haut degré de porosité associée à

une grande surface développée (500 – 2000 m2.g-1)) et des groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface [33].

II.8.4.1 Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs:

Les charbons actifs sont des adsorbants constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe. Leurs structures consistent en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse contenant quelques hétéro-éléments (oxygène, soufre…) [34]

II.8.4.2 Structure poreuse d'un charbon activé:

Quelques soit la forme du charbon actif : poudre ou granule, sa structure poreuse est hétérogène (Figure I-3). Selon la définition de L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la porosité est classée de la manière suivante [35] :

- Micropores : diamètre inférieure à 2 nm ;
- Mésopores : diamètre comprise entre 2nm et 50 nm. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbât vers les micropores ;
- Macropores : diamètre supérieure à 50 nm, ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %).

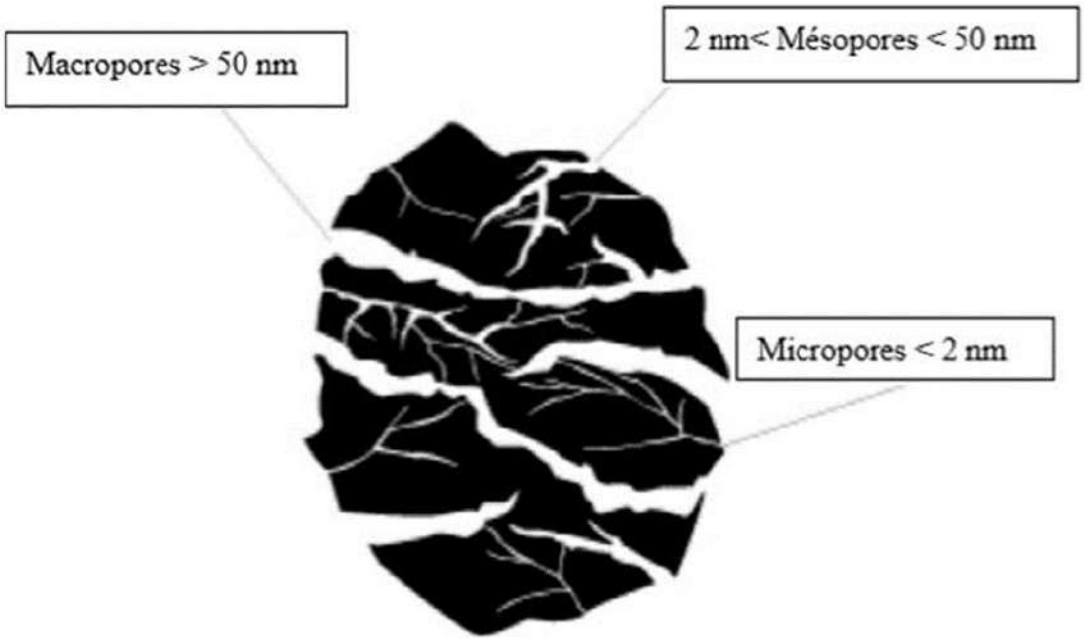


Figure II.4 : Représentation de la structure poreuse du charbon actif [36].

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches et ce n'est que récemment que cette structure a été imagée (Figure I-4). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés. Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux. Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs.

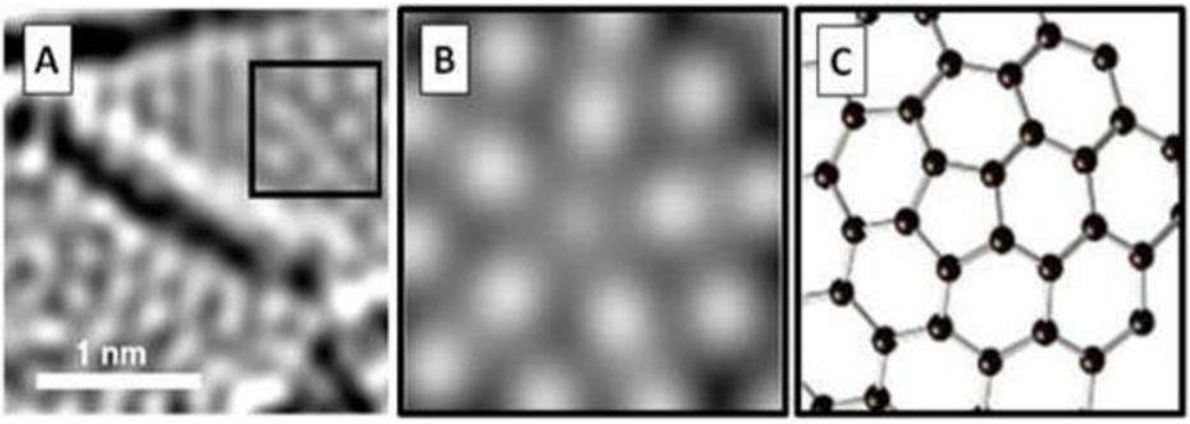


Figure II.5 : (A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution d'un charbon actif commercial ; (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure du charbon [37].

II.8.4.3 Nature chimique de la surface d'un charbon activé :

La surface très développée des charbons actifs fait d'eux des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également en quantités résiduelles, des atomes de chlore, de phosphore, de soufre…etc. Ces éléments peuvent provenir du précurseur, du catalyseur d'oxydation ou des traitements postérieurs et deviennent partie intégrante de la structure chimique du matériau [38].

Les charbons actifs prennent un caractère acide (Figure I-5) quand ils sont exposés à de l'oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique ou à des

mélanges d'acides sulfuriques entre 200 et 700°C. Les processus d'oxydation augmentent la concentration

en surface de ces groupes chimiques [39,40]. En revanche, des groupements basiques (Figure I-6) sont également présents en surface des charbons actifs. Ils ont desstructures de type pyrone ou chromène. Cette basicité, conférée par la présence de doubletsélectroniques, augmente par l'élimination de l'oxygène après un traitement thermique sousatmosphère inerte. Ces groupements se développent suite à cette disparition et le matériaudevient non seulement plus basique mais aussi plus polaire. Néanmoins, dès que le matériauest remis au contact de l'atmosphère, donc de l'oxygène, la basicité décroît [41].

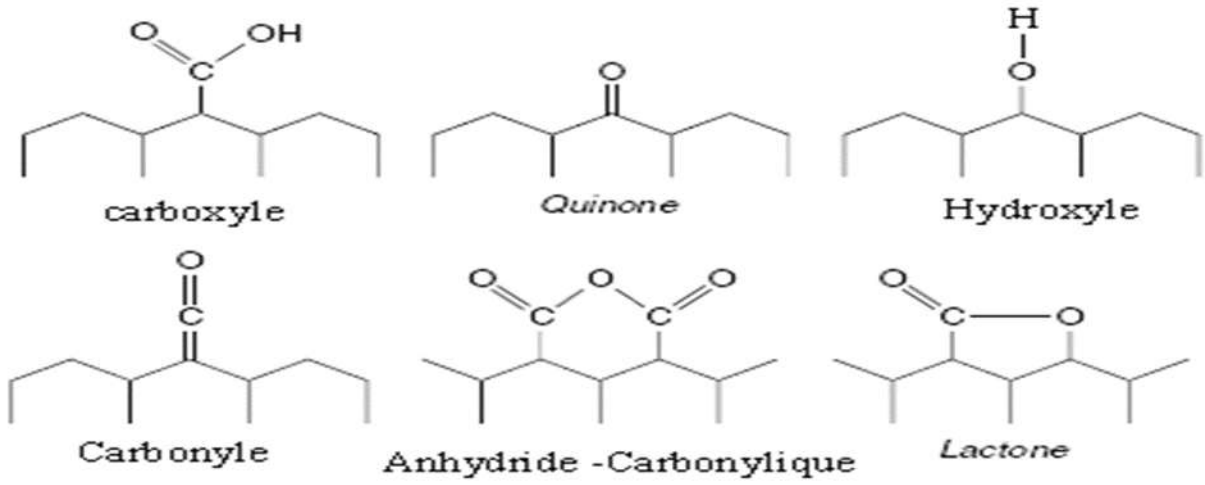


Figure II.6 : Structure des fonctions de surface à caractère acide [38].

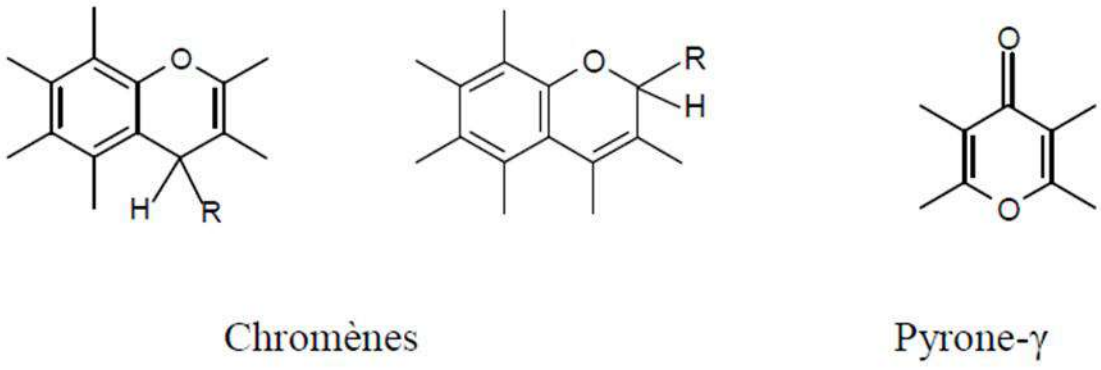


Figure II.7 : Structure des fonctions de surface à caractère basique [42].

REFERENCE :

[1] S. E. Chitour, "Physico chimie des surfaces"Ed. OPU, 1992.

[2]. Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS : Water traitement principals and designs,Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).

[3]. W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991), 499-528

[4]. M. Crine ,"Traitement des eaux chargées en métaux lourds", situation actuelle etperspective de développement. comm. n° 23 au congrès « industrie et environnement » liège,6-7.2.1992.

[5]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31(1980), 385-427.

[6]. M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14(1998), 1880-1886.

[7]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62

[8] B. Souheila, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif etargile traitée et non traitée, Université Mohamed Chérif Messaadia, Algérie. Mémoire demagistère, 2013.

[9] G. Hermosilla-Lara, Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant,Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France. Thèse de doctorat, 2007

[10] C.M. Creanga, procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Université de Toulouse, France. Thèse de Doctorat, 2007.

[11] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.

[12] G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa "Sorption isothermes : a review on physical bases, modelling and measurement", Applied Geochemistry, vol. 22, pp.294-275, 2007. Immobilisé sur du charbon actif en grains"thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2006

[13]. C.H.Giles, D.Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47(1974), 755-765.

[14]. E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée. 2004.

[15]. T. Suziki, K. Ishigaki, Chem. Eng. Commun. 34(1985), 143.

[16]. P.C. Hiemenz, in: principals of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.

[17]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31(1980), 239-257.

[18]. définition et classification des matériaux. www2.ac.toulouse.fr

[19] V. Temkin, M.J. and Pyzhev, Recent Modifications to Langmuir Isotherms, ActaPhysiochim URSS. 12 (1940) 217–225

[20] Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Sep. Purif.Technol. 61 (2008) 229–242. doi:10.1016/j.seppur.2007.10.002

[21] S. Achour, L. Yousef, Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite sodique et calcique, Larhyss Journal, 2, pp 68-81, 2003

[22] A. Azouz, Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants, Mémoire de Master, Université d'Oran, Algérie, 2011.

[23] M. Harja, G. Ciobanu, Studies on adsorption of oxytétracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, Science of the Total Environnent, 628–629, pp 36-43,2018.

[24] W. A. Khanday, B. H. Hameeda, Zeolite-hydroxyapatite-activated oïl palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption, Fuel, 215, pp 499–505, 2018.

[25] H. R. Pouretedal, N. Sadegh, Effective Removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, Journal of Water Process Engineering, pp 64-73, 2014.

[26] X. Hu, Q. Zhou, Y. Luo. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, Environmental Pollution, 158, pp 2992-2998, 2010.

[27] G, Kong, Y. Liang, A. Smith, Uptake of oxytétracycline and its phytotoxicity to alfalfa. Environmental Pollution, 147, pp 187-193, 2007.

[28] A. C. Martins, O. P. André, L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. S. Yamazaki, G. F. G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOH activated Carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies, Chemical Engineering Journal, 260, pp291–299, 2015.

[29] H. Sanderson, F. Ingerslev, R. A. Brain, B. Halling-Sorensen, J. Bestari, C. J. Wilson, D. J. Johnson, K. R. Solomon, Dissipation of oxytétracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC–UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field microcosm conditions, Chemosphere, 60 pp 619–629, 2005.

[30] A. Alessandro, S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K2CO3: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, Bioresource Technology, 102, pp 8253–8260, 2011.

[31] D. Zhanga, J. Yin, J. Zhaoc, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, pp 1504–1512, 2015.

[32] D. Mansour, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2015

[33] B. S. Khodja, Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la step de Tiaret, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2015.

[34] A. Errougani, Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de Rabat, Thèse de Doctorat, Université D'Agdal, Maroc, 2007.

[35] C. Vagner, Caractérisation de Surface d'adsorbant et étude des équilibres et la cinétique d'adsorption en phase gazeuse, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France, 2003.

[36] N KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans, Thèse de Doctorat, Université d'Artois, France, 2010.

[37] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margarines d'olive sur le carbonate de calcium, hydrox apatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie 2012.

[38] B. Ruiz, I. Cabrita, A. S. Mestre, J. B. Parra, J. Pires, A. P. Carvalho, C. O. Ania, Surface

heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of Paracetamol removal from aqueous solution, Applied Surface Science, 256, pp 5171–5175, 2010.

[39] J. T. Pérez, C. Gérenteand, Y. Andrès, Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicatedto antibiotic removal by adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering, 20, pp 524-529, 2015.

[40] A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier : Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université d'Agdal, Maroc, 2007.

[41] E. F. Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseur végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Granada, France, 2002.

[42] M. Q. T. Dinh, Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de Doctorat, Ecole Pratique Des Hautes Etudes, France, 2012.

CHAPITRE 03 : MATERIELS ET METHODES

Chapitre 03 : Matériels et méthodes

III. Introduction :

Dans ce chapitre, nous aborderons les techniques et méthodologies expérimentales utilisées. Le choix du polluant modèle, les techniques analytiques, les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la méthodologie de plan d'expérience sont présentés.

III.1 Choix de la molécule de référence :

L'utilisation excessive de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante à la fois pour les scientifiques et les politiques. Depuis les années 80 uncertain nombre d'études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans les eaux usées. Ces recherches, jusqu'à l'heure actuelle, ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques issus principalement de ces substances, chose qui représente une préoccupation majeure, du moment qu'ils sont classés et qualifiés de polluants non visibles et émergents [1,2].

Ainsi, la présence de résidus des produits médicamenteux dans les eaux usées représente une préoccupation majeure, du moment qu'ils sont classés et qualifiés de polluants non visibles.

Les industries pharmaceutiques constituent le premier maillon dans la chaine du médicament. Dès cette étape, il existe des rejets de substances médicamenteuses de toutes les classes dans les eaux usées urbaines. Parmi les molécules détectées dans l'eau, on peut citer les estrogènes, les anticancéreux et les antibiotiques [1,3, 4].

Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme [4].

En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans tous les compartiments de l'environnement.

La contamination des eaux par les substances médicamenteuses peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [5].

Dans notre travail, nous sommes intéressées à la classe des antibiotiques et plus précisément aux molécules d'Amoxicilline. Le choix de ces molécules a été effectué En Fonction :

- ✓ Quantités Utilisées,
- ✓ L'Usages,
- ✓ Fréquences De Détection Dans L'environnement,
- ✓ Propriétés Physico-Chimiques,

III.1.1 Amoxicilline :

L'Amoxicillineest un antibiotique bactéricide qui appartient à la famille des Bêta-lactamines. Tel qu'illustré à la Figure III .1 ci-dessous, elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β-lactame.

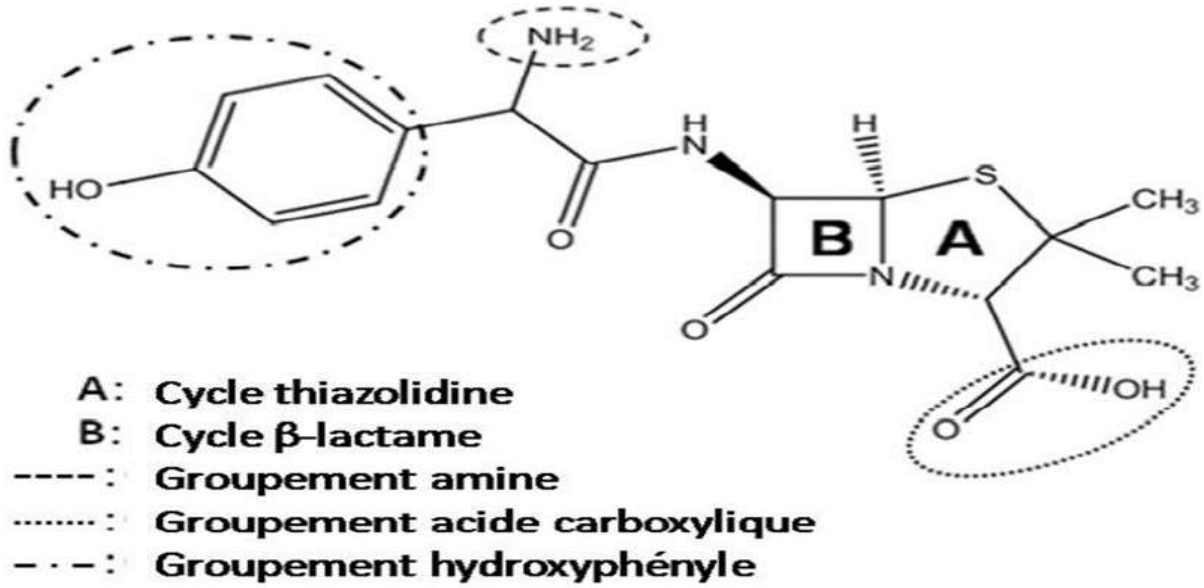


Figure III .1: Structure moléculaire de l'Amoxicilline [6].

L'Amoxicilline est une molécule amphotère : les valeurs de pKa de ces groupes donneurs de protons respectivement (-COOH et –OH) et celui de son groupe receveur de protons (-NH2) sont respectivement de 2,4 et 7,4 et 9,6. L'Amoxicilline est légèrement plus soluble dans les lipides que dans l'eau (P(octanol/eau) = 0,87),ce qui fait qu'elle est très peu retrouvée dans les eaux de surface, en raison de sa forte sensibilité à l'hydrolyse, par contre, elle représente un potentiel d'accumulation très élevé qui affecte et directement les eaux sous terraines [6].

III.1.2 Réactifs et solvants :

Les solvants, les réactifs et produits chimiques utilisés dans les différentes investigations, ainsi que leur origine et pureté, sont présentés dans le tableau suivant :

Nom chimique	Formule chimique	Nom du laboratoire	Degré de pureté en %
Acide Chlorhydrique	H Cl	Analyse physico-chimique (hall technologie)	36
Soude	Na OH	Analyse physico-chimique (hall technologie)	98

Tableau III .1 : Réactifs utilisées dans les différentes expériences

III.1.3 Charbons actifs :

Les figures I et II suivants présentes le charbon actif qui utiliser et ses propriétés :



Figure III.2: le charbon active utilisé

III.2 Techniques analytiques :

III.2.1 La Spectrophotométrie :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. Un spectrophotomètre U.V-Visible à double faisceau de type UVmini-1240 a été utilisé pour étudier l'évolution de la concentration des polluants en fonction du temps et l'enregistrement des spectres d'absorption. L'analyse des concentrations résiduelles d'Amoxicilline a été suivie par un défilement des spectres U.V-visible à des longueurs d'onde variant entre 200 nm et 400 nm. La bande d'absorption maximale d'Amoxicilline étant située à une longueur d'onde de 227 nm [14].



Figure III.3 : Prise de vue de spectrophotomètre, utilisé au cours de notre étude.

III.2.2 Modeopératoire :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'aide d'une série de béchers de 1 litre. La solution Amoxicilline mère a été préparée en dissolvant une quantité appropriée de 15 mg d'Amoxicilline dans l'eau distillée, les solutions filles ont été obtenues en diluant la solution mère jusqu'à la concentration requise. Le pH initial de la solution a été ajusté par addition de chlorure d'hydrogène 0,1 N (HCl) ou d'hydroxyde de sodium 0,1 N (NaOH). Pour les analyses, des échantillons de 10 mL ont été prélevées du mélange pendant l'agitation à des intervalles de temps bien déterminé pour mesurer la concentration dans le milieu. Les prélèvements ont été filtrés à l'aide des filtres Millipores d'une porosité de 0,45 µm. Toutes les expériences ont été réalisées en double et les valeurs moyennes ont été prises.

III.3 Modélisation et optimisation :

Afin de maximiser la rentabilité d'un procédé, il est utile d'optimiser les conditions opératoires. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées :

- Optimisation paramétrique dite classique (étude paramétrique) ;
- Optimisation par plan d'expériences.

L'étude paramétrique est la première étape de toute étude. Il s'agit d'observer les variations d'un seul paramètre, les autres étant fixés et d'évaluer l'influence de ses variations sur l'ensemble du système. Pratiquement facile, cette méthode ignore les conséquences des interactions des divers paramètres sur l'expérience. Elle oblige également l'expérimentateur à réaliser un nombre considérable d'essais. Lorsqu'on désire étudier l'influence d'un paramètre sur la réponse, il existe une stratégie efficace qui facilite l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances. C'est l'étude par plan d'expériences [15].

La méthode des plans d'expériences vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser [16].

III.3.1 Définition des plans d'expériences :

Un plan d'expériences est une stratégie optimale permettant d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles et de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction des facteurs de variabilités, selon un modèle présumé [17].

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de types :

$$Y = f(x_i) \qquad (1)$$

Avec :

- ✓ Y : réponse du système ;
- ✓ $X_{i:}$: facteurs ou variables d'entrées du système, ils peuvent être continus ou discrets qualitatifs ou quantitatifs.

Permet d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une « boite noire » (Figure II-1), dont le contexte d'utilisation consiste à imposer aux facteurs d'entrées des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en

déduire les relations entre facteurs et réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié

[18].

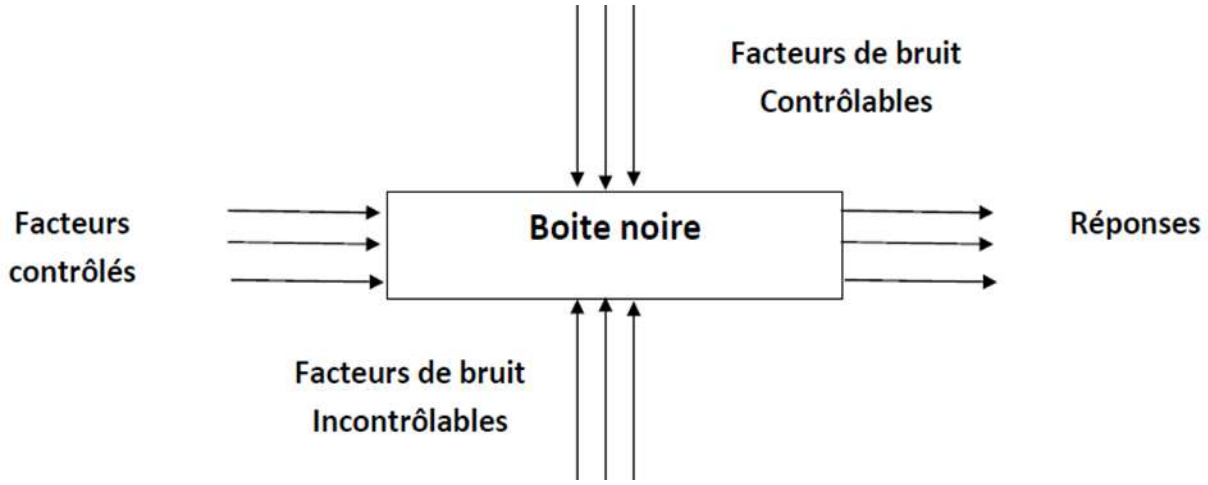


Figure III .3 : Système de la boite noire.

III.3.1.1 Objectif et principe des plans d'expériences :

L'objectif des plans d'expériences consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, mais seulement certains points choisis vis-à-vis du type du plan d'expériences adapté et de ses propriétés d'orthogonalité. Cependant leur principe repose sur le fait de varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai [19]. Ceci permettra d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autres part, de détecter les interactions entre les facteurs et de déterminer leur réglage dit optimal par rapport à la réponse prédite.

L'objectif et le principe des plans d'expériences mettent l'accent sur le fait de programmer une méthodologie bien précise, articulée sur une succession d'étapes pour accomplir l'étude entamée. Cette succession d'étapes débute par une formalisation du problème qui consiste à recueillir toutes les informations concernant le processus étudié, puis vient l'étape de la planification qui a pour but d'élaborer la liste des essais expérimentaux et de fixer l'ordre de leur réalisation selon le plan adapté afin de passer à l'étape de l'expérimentation via laquelle une collecte de résultats est obtenue. Au final, ces derniers sont analysés, modélisés puis optimisés [20].

III.3.1.2 Avantages des plans d'expériences :

La méthode des plans d'expériences définit par le principe « tous les facteurs à chaque moment », représente un nombre important d'avantage comparée à la méthode classique définit par « un facteur à un moment donné ». Ces avantages résident dans la [21] :

• Diminution

• Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;

• Détection des interactions entre les facteurs ;

• Modélisation des réponses étudiées (conception d'un modèle mathématique) ;

• Précision optimale des résultats.

III.3.1.3 Types des plans d'expériences :

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents types de plans sont mis en œuvre. Les plus utilisés sont :

- Les plans du premier degré : ces plans dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complet, soit sous forme de plans fractionnaires ;
- Les plans du second degré : ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, de Doehlert, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle des facteurs ;
- Les plans des mélanges : ils sont adaptés aux facteurs avec contraintes (dépendants) tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus [22].

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps…) [23]. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au plan factoriel complet à deux niveaux.

III.4 Plans factoriels complets à deux niveaux (2k) :

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode des plans d'expériences et de répondre de façon optimale aux questions suivantes [24] :

- Quels facteurs ont une influence sur le phénomène étudié ?
- S'il y a influence, que veut-elle
- Y a-t-il des interactions entre les facteurs et comment influencent-elles la réponse ?

Les plans factoriels complets à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limités à deux (niveau supérieur (+1) et niveau inférieur (-1)). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [25]. Ainsi, le nombre N de combinaisons possible (nombre d'essais), pour k facteurs, sur les deux niveaux est : $N = 2^K$. Le Tableau II présente une matrice d'expériences pour trois facteurs à deux niveaux.

Tableau III.2 : Matrice d'expériences.

Nombre d'essai	Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeurs des facteurs sans dimensions			Réponse
	Z_1	Z_2	Z_3	x_1	x_2	x_3	y
1	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3min}	-1	-1	-1	y_1
2	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3min}	+1	-1	-1	y_2
3	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3min}	-1	+1	-1	y_3
4	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3min}	+1	+1	-1	y_4
5	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3max}	-1	-1	+1	y_5
6	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3max}	+1	-1	+1	y_6
7	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3max}	-1	+1	+1	y_7
8	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3max}	+1	+1	+1	y_8

L'établissement de la matrice d'expérience (Tableau II.1**)**, et par la suite, du modèle exprimant la réponse en fonction des facteurs étudiés, nécessite la transformation des valeurs

d'origine/réelles ($z1$, $z2$, … . zk) de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites ($x1$, $x2$, … . . xk). La formule permettant ce passage est donnée par l'équation suivante[26]:

$$X_j = \left(\frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta_{zj}}\right) \qquad (2)$$

Avec :

$$z_j^0 = \left(\frac{z_{j\ max} - z_{j\ min}}{2}\right) \qquad (3)$$

Et :

$$\Delta_{zj} = \left(\frac{z_{j\ max} - z_{j\ min}}{2}\right) \qquad (4)$$

- ✓ z_j^0: variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;
- ✓ Δz_j^0 : unité de variation suivant l'axe zj ;
- ✓ $z_{j\ \max}$ et $z_{j\ min}$: valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement ;

III.4.1 Détermination de l'équation du modèle :

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme de premier degré dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle [26] :

$$Y = X.B \qquad (5)$$

Où :

- ✓ Y : vecteur des réponses ;
- ✓ X : matrice des effets, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé ;
- ✓ B : vecteur des coefficients ;

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré établi peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des

moindres carrés. Les ordres de grandeur de ces coefficients sont donnés par la relation suivante [27] :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y \qquad (6)$$

Où :

X^t : est la matrice transposée de X, $(X^t X)$ est la matrice d'information et $(X^t X)^{-1}$ est la matrice de dispersion.

La propriété d'orthogonalité des facteurs fait de la matrice des effets X des plans factoriels, une matrice d'Hadamard, elle vérifie :

$$X^t X = N.I \qquad (7)$$

Où : I : est la matrice identité

REFERENCES :

[1] B. S. Khodja, Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la step de Tiaret, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2015

[2] M. Q. T. Dinh, Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de Doctorat, Ecole Pratique Des Hautes Etudes, France, 2012

[3] D. Zhanga, J. Yin, J. Zhaoc, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, pp 1504–1512, 2015.

[4] E. F. Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseur végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Granada, France, 2002.

[5] T. Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 2015

[6] J. M. Pépin, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 2006.

[7] A. Errougani, Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de Rabat, Thèse de Doctorat, Université D'Agdal, Maroc, 2007.

[8] C. Vagner, Caractérisation de Surface d'adsorbant et étude des équilibres et la cinétique d'adsorption en phase gazeuse, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France, 2003

[9] N KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans, Thèse de Doctorat, Université d'Artois, France, 2010.

[10] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margarines d'olive sur le carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie 2012.

[11] B. Ruiz, I. Cabrita, A. S. Mestre, J. B. Parra, J. Pires, A. P. Carvalho, C. O. Ania, Surface

heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, Applied Surface Science, 256, pp 5171–5175, 2010

[12] J. T. Pérez, C. Gérenteand, Y. Andrès, Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicatedto antibiotic removal by adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering, 20, pp 524-529, 2015.

[13] A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier : Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université d'Agdal, Maroc, 2007.

[14] Q. Zhang, C. Yang, W. Huang, Z. Dang, X. Shu, Sorption of tylosin on clay minerals,

Chemosphere. 93 (2013) 2180–2186. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.081

[15] D. Prudent, F. Perineau, J.M. Bessiere, G.M. Michel, J.C. Baccou, Analysis of the

essential oil of wild oregano from martinique (Coleus aromaticus Benth.)—evaluation of

its bacteriostatic and fungistatic properties, J. Essent. Oil Res. 7 (1995) 165–173.

doi:10.1080/10412905.1995.9698492.

[16] J. L. Goupy, Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue de statistique appliquée, 38, pp 5-44,1990.

[17] J. Goupy, Les plans d'expériences, Revue Modulad, 2006.

[18] F. Turgis, Amélioration de la fiabilité d'un système complexe Application ferroviaire : Accès voyageurs, Thèse de Doctorat, Université de Valencienne, France, 2013.

[19] S. Meski, Etude de la rétention des métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procède de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences, Thèse de Doctorat, université de Bejaia, Algérie, 2012.

[20] S. Ziani, Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de patte de charbon modifiée, Mémoire de Majester, Université de Bejaia, Algérie, 2007

[21] S. Touazi, Modélisation par plans d'expériences d'un réacteur agité ouvert : Application à la

cémentation du cuivre sur poudre de zinc, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2011. [22] J. Goupy, Plans d'expériences pour surface de réponses, Edition Dunod. Paris, 1999.

[23] J. Goupy, Introduction aux plans des expériences, Edition Dunod. Paris, 2006.

[24] K. Kimouche, Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse, Mémoire de Master, Université de Mentouri Constantin, Algérie, 2008.

[25] S. Karem, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2004.

[26] F. Rabier, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2007.

[27] O. Britel, Modélisation et Optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté, Thèse de Doctorat, Universitéd' Agdal, Maroc, 2007.

CHAPITRE 04 :
RESULTATS ET DISCISSION

Chapitre 04 : Résultats et discussion

IV. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus dans le cadre de ce travail expérimental. On interprétera et on discutera chaque résultat afin de valoriser ce projet.

IV.1 Etudes préliminaires :

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

IV.1.1 Etude de l'effet du 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'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations [1].

L'effet du pH sur le taux d'adsorption d'Amoxicillinea été étudié sur une large gamme de pH= [3-9] sachant que la concentration initiale est de 15mg/L, une masse de l'adsorbant est de $0.3g.L^{-1}$ et à une température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de Hcl (0.1N) ou de NaOH (0.1N). Les mélanges sont soumis à une agitation constate pendant 90min. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible.

Les résultats de l'adsorption d'Amoxicilline sous différentes valeurs de pH sont présentés sur la Figure IV.1:

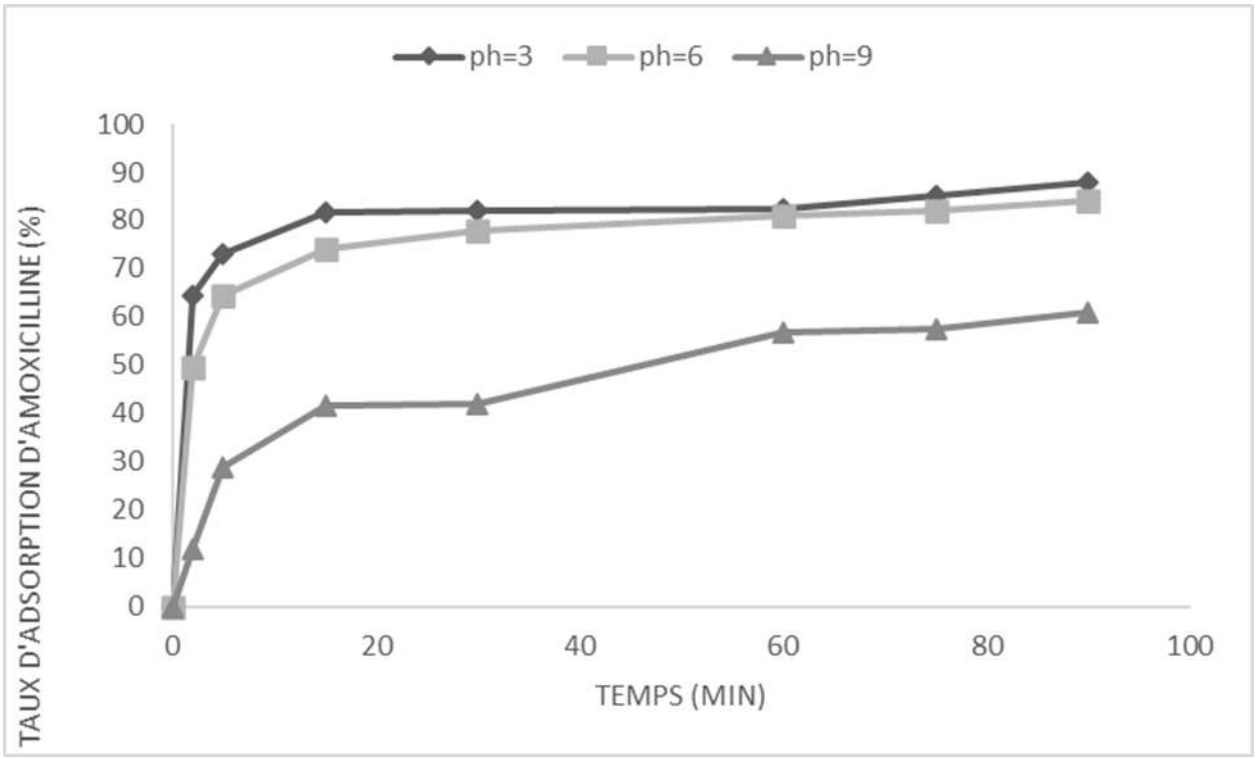


Figure IV.1: Effet du pH sur le taux d'adsorption de l'Amoxicilline (concentration de l'adsorbant = 0.3 g. L^{-1} et concentration initiale d'Amoxicilline = 15 mg. L^{-1}).

Nous pouvons constater que les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus dans des milieux Acides. Nous observons une meilleure efficacité d'adsorption à pH égal à 3 avec un taux d'absorption proche de 90%. Par contre, nous observons une diminution du rendement d'adsorption dans des milieux basiques.

IV.1.2 Effet de la concentration initiale de l'adsorbant :

Pour étudier l'effet du dosage de l'adsorbant sur le taux d'adsorption, des expériences ont été effectuées sous différentes concentrations du charbon actif.

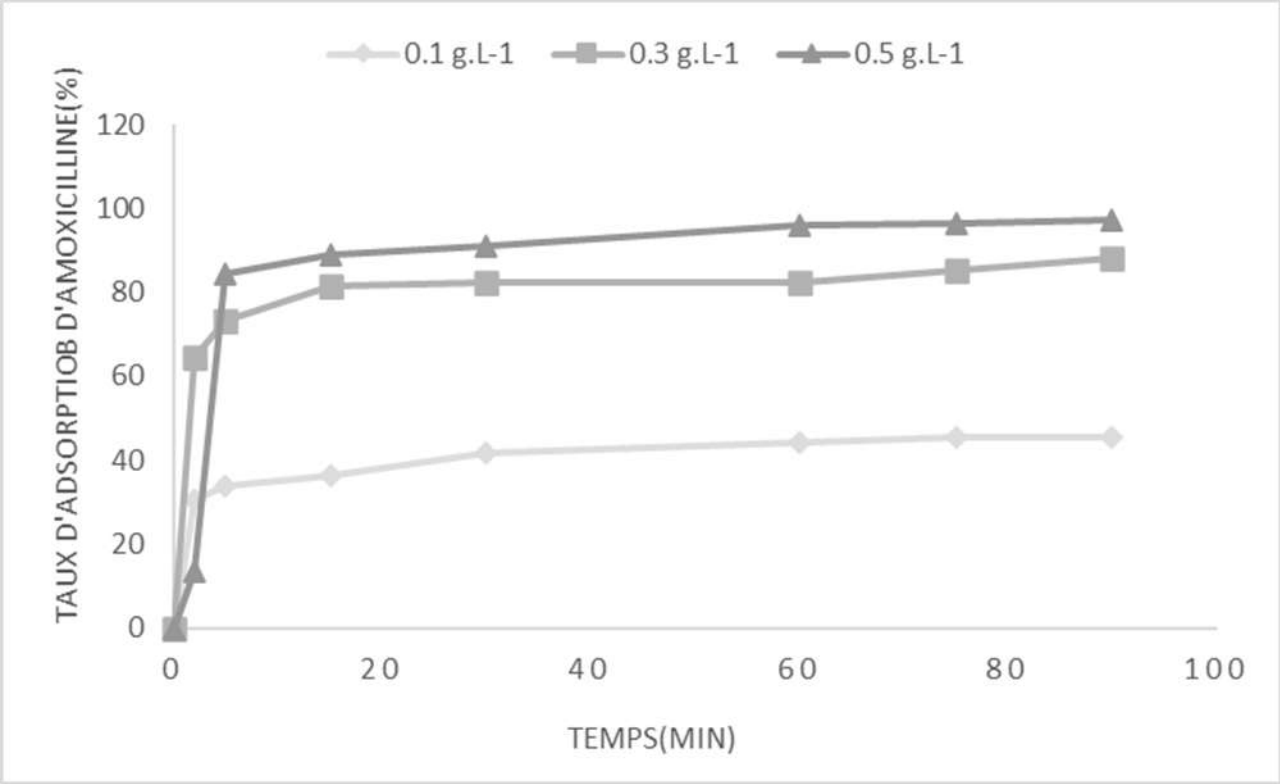


Figure IV.2 : Taux d'adsorption de l'Amoxicilline sous différentes concentrations de l'adsorbant (pH = 3,0 et concentration initiale d'Amoxicilline = 15 mg. L^{-1}).

La dose du charbon est un paramètre important dans le processus d'adsorption, en raison de sa forte influence sur la capacité d'un adsorbant de fixer un adsorbat à une concentrationinitiale [2].

On note que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant. On observe aussi qu'une concentration de 0.5 g. L^{-1} entraîne une élimination proche de 97.1%.

IV.1.3 Effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline :

Pour déterminer l'effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline sur le taux d'adsorption, des expériences ont été effectuées à un pH= 6,0 et à une concentration initiale de 0.3 g. L^{-1}.

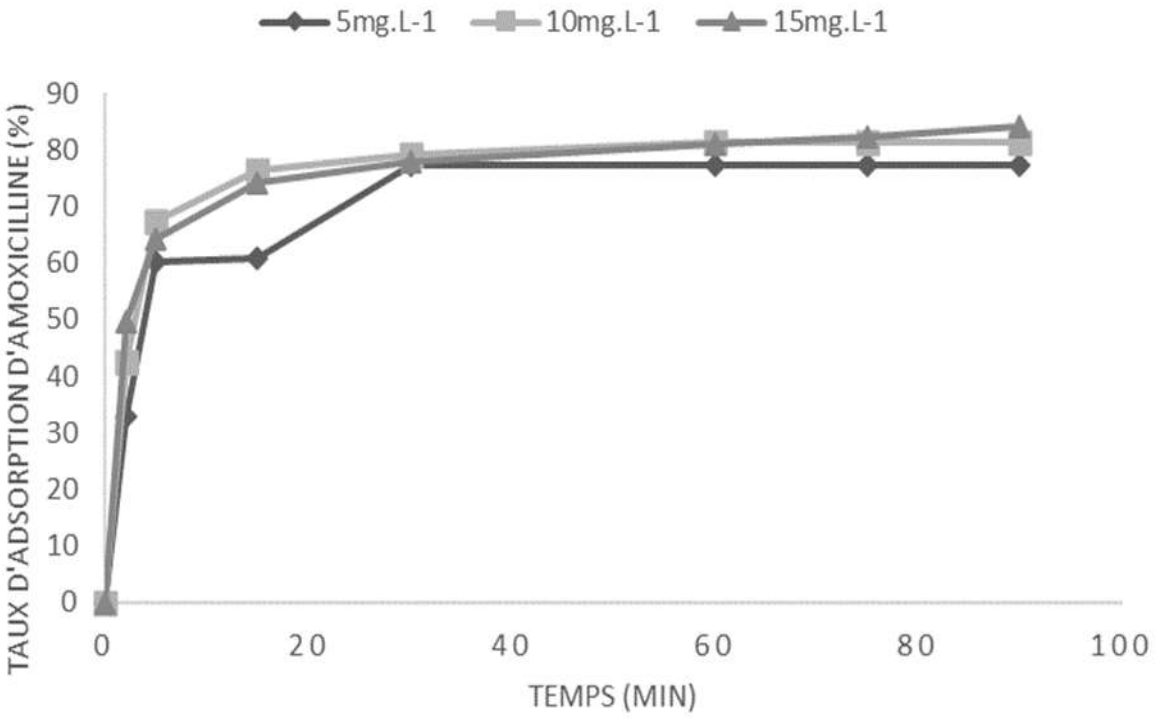


Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline sur le taux d'adsorption.

Les résultats illustrés par la figure (VI.3) montrent que le taux d'adsorption augmentelégèrement avec l'augmentation des concentrations initiales en polluant car un tauxd'adsorption maximal (84.21%) a été observé pour une concentration initiale égale à 15mg.L^{-1}et un taux d'adsorption égale à (77.45%) pour une concentration initiale égale à 5mg.L^{-1}. Eneffet, l'augmentation de la concentration initiale implique que la quantité du polluant est plusdisponible, par conséquent, plus de molécules d'Amoxicilline sont susceptibles d'êtreadsorbées pour une masse d'adsorbant donnée. À des concentrations initiales plus élevées, Laforce de conduction pour surmonter la résistance au transfert de masse de la solution à lasurface de l'adsorbant augmente. Toutefois, chaque unité de masse d'adsorbant est soumise àun plus grand nombre de molécules d'Amoxicilline, qui remplissent progressivement lesemplacements jusqu'à ce que la saturation soit atteinte.

Dans un tel cas, une augmentation supplémentaire de la concentration en polluant nesoit pas accompagnée d'une augmentation de la quantité de polluant absorbée par unité demassed'adsorbant. La détermination de la concentration maximale du polluant où lasaturation totale d'adsorbant aura lieu est importante pour les applications pratiques. Nombreux chercheurs ont obtenu des résultats similaires [3].

Les résultats illustrés par la figure (III.3) montrent que la variation de la concentration initialedu polluant n'a pas effet significatif sur le taux d'adsorption.

IV.1.4 Effet du temps de réaction :

L'évolution de la quantité du polluant adsorbée au cours du temps est représentée dans les figures (IV.1,2,3). Elle montre que plus la durée de contact entre les composants du mélange croit, plus la quantité adsorbée augmente jusqu'à un temps d'environ 30 min où l'équilibre estatteint. Il faut remarquer que cette augmentation n'est pas uniforme, en effet, l'adsorption augmente rapidement au cours des premières 20 minutes, puis un ralentissement de l'adsorption caractérisé par une pente plus faible jusqu'à ce que l'allure de la courbe devienne horizontale, où l'équilibre est atteint. Ce comportement peut être attribué à une plus grande surface disponible de l'adsorbant au début, qui peut générer une saturation rapide des sites actifs disponibles sur le charbon [4].

IV.1 CONCLUSION :

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- Les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus dans des milieux Acides.

- L'effet de température, d'agitation et de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention d'Amoxicilline.

- Le taux d'adsorption est proportionnelle à la concentration du charbon actif et à la concentration initiale d'Amoxicilline.

- L'absorption de l'Amoxicilline avec un temps de 90 minutes équivalent à un taux d'adsorption proche de 90%.

REFERENCES :

[1] KhalfaouiA., Thèse de doctorat, Univ, Mentouride Constantine (2012) p119.

[2] Han RP, Zou WH, Zhang ZP, Shi J, Yang JJ. 2006.Removal of copper (II) and lead (II) From aqueous solution by manganese oxide coated sand. I. Characterization and kinetic study, J. Hazard. Mater.; 137:384–395.

[3] V.O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. 2008.Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents : Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, Clean Soil Air Water 36 937-962.

[4] A. Saeeda, M. Sharif b, M. 2010.Iqbala Application potential of grapefruit peel as dye sorbent : Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption Journal of Hazardous Materials 179 564–572.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Les essais réalisés au cours de cette étude ont permis d'étudier l'influence de plusieursparamètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption d'Amoxicilline en solutionaqueuse. Nous avons limité cette étude à l'influence, du temps de contact adsorbant-adsorbat,de la concentration initiale en Amoxicilline, de la concentration de la suspension et du pH dela solution. Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivantsconstants :

- La durée de contact adsorbat-adsorbant à 90 minutes ;
- Le volume de la solution traitée à 1000 mL ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 400 tr.min $^{-1}$.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur l'adsorption d'Amoxicillinea montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration enmatériau. À des concentrations initiales élevées, La force de conduction pour surmonter larésistance au transfert de masse de la solution à la surface de l'adsorbant augmente. Toutefois,chaque unité de masse d'adsorbant est soumise à un plus grand nombre de moléculesd'Amoxicilline, qui remplissent progressivement les emplacements jusqu'à ce que la saturationsoit atteinte. Le pH de la solution est un facteur très important car d'une part, il affecte lacharge delà surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes.pH=3 est celui qui donne le meilleur rendement d'adsorption. Concernant l'influence de laconcentration initiale en Amoxicilline(C_0) sur la quantité adsorbée.

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

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

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de
- L'adsorption est favorisée dans un domaine de pH faiblement acide qui correspond aupH libre.

- La quantité de polluant adsorbée décroit avec l'augmentation de la masse du charbon.

- La quantité de polluant adsorbée décroit avec l'augmentation de la température.
- La quantité de polluant adsorbée croit avec l'augmentation de la concentration.

Une quantité maximale est obtenue dans les conditions opératoires suivantes :

C_0 = 15mg. L^{-1} ; CA = 0.5g.L^{-1} ; T =20 ± 1°C ; pH =3,00 ; t = 90 min.

La désorption de l'Amoxicilline est possible dans certaines conditions opératoires. Les milieux basiques répondent négativement, par contre les milieux acides sont favorables pour des concentrations relativement faibles en agents de désorption, en effet un milieu acide constitué par Hcl donne un rendement de désorption supérieure 97.5%.

L'avenir du présent procédé repose sur la poursuite de nombreux projets de rechercheréalisés à l'échelle de laboratoire. On peut identifier les besoins futurs comme suit :

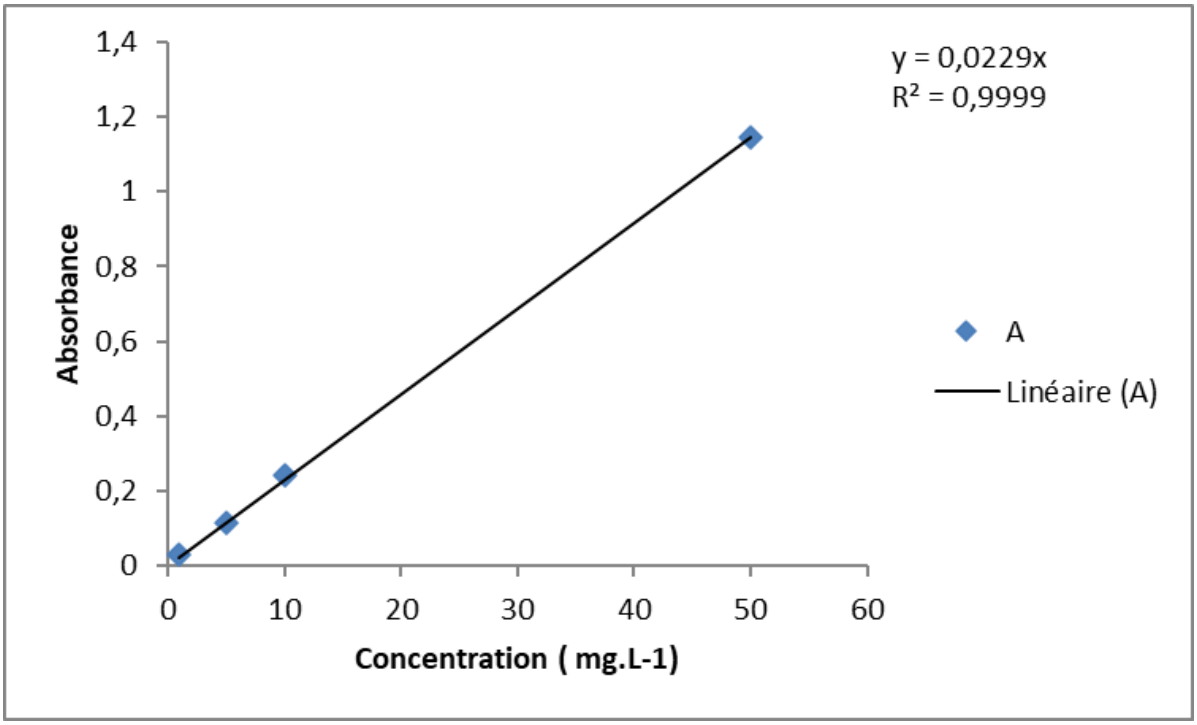
- Elaborer des expériences sur des mélanges de polluants d'origine pharmaceutique afinde s'approcher du cas réel des effluents ;
- Faire des recherches sur des catalyseurs actifs dans le visible notamment, et dessupports de catalyseurs écologiques afin de limiter l'agressivité des matériauxchimiques sur l'environnement ;
- Mener des évaluations à l'échelle pilote et à grande échelle afin d'établir desprotocoles et des techniques d'application efficaces et économiques ;

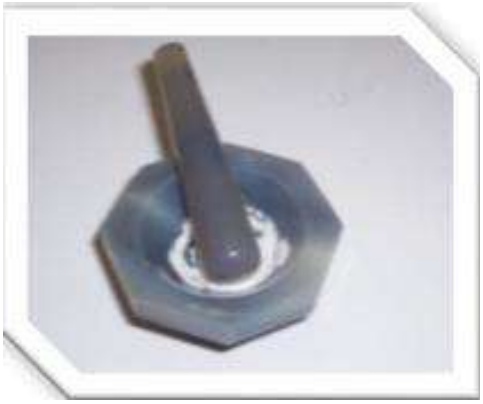
ANNEXE

Annexe :

Établissement de la courbe d'étalonnage :

- Préparer une solution mère d'amoxicilline de 1000 mL, en introduisant 15mg d'amoxicilline dans 1000 mL de l'eau distillée.
- Effectuer des dilutions successives à partir de la solution mère préparée afin de préparer des solutions filles de concentration allant de (1-5-10-50 mg. L-1).
- Effectuer une lecture au spectrophotomètre de l'absorbance correspondante pour chaque concentration introduite à une longueur d'onde maximale (λ= 227 nm).
- Effectuer une lecture partir de la droite d'étalonnage.
- Déterminer graphiquement la concentration en amoxicilline dans l'échantillon à partir de la droite d'étalonnage.





Le mortier



La balance

AMX poudre

