République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement



MEMOIRE DE MASTER

***En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des* Procédés**

Option : Génie Chimique

Thème

Valorisation des biomatériaux pour la Purification des rejets liquides

Proposé et Dirigé par :

Pr. Cherifi Hakima

Dr. Yous Radhia

Présenté par :

Makhloufi Khaoula

Khaldi Amira

Promotion : 2021/2022

Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à **M^me^ CHERIFI.H** et **M^me^ YOUS.R** qui nous encadrés et orientée, nous les remercions pour tous leurs conseils, et leurs aides à progresser dans nos recherches. Grâce à leurs critiques et leurs soutiens tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury **M^me^ KHALLADI.R** et **M^me^ REKIAK.M** qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont pris part à l'élaboration de ce travail de recherche scientifique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Mes chers parents... Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et à mon père, Grace à vous que je suis là et grâce à vous que je serai loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

A mes grandes parentes Que le bon dieu vous protège.

A mes très chers frères Redwane et Abd al hak, A mes très chères sœurs Marwa, Amina, Fella et Feriel. Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi.

A mon oncle Nabil et sa femme Manel. Merci pour leurs encouragements

A tout ma famille oncles, tantes, cousins et cousines.

A tous mes amies de près ou de loi.

Khaoula

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

Mon mari Yassine, pour ses encouragements, son amour et sa présence à mes côtés à chaque étape.

Mes chères frères Amir, Zakaria, Oussama et Ayoub. Ma sœur Rana pour leurs appuis, leurs encouragements permanents, et leurs soutiens.

Ma belle-famille, pour être resté avec moi.

A tous mes amies de près ou de loi.

Amira

الملخص

في هذه الدراسة نهتم بإزالة الصبغة الصيدلانية (يوزين) عن طريق الامتزاز على الكتلة الحيوية. هذه الكتلة الحيوية هي عبارة عن نفايات صناعية مهجورة بطبيعتها وتستخدم كسماد في الزراعة.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير مختلف العوامل (تركيز الامتصاص- تركيز المادة الماصة – درجة الحرارة - و درجة حموضة الوسط). تم تحديد القيمة المثلى لأفضل امتزاز تجريبي حوالي 92مجم/جم بمعدل ازالة يبلغ 92 بالمئة بعد وقت تلامس يبلغ 200 دقيقة. تخضع النتائج المتحصل عليها للنماذج الحركية و كان نموذج الدرجة الثانية هو الأفضل للنظام المدروس. بالإضافة الى نموذج لانجمير يصف نتائجنا لايزوتارم الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز, الكتلة الحيوية, النفايات السائلة الصيدلاني، النمذجة .

Résumé

Dans cette étude nous sommes intéressés à l'élimination d'un du colorant pharmaceutique (l'éosine) par adsorption sur une biomasse issue de l'industrie. Cette biomasse est un rejet industriel abandonné dans la nature, et utilisé comme engrais dans l'agriculture.

L'objectif principale visé par ce travail est d'étudier l'influence des paramètres opératoires (la concentration de l'adsorbat-concentration de l'adsorbant-la température et le pH du milieu). La valeur optimale de la meilleure adsorption expérimentale est d'ordre 92 mg/g avec un taux de l'ordre de 92% après un temps de contact de 200min. Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et le modèle pseudo-second ordre à été le meilleur pour la modélisation cinétique du système étudié. De plus, le modèle de Langmuir d'écrit mieux les résultats des isothermes d'adsorption.

Mots clés : adsorption, biomasse, effluents pharmaceutiques, modélisation.

Abstract

In this study we are interested in removing the pharmaceutical dye (eosin) by adsorption on biomass. This biomass in industrial waste abandoned in nature and used as fertilizer in agriculture.

The main objective of this work is to study the effect of various factors (adsorbate concentration, sorbent concentration, temperature and pH of the medium). The optimal value for the best experimental adsorption is around 92mg/g with an elimination rate of 92% after a contact time of 200 min. The obtained results are subject to kinematic modeling, and the second-order model was the best for kinetic modeling of the studied system. Besides, the Langmuir model describes well the results of the adsorption isotherms.

Keywords: adsorption, pharmaceutical effluents, biomass, modeling.

Sommaire

Abréviation ……..…… VII

Liste des figures ……...…..……..……...…… VIII

Liste des tableaux ……...…….……... X

Introduction générale 1

Chapitre I : Les effluents Pharmaceutiques Et les colorants

I.1. Contexte 5

I.2. La problématique des effluents pharmaceutiques 5

I.3. Les sources des rejets liquides pharmaceutiques 6

I.3.1. Les sources diffuses ……..…6

I.3.2. Les sources ponctuelles 6

I.4. L'origine des rejets liquides pharmaceutiques 6

I.4.1. Les rejets d'origine domestique 6

I .4.2. Les rejets des établissements de soins 7

I.4.3. Les rejets d'élevages 7

I.4.4. Les rejets d'origine industrielle 7

I.4.4.1. L'industrie chimique fine 7

I.4.4.2. L'industrie pharmaceutique 8

I.5. L'Eosine 8

I.5.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'Eosine 9

I.5.2. Utilisation 10

I.5.3. Toxicité 10

Chapitre II : L'adsorption

Introduction……...…12

II.1. Définition 12

II.2. Mécanisme d'adsorption 12

II.3. Types d'adsorption 13

II.3.1. L'adsorption chimique (chimisorption) 13
II.3.2. L'adsorption physique (physisorption) 14
II.4. Facteurs influant sur l'adsorption 15
II.4.1. Les caractéristiques de l'adsorbant 15
II.4.2. Les caractéristiques de l'adsorbat 15
II.4.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu 15
II.4.3.1.La température 15
II.4.3.2. Le pH 15
II.5. Isotherme d'adsorption 16
II.5.1. Classification des isothermes 17
II.6.Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption 18
II.6.1.Le modèle de Langmuir 18
II.6.2.Le modèle de Freundlich 18
II.7. cinétiques d'adsorptions 19
II.7.1.Modèle de Lagergren (pseudo-premier-ordre) 19
II.7.2.Modèle de Ho et McKay (modèle pseudo-second-ordre) 19
II.8 Les Biomasse 20
II.8.1 Définition 19
II.8.2 Origine (sources) de la biomasse 20
II.8.3 Utilisation de la biomasse 20
II.8.3.1 Matière Première 21
II.8.3.2 Produit fini et semi fini 21
II.8.3.3.Source d'énergie 21
II.8.3.4 Biomatériau 21
II.8.4 Avantage de la biomasse 21
II.8.5 Contraintes liées à l'utilisation de la biomasse 21
II.8.6 Quelques exemples de biomasse issue de déchets industriels et ménagers 22

Conclusion 23

Chapitre III: Matériels et Méthodes

Introduction 25

III.1. Matériels et produits utilisés 25

III.1.1. Produits utilisés 25

III.1.1. Matériels utilisés 25

III.2. Méthodes d'analyses 26

III.2.1. Analyse par Infrarouge IR 26

III.2.2. Analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE 26

III.2.2.1. Détermination de la longueur d'onde maximale λmax de l'éosine 27

III.2.2. Caractérisation de l'adsorbant 29

III.2.2.1 Mesure d'humidité H (%) 29

III.2.2.2 Masse volumique apparente 29

III.2.2.3 Masse volumique réelle 30

III.2.2.4 Mesure de la surface spécifique par unité de masse des particules 30

III.2.2.5 La surface spécifique par unité de volume de la solution 30

III.2.2.6 Conductivité électrique 31

III.2.2.6 pH zéro 31

III.3. Protocole expérimental 31

III.3.1 préparation de la biomasse 31

III.3.1.1 Lavage et broyage 32

III.3.1.2 Etude granulométrique 32

III.3.2 Etude paramétrique 33

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction 35

IV.1 courbe d'étalonnage 35

IV.2 Caractérisation spectroscopie infrarouge (IRTF) 36

IV.3 Caractérisation de la biomasse préparé 39
IV.3.1 La granulométrie 39
IV.4 Caractérisation physico chimique de la biomasse 40
IV.5 Etude paramétrique de l'adsorption 41
IV.5.1 la concentration de l'adsorbat (éosine) 41
IV.5.2 la concentration de l'adsorbant (la biomasse) 42
IV.5.3 l'effet de la température 42
IV.5.4 l'effet de pH 43
IV.6 Etude cinétique d'adsorption 44
IV.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption 46
IV.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre 47
IV.7.2 Modèle du pseudo-second ordre 47
IV.8 Isotherme d'absorption 49
IV.8.1 Modèle de Langmuir 50
IV.8.2 Modèle de Freundlich 51
Conclusion 52
Conclusion générale 53
Références bibliographiques 56

Liste des abréviations

AFSSAPS : Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé.

STEP : station d'opération.

ANP : académie nationale de pharmacie.

IR : infrarouge.

IRTF : spectres infrarouges par transformée de Fourier.

UV : Ultra-violet.

ABS : absorbance.

$\boldsymbol{\lambda}$: Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

Ph : potentiel d'hydrogène

Ph : potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.

C_0 : concentration initiale d'adsorbat (mg/l).

C_A : concentration initiale d'adsorbant (g/l).

C_E : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

Qe : quantité absorbée par unité de masse en équilibre.

E : le rendement (%).

R^2 : Coefficient de détermination.

K : coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

t : le temps (min).

T : température (°C).

% : pourcentage.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Les sources possibles et les voies de la presence de residus pharmaceutique dans l'environnement aquatique……...8

Figure I-2 : formule développée de l'éosine……9

Figure II-1 : Phénomène d'adsorption…….12

Figure II-2 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain du solide……... 13

Figure II-3: Schéma de l'adsorption physique……... 14

Figure II-4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide……. 17

Figure II-5 : les différant source de la biomasse……. 20

Figure III-1 : infra rouge de type (SHIMADZU. FTIR-8400)……... 26

Figure III-2 : UV-Visible…….27

Figure III-3 : La solution mère…… 27

Figure III-4 : pic de l'absorption maximale…… 28

Figure III-5 : les solutions diluées…….. 29

Figure III-6 : les étapes de la préparation de biomasse……... 32

Figure III-7 : Les étapes de l'étude paramétrique et cinétique…… 33

Figure IV-1 : courbe d'étalonnage de l'éosine…… 36

Figure IV-2 : spectre IR de biomasse avant l'adsorption…… 37

Figue IV-3 : spectre IR après l'adsorption…….. 37

Figure IV-4 : spectre IR Superposé avant et après l'adsorption……..38

Figure IV-5 : Distribution granulométrique des particules de la biomasse. La valeur moyenne des diamètres des particules obtenue est 220 µm…… 40

Figure IV-6 : Représentation de la courbe pH_{Zero}……41

Figure IV-7 : la quantité adsorbée et le rendement en fonction de concentration initiale d'adsorbat. C_A=1g/L, T…….... 41

Figure IV-8 : la quantité adsorbée et le rendement en fonction de concentration d'adsorbant……. 42

Figure IV-9 : Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la température, C0= 100 mg/L, CA= 1,5 g/L……. 43

Figure IV-10 : la quantité adsorbée et le rendement en fonction de pH, C_0= 100mg/L, C_A= 1,5g/L…….. 44

Figure IV-11 : Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la biomasse (essais N°1)……45

Figure IV-12 : Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la biomasse (essais N°2)……46

Figure IV-13 : modèle cinétique de pseudo-première et pseudo-second ordre (essais N°1)…… 47

Figure IV-14 : modèle cinétique de pseudo-première et pseudo-second ordre (essais N°2)…… 48

Figure IV-15 :: Isotherme d'adsorption de l'éosine sur la biomasse utilisé, C_A=1 g/l……50

Figure IV-16 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Langmuir……51

Figure IV-17 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich……..…51

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques physico chimique d'Eosine……9

Tableau II-1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique……14

Tableau IV-1 : la valeur λmax de l'adsorbat…….. 35

Tableau IV-2 : résultats des spectres IR avant et après l'adsorption…….. 38

Tableau IV-3 : Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants……... 40

Tableau IV-4 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et second ordre pour l'éosine (essais N°1)…….. 48

Tableau IV-5 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et second…49

Tableau IV-6 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'éosine sur la biomasse…….52

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'eau est l'une des matières naturelles les plus vitales et les plus disponibles sur la planète pour satisfaire les besoins des êtres humains, des animaux, des plantes et des microorganismes. En général tous les phénomènes vivants de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques constitue une source de dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels ou pharmaceutique qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [1].

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres : les médicaments. Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure [2].

Parce que les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique, leur présence dans les eaux n'est pas seulement d'un intérêt scientifique mais aussi d'un intérêt public. Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques sont détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, est établie à l'échelle mondiale [3].

La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976. De nombreux travaux ont depuis lors confirmé l'ubiquité des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines. La raison pour laquelle les substances médicamenteuses constituent un problème environnemental, est liée à leurs effets biologiques spécifiques non seulement sur l'homme, mais aussi sur les organismes aquatiques. Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/l au µg /l [4].

Dans cette étude, le procédé d'adsorption a été opté. Ce procédé est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. S'est avéré la meilleure technique de traitement des

effluents pharmaceutique en raison du coût, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques [5].

Ce travail qui commence par la présente introduction générale est partagé en deux parties :

Une partie théorique qui est subdivisée en deux chapitres

- Chapitre I : initié par les effluens pharmaceutiques, ensuit l'origine et la toxicité des différents types de colorants, et des généralités sur l'éosine.
- Chapitre II: notion de base sur le phénomène d'adsorption, les différents paramètres influençant sur ce phénomène, les isothermes, la cinétique d'adsorption et la biomasse.

Une partie expérimentale qui est subdivisée aussi en deux chapitres :

- Chapitre III: représente le matériels et les méthodes, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- Chapitre IV: consiste à donner des discussions et des interprétations des résultats d'étude de quelques paramètres influençant l'adsorption.

A la fin du mémoire une conclusion générale vient de clore ce document, par une synthèse des différents résultats obtenus dans cette étude.

CHAPITRE I

LES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES ET LES COLORANTS

Les effluents pharmaceutiques

I.1. Contexte

Jusqu'à présent les programmes de surveillance des eaux portaient leurs efforts sur des substances rejetées ou produites par l'industrie compte tenu de leur utilisation dans la nature (pesticide) ou de leur accumulation dans les organismes et/ou sédiments [6]. Or, la quantité de médicaments prescrite au niveau national n'est pas anodine, elle s'élève parfois jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an (l'AFSSAPS, 2005), voire plusieurs centaines de milliers de tonne à l'échelle européenne. Lors de recherches analytiques spécifiques, certaines de ces molécules ont été retrouvées jusque dans les eaux potables [6].

Les premières études effectuées sur des molécules pharmaceutiques à usage médical portèrent sur les hormones, notamment les œstrogènes, et les antibiotiques. Il a été démontré dans les années soixante dix que ces molécules n'étaient pas facilement biodégradables [7].

I.2. La problématique des effluents pharmaceutiques

Dans ce contexte, la problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques devient de plus en plus importante. En effet les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon [8] :

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques…)
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine…)
- leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques [9]. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre

[8]. Ainsi, depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement : leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [10]. De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines [11], au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface [12].

Pour avoir une première approche des effluents pharmaceutique il est nécessaire tout d'abord d'identifier les sources des rejets et de connaitre ensuite leurs origines Mettre un point.

I.3. Les sources des rejets liquides pharmaceutiques

Il faut en distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique (Figure I.1) [9].

I.3.1. Les sources diffuses

Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et doleurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers.

I.3.2. Les sources ponctuelles

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration.

I.4. L'origine des rejets liquides pharmaceutiques

I.4.1. Les rejets d'origine domestique

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté

dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie [13].

I .4.2. Les rejets des établissements de soins

Ce sont les principaux responsables de l'élimination des produits radio pharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, le méthotrexate, le 5- fluorouracil, la cytarabine, la gencitabine ou l'épirubicine : ils sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommation [13].

I.4.3. Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tylosine). Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux…) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture [13].

I.4.4. Les rejets d'origine industrielle

I.4.4.1. L'industrie chimique fine

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires.

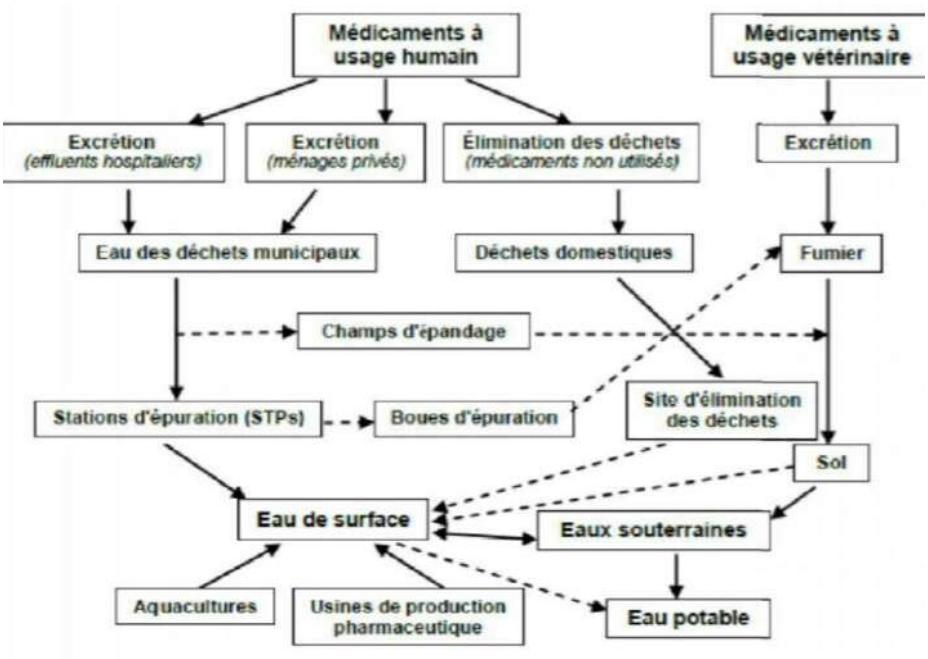


Figure I-1: SCHEMA MONTRANT LES SOURCES POSSIBLES ET LES VOIES DE LA PRESENCE DE RESIDUS PHARMEUTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE [12].

I.4.4.2. L'industrie pharmaceutique

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement. Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, les normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, il n'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent se produire [14].

I.5. L'Eosine

L'Eosine est utilisé dans les hôpitaux et les pharmacies, et très utilisé notamment pour assécher la peau. C'est un colorant de couleur orange-rosé aux propriétés asséchantes et antiseptiques. Il existe deux composés appelés par ce nom, interchangeables dans leur utilisation : l'éosine Y ou tetra-bromo-fluoresceïne, dérivé tetra-bromé de la fluorescéine. L'éosine B en est un dérivé di-bromo-di-nitro. L'Eosine Figure (I-2) est obtenu à partir d'anhydride phtalique et de résorcinol qui peuvent être faits à partir de goudron obtenu par de la distillation de la houille au cours de la fabrication du coke [15].

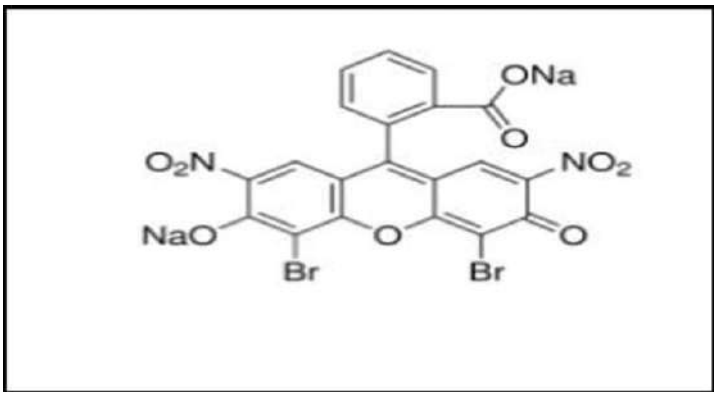
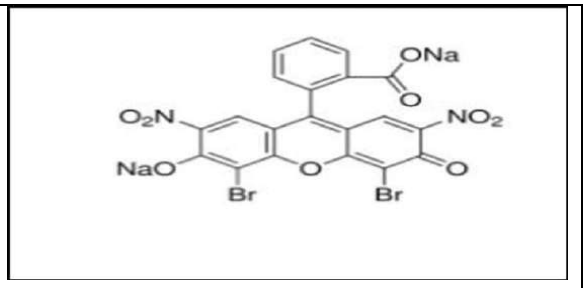


Figure 0-2 : formule développée de l'éosine.

I.5.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'Eosine

Eosine appartient à la classe des colorants Xanthène, c'est un Colorant anionique ou acide, qui est considéré pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal); il se fixe de préférence aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations de zoologie tableau (I-1). On l'utilise souvent avec l'Hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires [15].

TableauI-1 : Caractéristiques physico chimique d'Eosine.

Structure	
Nomenclature	2-(2 ;4 ;5 ;7-Tétrabromo-6-Oxido-3-oxo-3H-Xanthen-9yl)benzoate
Formule brute	$C_{20}H_6Br_2N_2Na_2O_9$
Masse molaire	624,00g/mol
Longueur d'onde émission	513nm - 537nm

Adsorption	Faible
Dégradation	UV : oxydant ; ph<5
Présentation	Poudre : rouge / liquide : orange rosé

I.5.2. Utilisation

- ✓ L'éosine est un colorant. Il possède des propriétés asséchantes, utilisé notamment pour assécher la peau du nouveau-né en cas d'érythème fessier. Du fait qu'il colore la peau, il rend difficile la détection de surinfection - L'éosine est pour cette raison très utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries [15].
- ✓ Une catégorie de granulocytes, les éosinophiles, dont le nombre augmente au cours des allergies et de certaines parasitoses, tirent leur nom de ce colorant. Il peut également être utilisé pour colorer le bois brut d'un rouge bordeaux avant application de vernis [15].
- ✓ l'éosine est couramment utilisée en hydrogéologie pour établir une relation souterraine supposée entre un point d'injection (perte karstique, aquifère poreux ou fissuré) et un point de résurgence (source, forage). Cette méthode permet de prouver ou non une relation entre deux points et d'en déduire la vitesse de transit de l'eau souterraine. Celle-ci est très variable suivant le contexte hydrogéologique.
- ✓ l'Eosine aqueuse ne doit pas être utilisée comme antiseptique local mais seulement comme traitement d'appoint pour ses propriétés desséchantes des muqueuses. L'éosine alcoolique n'a que les propriétés antiseptiques de l'alcool.

I.5.3. Toxicité

- ✓ Certaines personnes sont allergiques à ce produit. Son ingestion accidentelle en petite quantité n'est pas réputée toxique, sauf sous sa forme alcoolique, pour l'enfant notamment [15].
- ✓ Eosine est nocive en cas d'ingestion

CHAPITRE II

L'ADSORPTION

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

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

II.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, on molécules organiques…etc Figure (II-1) [16].

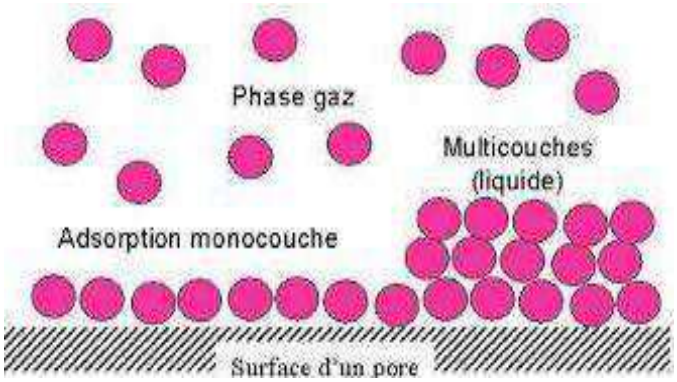


Figure II-1 : Phénomène d'adsorption [17].

II.2. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes Figure

(II-2) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus [18]:

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, 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**.**
4- Adsorption proprement dite.

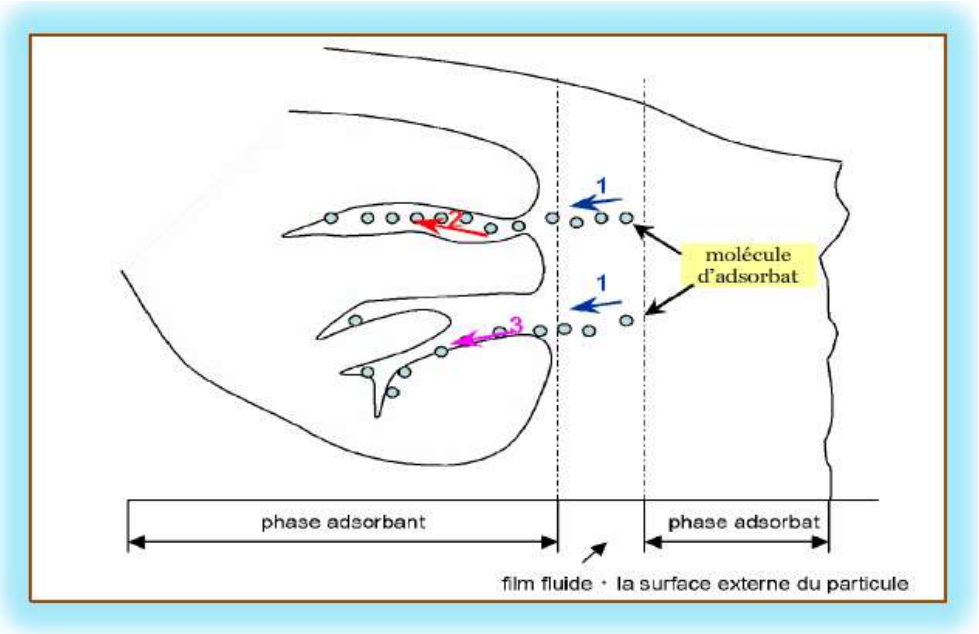


Figure II-2 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain du solide [18].

II.3. Types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant Figure (II-3) mettent en évidence deux types d'adsorption:

II.3.1. L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique où adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un

composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

II.3.2. L'adsorption physique (physisorption)

Qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique [19].

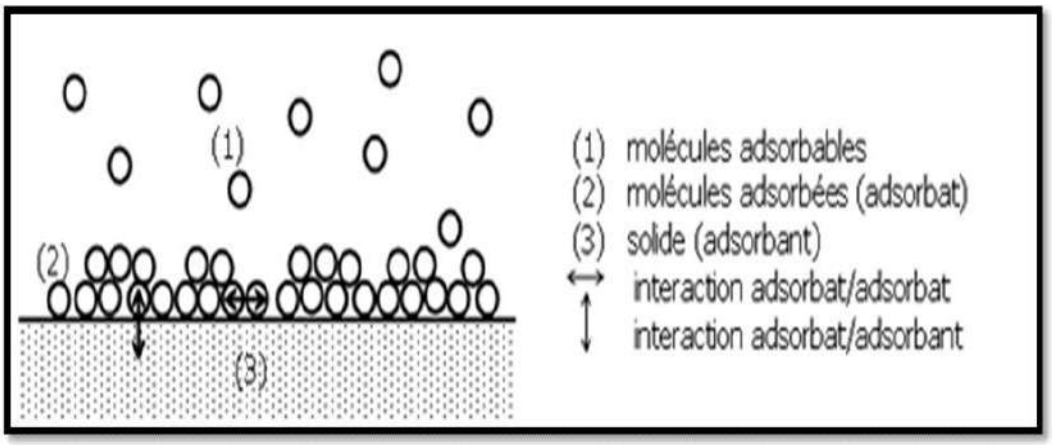


Figure II-3: Schéma de l'adsorption physique [20].

Tableau II-1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique [21].

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 à 10 Kcal/moles	20 à 100 Kcal/moles
Liaisons	Physiques: Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formé	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

II.4. Facteurs influant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [18]. L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

II.4.1. Les caractéristiques de l'adsorbant

Les paramètres liés à l'adsorbant sont :

- ✓ La polarité
- ✓ Volume poreux
- ✓ Surface spécifique et fonctions superficielles

II.4.2. Les caractéristiques de l'adsorbat

Les paramètres liés à l'adsorbat sont :

- ✓ Polarité
- ✓ Solubilité
- ✓ La masse molaire
- ✓ La taille des molécules
- ✓ La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques)

II.4.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu

Parmi les paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ont peut citer :

II.4.3.1.La température

Les processus de l'adsorption qui ne se font pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption chimique, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [22].

II.4.3.2. Le pH

Le pH ou potentiel d'hydrogène conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de la

solution et le pH à la surface du solide. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié [22].

II.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation à une température constante entre la quantité de soluté adsorbée sur le solide (Q_e) et la concentration à équilibre en soluté (C_e). On peut calculer la quantité de soluté adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q = (c_0 - c_e)\ V/m \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_0: Concentration initiale de soluté en (mg/l).

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

V : volume du soluté en litre (l).

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

II.5.1. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption les plus couramment exploitées en phase liquide peuvent être classées en quatre types sont illustrées sur la figure (II-4) :

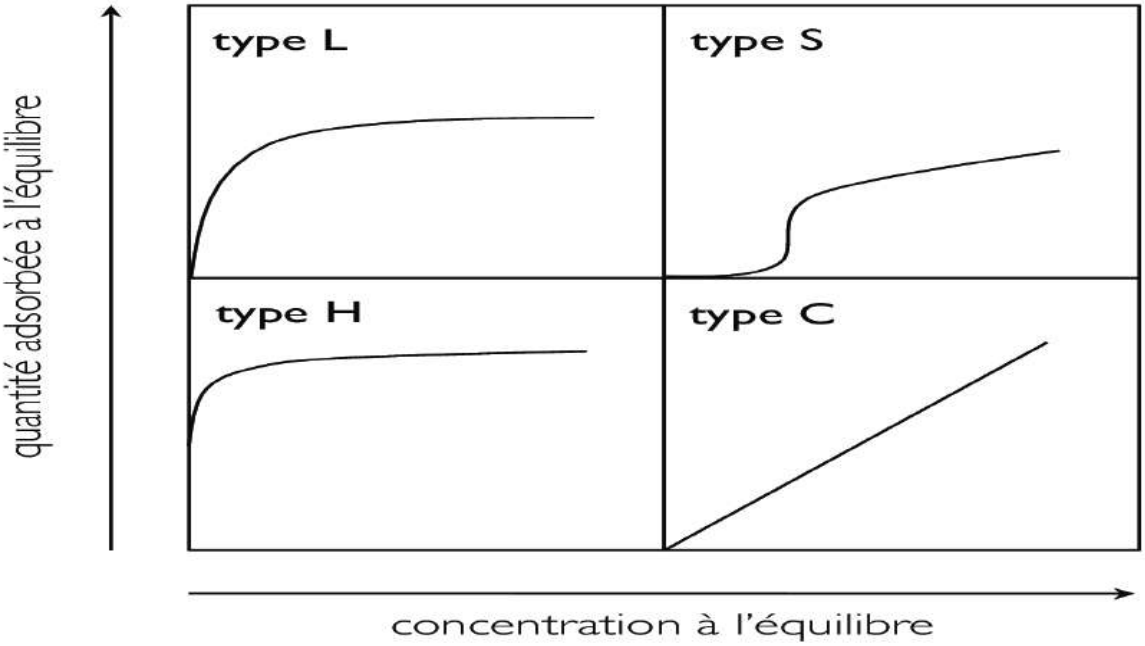


Figure II-4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide [23].

- **La forme du type L, dite de « Langmuir »** la forme « L » sont les plus fréquents. Correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.
- **La forme du type H, dite de « haute affinité »** La forme « H » est un cas particulier de la forme « L » s'obtiennent lorsqu'il y'a chimisorption du soluté où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- **La forme du type S, dite de « sigmoïdale »**
  La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

- **La forme du type C, dite de « partition constante »**
  La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Qe/Ce (coefficient de distribution) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [22].

II.6.Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

II.6.1.Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption [24].
- Il n y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{KLMCe}{1+KLCe} \qquad \text{(II. 2)}$$

Avec:

K_L: content de Langmuir.

M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).

II.6.2.Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [24].

La forme non linaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = k_f Ce^{1/n} \qquad \text{(II.3)}$$

Avec :

q: Quantité d'adsorption en (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

Ce : Concentration à équilibre du soluté en (mg/l)

1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

II.7. cinétiques d'adsorptions

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide.

Dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre [25,26].

II.7.1.Modèle de Lagergren (pseudo-premier-ordre)

En 1898 Lagergren a proposé un modèle cinétique dit de pseudo-premier-ordre où la vitesse d'adsorption qui prépare l'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption. L'équation différentielle [27] s'exprime comme suit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \qquad \text{(II.4)}$$

Où : Q_e et Q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en (mg/g) à l'équilibre et à un instant.

t, et K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

En intégrant de l'équation entre les instants t=0 et t pour la durée de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est entre 0 et Q_t pour les quantités adsorbées on obtient la relation suivante :

$$\text{Ln}\,(Qe - Qt) = \text{Ln}Qe - K1\text{t} \qquad \text{(II.5)}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant Ln (Q_e-Q_t) = f(t).

II.7.2.Modèle de Ho et McKay (modèle pseudo-second-ordre)

On peut également dans certains cas de cinétique d'adsorption suivre un modèle de pseudo-second-ordre. Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte le cas d'une fixation rapide de solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Son équation différentielle s'écrit :

$$\text{d}Qt/\text{dt} = K_2\,(Q_e - Q_t)^{\,2} \qquad \text{(II.6)}$$

Avec :

k_2: constante de vitesse de second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre 0 et Q_t pour le temps de contact adsorbat- adsorbant variant entre 0 et t conduit à :

$$t/Q_t = 1/K_2Q_e^2 + 1/Q_et \qquad \text{(II.7)}$$

La droite obtenue en portant t/Qt en fonction de t permet de déterminer Q_e et K_2 [27].

II.8 Les Biomasse

II.8.1 Définition

La fraction biodégradable des: produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, issues de la terre et de la mer, de la sylviculture (activités liées au développement des zones forestières)et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable(organique) des déchets industriels et ménagers [28].

II.8.2 Origine (sources) de la biomasse

Les sources de biomasse sont divisées en trois sections selon la figure (II-5)

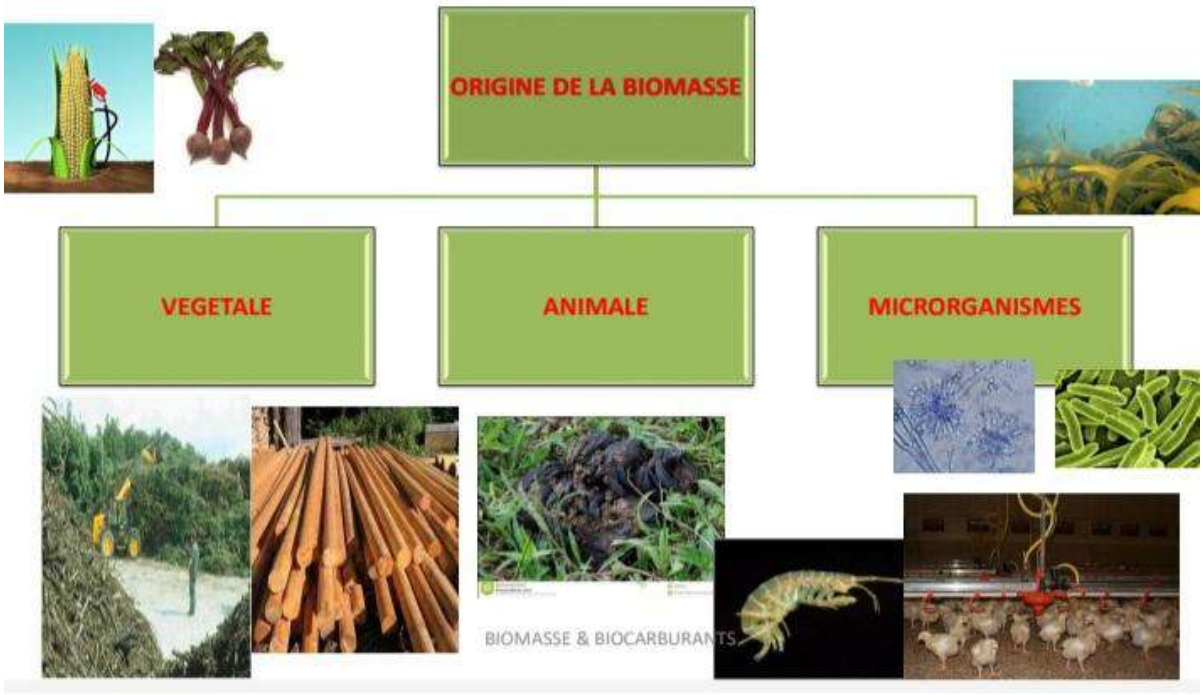


Figure II-5 : les différant source de la biomasse [28].

II.8.3 Utilisation de la biomasse

Les utilisations de la biomasse sont :

II.8.3.1 Matière Première

- Biomolécules (glucides, lipides, protéines, enzymes) et matière organique de base pour la synthèse chimique.
- Ingrédients (substrat riche en C, N, O, H) pour milieux de fermentation (synthèse microbienne et biochimique) [28]

II.8.3.2 Produit fini et semi fini

- Source de principe actif et bioproduits à usage chimique, agriculture, pharmaceutique et para pharmaceutique à usage humain ou animal.
- Source de produits alimentaires de base à usage humain ou animal [28].

II.8.3.3.Source d'énergie

- Biocombustible: - Production de chaleur par combustion directe pour le chauffage classique, - Production d'énergie thermique transformée en électrique (centrale à vapeur, à gaz), ou en énergie mécanique (machine à vapeur).
- Production de Biocarburants: transformation en bioéthanol, biogaz….Alternatifs aux énergies fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon…) [28].

II.8.3.4 Biomatériau

- Usage Brut (Ex. Bois).
- Usage après traitement (Ex. Matériau d'isolation thermique, acoustique, électrique, papier..).
- Biosorbants [28].

II.8.4 Avantage de la biomasse

- La biomasse est une source de matière et d'énergie abondante, renouvelable et inépuisable.
- C'est une source neutre. Exemple : cycle de photosynthèse dans les plantes (l'absorption du dioxyde de carbone et sa conversion pour la croissance des plantes).
- Lors de la conversion énergétique (combustion, etc.), le CO_2 recueilli est libéré. On peut donc dire que, dans une large mesure, le CO_2 émis par la conversion énergétique est compensé par le CO_2 absorbé auparavant par la biomasse.

- La biomasse est économiquement rentable (valorisation de déchets et de sous-produits pour la production d'énergie et de produits à haute valeur ajoutée). La valorisation de la biomasse aide à l'élimination des déchets solides d'où la baisse de pollution.
- Les produits issus de la conversion de la biomasse sont biodégradables et les procédés de conversion sont énergétiquement, matériellement et économiquement rentables.
- Les procédés de conversion de la biomasse et les produits issus de cette conversion répondent aux critères de la chimie verte et aux exigences du développement durable.
- La biomasse est, en général, peu polluante et peu toxique. Elle est biodégradable et/ou recyclable. les déchets de conversion de la biomasse sont en majorité valorisables.
- Les procédés de conversion de biomasse sont des projets intégrés, créateurs d'emploi [28].

II.8.5 Contraintes liées à l'utilisation de la biomasse

- Leur rendement énergétique est assez faible lorsqu'on les utilise à l'état brut en tant que biocombustible.
- Pour produire de l'énergie biomasse il faut occuper des terres arables (cultivables) et donc baisser la production agricole. (Compétition)
- Dégagement excessif du CO_2 dans certains cas (bois). Etablir un bilan détaillé afin de juger sur l'efficacité écologique et énergétique.
- Une surexploitation de la biomasse peut entrainer une déforestation importante et donc un danger pour l'environnement.
- Déstabilisation du cycle biologique des forets et des terres agricoles. Effet négatif sur la biodiversité.
- Les coûts et les impacts du transport pour amener la biomasse (Ex. Bois, déchets ménagers….) là où la ressource manque.
- Le coût de production des biocarburants est parfois élevé [28].

II.8.6 Quelques exemples de biomasse issue de déchets industriels et ménagers

Lipides

- Industrie de la matière grasse
- Industrie alimentaire (Viande, Poisson,…..)

Déchets d'amidon, polysaccharides, sucres

- Déchets d'agrumes, fruits et légumes (pectine), (industrie agroalimentaire: boissons, conserves, produits transformés).

Lactosérum

- Industrie laitière

Papier (Matière Cellulosique)

- Industrie papetière

Biomasse bactérienne, champignons

- Industrie pharmaceutique

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement un phénomène de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons dévoilé aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et les modèles cinétiques, avec une présentation des biomasses, l'adsorbant utilisé dans cette étude.

CHAPITRE III

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction

Ce chapitre, traite l'adsorption de l'éosine sur la biomasse dans une solution aqueuse. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption de la biomasse, et de modéliser la cinétique de sorption. Pour se faire, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption à savoir : le temps de contact, la concentration de l'adsorbat (éosine), la dose d'adsorbant (biomasse), la température et le pH. Les valeurs optimales obtenues de ces différents paramètres sont appliqués pour déterminés. Des analyses physico-chimiques sont effectuées avant et après le traitement par a biomasse.

Ce chapitre présente le matériel et l'ensemble des expériences effectuées, ainsi que les méthodes d'analyse réalisées. Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées au niveau des laboratoires du Hall Technologique de l'université Dr Yahia Farès de Médéa.

III.1. Matériels et produits utilisés

III.1.1. Produits utilisés

- L'éosine (IC 1731019-2000).
- Solution de l'hydroxyde de sodium NaOH (0.1M).
- Solution d'acide chlohydrique HCl (0.1M).
- Solution de colorant « éosine » de différentes concentrations.
- L'eau distillée.

III.1.1. Matériels utilisés

- pH mètre : HANNA instruments HI8519N.
- Balance analytique : Sertorius LP620P (Précision 0.01g).
- Agitateur OVAN model MCGI5E.
- Thermomètre.
- Une centrifugeuse (Hettich UNIVERSAL 2 S).
- Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été faite dans des cuves en quartz et en verre de langueur 1cm.
- FTIR (Fourier transforme Infrared) Spectrophotomètre infrarouge marque SHIMADZU. FTIR-8400

III.2. Méthodes d'analyses

III.2.1. Analyse par Infrarouge IR

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge de spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}).

Le résultat est un spectre qui donne une « empreinte chimique » distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des solides car elle permet une analyse qualitative des principaux groupes fonctionnels ; on fait l'analyse (IRTF) dans la pareille de type (SHIMADZU. FTIR-8400 ; Figure III-1).



Figure III-1 : infra rouge de type (SHIMADZU. FTIR-8400).

III.2.2. Analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative et qualitative basée sur l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique par sa longueur d'onde qui correspond à absorption maximale (du λ max), et aussi de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution en utilisant une courbe d'étalonnage.

Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial Figure (III-2).



Figure III-2 : UV-Visible

III.2.2.1. Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{max} de l'éosine

- ✓ Préparée une solution mère de éosine (S1) de concentration 50mg/l dans 1 litre de l'eau distillée, Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation (Figure III-3).



Figure III-3 : La solution mère

- ✓ Faire un balayage sur tout l'intervalle UV entre 400 et 800 nm.
- ✓ Déterminer selon le pic qui donne l'absorption maximale et lire la valeur de λ_{max}

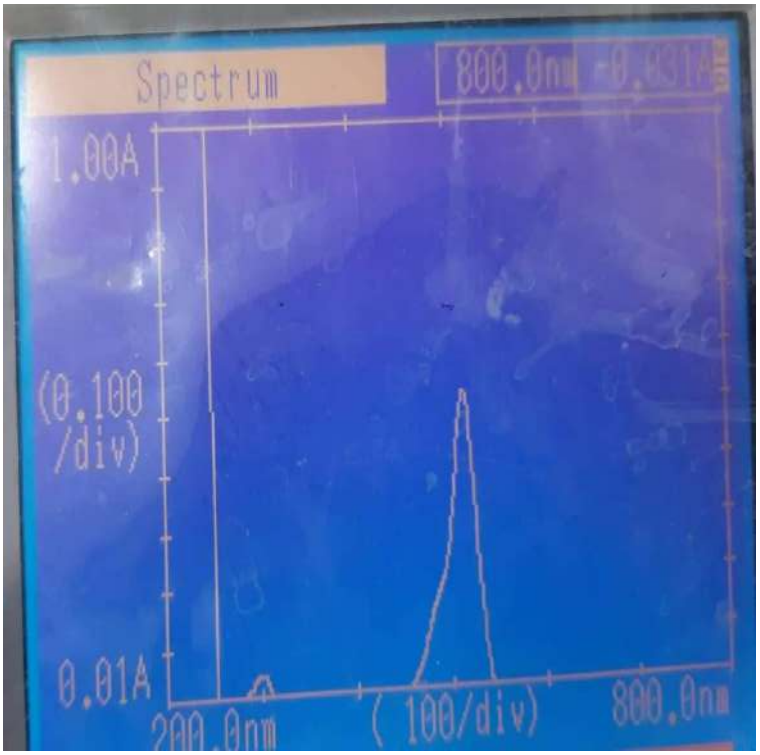


Figure III-4 : pic de l'absorption maximale

- ✓ la valeur de λ_{max} de l'éosine est égale à 516 nm;
- ✓ Cette étape consiste à faire des lectures de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max}= 516nm, correspondant à chaque concentration (les solutions diluées) Figure (III-4).

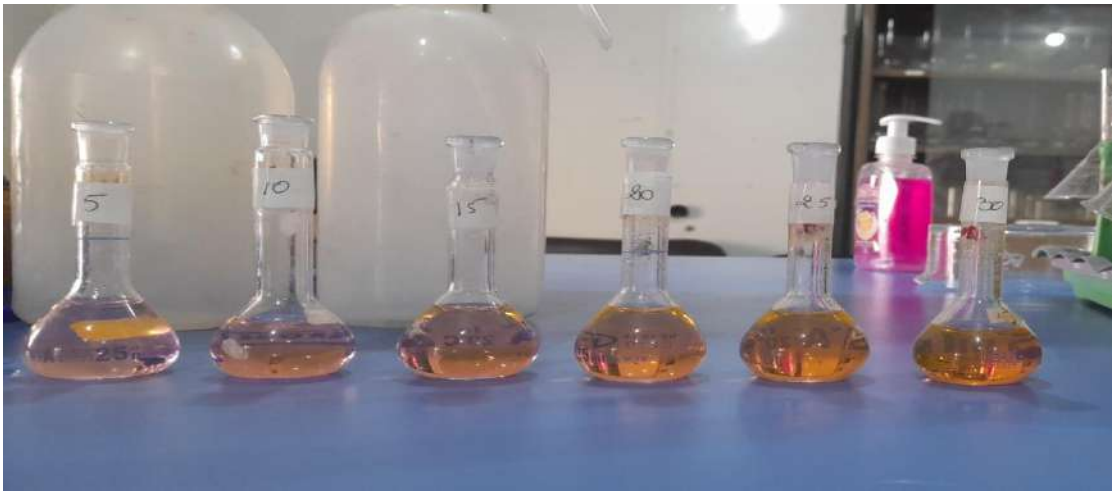


Figure III-5 : les solutions diluées

III.2.2. Caractérisation de l'adsorbant

III.2.2.1 Mesure d'humidité H (%)

L'humidité est la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'air ou dans une substance (linge, pain, produit chimique, humidité du bois,)

Peser une masse de 10g d'adsorbant puis sécher à l'étuve jusqu' à poids constant pendant 2 heures à une température de 105°C, l'échantillon séché est pesé. La teneur en eau exprimée en calculant l'humidité par la formule suivante:

$$H(\%)=\frac{M0-M1)}{M_0}.100 \qquad E(III.1)$$

M_0= masse d'adsorbant avant séchage (g) ;

M_1= masse d'adsorbant après séchage (g).

III.2.2.2 Masse volumique apparente

C'est la masse d'un corps par unité de volume apparent en état naturel, après passage à l'étuve à 105 °C, notée ρ_{app} et exprimée en (g/cm^3).

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 du adsorbant broyé et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égal à 10 ml .la masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = M_0/V_0 \qquad E(III.2)$$

III.2.2.3 Masse volumique réelle

La masse volumique réelle est déterminée en introduisant une masse M_0 d'adsorbant broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 g /cm^3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C. La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$$\rho_r = \frac{M_0}{(V_0 - V_E)} = \frac{M_0}{(V_0 - (\frac{M_E}{\rho_E})} \qquad E(III.3)$$

Avec :

ρ_E : masse volumique de l'éthanol ρ_E = 0,8172 g / cm^3,

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3),

M_0 : masse d'adsorbant qui occupe le volume V_0 du l'éprouvait (g),

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le vide (g).

III.2.2.4 Mesure de la surface spécifique par unité de masse des particules

La surface spécifique (A) appelée aussi « Air massique » représente la surface totale (A) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m²/g.

Elle est calculée à partir de l'expression suivant :

$$A = \frac{6}{\rho_{app}.\ d_p} \qquad E(III.4)$$

III.2.2.5 La surface spécifique par unité de volume de la solution

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante :

$$S = \frac{6.C_a}{d_p\ .\rho_{app}} \qquad E(III.5)$$

Avec :

S: surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3)

C_a: concentration d'adsorbant,

d_p : diamètre moyen du grain de adsorbant, d_p(m),

ρ_{app} : masse volumique apparente de adsorbant (g .cm^{-3}).

III.2.2.6 Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. Son unités est : siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$).

On mélange 1g d'adsorbant activé avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité de la solution grâce à un conductimètre.

III.2.2.6 pH zéro

Le point isoélectrique ou potentiel hydrogène isoélectrique (pH(I)), c'est le pH pour lequel la charge électrique nette de la molécule est nulle, en physico-chimie, c'est le pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous un potentiel électrique neutre, elle est calculée à partir de tracée du graphe de :[(pH_f –pH_i)=f(pH_i)] et le point d'intersection avec l'axe des x est le point pH zero .

III.3. Protocole expérimental

III.3.1 préparation de la biomasse

Cette étape a été réalisée selon l'organigramme présenté sur la (figure III-6)

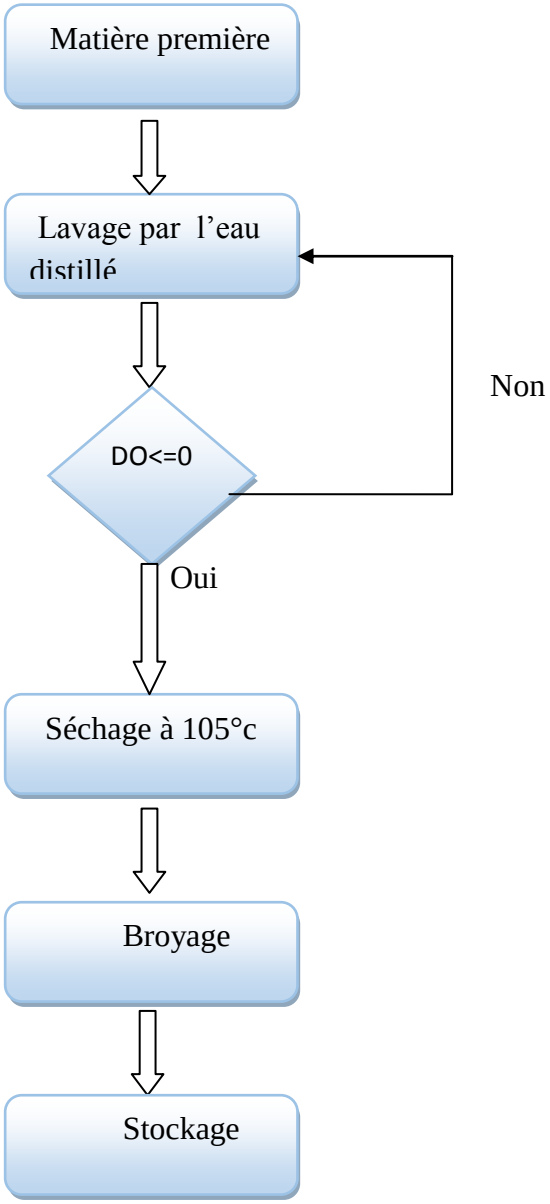


Figure III-6 : les étapes de la préparation de biomasse.

III.3.1.1 Lavage et broyage

Cette biomasse est lavée plusieurs fois avec de l'eau de robinet après de l'eau distillée pour éliminer les excès d'impuretés. En suite elle est séchée à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. La biomasse est ensuite broyée et tamisée pour donner une préparation en poudre prête pour l'adsorption.

III.3.1.2 Etude granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution statistique des tailles d'une collection d'éléments finis de matière naturelle ou fractionnée. L'analyse granulométrique est l'ensemble

des opérations permettant de déterminer la distribution des tailles des éléments composant la collection.

Une fois la biomasse séché et broyés, elle subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de type (RETSCH) et de différentes ouvertures de maille (4 mm à 45 µm).

III.3.2 Etude paramétrique

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'éosine sur la biomasse a été réalisée selon les étapes mentionnées sur l'organigramme (figure III-7)

Avec :
C_0 ; Concentration initiale de l'adsorbat (l'éosine) dans la solution (mg/l).
C_A ; Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution (g/l).
T ; Température en °C.

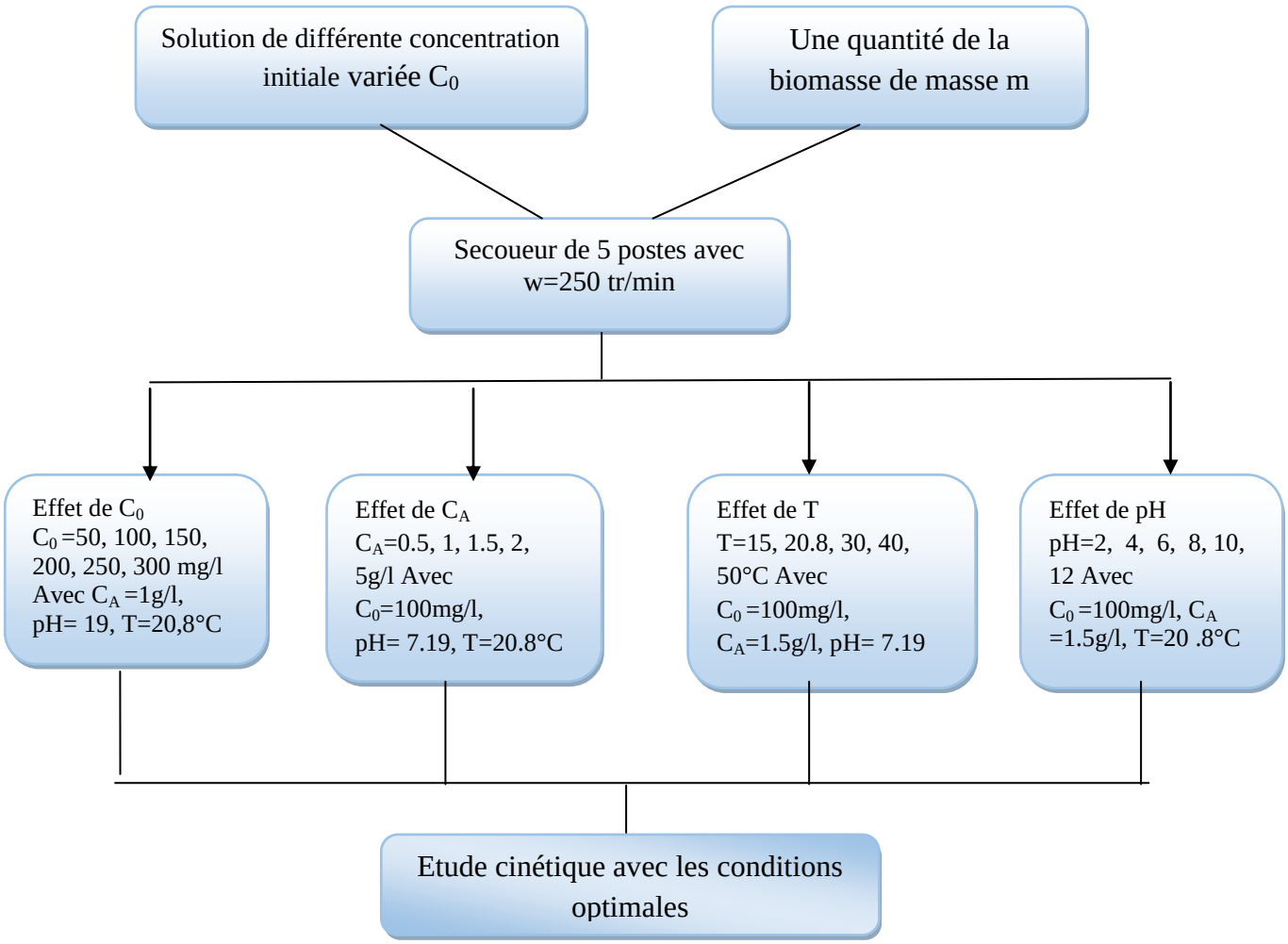


Figure III-7 : Les étapes de l'étude paramétrique et cinétique.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter tous les résultats et discussions obtenus dans ce travail expérimental. Où nous allons présenter les cinétiques d'adsorption d'un rejet pharmaceutique qui est utilisés dans l'industrie pharmaceutique, c'est l'éosine. Pour cela, nous allons utiliser un mélange entre la biomasse et l'éosine pour faire ces cinétiques. Une caractérisation détalée de la biomasse a été faite afin de savoir les sites actifs responsables de l'adsorption de ce rejet pharmaceutique. De ce fait, une modélisation de la cinétique d'adsorption a été de même étudie pour trouver le modèle qui décrit les résultats expérimentaux.

IV.1 Courbe d'étalonnage

Le tracer de la courbe d'étalonnage nous à permet de trouver l'équation qui détermine les concentrations de l'éosine après adsorption, pour déterminer l'absorbance il faut d'abord déterminer la longueur d'onde maximal de l'échantillon, le tableau IV.1 suivant représente la longueur d'onde de l'éosine ainsi que s'a formule chimique.

Tableau IV-1 : la valeur λmax de l'adsorbat.

L'adsorbat	λmax (nm)	**la formule**
L'éosine	516	$C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$

La figure (IV-1) représente la variation des concentrations en éosine en fonction de ses absorbances.

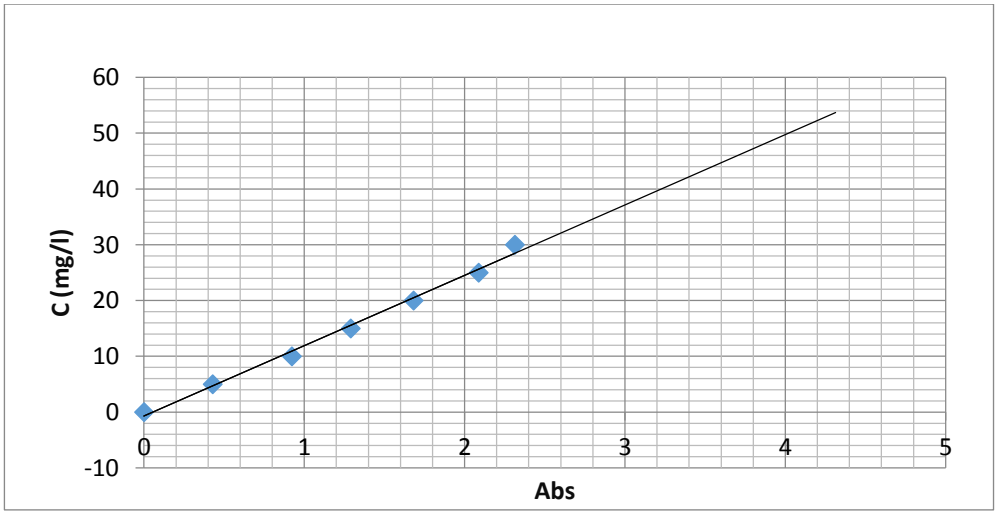


Figure IV-1 : courbe d'étalonnage de l'éosine

La courbe est une droite qui passe par l'origine soumis à la loi de Beer- Lambert, la droite formée permet d'établir l'équation utilisée pour calculer la concentration de l'éosine des solutions obtenues après adsorption.

IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les techniques de spectroscopie Infrarouge par le transformé de Fourrier (IRTF) est utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. Afin de mettre en évidence la structure moléculaire de notre adsorbant (la biomasse), nous avons un recours à la spectrophotométrie infra Rouge comme méthode d'analyse complémentaire.

Les spectres infrarouges obtenu sont représentés sur les figures (IV-2 ; IV-3 ; IV-4).

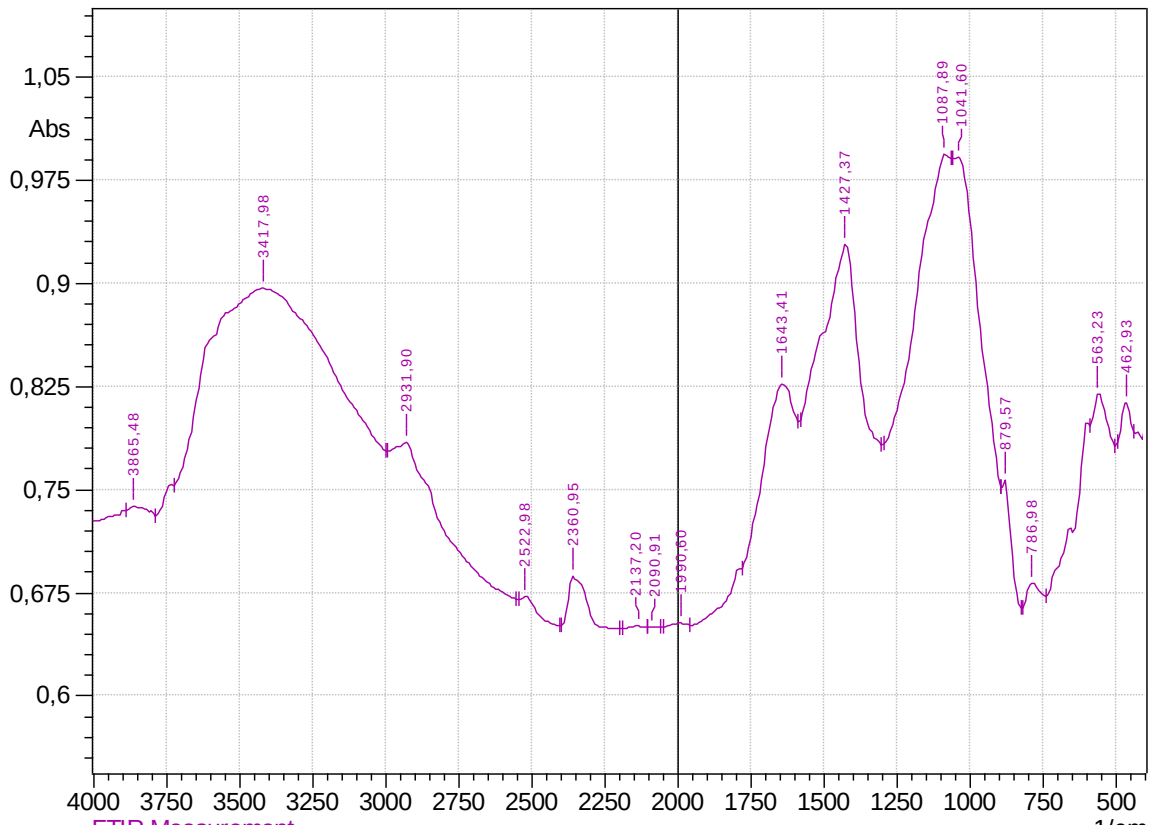
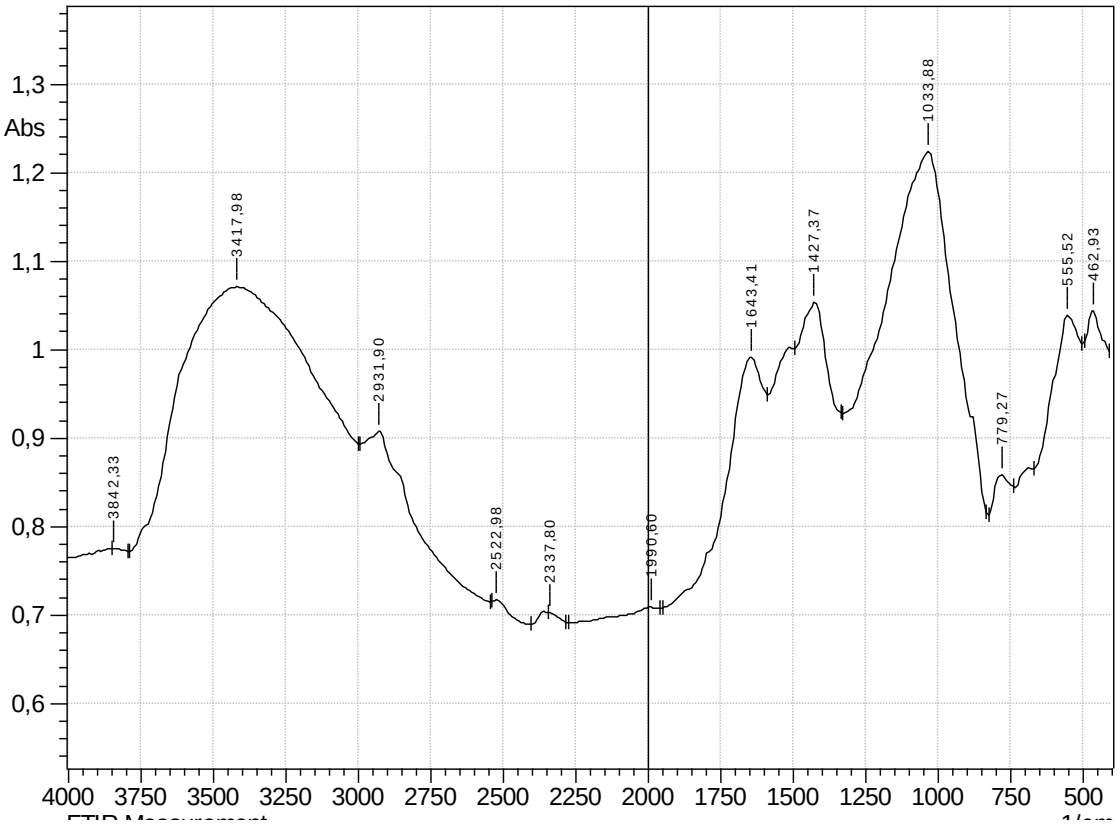


Figure IV-2 : spectre IR de biomasse avant l'adsorption.



Figue IV-3 : spectre IR après l'adsorption.

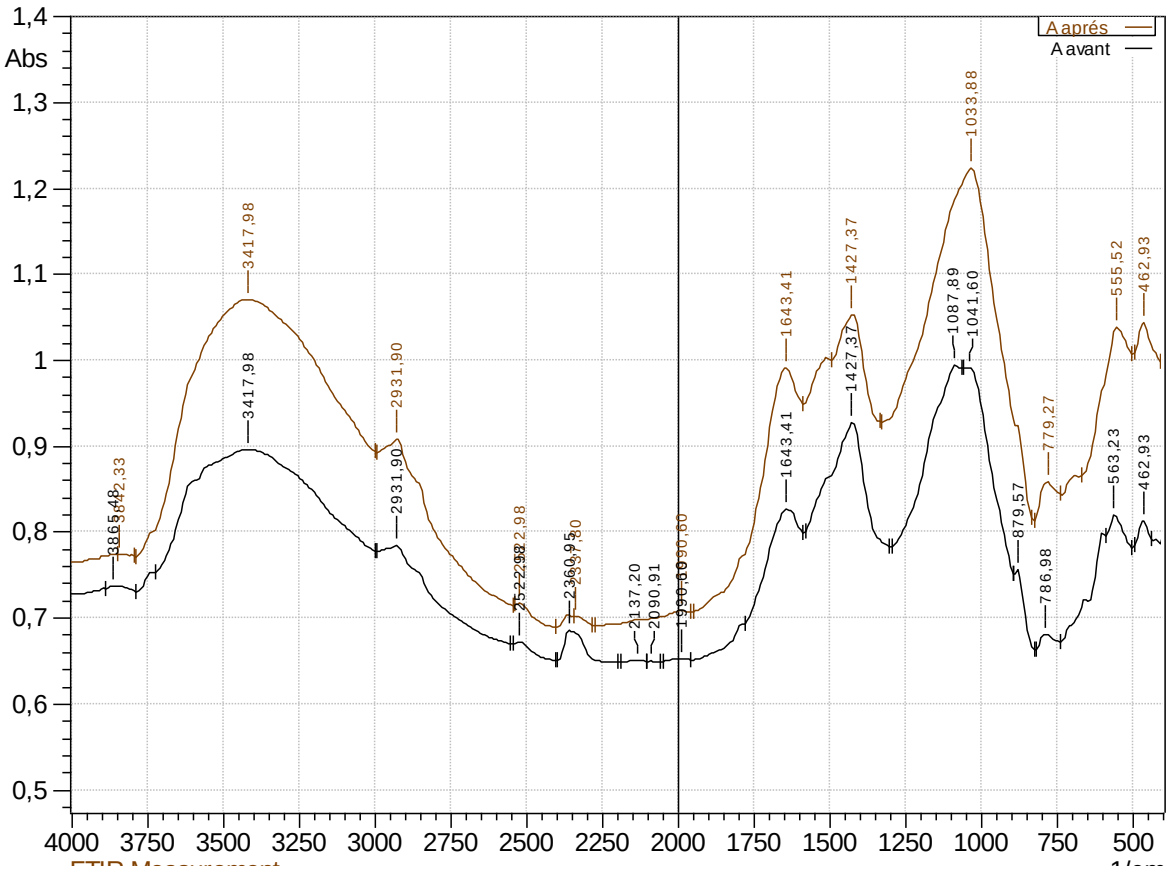


Figure IV-4 : spectre IR Superposé avant et après l'adsorption.

Les résultats obtenus des figures (IV-2, IV-3, IV-4) qui présentent les différentes liaisons chimiques sont résumés dans le tableau (IV-2). L'analyse de ces résultats permet de nous permettra de comprendre le comportement de notre support avant et après adsorption

Tableaux IV-2 : résultats des spectres IR avant et après l'adsorption.

Les pics (cm^{-1})	**Liaisons**	**Avant**	**Après**	**Remarque**
3417.98	N-H en phase gazeuse	Oui	Oui	Augmentation
2931.90	C-H	Oui	Oui	Augmentation
1643.41	C=C	Oui	Oui	Augmentation
1427.37	C-O	Oui	Oui	Augmentation
1087.89	$C_{tét}$-$C_{tét}$	Oui	Non	Disparition
786.98	C-Cl	Oui	Non	Disparition
563.23	C-Br	Oui	Non	Disparition
1033.88	$C_{tét}$-O	Non	Oui	Apparence de
555.52	C-I	Non	Oui	Apparence de

Nous avons fait une comparaison avant et après l'adsorption. L'analyse de ces résultats montre qu'il ya des liaisons qui apparaissent, disparaissent, ou changent d'intensité. A partir du tableau IV.2, nous pouvons extraire les constatations suivantes :

- ✓ Avant l'adsorption il y a trois pics (1087.89 ; 786.98 ; 563.23) nous avons remarqué leur disparition après l'adsorption.
- ✓ Après l'adsorption, nous avons remarqué l'émergence de deux nouveaux pics représentés par (1033.88 ; 555.52).

IV.3 Caractérisation de la biomasse préparé

IV.3.1 La granulométrie

Le diamètre moyen des particules de la biomasse obtenues après broyage est déterminé par l'intersection entre les courbes refus cumulé et le tamisa cumuler, les résultats trouvés sont illustrés sur la figure (IV-5).

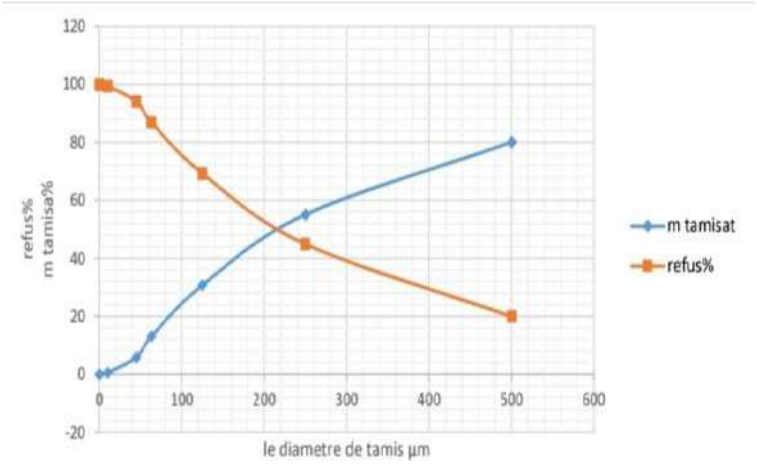


Figure IV-5 : Distribution granulométrique des particules de la biomasse.

La valeur moyenne des diamètres des particules obtenue est 220 µm.

IV.4 Caractérisation physico chimique de la biomasse

Les résultats de la caractérisation physicochimique de notre adsorbant utilisé sont récapitulés dans le tableau (IV-3). La valeur du pH zéro a été déterminé par l'intersection entre la courbe représentant les valeurs de (pH_f -pH_i) en fonction du pH_i et l'axe des abscisses, les

résultats trouvés sont illustrés sur la figure (IV-6)

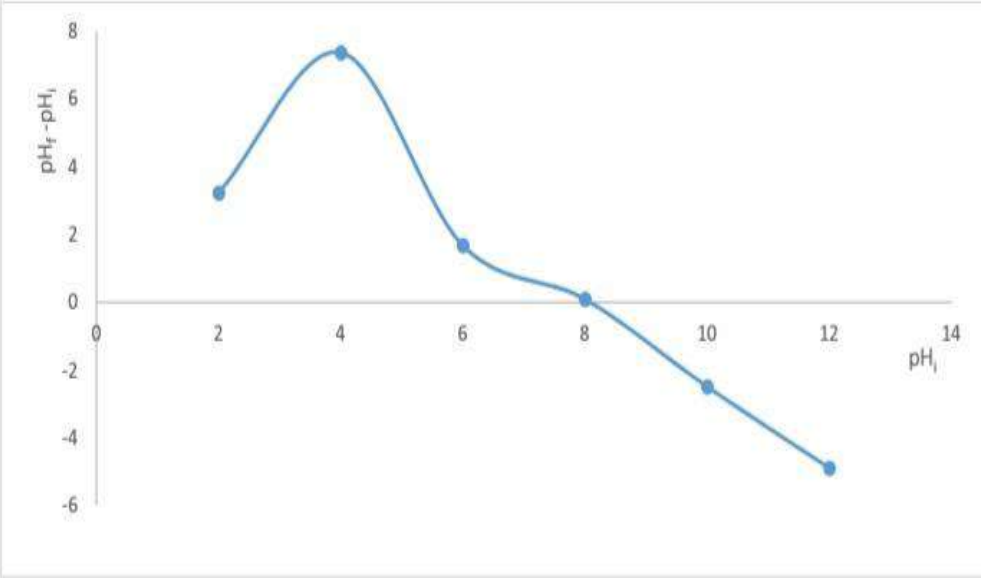
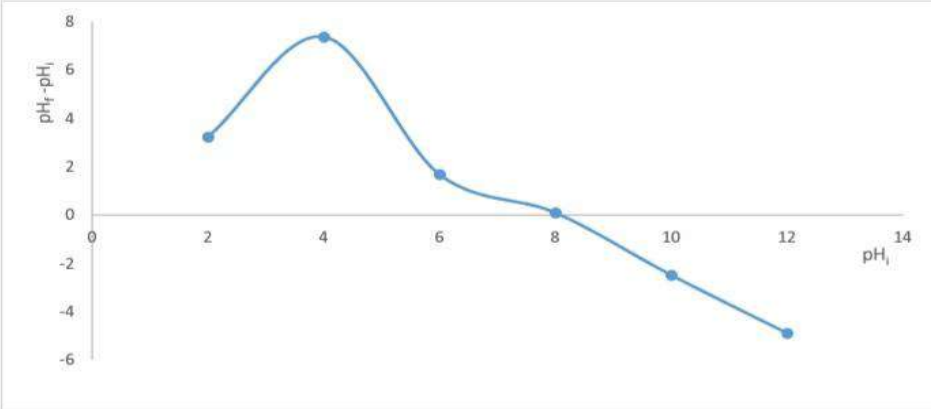


Tableau IV-3 :

Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.

Les paramètres de la biomasse	Les résultats
Le diamètre équivalent	220µm
Surface spécifique par unité de masse	0,0285
Humidité H%	1,5%
Masse volumique apparente	0,956g/ml
Masse volumique réelle	1,47g/ml
Conductivité électrique	0,026µs /cm
Ph	8,42
$pH_{Zéro}$	8



FigureIV6:Représentation de la courbe pH_{Zero} .

De ces résultats nous pouvons conclure que notre adsorbant a une charge négative sur sa surface externe, cela est due à la grande valeur de $pH_{zéro}$ par rapport au pH.

IV.5 Etude paramétrique de l'adsorption

IV.5.1 la concentration de l'adsorbat (éosine)

La figure (IV-7) est représenté l'effet de la concentration de l'éosine sur les quantités adsorbées et le rendement.

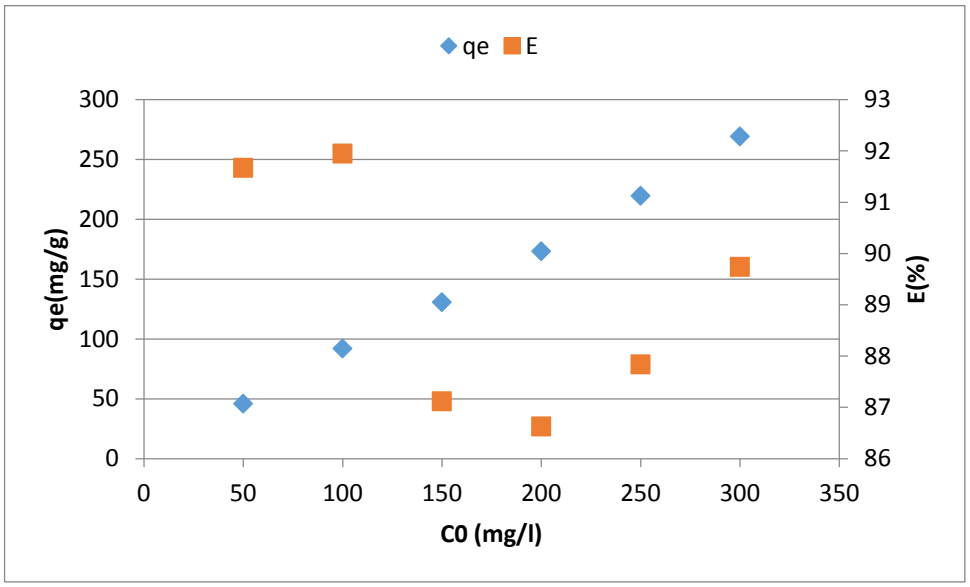


Figure IV-7 : la quantité adsorbée et le rendement en fonction de concentration initiale d'adsorbat. C_A=1g/L, T.

L'analyse de cette courbe montre que l'augmentation de concentration de l'éosine conduit à l'accroissement des quantités adsorbées. Cet accroissement est dû à la présence d'un fort

gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de solide.

La valeur optimale de la concentration de colorant c'est la valeur ou le pourcentage le plus élevé de rendement, donc C_0=100 mg/l.

IV5.2 la concentration de l'adsorbant (la biomasse)

Les résultats de l'étude de la concentration de la biomasse sur l'éosine sont représentés sur la figure (IV-8).

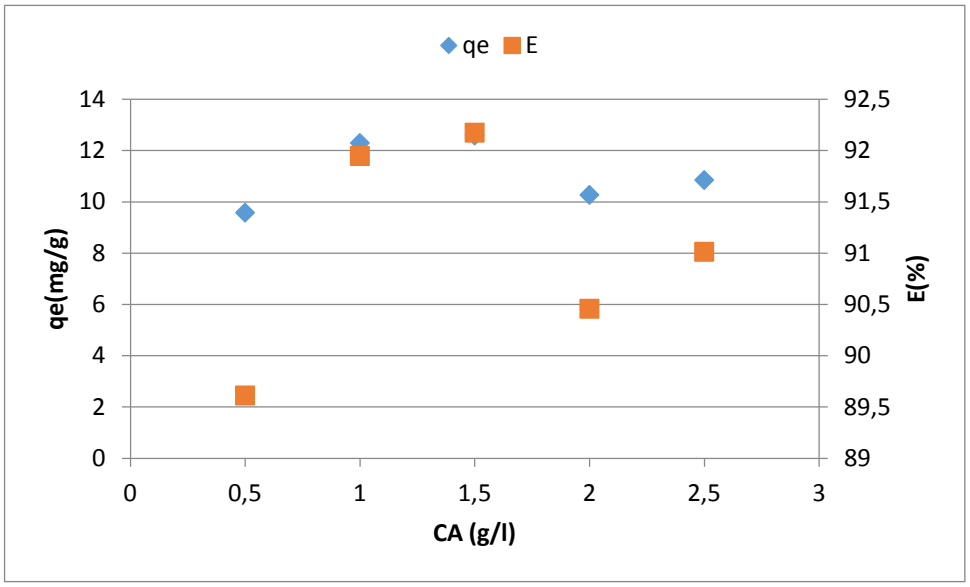


Figure IV-8 : la quantité adsorbée et le rendement en fonction de concentration d'adsorbant.

La quantité adsorbée de l'éosine augmente avec l'accroissement de la concentration de la biomasse. La valeur optimale de la biomasse C_A=1.5 g/l.

IV5.3 Effet de la température

Cette étude est réalisée dans le but d'étudier l'effet de la température sur la quantité de l'éosine adsorbé, figure (IV-9).

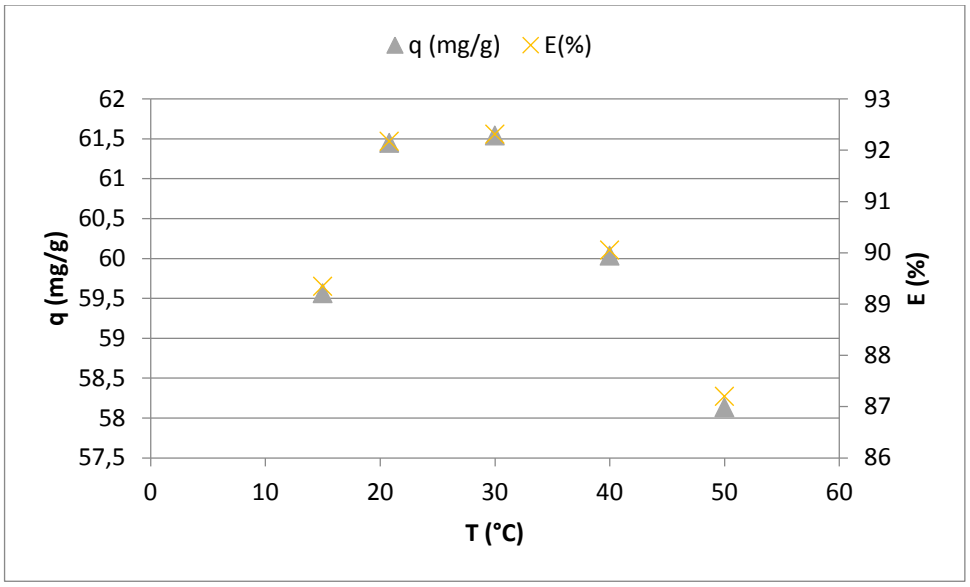


Figure IV-9 : Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la température, C0= 100 mg/L, CA= 1,5 g/L.

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraine la diminution de la capacité d'adsorption. Nous remarquons une diminution dans la quantité adsorbée qui commence à partir d'une température égale à 35°C.

Donc la température appropriée qui et de 30°C selon l'expérience. La plus grande quantité adsorbée à l'instant était de 30°C.

IV5.4 Effet de pH

La figure (IV-10), montrer l'effet de pH sur la quantité adsorbé et le rendement.

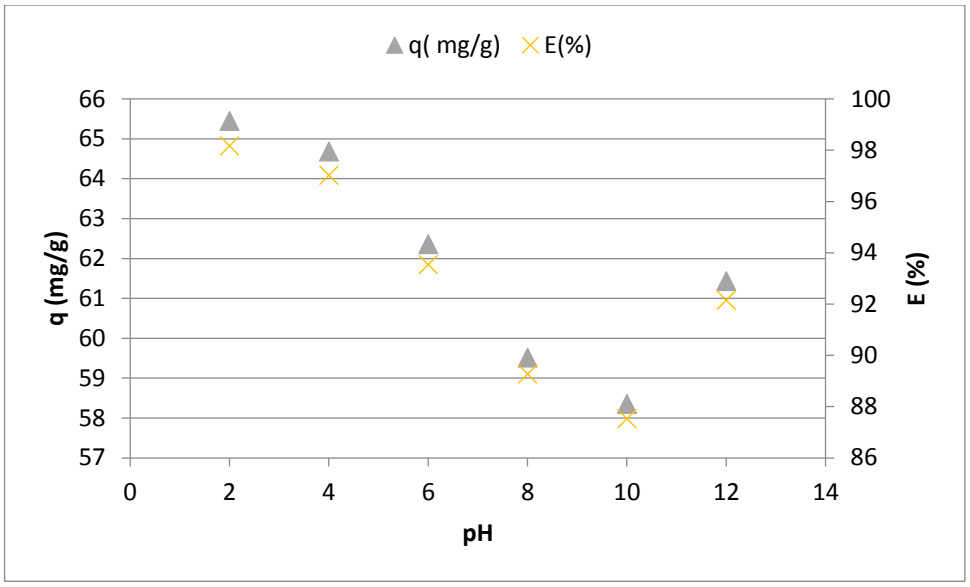


Figure IV-10 : la quantité adsorbée et le rendement en fonction de pH, C_0= 100mg/L, C_A= 1,5g/L.

L'effet de changement de pH sur la quantité adsorbée a été étudie en changeant le pH de 2 à 12 d'après les données du graphique obtenu nous observons une diminution significative du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudie jusqu'à la valeur pH=10.

IV.6 Etude cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du mélange de l'éosine sur la biomasse, les expériences sont réalisée selon un protocole expérimental bien détaillé dans le chapitre précédent et dans des conditions opératoires différentes pour les deux essais.

Expérience N°01 : En utilisant les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en colorant C0=100mg/L,
- Volume de l'eau distillé V=700ml,
- Vitesse d'agitation V=250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant (biomasse) C_B=1,5g/L
- Température ambiante T=20.8°C
- pH pH=7.19

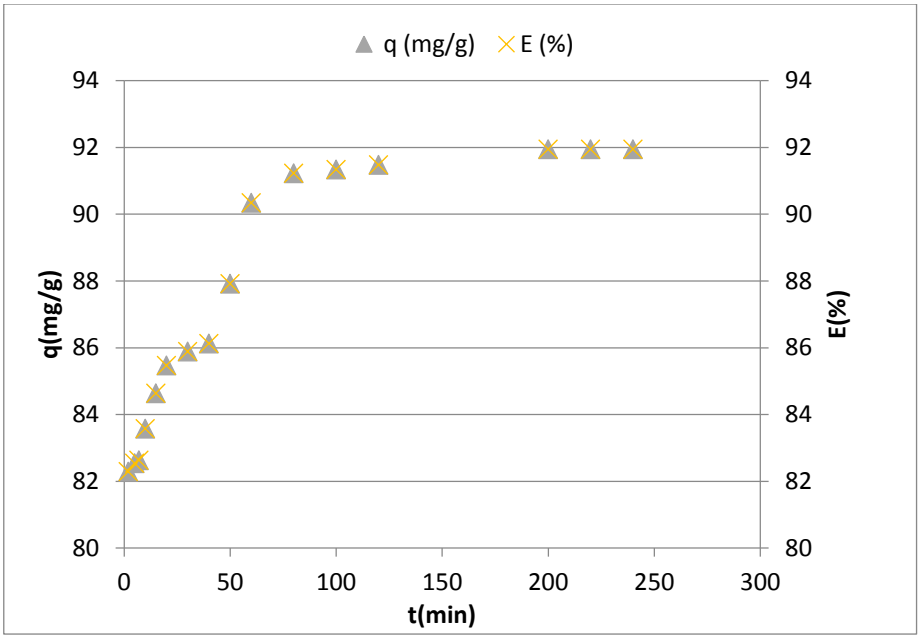


Figure IV-11 : Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la biomasse (expérience N°1).

La lecture de ce graphe montre que cette courbe est divisée en trois parties.

La première partie est rapide, de t=0 à t=40 min. Après le premier contact avec la biomasse la quantité absorbée de colorant augmente considérablement avec le temps. La quantité adsorbée de ce colorant est d'environ 86.12 mg de l'éosine/g, et le taux d'élimination atteint 91%.

La deuxième partie, de t=40 à t=200 min. Après un long temps de contact, la quantité adsorbée augmente lentement. Cela est dû à la plus grandes parties des sites d'adsorption qui ont été occupés au cours de la première étape.

La dernière partie de la courbe d'adsorption de t=200 à t=240 min montre un palier constant qui a démontré la fin du processus d'adsorption. A ce stade, l'équilibre est atteint et nous pouvons déterminer le temps d'équilibre et la quantité adsorbée à l'équilibre. Après la lecture des résultats, il a été constaté que l'adsorption de l'éosine sur la biomasse est remarquable. En effet, la quantité adsorbée à l'équilibre est 91.94 mg / g après 200min.

Dans le reste de notre étude nous allons travailler avec un temps de contacte 200 min.

Expérience N°2 : En utilisant les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en colorant C_0=100mg/l,
- Volume de l'eau distillé V=700ml,
- Vitesse d'agitation V=250tours/min,
- Concentration d'adsorbant (biomasse) C_B=1,5g/l
- Température ambiante T=20.8°C

- PH pH=7.19

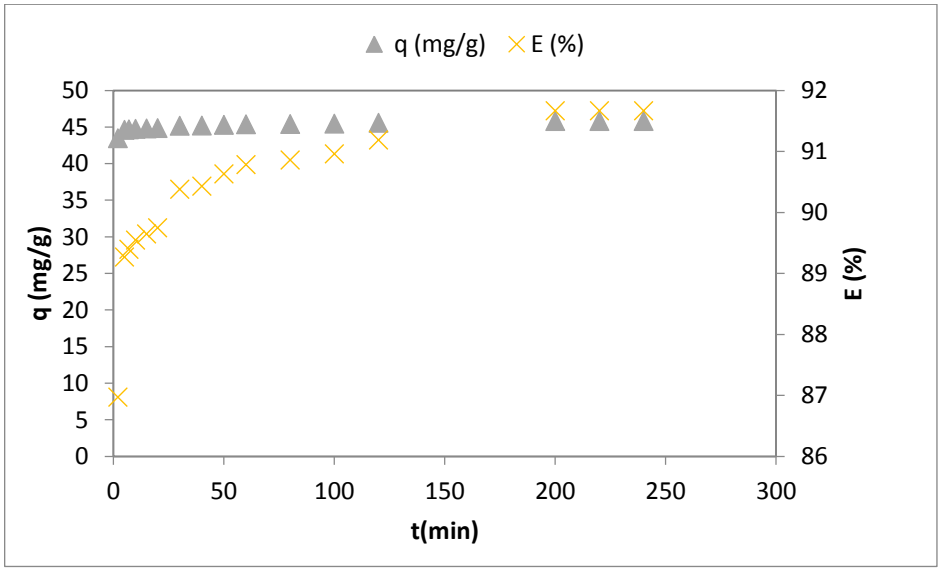


Figure IV-12 : Cinétique d'adsorption de l'éosine sur la biomasse (expérience N°2).

Cette figure montre que la courbe de la cinétique peut être divisée en trois parties. La première partie est très rapide, de t = 0 à t =7 min, la quantité absorbée de colorant augmente considérablement avec le temps. Elle atteint environ 42.69 mg d'éosine/g, pour un taux d'élimination de 45.83 %.

La deuxième partie commence à partir de t=7 min jusqu'à t = 200 min. Après une longue période de contact, la quantité adsorbée augmente lentement.

La troisième partie est observée au-delà de t = 200 min, elle montre un palier constant, qui représente l'équilibre. La quantité adsorbée est d'ordre 45 mg / g après 200 min.

IV.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans l'utilisation optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle. Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, nous avons examiné des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, sont appliqués dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

IV.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre sont déterminés à partir de là représentation linéaire de t/qt en fonction du temps. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Les résultats sont représentés sur la figure (IV-13) et (IV-14) des deux essais respectivement En traçant le courbe log (q_e-q_t) en fonction de temps pour étudier la cinétique d 'adsorption de pseudo-première ordre. Ila été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (qt) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

Les résultats sont représentés sur la figure (IV-13) et (IV-14) des deux essais respectivement.

IV.7.2 Modèle du pseudo-second ordre

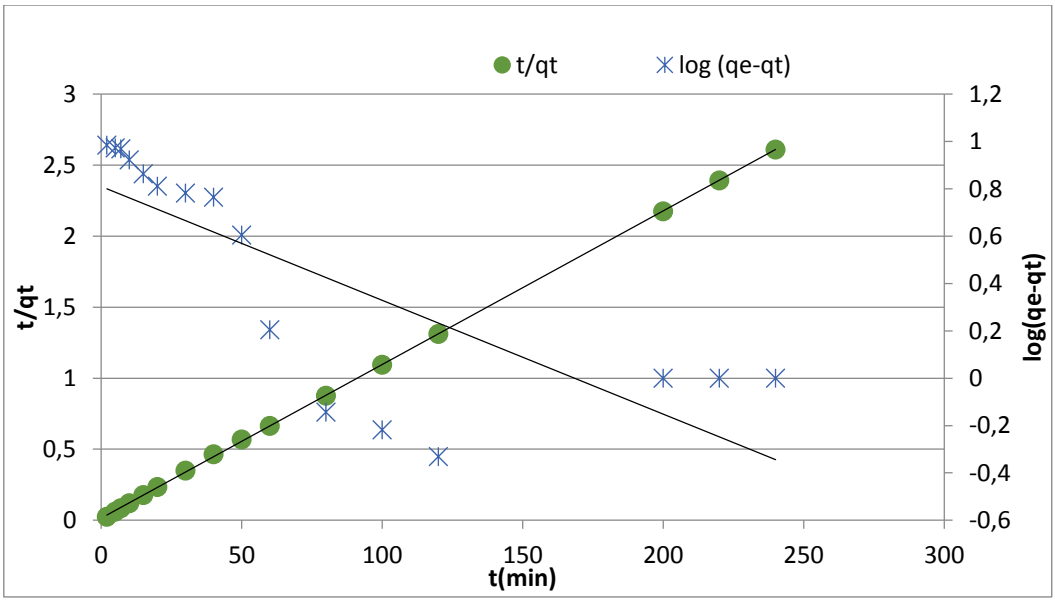


Figure IV-13 : modèle cinétique de pseudo-première et pseudo-second ordre (expérience N°1).

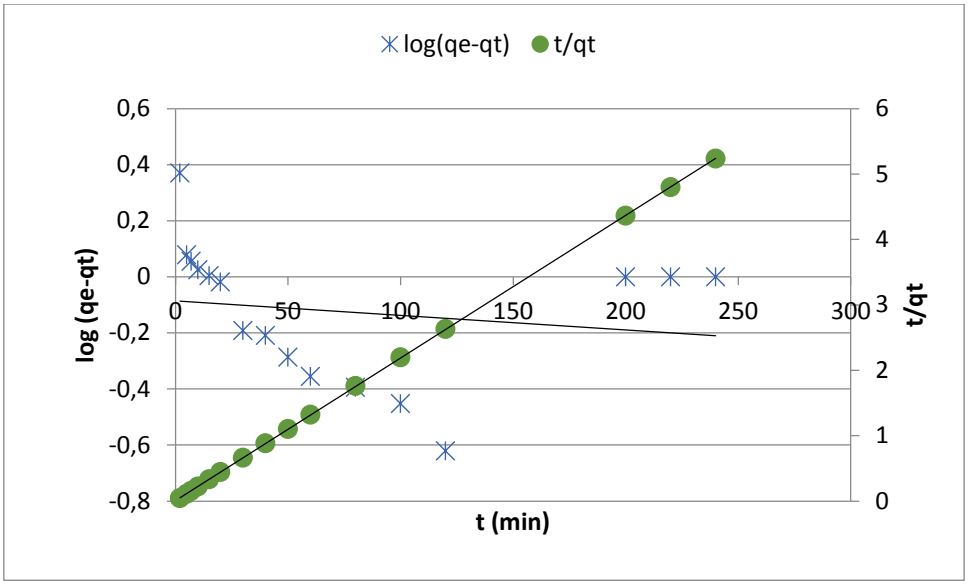


Figure IV-14 : modèle cinétique de pseudo-première et pseudo-second ordre (expérience N°2).

D'après les figures (IV-13) et (IV-14), nous remarquons que les courbes du modèle de Lagergren du pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'éosine sur la biomasse ne sont pas linéaires. Ce qui montre que l'équation de Lagergren n'est pas applicable pour l'adsorption. Alors que les courbes du pseudo-second ordre sont linéaires. Ce dernier, simule avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation du polluant sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Les tableaux (IV-4) et (IV-5) représentent les paramètres des deux modèles cinétiques des deux essais.

Tableau IV-4 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et second ordre pour l'éosine (expérience N°1).

	pseudo-première ordre				**Pseudo-second ordre**			
	K_1 (min^{-1})	R^2	Q(mg/g) Expérimental	Q(mg/g) Théorique	K_2 (min^{-1})	R^2	Q(mg/g) Expérimental	Q(mg/g) Théorique
Valeurs	-0.004	0.607	91.94	6.441	0.010	0.999	91.94	100

Tableau IV-5 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et second Ordre pour l'éosine (expérience N°2).

	pseudo-première ordre				Pseudo-second ordre			
	K_1 (min^{-1})	R^2	Q(mg/g) Expérimental	Q(mg/g) Théorique	K_2 (min^{-1})	R^2	Q(mg/g) Expérimental	Q(mg/g) Théorique
Valeurs	-0.000	0.028	45.83	0.155	0.021	1	45.83	47.61

D'après les tableaux (IV-4) (IV-5), ils ressortent que l'ordre de la réaction du pseudo-second ordre s'applique bien dans le cas de systèmes adsorbant/adsorbat étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour le colorant étudié.

IV.8 Isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant– adsorbât, les isothermes d'adsorption représentent la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

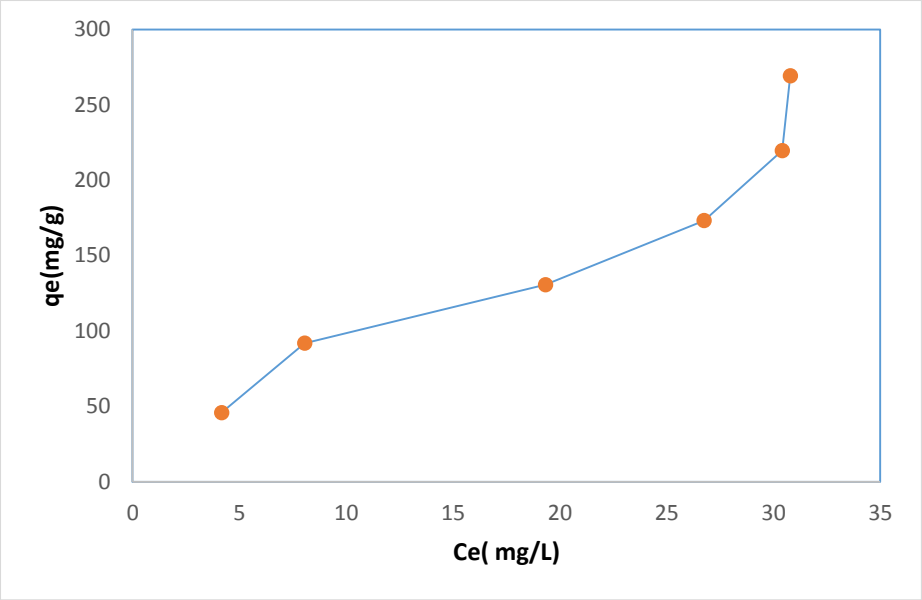


Figure IV-15 : Isotherme d'adsorption de l'éosine sur la biomasse utilisé, C_A=1 g//,

De façon globale, ces isothermes montrent qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles.

Ce type d'isotherme **(S)** résulte de l'adsorption coopérative, ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals,

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les deux modèles couramment employés sont de Langmuir et Freundlich.

IV.8.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire

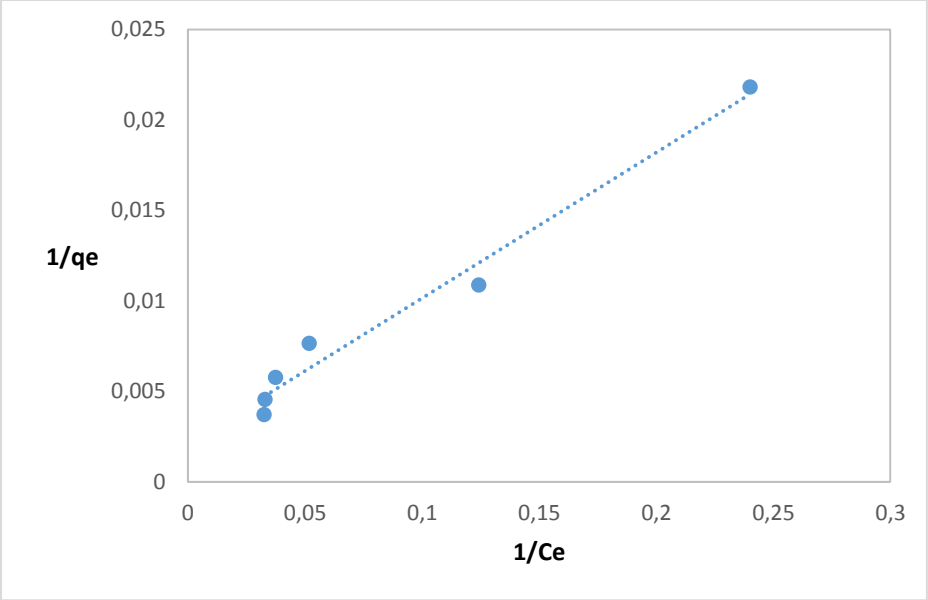


Figure IV-16 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Langmuir.

Nous constatons de la représentation de la linéarisation du modèle de Langmuir que ce modèle est bien satisfait, dans le cas de l'adsorption de l'éosine sur la biomasse utilisé.

IV.8.2 Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

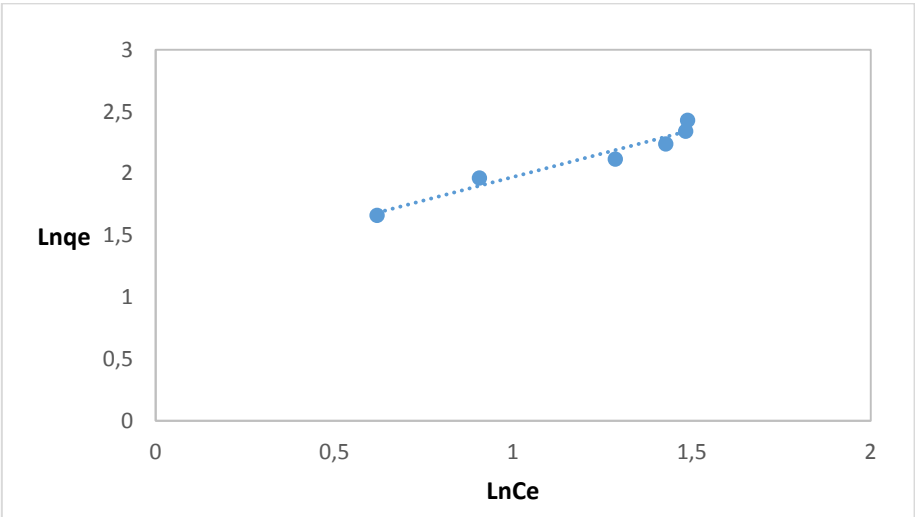


Figure IV-17 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich.

La modélisation de l'isotherme selon le modèle de Freundlich montre que c

et isotherme est obéi à la loi de Freundlich. La courbe tracée présente une bonne linéarité avec le modèle dans le cas de l'adsorption de l'éosine sur la biomasse utilisé.

Le tableau IV-6 porte regroupe les paramètres correspondants aux modèles de Langmuir et de Freundlich, le coefficient de corrélation de droite de régression linéaire ainsi que les valeurs de b (constante de Langmuir) et q_m (capacité maximale d'adsorption).

Tableau IV-6 : Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'éosine sur la biomasse.

	Langmuir			**Freundlich**		
Parametres	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	n_f	R^2
Eosine	1,00	12,44	0,98	3,35	1,32	0,95

D'après les résultats regroupés dans le tableau (IV.6), Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont proches de l'unité, mais nous remarquons que le modèle de Langmuir est mieux représentatif, ce qui montre que l'adsorption de l'éosine sur la biomasse se fait en monocouche.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats et les interprétations concernant l'adsorption de l'éosine en solution aqueuses par la biomasse préparée. La cinétique et la modélisation de cette adsorption sont présentées et discutées. Ainsi que les modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans le contexte de la réduction et la diminution des polluants comme les produits pharmaceutiques, nous avons choisie l'adsorption comme un procédé pour son efficacité. Pour ce faire, nous avons pris une biomasse issue de l'industrie comme un adsorbant.

Notre biomasse est un rejet industrielle abandonné dans la nature et utilisé comme engrais dans l'agriculture. En effet, la spectroscopie infrarouge a mis en évidence les groupements chimiques responsables en grande partie de l'adsorption.

Les essais d'adsorption d'éosine sur la biomasse ont été réalisés en mode Batch.

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur la biomasse et la substance adsorbé qui est l'éosine, a fin de déterminé les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption et pour la purification de l'eau contaminée en ce effluent pharmaceutique :

- ✓ La concentration optimale du l'adsorbat (l'éosine) pour une meilleur adsorption 100mg/l
- ✓ La concentration optimale du l'adsorbant (la biomasse) est 1.5g/l.
- ✓ La température affectant l'adsorption est de 30°C.
- ✓ L'influence du pH, les résultats étaient meilleurs pour un pH=2 qui est inferieur à celui de la solution d'éosine 7,19.

Les résultats obtenus sont soumis à une étude cinétique qui nous permet de confirmer l'efficacité de cette biomasse en terme de quantité adsorbé qui est d'ordre 92 mg/g avec un taux d'élimination de 92% après un temps de contact de 200mn.

La modélisation de la cinétique et celle de l'isotherme, sont effectuées afin de connaitre les meilleurs modèles qu'étaient :

- ✓ Le modèle du pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique.
- ✓ Pour la modélisation des isothermes, notre biomasse est mieux représenté par le modèle de Langmuir, ce qui nous permet de conclure que l'adsorption a été effectuée en monocouche.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de biomasse est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux chargés en produits pharmaceutiques et colorants.

En perspective, il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, pour chercher a amélioré les propriétés de notre biomasse et l'utiliser dans l'adsorption d'autres polluants tels que les molécules organiques difficiles à dégrader et dans le cas des mélanges de polluants**.**

Conclusion générale

En définitive, nous pouvons conclure que l'adsorption du l'éosine sur la biomasse, a donné des résultats satisfaisants. Peut être utilisé pour la dépollution des eaux chargées en colorants.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] Barka 2008. Thèse doctorat. Université Agadir-Maroc.

[2] Daughton, C.G, Ternes,T. A.1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change environ 107, P 907-938.

[3] Garric, J., Ferrari, B., Fraysse, B., Mons, R., et Vollat, B., 2006. Impact de médicaments à usage humain sur les Organismes aquatiques d'eau douce. Environnements, Risques et Santé 5 (4):290-295.

[4] Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J.P., Coquery, and M., 2006. Occurrence of beta blockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area and risk assessment for the downstream rivers. Talanta..

[5] Nait Merzoug,N,(2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, mémoire de magister, université mohamed cherif masssaadia souk-ahras, p12-14.

[6] Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs I germane sewage treatment plants and river. Water Research 32, 3245-3260.

[7] Garric, J, et Ferrari, B, 2005. Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques.

[8] Roig, B., 2008. Knappe: présentation and synthèses. Bruxelles. Commission Européenne, 45 p.

[9] ANP (Académie nationale de pharmacie), 2008. Médicaments et Environnement. Paris.

[10] Hignite, C., ET Aznaroff, D.L., 1977. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent .Life Sciences.

[11] Fairgrieve, W. T., Masada, C. L., Peterson, and M. E., McAuley, W. C., McDowell, G. C., ET Strom, M. S., 2006. Concentrations of erythromycin and azithromycin in mature Chinook Salmon Oncorhynchustshawytscha after intraperitoneal injection, and in their progeny. Revue, Diseases of Aquatic Organismes 68, 227-234.

[12] Heberer, T., 2002.Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment.

[13] BREGAND, M.C., JAMES, A., MUNSHY, C., BOCQUENĒ, G., 2009. Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques.

[14] Ternes, T., Bonerz, M, ET Schmidt, T, 2001.Determination of neutral pharmaceuticals in Waste water and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 938(1/2):175–185.

[15] fr.wikipedia.org/wiki/Eosin (mot clef: l'Eosine).

[16] ZIDANI Leila, Thèse magister ; Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (POA), Université Batna, 2009.

[17] Kalle K. Uber das Verhalten und die Herkunfet der in den Gewassern und in der Atmosphare vorhandenen himmelblauen fluoreszenz. Deutsche Hydrografische Zeitschrift.1993 ; 16 :153-16

[18] c.ayral, élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.

[19] Thèse de doctorat, université d'ABDELMALEK ESSAADI, TETOUN, 2016 p 43

[20] SEDIRA N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université de Souk-Ahras, (2013).

[21] m .a. slasli, *2002*, modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat, université de Neuchâtel.

[22] REFFES ABDELBAKI. Etude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylene) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. Thèse de doctorat en génie de l'environnement, Université de Constantine (2010).

[23] Freundlich H: Ueber die adsorption in Loesungen.Engelmann, Leipzig, 1906.

[24] DJELLOUL CHAWKI. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat en sciences en chimie industrielles, Université de Biskra (2014).

[25] ALBISHRI, H.M., MARWANI,H. M., BATTERJEEM.G. , &SOLIMANE.M «Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples ». Arabian Journal of Chemistry, (2013).

[26] A. Khedda, K. Maziri, Etude De La Cinétique Et Isotherme D'adsorption De Bleu De

Méthylène Sur Les Nanotubes D'halloysites, Université Djilali Bounaâma De Khemis Miliana, 2019.

[27] A.Taneja, Adsorption: Characteristics, Principles And Importance.

[28] cours biomasse & biocarburants, master un génie chimique université Yahia Fares de Médéa. par : Pr.Abouseoud Mahmoud.