REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Science et génie de l'environnement

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Dégradation d'un pollaunt pharmaceutique par procédé photocatalytique

---

Présenté par :

Lounis selma

Bahri thouria

Proposé et Dirigé par :

Dr . Belaissa yahia

Devant jury :

Dr.Noureddine HADIDI	Maitre de conférences	Président
Dr. Sofiane RAHAL	Maitre de conférences	Examinateur

Promotion 2019

REMERCIEMENTS

Tous d’abord je remercie mon DIEU de m’avoir guidé et donné le Courage et la force d’accomplir ce modeste travail

Nous remercions au premier lieu notre encadreur bienveillant Mr :BELAISSA YAHIA ; qui ; grâce à ses connaissances était la clé de voute qui soutenait notre travail. Nous voulons également saluer ses qualités « humaines », son humour mais aussi sa compréhension et son soutien Dans les moments difficiles.

Nous tenant à exprimer nos plus vifs remerciements à tous les ingénieurs de laboratoire qui ont particulièrement Mme Taffoura Amina, Mme Rachida, Melle Karima, Melle Sarah et Melle Meriem pour leur gentillesse et leur soutien moral.

Nos remerciements fidèles et reconnaissants rejoignent tous ceux qui de prés ou de loin, en répondant volontiers à nos questions, voir nos tracasseries nous ont aidés à l’élaboration de ce document.

Nous remercions aussi tous les membres de jury qui nous ont fait l’honneur d’examiner notre travail

Dédicace

Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.

Je dédie ce travail à :

A mes chers parents qui ont été la pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mes chères sœurs Bachira, Yassmine, Hiba et Sabrine

A mes grandes mères

A mes oncles et tantes

A mes cousins et cousines

A ma meilleur amie et binôme qui j'ai passé avec elle les meilleurs temps ; Thouria

A toutes mes ami(e)s fidèles

A mes enseignant(e)s.

Tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; Elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries». Marcel Proust

SELMA

Dédicace

Nous exprimons notre gratitude et nos remerciements les plus sincères et les plus ***Profonds*** *à Dieu tout puissant qui nous a donné la force et la patience pour pouvoir accomplir ce travail à terme.*

Je dédie ce travail à
Mes chers parents que nulle dédicace ne puisse
Exprimer mes sincères sentiments pour leur patience
Illimité leur encouragement contenu leur aide en
Témoignage de mon profond amour et respect pour leurs
Grandes sacrifices.
Mes chers frères *Hakim et Mohamed* pour leur appui et leur encouragement,
Mes chères sœurs, *Aicha, Ilhem et Manel*, pour leur encouragement permanents, et leur soutien moral,
Et mes chères sœurs *Nabila, Fathia, Leila, Fatima et* leurs enfants,
A la femme de grand frère *Amina*
A mon fiancé *Mouloud* que dieu le protège et sa chère famille
A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire
A ma très chère sœur et ma binôme qui je l'aime *Selma Lounis* et sa chère famille,
A mes chères amies fideles *Nessrin, Fethia, Sara, Sabah, Mika, Ibtissem, Assia, Amira, Asma,* pour tous les bons moments émotionnels de bonheur de l'ambiance et pour votre présence à mes cotes,
Merci d'être toujours là pour moi.

THOURIA...

ملخص:

في الوقت الحالي ، يتمثل أكبر اهتمام بالتنمية المستدامة في البحث عن عمليات جديدة لنزع التلوث والتي يشار إليها بشكل مثالي باسم "بدون متفاعلات ، دون تبذير . استخدام تقنيات جديدة مثل عمليات الأكسدة المتقدمة ، أو امتزاز أو مزيج من هاتين الطريقتين يجعل من الممكن الحصول على تأثير تآزري مهم للغاية.
من هذه المشكلة الكبيرة ، اخترنا عملنا البحثي. يهدف هذا العمل إلى دراسة وتحسين المعلمات الفيزيائية والكيميائية المشاركة في عملية تنفيذ معالجة المياه الملوثة (حقيقة أو اصطناعية) بواسطة ملوث دوائي بواسطة أنظمة مختلفة، تحت إشعاع صناعي وشمسي
لهذا الغرض ، تم تقييم دراسة الامتزاز على الكربون المنشط الذي تم تصنيعه من نوى العناب المنشط كيميائياً ، والتوصيف المورفولوجي والخصائص الفيزيائية والكيميائية للأخير من خلال تقنيات مختلفة مثل: SEM-EDS، DRX ، و PZC. كما تم دراسة تأثير المعلمات الفيزيائية والكيميائية على عملية الامتزاز وتحسينها ، دراسة حركية وديناميكية حرارية وتقييمها أيضًا.

من أجل اختبار مزيج من الامتزاز والحفز الضوئي ، تم إجراء سلسلة من التجارب باستخدام اكسيد الزنك المشرب في الكربون المنشط. معدل الإلغاء الكلي الذي تم الحصول عليه هو٪. هذا يثبت كفاءة عملية اقتران. في النهاية ، تم إجراء دراسة للتوازن الحركي والديناميكي الحراري.
الكلمات الرئيسية : الأموكسيسيلين ،اكسيد الزنك ZnO ، الحفز الضوئي ، الامتزاز ، نوى العناب ، الجمع .

Résumé :

Actuellement, le plus grand souci pour le développement durable est la recherche de nouveaux procédés de dépollution de l'écosystème, idéalement désigné « sans réactifs, sans déchets ». L'utilisation des nouvelles techniques telles que les procédés d'oxydation avancée, l'adsorption ou la combinaison de ces deux techniques permet d'obtenir un effet synergique très important.

A partir de ce grand problème, nous avons choisi notre travail de recherche. Ce travail vise à étudier et à optimiser les paramètres physicochimiques impliqués dans la démarche de mise en œuvre d'un processus de traitement des eaux contaminées (réel ou synthétique) par un polluant pharmaceutique par différents systèmes, sous une irradiation artificielle et solaire

Pour cela, une étude d'adsorption sur le charbon actif synthétisé à partir de la Noix de Jujube activé chimiquement par le H_3PO_4, la caractérisation morphologique et les propriétés physicochimiques de ce dernier ont été évalué par différentes techniques telles que : le MEB-EDS, DRX, et le PZC. L'impact des paramètres physicochimiques sur le processus

d’adsorption a été également étudié et optimisé, une étude cinétique et thermodynamique et également évalué.

Afin de tester la combinaison de l’adsorption et de la photocatalyse, une série d’expériences a été réalisée en utilisant ZnO imprégné dans le CA. Le taux global d’élimination obtenu est de %. Ce qui prouve l’efficacité de procédé de couplage. À la fin, une étude d’équilibre cinétique et thermodynamique a été faite.

Mots clés : Amoxicilline, ZnO, photocatalyse, adsorption, Noix de Jujube, combinaison.

Apstract:

Currently, the greatest concern for sustainable development is the search for new processes for the depollution of the ecosystem, ideally referred to as "without reagents, without waste". The use of new techniques such as advanced oxidation processes, adsorption or the combination of these two techniques makes it possible to obtain a very important synergistic effect.

From this big problem, we chose our research work. This work aims to study and optimize the physicochemical parameters involved in the implementation process of a contaminated water treatment (real or synthetic) by a pharmaceutical pollutant by different systems, under artificial and solar irradiation

For this purpose, an adsorption study on activated carbon synthesized from chemically activated H3PO4-activated Jujube Nut, the morphological characterization and the physicochemical properties of the latter were evaluated by various techniques such as: SEM-EDS, DRX, and the PZC. The impact of physicochemical parameters on the adsorption process has also been studied and optimized, a kinetic and thermodynamic study and also evaluated.

In order to test the combination of adsorption and photocatalysis, a series of experiments was performed using ZnO impregnated in the CA. The overall elimination rate obtained is%. This proves the efficiency of the coupling process. In the end, a study of kinetic and thermodynamic equilibrium was made.

Key words: Amoxicillin, ZnO, photocatalysis, adsorption, Jujube nuts, combination.

Résumé

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Nomenclature

Introduction générale……...1

Chapitre I : mise au point bibliographique

Partie A : les antibiotiques et environnement……4

I.1. Introduction 4

I.2. Les antibiotiques…….…….4

I.3. Devenir des résidus médicamenteux dans les environnements aquatiques……..…….5

I.4. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres……..…….5

I.5. L'antibiotique étudié…….…...5

I.5.1. Structure et propriétés physico-chimiques …….….....5

I.5.1. Structure et biosynthèse d'AMX …….…...5

Partie B : Procédés de dépollution …….....7

II.1. Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants médicaments…….....7

II.1.1. les procédés classiques ……..…....7

II.1.2. comparaison des procédés ……..…….....7

Partie C : Phénomène d'adsorption……..……9

III.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif ……..……....9

III.1.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption ……..…….....9

III.1.2. Définition de l'adsorption ……....……9

III.1.3. Type d'adsorption ……....……9

III.1.3.1. La physisorption……..…..……..9

III.1.3.2. La chimisorption ……...10

III.1.4.Description du mécanisme d'adsorption …….....10

III.1.5. Facteurs influençant l'adsorption …….....11

III.1.6. Cinétique d'adsorption ……12

III.1.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption ……..……...12
III.1.7.1.Modèle du pseudo-premier ordre……..…….....13
III.1.7.2.Modèle du pseudo-second ordre……...……13
III.1.8. Isotherme d'adsorption ……...……14
III.1.8.1. Modélisation des isothermes ……...……14
III.1.8.1.1.Le modèle de Langmuir ……..14
III.1.8.1.2.Modèle de Freundlich ……15
III.2. Charbon actif.……16
III.2.1. Généralité ……16
III.2.2. Procède de fabrication du charbon actif ……...……..17
III.2.2.1.Carbonisation ……17
III.2.2.2.Activation …….....17
III.2.2.2.1.L'activation physique……...…17
III.2.2.2.2.L'activation chimique ……17
III.2.3.transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation ……..... 18
III.2.4. Propriétés de charbon actif ……...18
III.2.4.1. Propriétés physiques …….....18
III.2.4.2. Propriétés chimiques …….....20
III.2.5. Généralité sur noyaux du jujube ... ……..20
III.2.6. Elaboration du charbon actif à partir des noyaux du jujube…….21
III.2.7. Méthodes de caractérisation du charbon actif …….....22
III.2.7.1. Microscopie électronique à Balayage MEB ou SEM ……22
III.2.7.2. Diffraction des rayons X (X-ray diffraction)……22
Partie D : traitement photocatalytique…….23
IV. Les procédés d'oxydation avancée ……23
IV.1. Application des procédés d'oxydation avancée …….....23
IV.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles…….…23
IV.2. Traitement par photocatalyse hétérogène ……...24
IV.2.1. Définition …….....24
IV.2.2. catalyse …….....24
IV.2.3.semi-conducteur …….....25
IV.3. Radicaux hydroxyles…….……...25
IV.4. La photocatalyse hétérogène …….……..25
IV.5. Principe de la photocatalyse hétérogène ……..……..…….25

IV.6. Facteur influençant sur la photocatalyse hétérogène ……..……26
IV.6.1. Concentration en catalyseur ……..……...27
IV.6.2. Concentration initial en polluant ……..27
IV.6.3.Température ……..……....…..27
IV.6.4. pH ……..……..…27
IV.6.5. Turbidité ……...……...27
IV.7. Les matériaux semi-conducteurs……...….28
IV.8. L'oxyde de zinc ZnO ……..29
IV.9. Procédés combinés ……..29
IV.9.1. Préparation de semi-conducteurs imprégnés ……..….29
IV.10. Travaux antérieurs de l'utilisation d'un système combiné d'élimination de l'AMX…30

Chapitre II : Matériels et méthode

II. Introduction……..31
II.1. Produits et matériaux de laboratoire ……31
II.2. Caractérisation des noyaux de jujube utilisé ……....32
II.2.1.Introduction…… 32
II.2.2. Détermination du taux d'humidité ……32
II.2.3. Détermination du taux des matières volatiles ……...33
II.3. Préparation et caractérisation des charbons actifs ……33
II.3.1. mode opératoire ……33
II.5. Les techniques analytiques ……...34
II.5.1. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV visible……34
II.5.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (IRTF)……...35
Partie A : Adsorption de polluant étudie sur charbon actif……36
III.1. Préparation de la solution témoin d'AMX ……..36
III.2. Courbe d'étalonnage d'AMX ……36
III.3. Détermination du pH de charge nulle……..36
III.4. Effet de pH ……..….36
III.5. Effet de la concentration initial sur la cinétique d'adsorption ……37
III.6. Effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption d'AMX……...37
III.7. Effet de la température……37
III.8. Détermination du taux d'adsorption du polluant……38

III.9. Protocole expérimentale d'adsorption…….38
Partie B : Adsorption couplé par la photocatalyse…….……40
IV.1. Equilibre d'adsorption ……..…..40
IV.2. Les tests photocatalytiques ……40
VI.2.1. Effet de couplage ……40
IV.1.2. Etude de l' élimination d' AMX par un système combine d'adsorption de photocatalyse sur le CA ZnO a 15 ……40

Chapitre III : Résultats et discussion

Partie A : Adsorption de polluant étudie sur charbon actif……41
III.1.Introduction…….……..41
III.2. Caractérisation et préparation du noyau de jujube……...……41
III.2.1. Caractérisation des noyaux de jujube ……...…41
III.3. Analyse spectrale du charbon actif ……41
III.3.1. Analyse par infra-rouge IRTF ……..41
III.3.1.1. Spectre IRTF de l'AMX……42
III.3.1.2.Spectre IRTF de charbon actif.……42
III.3.1.3.Spectre IRTF de charbon actif+AMX……42
III.3.1.4. Analyse par diffraction de rayon X (DRX ……44
III.3.1.5. micrographie électronique a balayage ……..……45
III.4. Détermination de la courbe d'étalonnage ……...46
III.5. Détermination du pH de charge nulle ……46
III.6. Etude paramétrique de l'adsorption d'AMX sur le charbon actif ……47
III.6.1. Effet de pH sur l'adsorption ……47
III.6.2. Effet de la concentration initial d'AMX sur le taux d'adsorption……48
III.6.3.Effet de la masse de charbon actif ……49
III.6.4. Effet de la température ……50
IV. Modélisation de la Cinétique d'adsorption ……50
VI. Application des modèles d'adsorption ……...……54
VI.1. Le modèle de Langmuir ……..54
VI.2. Le modèle de Freundlich ……56
Partie B : Adsorption couplé par la photocatalyse……..……58
V. Les tests photocatalytiques ……58
V.1.1. photocatalyse sans passé par l'adsorption in Dark……58
V.1.2. Effet de couplage de l'adsorption et de photocatalyse……..58

V.1.3. effet de la concentration initial de l’AMX dopée par ZnO……..……59

Conclusion générale

Liste des figures

Chapitre I. Mise au point bibliographique		

Figure I.1	structure semi-développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisable et les cycles du noyau β-lactamines	5
Figure I.2	mécanisme d'adsorption	11
Figure I.3	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	12
Figure I.4	Courbe illustrant le modèle de Langmuir	15
Figure I.5	la Structure d'un charbon actif	19
Figure I.6	Structure poreuse de charbon actif	20
Figure I.7	les Groupements de surface du CA.	20
Figure I.8	Jujubier lotus L à gauche et son fruit à droite	21
Figure I.9	Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles	24
Figure I.10	Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.	26

Chapitre II. Matériels et méthodes		

Figure II.1	Aire de répartition du zizyphus lotus L en Algérie	
Figure II.2	étape d'activation chimique	

Chapitre III. Résultats et discussion		

Figure III.1	étape d'activation chimique	
Figure III.3	Courbe d'étalonnage d'AMX en solution aqueuse à 232 nm	
Figure III.4	point de charge nulle	

Figure III.5		
Figure III.5	Effet de la concentration initial d'AMX sur le taux d'adsorption	
Figure III.6	L'effet de la masse de CA sur l'adsorption d'AMX	
Figure III.7	l'effet de la température	

Liste des tableaux

Chapitre I. Mise au point bibliographique		
Tableau I.1	propriétés physico-chimique de l'amoxicilline étudié	6
Tableau I.2	comparaison des différents procédés classiques de dépollution	8
Tableau I.3	Classification de porosité	19

Chapitre II. Matériels et méthodes		
Tableau II.1	Produits	
Tableau II.2	verreries-matériels de laboratoire	

Chapitre III. Résultats et discussion		
Tableau III.1	Les caractéristiques du jujube étudié	
Tableau III.2	les valeurs de pH final et pH initial	
Tableau III.3	Taux d'adsorption selon la variation de PH	
Tableau III.4	Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales de CA	
Tableau III.5	Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AMX sur le CA par le modèle de Langmuir.	
Tableau III.6	Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AMX sur le CA par le modèle de Freundlich	
Tableau III.7	taux de dégradation d'AMX par photocatalyse seul (100ppm de solution d'AMX + 1g/l de ZnO)	
Tableau III.8	les taux d'adsorption et de	

	photocatalyse	

Liste des Abréviation

Abréviation	définition
AMX	Amoxicilline
CA	Charbon actif
CAB	Charbon actif brut
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
Njb	Noyaux de jujube
pH	Potentiel hydrogène
pH_{pzc}	pH point de zéro charge
IRTF	Infrarouge transformé de Fourier
UV	Ultraviolette
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des rayons X

Introduction générale

La « World Commission On Environnement Développent » a défini le développement durable comme « un développement qui répond aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures de répondre à leurs propres besoins ». Cette définition est un véritable souci de développement durable, qui conduit à rechercher de nouveaux procédés de dépollution de l'écosystème, idéalement nommé « sans réactif, sans déchet », elle est aussi le plus grand défi posé pour les entreprises pour la gestion et le traitement de certains effluents issus des activités humaines, dont les rejets hospitaliers et/ou industriels. Remarquons que la non-maitrise des nouvelles technologies de dépollution ne fait qu'augmenter les risques de pollution [1].

La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. D'après des études statistiques une partie importante de la réserve mondiale en eau a été épuisée et/ou contaminée par les industriels de différentes sortes (textile, pétrolier, pharmaceutique… etc.) et malheureusement ces industries sont à l'heure actuelle responsable de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel, ce qui génère un problème de la rareté et l'accessibilité à l'eau douce au niveau mondial[2].

Le marché algérien du médicament est estimé actuellement à environ trois milliards de dollars soit près de 0,2 % du marché mondial [01], ce chiffre traduit une utilisation intense des produits pharmaceutiques, ces substances biologiquement actives sont souvent métabolisées et rejetées ou excrétées dans les eaux usées. Leurs accumulation dans l'environnement constitue une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes. Les antibiotiques particulièrement, posent de sérieux problèmes environnementaux liés à leur toxicité élevée et la possibilité de création de résistance de certaines bactéries potentiellement pathogènes, ils affectent aussi le développement naturel ainsi que la croissance et la mobilité d'une grande variété de micro-organismes nécessaires à la vie. Les statistiques de 2010 montrent que la part des germes antibio-résistants était de près de 30 % [2].

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. La problématique réside dans le contexte de la faible potentialité du traitement des stations d'épurations (STEP) qui utilisent des méthodes conventionnelles (se basant sur des phénomènes biologiques). Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables, ces techniques demeurent inefficaces

quant à l'élimination complète des produits pharmaceutiques. L'enjeu est désormais de taille, car il faudra résoudre en même temps les questions relatives à la qualité des eaux, à leur traitement et envisager leur réutilisation saine, sans risque, pour faire face à la rareté de la ressource en eau [3].

Pour cela, des méthodes innovantes ont été mises en œuvre pour dégrader et voire même minéraliser complètement les produits organiques récalcitrants. À cet égard, de nombreuses techniques ont été utilisées pour éliminer les traces des antibiotiques et principalement l'Amoxicilline (AMX) des eaux usées comme le processus d'oxydation avancée (POAs). Des méthodes non biologiques ont également été utilisées pour traiter l'AMX, telle la séparation par membrane, l'adsorption, les méthodes électrochimiques et l'ultrason. La combinaison de ces techniques avec POAs permet d'avoir un effet synergique. Les POAs ont été utilisés avec un grand succès dans la dégradation des polluants organiques en raison de son efficacité de traitement très élevée, l'avantage clé des POAs étant leur nature destructive ; ils peuvent être appliqué dans les conditions ambiantes et peuvent conduire à une grande étendue de minéralisation des produits organiques en CO_2. À cet effet, des semi-conducteurs ont été utilisés pour générer des pairs électrons/trou (e^-/h+), entraînant des radicaux réactifs OH• et/ou O_2• ces radicaux provoquent l'oxydation destructive des molécules organiques en initiant une série de réactions chimiques[46].

Les oxydes respectifs de titane et de zinc (TiO2 et ZnO) sont des catalyseurs bien connus dans de nombreuses réactions photo-catalytiques. ZnO est un photocatalyseur approprié, car il est moins cher et non toxique, mais sa large bande interdite (Eg) nécessite une excitation dans la région Ultra-Violette. Cependant, une excitation significative est fournie par la lumière du soleil qui contient ~ 60 W de lumière UV et représente 5 % du flux total

De point de vue pratique les POAs présentent des limitations à savoir le pH du milieu ainsi que la formation des sous-produits difficilement séparables, la technique a un coût très élevé à cause de la grande quantité de réactifs utilisée, de plus dans la plupart des cas l'utilisation de lumière artificielle génère un coût supplémentaire. Cependant, la photo-catalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau et pour qu'elle soit efficace à l'échelle économique, elle doit être combinée avec d'autres technologies qui ont déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme l'adsorption.

Afin de mettre en examen notre travail et pour exposer les résultats trouvés, notre thèse sera organisée en trois parties

Chapitre I : synthèse bibliographique regroupe deux chapitre

Partie A : synthèse bibliographique relative à la présence des médicaments dans la naturelle.

Partie B : synthèse bibliographique lie aux procédés de traitement par l'adsorption,

Partie C : synthèse bibliographique sur la photo-catalyse et leurs combinaisons

Chapitre II : regroupe l'étude expérimentale et les méthodes d'analyse et de caractérisation

Chapitre III : regroupe deux parties (A et B) consacrés aux résultats et discussion

Partie A : étude de l'élimination de l'amoxicilline par adsorption sur le CA

Partie B : qui se devise en deux aspects

Aspect I : étude de l'élimination de l'amoxicilline par photo-catalyse

Aspect II : Etude de l'élimination de l'amoxicilline par couplage d'adsorption /photo-catalyse sur le CA-ZnO

Pour l'étude de l'Adsorption, et dans un premier lieu, nous présentons un rappel théorique sur le phénomène d'adsorption, par la suite nous dressons une brève étude sur les semi-conducteurs et leur utilisation dans les systèmes combinés. Le deuxième volet de ce chapitre est consacré à la description des moyens expérimentaux, notamment la synthèse du Charbon actif à partir de la Noix du Jujube ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs, des modes opératoires et des techniques expérimentales qui permettront de l'étude de l'adsorption sur le CA, en troisième volet une étude paramétrique, cinétique et thermodynamique a été faite. Le dernier volet est réservé à l'évaluation d'un système combiné d'adsorption/photocatalyse de ZnO supporté sur le CA sous une irradiation solaire afin d'examiner l'importance de la combinaison de deux procédés.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

Partie A : Les antibiotiques et l'environnement

I.1. Introduction :

Le médicament fait partie intégrant de la vie quotidienne de l'homme. Il est l'une des pièces maitresses du système de santé et certains principes actifs, comme le paracétamol, sont devenus d'usage courant dans notre société. Environ 3000 molécules actives sont utilisées pour la fabrication de médicaments et reparties au sein de 14500 présentations sur la marche Mondiale en 2010 [1]. Il manque une phrase pour mettre un lien entre le taux de consommation et le rejet. La recherche de ces contaminants dans ces écosystèmes aquatiques et terrestres ainsi que l'étude de leur impact environnemental sont très récentes [1]. Les premières recherches dans l'environnement de résidus de médicaments comme l'acide acétylsalicylique, l'acide clofibrique ou le diazépam ont été réalisées sur les rejets des eaux résiduaires puis dans les eaux de rivières et les eaux potables. Toutefois, ce n'est qu'à la fin du 20eme siècle que ces recherches se sont fortement développées grâce aux nouvelles technologies permettant de détecter ces composes à l'état de traces dans les milieux aquatiques [2].

I.2. Les antibiotiques :

Le XXe siècle est son nul doute le siècle des découvertes scientifiques et du progrès technologique. Parmi toutes ces innovations, la découverte et le développement des antibiotiques(ATB).

Un antibiotique est une substance antibactérienne d'origine biologique produites par des microorganismes ou tout substances chimiques utilisés à la mise à mort (bactéricide) ou empêchent la croissance des organisations (action bactériostatique), [3].

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 de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. 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, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. 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) [4].

I.4. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres :

Les produits pharmaceutiques sont des substances biologiquement actives qui affectent les mécanismes de contrôle des organismes vivants, par exemple en régulant le métabolisme, en influant sur l'équilibre hormonal ou en atténuant la transmission de signaux entre les cellules. Une fois rejetée dans l'environnement, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur la faune et la flore (les « organismes non-cibles ») et altérer la santé des écosystèmes [5].

I.5. L'antibiotique étudié :

I.5.1. Structure et propriétés physico-chimiques :

I.5.1.1. Structure et biosynthèse d'AMX :

L'amoxicilline est le produit actif contenu dans plusieurs antibiotiques. Ce médicament est un antibiotique de la famille des bêta-lactamines du groupe des amines pénicillines [6].

L'amoxicilline est une molécule dont la masse moléculaire est de 365,4 daltons. Tel qu'illustré à la **(figure I.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 [7].

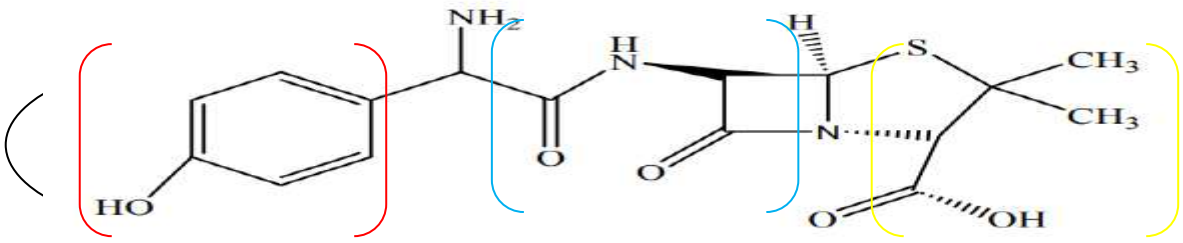


Figure I.1 : structure semi-développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisable et les cycles du noyau β-lactamines.

Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques. La solubilité dans l'eau, la constante de dissociation acide-base (pKa), le point

d'ébullition,…etc. Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'antibiotique étudié sont présentées au **(tableau I.1)** [8].

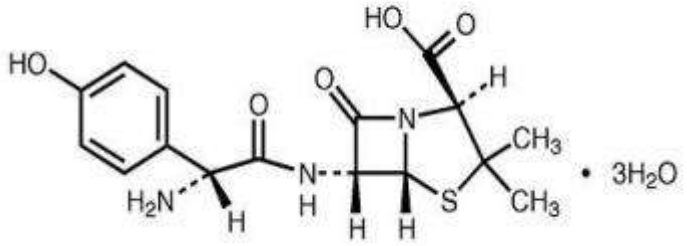
Nom	AMOXICILLINE
Structure chimique	
Classe thérapeutique	Antibiotique
Famille	B-lactame
Formule brute	C16H19N3O5S, 3H2O
Masse molaire	419,45g/mol
pKa	2,4 ; 7,4 ; 9,6
Solubilité dans l'eau	Moins soluble dans l'eau
Longueur d'onde	232nm

Tableau I.1 : propriétés physico-chimique de l'amoxicilline étudié [8].

Partie B : Les Procèdes de dépollution

II.1. Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants médicaments

II.1.1. les procédés classiques :

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimique et biologiques. En dehors de plus gros déchet présent dans les eaux usées, l'épuration selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisée [9].

II.1.2. comparaison des procédés :

Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux. Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Le processus comporte une chaîne de traitement qui doit être évolutive, puisque les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences des normes de rejets peuvent être modifiées [10].

Après un bref aperçu de principes de fonctionnement et de type d'application des procédés de dépollution, le **(tableau I.2)** présent leur principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organique.

Procédés	Biologique	Physico-chimique	Incinération
Avantage	Approprié pour les polluants insolubles	Approprié pour les polluants insolubles	-Efficacité de traitement exceptionnelle. -Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
Inconvénients	-Grande quantités de boues biologiques générées -Non élimination des composes toxiques ou non dégradés. -Nécessite des grands réservoirs d'aération. -Besoins de terrain important.	-Formation de boues poste traitements nécessaires. -Ajouts de produits nécessaire. -Produits d'oxydation inconnus.	-Cout de traitement très élevé. -Production de dioxines. -Délai d'attente longue. -Transport jusqu'à l'usine d'incinération.

Tableaux I.2 : comparaison des différents procédés classiques de dépollution [10].

Partie C : le phénomène d'adsorption

III.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif :

III.1.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption :

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation des substances indésirables. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser 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 [11].

III.1.2. Définition de l'adsorption :

Le procédé d'adsorption, un phénomène de surface, est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. Simple, peu coûteux (par rapport à d'autres procédés de séparation), et sans formation de boue, ce procédé fournit une alternative intéressante pour le traitement des eaux contaminées, en particulier si l'agent d'adsorption est bon marché et ne nécessite pas d'étapes de prétraitement supplémentaires avant son application [12].

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. L'adsorption peut être classée comme physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu [13].

III.1.3. Type d'adsorption :

Selon les forces intervenantes entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue [14]:

III.1.3.1. La physisorption : C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant.

La physisorption est caractérisée par : [14]

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.

- La réversibilité est relativement facile.

III.1.3.2.La chimisorption : Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge [15]

La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface et ne peut se libérer de celle-ci. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles [16].

L'adsorption chimique est caractérisée par la rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [14].

L'équilibre d'adsorption est atteint très lentement entre la phase adsorbée et le milieu fluide. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la quantité de matière adsorbée [17].

III.1.4.Description du mécanisme d'adsorption :

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes [18] **(figure I.2)**

1- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [18].

2- Diffusion interne: les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente [18].

3- Réaction d'adsorption: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérée comme immobiles. Cette étape est très rapide [18].

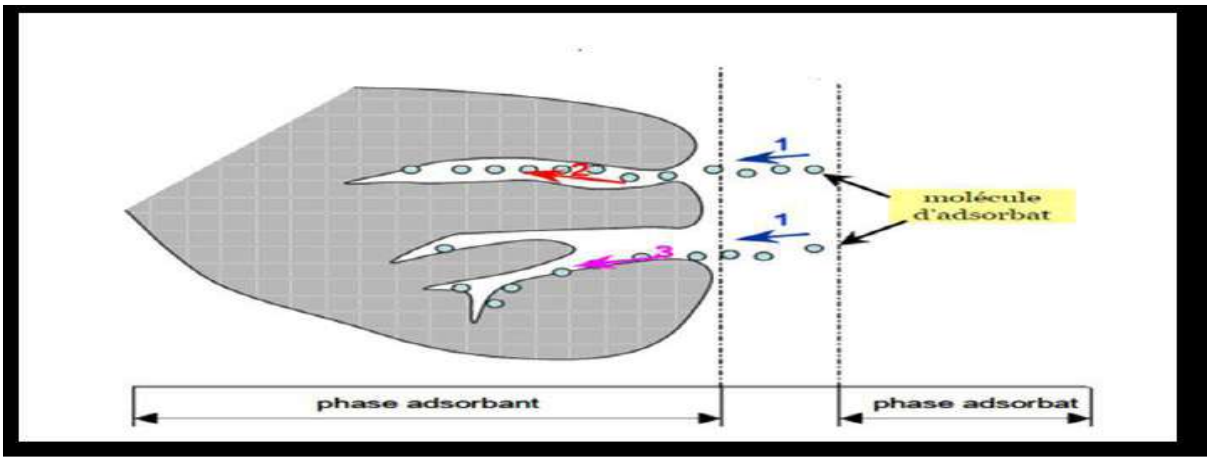


Figure I.2 : mécanisme d'adsorption

III.1.5. Facteurs influençant l'adsorption :

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires. [18]

Facteurs liés à l'adsorbant:

- La nature des groupements fonctionnels;
- La surface spécifique;
- La distribution des diamètres des pores;
- La masse de l'adsorbant.

Facteurs liés à l'adsorbat:

- La solubilité de l'adsorbat;
- La polarité;
- La masse molaire;
- La taille des particules.

Facteurs liés aux conditions opératoires:

- Le pH;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel;
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu;
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant;

- La force ionique;

III.1.6. Cinétique d'adsorption :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **(figure I.3),** fait intervenir les étapes suivantes [19] :

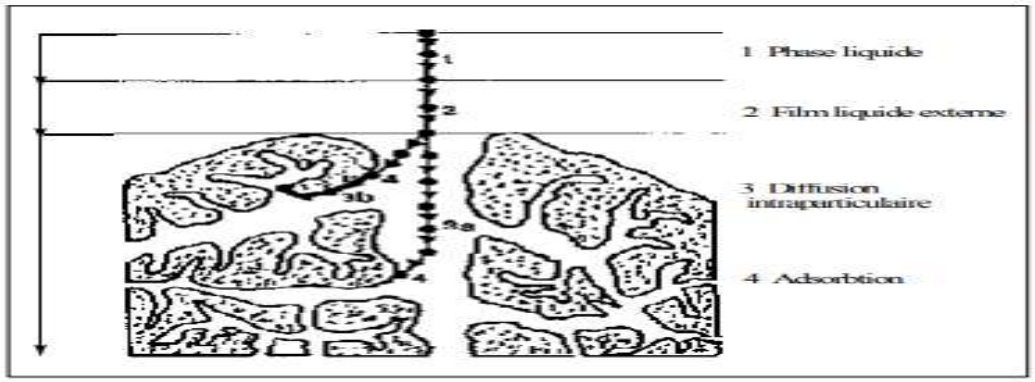


Figure I.3 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux

- **1 ère étape (la diffusion externe) :** le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- **2 ème étape (la diffusion interne) :** le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert Kf).
- **3 ème étape :** la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion Df), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion DS).
- **4 ème étape :** l'adsorption [19].

III.1.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

. L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La

littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides

III.1.7.1.Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit [20]:

$$\frac{dq}{dt} = K1(qe - qt) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots [I.1]$$

Où :

qe et qt représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t.

K1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn-1) ;

Après intégration de l'équation.1et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales

$$Ln\ (qe - qt) = ln\ qt - K1.\ t \dots\dots\dots\dots [I.2]$$

III.1.7.2.Modèle du pseudo-second

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K2(qe - qt) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (I.3]$$

Où :

qe et qt représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.

K2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

Après intégration de l'équation.3 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [21]

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K2.qe} + \frac{t}{qe} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots [I.4]$$

III.1.8. Isotherme d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à équilibre de l'adsorbat (Ce) et la quantité adsorbée sur la surface (qe) [22].

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbat fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange [23].

III.1.8.1. Modélisation des isothermes :

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un Transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide [24].

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes d'adsorption. Il existe une multitude de modèles dans la littérature, citons par exemple, le modèle de Langmuir, de Freundlich, et Temkin.

III.1.8.1.1.Le modèle de Langmuir :

Le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses:

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre l'espèce libre et les sites occupés ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est Indépendante de l'occupation des sites voisins ;
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à L'échelle microscopique [25].

D'après Langmuir, Le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

L'équation de Langmuir est donnée par [19].

$$\frac{ce}{qe} = \frac{1}{qmax}\text{ce} + \frac{1}{\text{qmax.K1}} \quad \text{.....[.I.5]}$$

- Ce : Concentration à l'équilibre (mg/l),
- qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),
- K1 : est une constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus KL est élevée plus l'affinité est forte.
- qmax : est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (mg/g), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir est la courbe, à température constante, résultant de la Représentation de la quantité adsorbée (qe) en fonction de la concentration de la solution en soluté (Ce)**(figure I.4).**

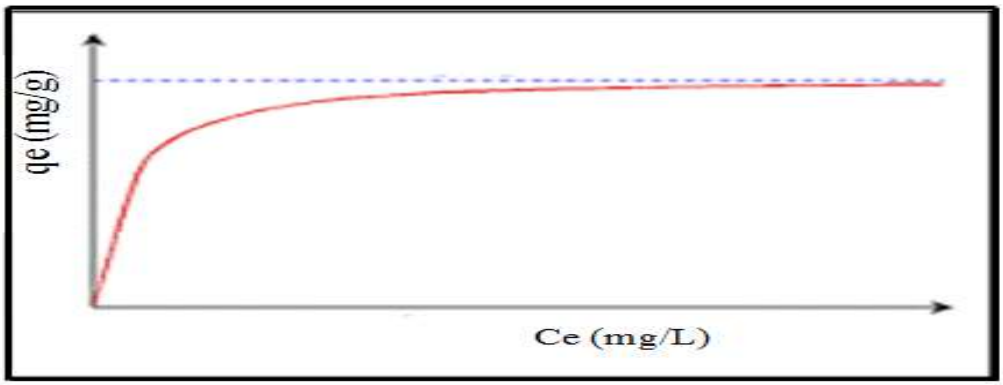


Figure I.4 : Courbe illustrant le modèle de Langmuir.

III.1.8.1.2.Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. [26] ; Elle se présente sous la forme

$qe = Kf.\mathrm{C}^{(\frac{1}{n})}$ ……[I. 6]

KF et **n** : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

Ce : Concentration à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation [I. 6] donne :

$\ln qe = \ln Kf + \left(\frac{1}{n}\right).\ln Ce$ …… [$I.7$]

III.2. Charbon actif

III.2.1. Généralité :

Le charbon actif (CA) est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. L'espace libre entre ces feuillets est à l'origine d'une porosité importante. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du CA, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également des traces d'hétéroatomes (chlore, phosphore, soufre) [28].

Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquence appelés adsorbants [29].

Le charbon actif est utilisé pour :

- La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par décoloration et détoxication de l'eau ozonée),
- La récupération des solvants,
- Le conditionnement de l'air [30].

III.2.2. Procède de fabrication du charbon actif :

III.2.2.1.Carbonisation :

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

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four ;
- La nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [27].

III.2.2.2.Activation :

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [31].

III.2.2.2.1.L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO2, ou encore d'un mélange de ces gaz [31].

III.2.2.2.2.L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc…). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule

étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale [32].

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [33].

III.2.3. transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation :

Par charbons activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off »

$$\text{Burn} - \text{off}\,\% = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse final}}{\text{masse initial}} \times 100$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation [29].

III.2.4. Propriétés de charbon actif :

III.2.4.1. Propriétés physiques :

- **Structure du charbon actif**

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure 06). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [34].

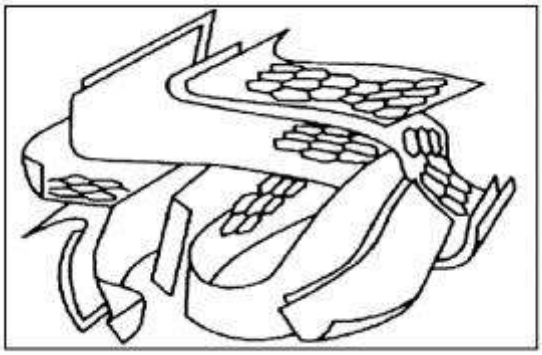


Figure I.5 : la Structure d'un charbon actif.

- **La surface spécifique (aire massique)**

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m2 /g [34].

- **La porosité**

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique **(le tableau I.4 et la figure I.6 ci-dessous)** [34].

Type de pores	**Rayon (nm)**	**Surface spécifique (m2 /g)**	**Volume massique (ml/g)**
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macrospores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

Tableau I.4 : Classification de CA selon la porosité.

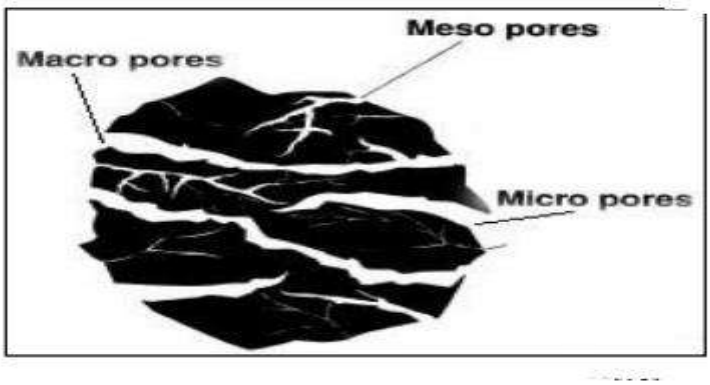


Figure I.6 : Structure poreuse de charbon actif.

III.2.4.2. Propriétés chimiques :

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [30].

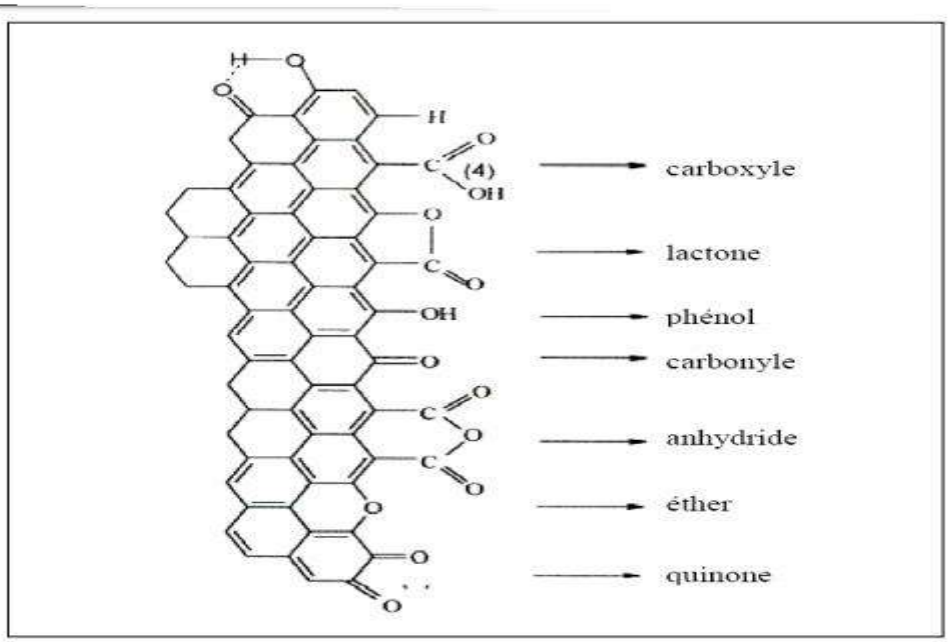


Figure I.7 : les Groupements de surface du CA.

III.2.5. Généralité sur noyaux de jujube :

Le Zizyphus lotus L. appelé également jujubier des Lotophages ou jujubier de Berbérie. Il pousse sur les rives sud de la Méditerranée jusqu'en Afghanistan. Il est issu de la famille des Rhamnacées. C'est un arbrisseau sous forme de buisson ne dépassant pas 2,5 m à

rameaux flexueux, très épineux, gris blanc poussant en zigzag. Les feuilles sont petites courtes, et ovales plus au moins elliptiques de 1 à 2 cm de longueurs et de 7 mm de largeur. Elles sont moins deux fois plus longues que larges, à marges fortement dentées. Elles sont lisses et brillantes sur les deux faces, et présentent trois nervures longitudinales saillantes partant du pétiole [35, 36].

Les fleurs de Zizyphus lotus L. sont très visibles de couleurs jaunes avec des sépales ouvertes en étoiles, des petits pétales et un ovaire supère bisexuel et fleurissent en juin. Son fruit a la forme et la grosseur d'une belle olive. D'abord vert puis jaune, il devient rouge foncé quand il est mûr, en septembre-octobre [35].



Figure I.8 : Jujubier lotus L à gauche et son fruit à droite

III.2.6. Elaboration du charbon actif à partir des noyaux du jujube :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés de CA préparés à partir d'un composé lignocellulosique locale (noyaux de jujube) vis-à-vis de la macro pollution organique des eaux polluées.

Dans un premier temps, Les charbons actifs ont été préparés, en présence d'un agent activant chimique (H3PO4).

III.2.7. Méthodes de caractérisation du charbon actif :

L'efficacité d'un charbon actif est liée à ses caractéristiques développées lors des étapes de carbonisation et d'activation. Plusieurs méthodes ont été mises en place pour déterminer les caractéristiques physiques et chimiques du charbon actif.

III.2.7.1. Microscopie à Balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique). La détection des photons X va permettre une analyse chimique élémentaire (EDS : spectroscopie à sélection en énergie). Une fine couche de carbone ou d'or a été préalablement déposée sur les échantillons avant les analyses [46].

III.2.7.2. Diffraction des rayons X (X-ray diffraction) :

Les plans cristallins ont la propriété de dévier les rayons X (que nous noterons par la suite RX) dans certaines directions caractéristiques ; ce phénomène appelé diffraction de RX, permet d'identifier le cristal et de déterminer l'architecture de la matière à l'échelle des atomes par l'emploi d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde de l'ordre de l'Angstrom. La diffraction des RX, d'usage courant, est une méthode d'identification non destructive. Les spectres obtenus jouent le rôle d'empreintes digitales, caractéristiques de la substance étudiée.

Un cristal peut être composé d'un très grand nombre d'atomes ; le plus souvent, les ondes émises dans une direction donnée s'éliminent car, pour chaque onde, il existe une famille donnée de plans réticulaires pour laquelle toutes les ondes émises dans leurs directions sont en phase et s'ajoutent. Si λ est la longueur d'onde du rayonnement et dhkl la distance entre les plans réticulaires, les incidences particulières sont celles pour lesquelles l'angle θ du rayon incident avec les plans réticulaires vérifie la relation de Bragg : $2 \cdot d(hkl) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$[46].

Partie D : Traitement photocatalytique

IV. Les procédés d'oxydation avancée :

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse directe est un processus très lent. Pourtant, il est intéressant d'utiliser l'énergie solaire comme procédé de dépollution. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photo induites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficace et rapide. Ces méthodes sont appelées procédés d'oxydation avancés (POAs).

Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancés (POAs) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable POAs regroupe la photo oxydation par l'eau oxygénée (H2O2), par l'ozone (O3), la photolyse directe, la réaction photo fenton (Fe/H2O2/hν), la photocatalyse homogène ou hétérogène [38]

IV.1. Application des procédés d'oxydation avancée :

Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs [37]:

- Le traitement des eaux de surface et souterraines ;
- Pour l'élimination des odeurs et des composes organiques volatiles ;
- La dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques ;
- Le traitement des eaux usées industrielles ;
- Le traitement de lixiviation d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales, etc.

IV.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles :

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations I.10 et I.11 ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH° sur le composé organique R

$$R + OH^{\circ} \rightarrow (ROH^{\circ}) \rightarrow \text{produits hydroxylés} \qquad [I.10]$$

2e cas : élimination d'un atome d'hydrogène

$$RH2 + OH^{\circ} \rightarrow (RH^{\circ}) + H2O \rightarrow \text{produits oxydés} \qquad [I.11]$$

En particulier, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à L'ouverture du cycle aromatique **(Figure I.9).** L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cet malonique, l'acide oxalique et l'acide formique [39].

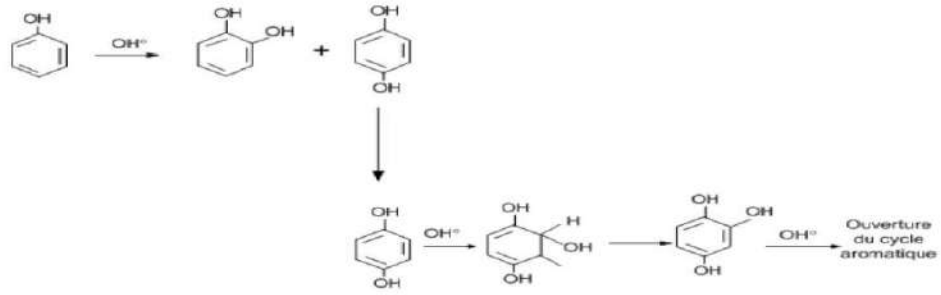


Figure I.9 : Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles.

IV.2. Traitement par photocatalyse hétérogène :

IV.2.1. Définition

IV.2.2. catalyse :

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final [31].

IV.2.4.semi-conducteur :

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO2, ZnO, ZnS, WO3, GaP, Fe2O3 et CdS. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. ZnO, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. [31].

IV.3. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH·) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe.

Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à- dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10-9 sec. Il est de loin L'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [38].

IV.4. La photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs (WO3, TiO2, ZnO, etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur. [40]

IV.5. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles ou totales, déshydrogénations, transfert d'hydrogène, échanges isotopiques, déposition métallique, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse a l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air. [37]

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

2 - Adsorption d'au moins d'un réactif

3 - Réactions en phase adsorbée

4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals

5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la **(figure I.15)**

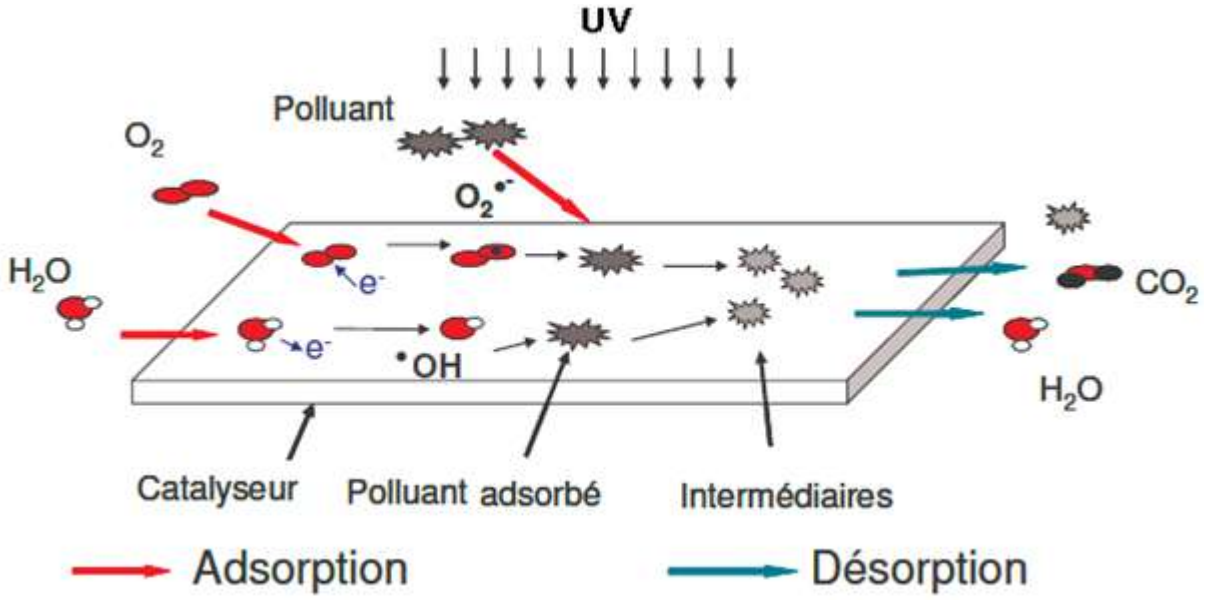


Figure I.10 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

IV.6. Facteur influençant sur la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- Concentration en catalyseur
- Concentration initiale en polluant
- Température
- pH
- turbidité

IV.6.1. Concentration en catalyseur :

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse(m) en catalyseur. Toutefois, au dessus d'une valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration, en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible.

IV.6.2. Concentration initial en polluant :

IV.6.3.Température :

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du TiO2 est faible. Cependant, de forts changements de température entraineront des modifications des propriétés adsorbants du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation. [41]

IV.6.4. pH :

Une modification de pH peut engendrer la modification d'une réaction photochimique en cours, soit directement en modifiant le spectre d'absorption de la molécule organique, ce qui provoque une modification de la vitesse de transformation ou du mécanisme de photodégradation**,** soit indirectement par modification des cinétiques d'hydrolyse en compétition avec la photodégradation. [37]

IV.6.5. Turbidité :

Est causée par la présence de particules et matières en suspension. C'est l'état plus ou moins trouble d'une eau causée par la présence de matières fines en suspension (limons, argiles, micro-organismes, etc.) et de colloïdes, gênant le passage de la lumière. La turbidité dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. Il est donc conseillé de filtrer l'eau à traiter avant de l'envoyer dans le réacteur photo catalytique si celle-ci présente une turbidité excessive [31].

IV.7. Les matériaux semi-conducteurs :

Un semi-conducteur possède. Comme les isolants une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à hυ0, l'excitation de ce dernier par un photon hυ comporte les points suivants [42.43].

- **hυ>hυ :**

Quand un photon ayant une énergie supérieure à hυ0 est absorbé par un photocatalyseur, certains de ces électrons de valence peuvent êtres promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. Il y a formation d'une paire électron/trou, l'énergie restante (hυ - hυ0) est perdue comme chaleur

- **hυ< hυ :**

Un photon ayant une énergie inférieure à hυ0 ne peut pas exciter une paire d'électron trou, et il est gaspillé comme chaleur. Ce genre de photons peut être diminué en améliorant la technologie de fabrication des lampes UV.

- **Énergie réfléchie de lumière :**

Quand la lumière UV illumine la surface des catalyseurs, une certaine lumière est réfléchie par les catalyseurs. Une part de la lumière non réfléchie est absorbée par la surface des catalyseurs, et l'autre partie est absorbée par la surface d'autres objets. Nous pouvons diminuer ces déperditions d'énergie en diminuant la réflectivité des catalyseurs.

- **Énergie de lumière transmise :**

Une partie da la lumière qui illumine la surface des catalyseurs traverse les catalyseurs et est absorbée par des appuis. Ces déperditions d'énergie peuvent être évitées an augmentant l'épaisseur des films de catalyseur.

- **Energie de recombinaison de l'électron trou :**

Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité continue. Lors de l'excitation des paires électron/trou par des photons recombinants, ces photons ne sont pas utilisés efficacement mais sont libérés comme chaleur. Le taux de recombinaison des pairs augments relativement au taux de transfert dièdre de charge avec l'augmentation de l'intensité de la lumière, qui mène à une faible efficacité de quantum. La présente partie d'énergie peut être diminuée en employant des intensités de la lumière appropriées.

IV.8. L'oxyde de zinc ZnO :

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO, il est sous forme de poudre blanche.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur d'un grand intérêt technologique, cet intérêt est du aux perspectives qu'il offre pour des applications en électronique et ce, grâce à sa large bande interdit d'environ 3.3eV a 300°C.

Les POAs présentent plusieurs avantages : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O. Ils évitent l´emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents qui doivent être faibles (inapplicable aux eaux usées très chargées en matière organique, DCO élevée).

IV.9. Procédés combinés :

Certains procédés de dégradation ou d'élimination des polluants organiques ne peuvent pas être appliqués seuls, soit parce que l'effluent nécessite un prétraitement comme le cas de la biodégradation. Soit, le procédé est insuffisant et nécessite un autre procédé complémentaire en vue compléter la dégradation et/ou la minéralisation totale du polluant.

IV.9.1. Préparation de semi-conducteurs imprégnés :

A ce jour, les catalyseurs les plus actifs sont ceux qui présentent un très grand nombre de sites métalliques de dimension nanométrique dispersés sur les grains d'un support poreux. Pour obtenir ce type de catalyseurs, plusieurs techniques ont été employées dont : l'échange ionique, la coprécipitation, la méthode sol-gel, et l'imprégnation liquide. Cette dernière est une méthode simple et largement utilisée. Elle consiste à la mise en contact d'une solution contenant un précurseur de la phase active - principalement des nitrates ou des acétates métalliques - en présence d'un support (argile, zéolithe, charbon actif,…..)[44]. Les ions métalliques dissous ou les colloïdes stabilisés et pénètrent dans le support poreux. Une fois l'étape d'imprégnation effectuée, le séchage, la calcination et le rinçage sont des étapes nécessaires pour l'obtention du catalyseur final.

Le développement de nouveau type de matériau permet de plus d'imprégner les matériaux poreux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications, originales

et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux ont montré la possibilité d'introduire des semi-conducteurs au sein des zéolithes, des charbons actifs et d'argiles et utiliser, ainsi le matériau dérivé dans le domaine de la photocatalyse et de la protection de l'environnement.

IV.10. Travaux antérieurs de l'utilisation d'un système combiné d'élimination de l'AMX :

La pertinence de la combinaison de deux procédés : adsorption et photocatalyse, pour la minéralisation de AMX, a été examinée par Shaik Basha [44]. Le prétraitement par Adsorption a été effectué en utilisant le charbon actif dopé à 10 % de TiO_2. Les résultats obtenus montrent qu'une durée de 150 min de traitement est nécessaire pour la dégradation de 87 % d'une dose de 150 ppm. L'apport de TiO_2 a jouté é la 23 % en terme de la capacité d'adsorption maximale de Charbon actif est atteint 441 mg de AMX pour 1 g de Charbon actif/TiO_2 à 10 %.

K Cherie et al [46] ont testé également d'imprégné le TiO2 avec la zéolithe naturelle en vue d'éliminé l'AMX) sous une irradiation ultra-violette. L'influence des paramètres opératoires ont été étudiée à savoir la dose du catalyseur (0,5-4 g/L), la concentration initiale des AMX (5-50 mg/L), une meilleure dégradation de 95 % a été obtenue pour une concentration de 40 mg/L, une dose de 2 g/L après 4 h d'irradiation. Mais, en termes de DCO, ce nouveau matériau a donné juste 36 % de réduction par rapport à la valeur initiale.

V.Homem et coll. [45]. ont montré que la dégradation d'une solution à 450 $\mu g.l^{-1}$ d'AMX par le couplage système Fenton/radiation micro-onde est très rapide, nécessite que 5 min pour dégrader l'AMX, et en terme d'efficacité, le système combiné et très efficace que les deux procédés utilisés séparément. Les résultats montrent que l'élimination maximale se produit pour une puissance de 160 w pour les radiations micro-ondes, pour le système Fenton l'optimum est enregistré à pH = 3,5, $[H_2O_2]$ = 2,35 $mg.L^{-1}$ et $[Fe^{2+}]$ = 95µ $g.L^{-1}$.

IV.11.Conclusion

Les phénomènes d'adsorption et de la photocatalyse présentent l'avantage de pouvoir être appliqués aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique, la morphologie et la structure poreuse du solide, qui sont des paramètres qui influent directement sur l'adsorption. De plus, la photocatalyse est une technique complémentaire efficace aux faibles concentrations. Elle est simple, peu couteuse et facile à mettre en œuvre.

II.INTRODUCTION :

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de dégradation de l'amoxicilline par un charbon actif, et par la photocatalyse hétérogène avec le ZnO, pour cela et en premier lieu, nous avons représenté les modes opératoires pour chaque étape ainsi que la représentation de la courbe d'étalonnage.

En second lieu, une étude paramétrique pour étudie l'effet des paramètres physico-chimique sur le mécanisme d'adsorption et photocatalyse à savoir :

1- Détermination du pH de la charge nulle
2- L'effet de la concentration initiale,
3- L'effet de pH,
4- L'effet de la masse d'adsorbant,
5- L'effet de la température
6- L'adsorption du polluant par le semi-conducteur

II.1. Produits et matériaux de laboratoire :

Les expériences de dégradation de notre polluant (AMX) par adsorption et/ou photocatalyse sont menés en utilisant des produits de qualités analytiques qui résumés sont dans le **(Tableau II.1)** et les verreries dans le **(Tableau II.2).**

Amoxicilline tri hydraté $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, $3H_2O$	Acide chloridrique HCl 0,1N
Charbon actif à base de Njb	Hydroxyde de sodium NaOH 0,1N
Acide H_3PO_4	L'eau distillée pour préparer les solutions
L'oxyde de zinc ZnO	

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Fioles (50.100.200.250.500.1000) ml	Agitateur à plaque chauffante
Erlenmyers (250) ml	Agitateur secoueur à plate-forme
Béchers	Balance
Broyeur à mortier	Four à moufle
Cristallisoirs	Tubes à essais
Capsules en porcelaines	Microfiltre de type millipore
Pipettes graduées	Barreaux magnétique

Tableau II.2 : verreries-matériels de laboratoire

❖ **Appareils de mesure :**

➢ **PH Mètre :**

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH mètre du type HANNA PH 20

Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant Hydroxyde de sodium, l'acide chlorhydrique, la soude et des tampons phosphatent.

II.2. Caractérisation des noyaux de jujube utilisé :

II.2.1.Introduction

Le jujube utilisé dans cette étude a été récupéré de la région de Médéa au centre de l'Algérie. Il a été lavé abondamment avec de l'eau courante pour l'élimination de toutes les impuretés présentes à sa surface. Une fois l'eau est devenue claire, le jujube est lavé avec de l'eau distillée, étuvé à 105°C jusqu'à poids constant et ensuite stocké à l'abri de l'humidité avant son utilisation pour la préparation du charbon actif.

La détermination des produits obtenus par chauffage d'un produit à des conditions spécifique est définie par la norme ASTM D 121. Elle classe les produits selon quatre critères:

1) L'humidité: c'est la quantité d'eau présente dans l'échantillon

2) Les matières volatiles: ce sont les gaz et vapeurs dégagés de l'échantillon durant le processus de chauffage.

II.2.2. Détermination du taux d'humidité :

Le principe de ce teste, repose sur le chauffage de l'échantillon à 110°C jusqu'à poids constant. Le poids de l'échantillon avant et après chauffage est respectivement mi et mf. Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$taux\ d'humidité\ H\% = \frac{\mathrm{mi} - \mathrm{mf}}{\mathrm{mi}} \times 100$$

H% : taux d'humidité

mi : la masse de la Njb avent le séchage

mf : la masse da la Njb après le séchage

II.2.3. La détermination du taux des matières volatiles :

L'échantillon est mis dans un creuset fermé. Il est ensuite chauffé dans un four à moufle à 550°C pendant 7 minutes et 30 secondes. Le poids initial de l'échantillon Pi et le poids final Pf sont utilisés pour la détermination du taux des matières volatiles. Plus la perte du poids est importante, plus l'échantillon est riche en matières volatiles [2,3].

$$taux\ des\ matieres\ volatiles = \frac{\mathrm{mi} - \mathrm{mf}}{\mathrm{mi}} \times 100 - \text{taux d'humidité H\%}$$

mi : la masse de la Njb avant calcination

mf : la masse de la Njb après calcination

II.3. Préparation et caractérisation des charbons actifs :

II.3.1. mode opératoire :

Les charbons actifs préparés ont été activés chimiquement avec l'acide H_3PO_4. Les étapes suivies pour la préparation des charbons actifs sont résumées comme suit:

Le jujube a d'abord été lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage soit devenue claire, il a ensuite été rincé avec de l'eau distillée, étuvé à 105°C jusqu'à poids constant puis broyé en une fine poudre. Prendre un poids de m = 50g de jujube broyé, sont d'abord calcinés dans un four à moufle à 500°C pendant 3 heure. Une fois l'étape de carbonisation achevée, le résidu obtenu de ce dernier nous l'appelons un charbon actif brut (CAB), le CAB est mis à nouveau en contact avec l'acide H_3PO_4 (85 wt %) sous un chauffage à reflux à une température finale de l'activation est faite à 85°C pendant 6h, le liquide est ensuite séparé par filtration et le résidu obtenue est lave avec l'eau distillée à plusieurs reprises.



Figure II.1 : étape d'activation chimique

II.5. Les techniques analytiques :

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration de notre polluant lors d'adsorption ainsi que la mesure et variation du pH, la masse de CA, la concentration et la cinétique des solutions étudiées.

II.5.1. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre *nano 3000*. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 3000 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des

échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

II.5.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (IRTF)

Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) un charbon actif a été effectuées sur un spectromètre FT-IR à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 450 et 4000 cm-1).

La spectroscopie est l'une des méthodes les plus utilisées par les chimistes. Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon traversé par un faisceau IR. Le but principal de cette technique est la détermination des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon

Partie A : Adsorption de polluant étudie sur charbon actif

Dans cette étude, nous avons testé l'adsorption d'AMX sur le charbon actif. L'objectif est d'évaluer la capacité d'adsorption et d'optimiser le processus vis-à-vis aux différents paramètres (pH, la concentration initiale, la masse d'adsorbant et la température).

III.1. Préparation de la solution témoin d'AMX :

On prépare une solution mère de 50 ppm : mettre 0.05g d'AMX dans une fiole jaugé de 1000 ml, puis compléter avec l'eau distillée et met sous agitation quelque minutes jusqu'à la dissolution.

III.2. Courbe d'étalonnage d'AMX :

Une courbe d'étalonnage de densité optique (DO) en fonction de concentration d'AMX a été obtenue en employant les solutions d'AMX de concentrations comprises entre 12.5, 25, 50, 75 et 100 ppm, les densités optiques ont été mesurées par le spectrophotomètre UV-visible à 232 nm.

III.3. Détermination du pH de charge nulle:

Le pH point de charge nulle (pH_{pzc}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans la quelle solide existe sous un potentiel électrique neutre. Il est déterminé pour l'adsorbant optimal (charbon actif) en utilisent la méthode suivante :

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans les erlenmyers de capacité de 250 ml, contenant 100 ml d'une solution de KCl (0.1N), et de 0.1g de l'adsorbant le charbon actif. En ajustant les solutions aux valeurs de pH différents (3 à 11) par HCl (0.1N) et NaOH (0.1N). Les mélanges sont agités à l'abri de la lumière pendant 24h à température ambiant. Chaque solution est en suit filtré à l'aide d'un microfiltre.

A la fin de l'expérience on mesure les nouvelles valeurs de pH pour chaque solution, on trace la courbe représentant pH final = f (pH initial).

III.4. Effet de pH :

Nous avons étudie l'efficacité d'adsorption en variant le pH de 3 à 11 à l'aide d'une solution acide chlorhydrique HCL (0.1N) ou de la soude NaOH (0.1N)

Afin d'établir l'effet du pH sur l'adsorption de polluant pharmaceutique (AMX),. Les expériences sont réalisées dans le réacteur décrit précédemment, des solutions de 100ml

contenant l'adsorbat à une dose de 50ppm d'AMX à différents pH ont été mises en contact avec 1 g/l d'adsorbant CA et agitées pendant 3h à une température ambiante avec une rotation de 200 tpm.

Le processus d'adsorption démarre, les échantillons sont prélevés effectués dans un intervalle du temps (10, 20, 35, 50, 65, 80, 95, 110,……. 185 min) et filtrés à travers des filtres de types millipores, ensuit les filtrats recueillies dans des tubes en verre, sont analysés par spectromètre d'adsorption UV- visible

III.5. Effet de la concentration initial sur la cinétique d'adsorption :

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

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat, des solutions de concentrations en polluant pharmaceutique (AMX) comprises entre 25, 50, 75 et 100 ppm sont préparées pour chaque concentration., la série des erlenmyers est placée sur plaque d'agitation pendant 3h à 200 tpm permet une mise en contact de 0.1g d'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (10, 20, 35, 50, 65….185min), et sont filtré par un microfiltre. L'analyse de la concentration d'AMX est effectuée Par UV-visible.

III.6. Effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption d'AMX :

Dans les Erlenmyers contenant 100 ml da la solution mère à 50 ppm d'AMX, nous avons introduit des masses croissantes des charbons actif allant de 0.5 à 2g/l. Les mélanges ainsi obtenu ont été ensuite agité pendant 3h avec une rotation de 200 tpm, Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (10, 20, 35, 50, 65….185min), les surnageant obtenus ont été filtrés à l'aide d'un microfiltre de type millipore et analysée par spectromètre d'adsorption UV- visible.

III.7. Effet de la température :

Pour l'étude de l'influence de la température sur la quantité de polluant pharmaceutique (AMX), des solutions de 100ml contenant l'adsorbat à une dose de 50ppm à différentes températures (25, 30, 35 et 40°C) ont été mises en contact avec 1g/l d'adsorbant et agitées pendant 3h avec une rotation de 200 tpm à une pH de 9. Les échantillons ont été prélevés à

des intervalles de temps (10, 20, 35, 50, 65….185min), puis filtré et analysée par spectromètre d'adsorption UV- visible

III.8. Détermination du taux d'adsorption du polluant :

Le taux d'adsorption d'AMX est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité d'AMX adsorbé à l'instant t donné sue celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$E\% = \frac{(C0-Ct)}{C0}.100$$

E% : taux d'adsorption du polluant(%)

C0 : concentration initial du polluant (mg/l)

Ct : concentration a l'instante t (mg/l)

III.9. Protocole expérimental d'adsorption

L'adsorption d'AMX sur le charbon actif (CA) a été étudiée sur tous nos échantillons. Ces études d'adsorption ont été réalisées dans des tubes à essais par l'utilisation de 0.1g de charbon actif introduit dans 100 ml de solution d'AMX avec différentes concentrations initiales dans la gamme 25 à 100 ppm.

Le pH des suspensions est pH = 7, le temps de contact entre le'AMX et le charbon active gardé dans tous les expériences par 3h, la température d'adsorption est 25 °C, Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 200 tpm permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

La filtration a été réalisée par l'utilisation d'un entonnoir remplié par le papier filtre, les suspensions ont été conservées dans des tubes spéciaux. Après la filtration on a vérifié que le filtrat est clair et n'est pas colorée.

Les concentrations à l'équilibre (résiduel) d'AMX ont été déterminées par spectrophotométrie à 270 *nm*.

La quantité adsorbée en AMX par un gramme de charbon actif (qe) a été calculés par l'utilisation de l'équation :

$$qt = \frac{(C0-Ct)V}{C0.mCA}.100$$

Où :

qt : La quantité de soluté adsorbée (mg. g-1) ;

V : Volume de solution (L) ;

Ct : Concentration à l'instante t (mg. L-1) ;

C0 : Concentration massique initiale de soluté (mg. L-1) ;

m : Masse d'adsorbant utilisé (g).

Partie B : adsorption couplé par la photocatalyse

IV.1. Equilibre d'adsorption :

L'étude de la cinétique des réactions photocatalytiques de notre polluant ainsi choisir sur le semi-conducteur (ZnO 100%) a été réalisée avec une solution mère de concentration 50ppm du polluant, en présence de 1g/l du semi-conducteur, nous avons laissé la solution en contact du catalyseur sous agitation (200 tpm) à l'abri de la lumière, des prélèvements effectués dans un intervalle du temps (5, 10, 15 et 30 min)

IV.2. Les tests photocatalytiques :

L'étude de la dégradation du l'AMX par le semi –conducteur ZnO a été réalisée durant le mois de juin 2019 au niveau d'HALL technologie de Médéa.

VI.2.1. Effet de couplage :

Après l'étude d'équilibre d'adsorption on transfère la solution précédente dans un cristallisoir et on l'expose sous une irradiation solaire pendant 2h, des prélèvements sont effectués dans un intervalle de temps (15, 30, 60, 90, 120, 160min), filtrés et analysées par UV-visible

IV.1.2. Etude de l'élimination d'AMX par un système combiné d'adsorption de photocatalyse sur le CA-ZnO à 15%:

La photocatalyse d'AMX sur l'adsorbant étudiés (Charbon actif dopé par oxyde de zinc ZnO 15%) été effectuée. 1g/l d'échantillon d'adsorbant est mis en suspension dans un solution de 100 ml d'AMX de concentration initial C0 = 50 ppm. A pH= 9, à température ambiante et à l'abri de la lumière. Une agitation à 150 tpm permet une mise en contact de l'adsorbant avec une solution. L'échantillon sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (5, 10, 15, 20, 30 min) et sont filtré par un microfiltre. L'analyse de la concentration d'AMX est effectuée par UV-visible.

Après l'étude d'équilibre d'adsorption on transfère la solution président dans un cristallisoir et on déposé sous irradiation solaire pendant 2h, des prélèvements sont effectués dans un intervalle de temps (15, 30, 60, 90, 120, 160 min), filtrés et analysés par UV-visible

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation des poudres synthétisée par les différentes techniques d'analyse a savoir le DRX, MEB et le infra rouge …etc, et nous allons discuter les résultats d'optimisation des paramètres opératoire comme l'effet de masse d'adsorbant, la concentration initiale, le pH initiale de la solution, la température et à la fin nous terminerons par une étude détaillée de la cinétique d'adsorption d'amoxicilline sur le charbon actif élaboré.

III.2. Caractérisation et préparation du noyau de jujube :

III.2.1. caractérisation des noyaux de jujube :

Les caractéristiques du jujube utilisé (zizyphus lotus L) sont résumées dans le tableau 1

La composition	Le pourcentage de jujube utilisé (%)
Taux d'Humidité	7,9
Matière volatile	69,02

Tableau III.1 : Les caractéristiques du jujube étudié.

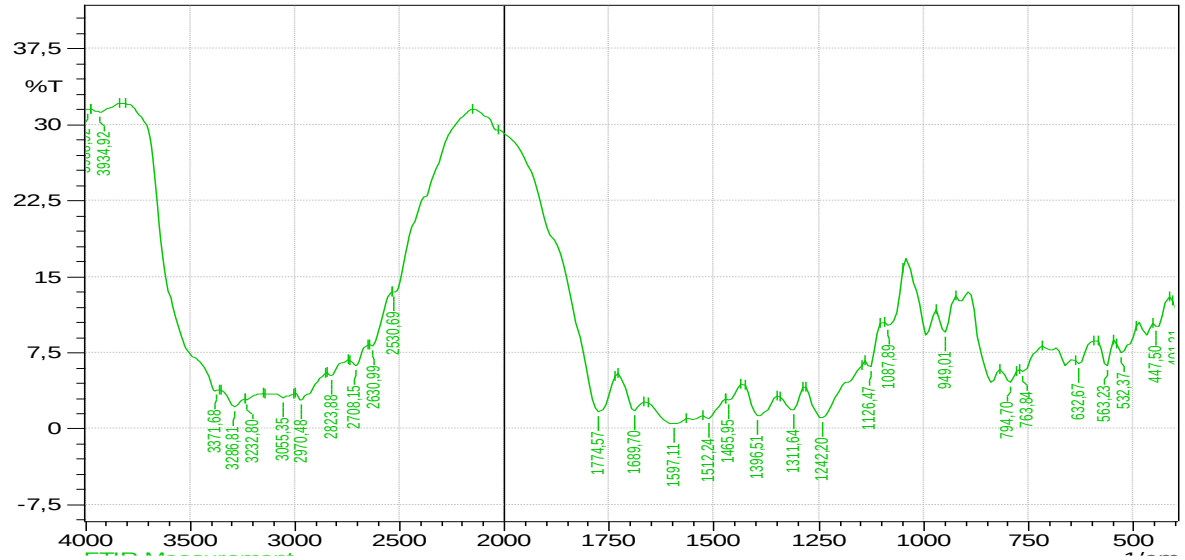
L'analyse a montré que les noyaux de jujube utilisés sont caractérisés par la présence d'une quantité importante des matières volatiles qui représentent le constituant majoritaire dans leur structure. L'humidité représente 7,9 % du total des constituants de ces noyaux. Ainsi, l'élévation de la température provoque une élimination d'environ 76.92% de la composition des noyaux de jujube (humidité et matières volatiles). Ceci dit que ce matériau choisi est un bon précurseur pour la fabrication du charbon actif.

III.3. Analyse spectrale du charbon actif :

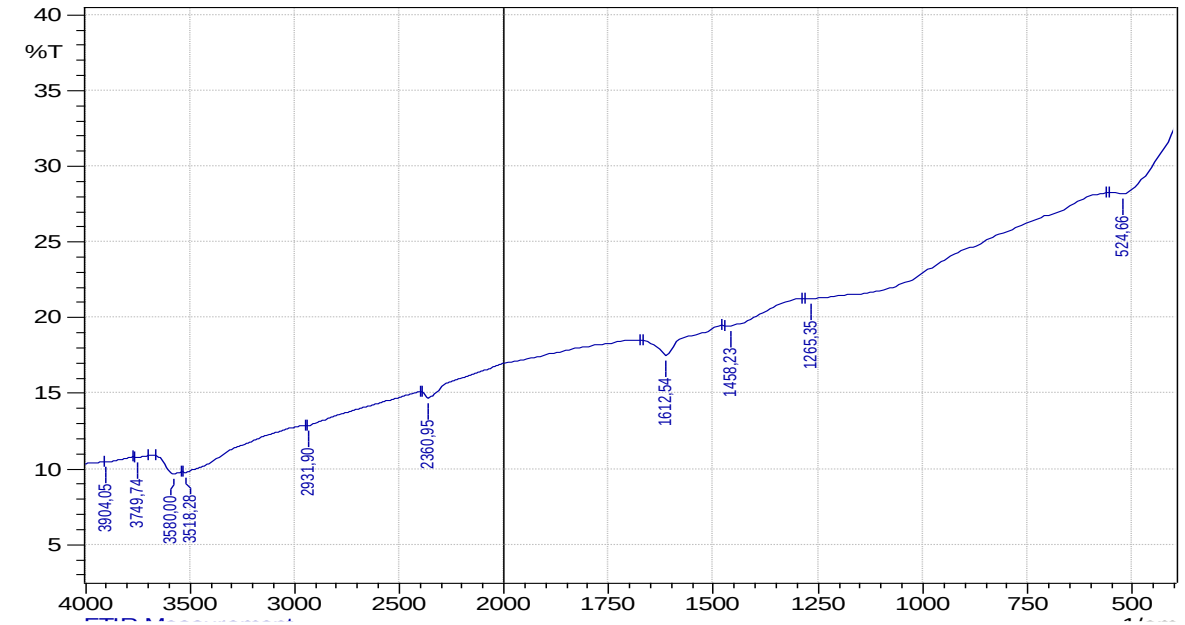
III.3.1. Analyse par infra-rouge IR :

La technique IRTF est indispensable pour l'identification de constituant de charbon actif préparé, l'AMX et AMX adsorbé sur le charbon actif. Les spectres d'analyse par infra-rouge sont représentés sur les figures ci-après.

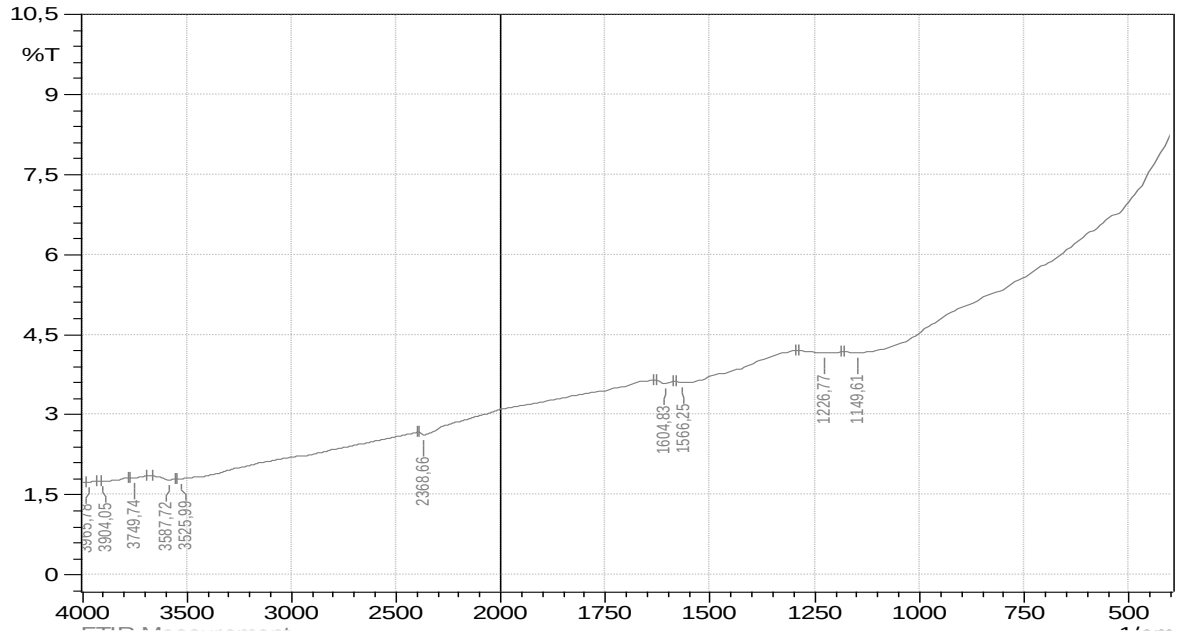
III.3.1.1. Spectre IRTF de l'AMX :



III.3.1.2. Spectre IRFT de charbon actif :



III.3.1.3. Spectre IRFT de charbon actif + AMX :



Les spectres infrarouges sont marqués par plusieurs bandes d'absorption, indiquant la complexité de la structure chimique superficielle de charbon actif étudié, l'AMX et la combinaison entre CA et AMX. Les résultats ont indiqué que le charbon étudié présentent différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, carboxyle et carbonyle, qui peuvent être des sites potentiels d'adsorption des produits organiques.

III.3.1.4. Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

Les résultats de diffraction de rayon X de ZnO sont représentés sur les figures suivantes:

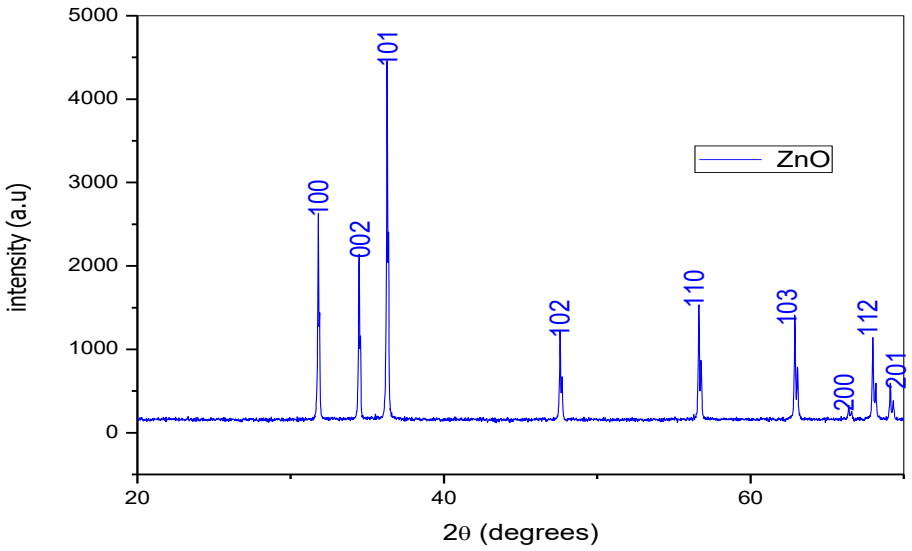


Figure III.1:Diffraction des rayons X de ZnO

Le résultat de DRX obtenu pour ZnO est illustré dans la **Figure. III.1**. Le diffracto gramme DRX révèle clairement l'absence des impuretés due au précurseur et de dérivés de synthèse dans les ZnO. Les pics de **la Figure III.1.** Sont étroits et appartiennent à la Wurtzite ZnO (JCPDS N° 01-089-7102

III.3.1.5. MEB Micrographie électronique à balayage :



Figure III.2 : Micrographie électronique à balayage de CA matériaux élaboré

La **figure III.2** illustre bien que le CA élaboré a une structure très irrégulière, légèrement endommagée et poreuse, ce qui offre un meilleur site pour les applications d'adsorption. L'agrandissement des pores promu par H_3PO_4 est associé à la modification oxydative responsables de la séparation et de la dégradation des couches graphitiques de plus le CA obtenu présente des cavités de différentes dimensions, indiquant une structure poreuse bien développée, ces cavités fournissent des canaux bien appropriés pour la pénétration des molécules de l'AMX dans la structure du carbone, et permettent l'accès à ses méso et micropores où ils peuvent interagir avec la surface fonctionnelle de CA.

Partie A : Adsorption de polluant étudie sur charbon actif

III.4. détermination de la courbe d'étalonnage :

Les données expérimentales rapportées dans la Figure III.3 Indiquent la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression élevé (R^2 = 0,9991).La concentration en AMX inconnue déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire suivante C (mg. L-1) = [(DO linéaire suivante :C (mg. L-1) = [(DO

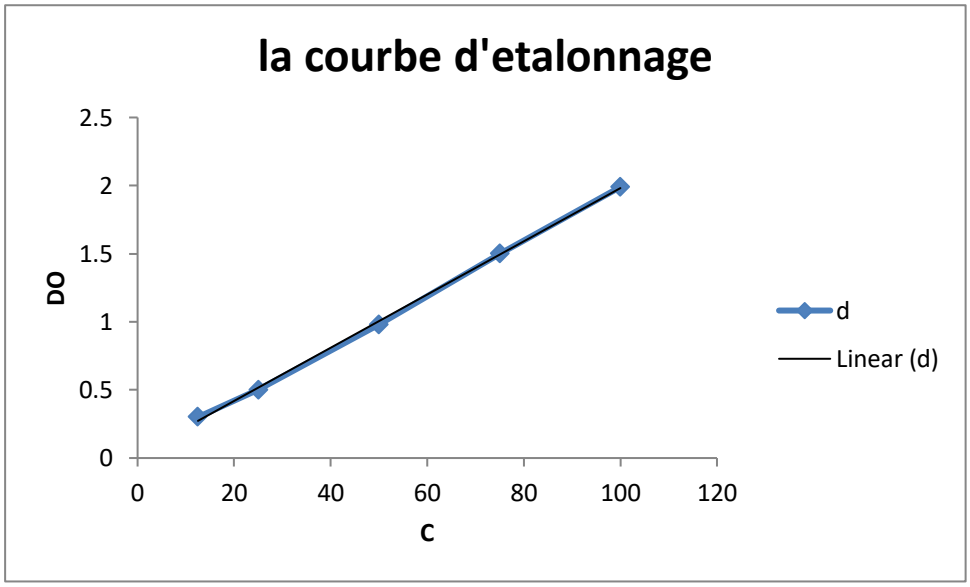


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage d'AMX en solution aqueuse à 232 nm.

III.5. Détermination du pH de charge nulle :

Le pH_{pzc} correspond alors au pH de la solution pour laquelle pour la courbe C traverse la première bissectrice (Y=X) (pH final = PH initial).

pH initial	pH final
100ml de KCl+1g/l CA à PH=3	pH=5.7
100ml de KCl+1g/l CA à PH=5	pH=6.96
100ml de KCl+1g/l CA à PH=7	pH=7.36
100ml de KCl+1g/l CA à PH=9	pH=7.49
100ml de KCl+1g/l CA à PH=11	pH=8.71

Tableau III.2 : les valeurs de pH final et pH initial

Le pHpzc correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La figure ci-dessous présente les courbes permettant de déterminer la valeur du pH charge nulle (pHpzc).

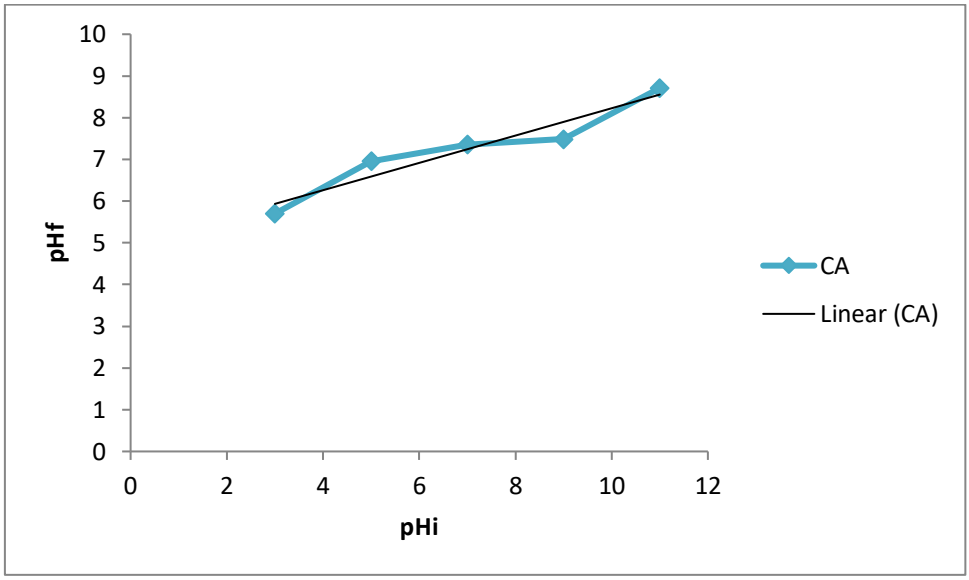


Figure III.5 : point de charge nulle

pHpzc obtenues permettent de déterminer le caractère acide ou basique de CA élaboré et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface. Ainsi, pour les manipulations à pH =7.0, le CA dont le pHpzc>7 aura leur surface chargée positivement (pHpzc>pH) tandis que dont le pHpzc<7 (pHpzc< pH) aura une surface chargée négativement.

PH > PKa la charge d'amoxicilline est négative.

PH < PKa la charge d'amoxicilline est positive.

Le groupe qui se caractérise par une PKa = 2.4 sa charge est négatif.

Le groupe qui se caractérise par une PKa = 7.4 sa charge est positif.

Le groupe qui se caractérise par une PKa = 9 sa charge est positif.

III.6. Etude paramétrique de l'adsorption d'AMX sur le charbon actif

III.6.1. Effet de pH sur l'adsorption :

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de 3-11. Les résultats sont indique dans **la figure III.5** et les taux d'adsorption sont regroupés dans le **tableau III.3.**

Ph	T(%)
SM+1g/l CA à pH =3	70%
SM+1g/l CA à pH=5	68.2%
SM+1g/l CA à pH=9	80.12%
SM+1g/l CA à pH=11	73.22%

Tableau III.3 : Taux d'adsorption selon la variation de pH.

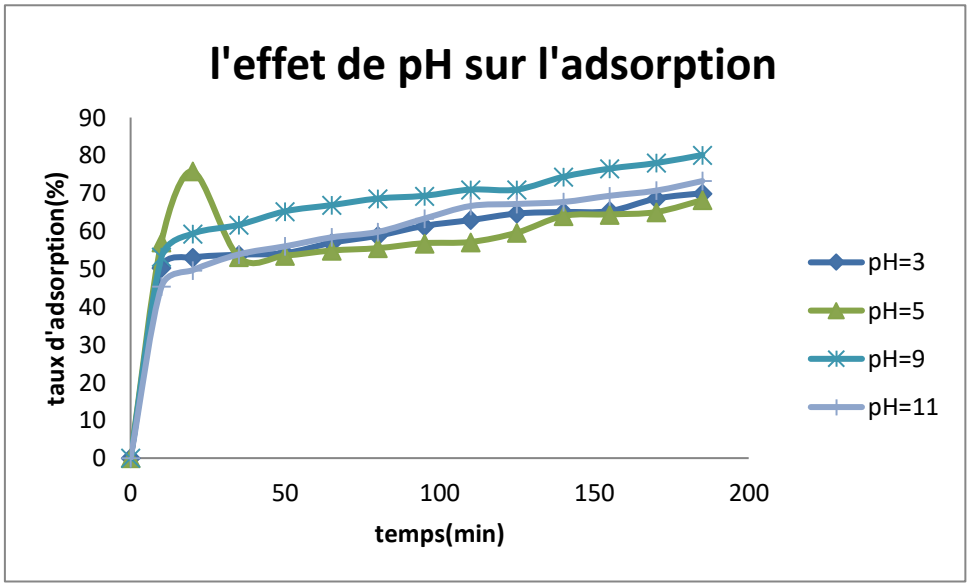


Figure III.5 :l'effet de pH sur l'adsorption d'AMX

Le résultat obtenu montrent que le taux d'adsorption d'AMX augmente avec l'augmentation des valeurs du pH jusqu'à atteindre un maximum à un pH égal à 9 puis décline rapidement. A faibles valeurs du pH, la concentration en ions H^+ est largement supérieure à celle des ions de AMX, ce qui induit à leur compétition pour l'occupation des sites actifs. A des valeurs de pH plus élevées, la concentration des ions OH^- en solution augmente, ce qui conduit à la formation des caractérisés par une faible affinité pour les sites de surface du charbon actif.

III.6.2. Effet de la concentration initial d'AMX sur le taux d'adsorption :

La figure suivante représente l'évolution du taux d'adsorption d'AMX en fonction de la concentration

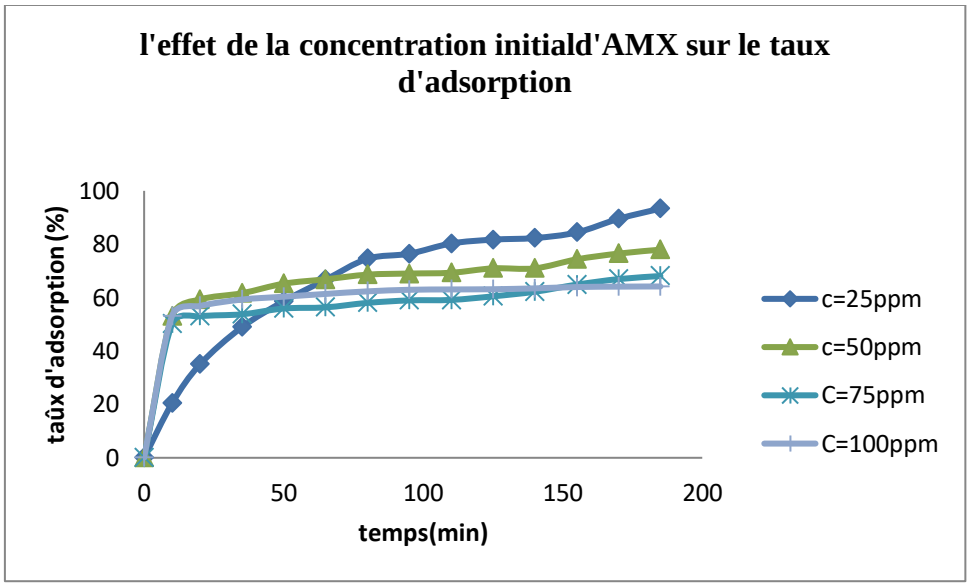


Figure III.6 : Effet de la concentration initial d'AMX sur le taux d'adsorption

Les résultats montrent que la concentration initiale est un facteur qui affecte l'activité d'adsorption. Plus la concentration initiale de la solution est faible, plus l'adsorption va être importante. A faible concentration la surface du CA n'est pas complètement saturée par les molécules d'antibiotique, généralement dans le phénomène d'adsorption le rondement diminue avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat. Cette diminution peut être expliquée par la saturation des sites actifs de l'adsorbant à un certain seuil de concentration de l'adsorbat.

III.6.3.Effet de la masse de charbon actif :

La figure suivante représente l'évolution du taux d'adsorption d'AMX avec l'augmentation de la masse de charbon actif

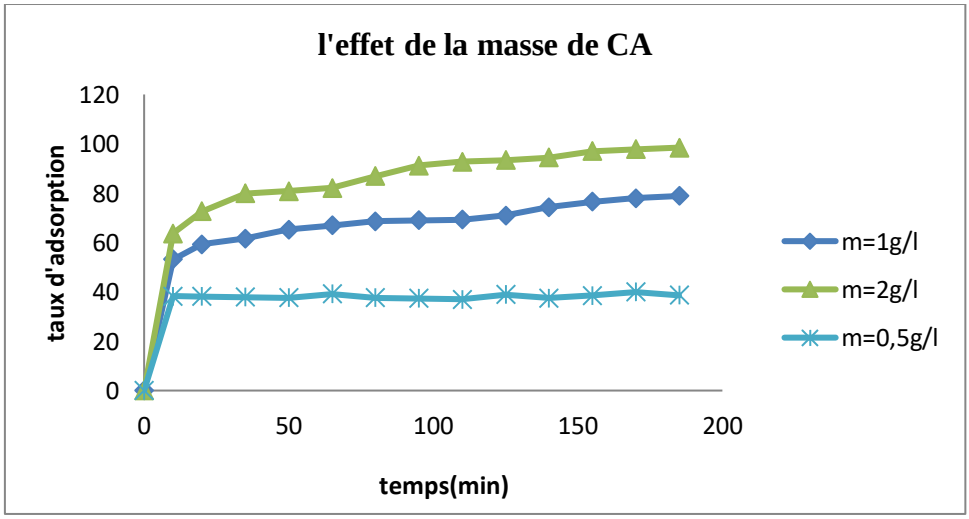


Figure III.7 : L'effet de la masse de CA sur l'adsorption d'AMX.

L'étude de l'effet de la masse du charbon actif sur le processus d'adsorption montre qu'une masse de 2g du charbon actif préparé permet une élimination maximale de polluant étudies (AMX). L'augmentation de la masse du charbon actif conduit à l'augmentation du taux d'adsorption d'AMX. Lorsque la concentration du charbon actif dépasse 2 g/l, la quantité adsorbée reste pratiquement constante.

Le taux d'adsorption d'AMX passe de 38.3 à 98.46% pour des masses du charbon actif allant de 0.5 à 2g/l. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de nombre de sites actifs intervenant dans le phénomène d'adsorption avec l'augmentation de la masse de charbon actif mise en contact avec la même quantité d'adsorbat.

III.6.4. Effet de la température :

La figure montre l'évolution du taux d'adsorption du l'AMX en fonction de la variation de la température.

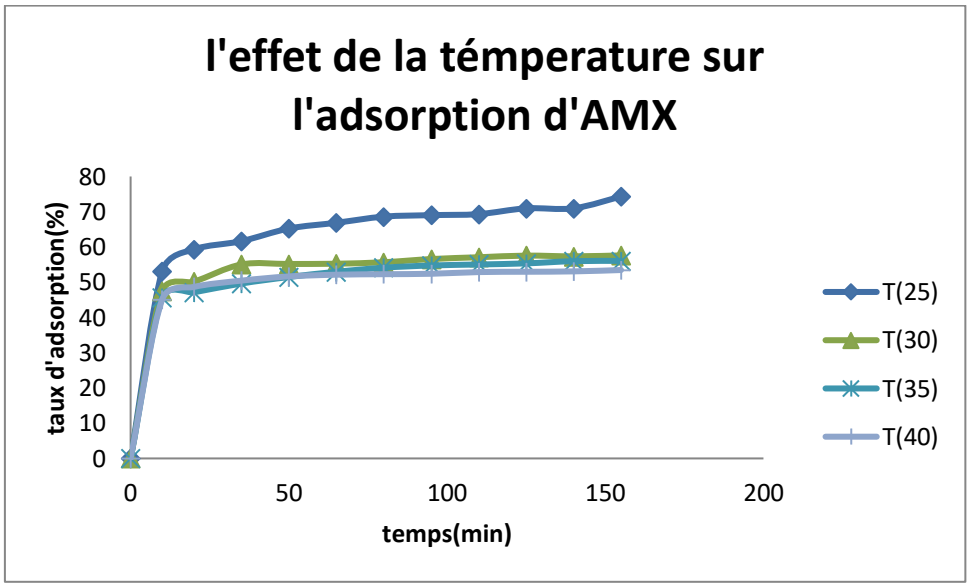


Figure III.9 : l'effet de la température

Une augmentation de la température provoque une diminution du taux d'adsorption de polluant, ceci confirme que le phénomène d'adsorption est exothermique.

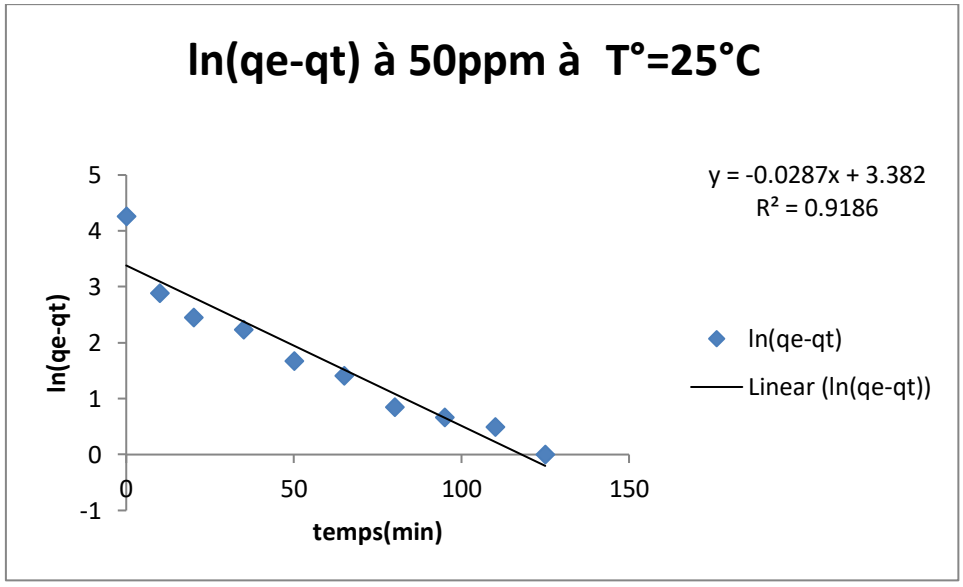
IV. Modélisation de la Cinétique d'adsorption :

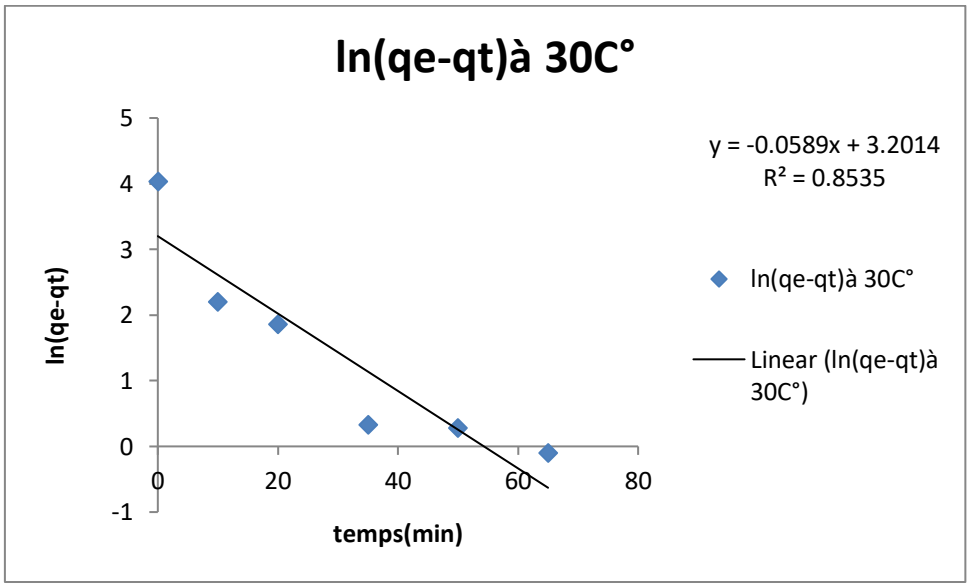
La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques les plus importantes et déterminantes de l'efficacité d'adsorption. Le transfert de l'adsorbat de la solution à la surface du solide s'effectue suivant plusieurs étapes, une ou une combinaison de ces étapes contrôlent la vitesse d'adsorption. La vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le

plus lent. Pour la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption, différents modèles ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène étudié.

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations R^2 (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable).

Les tests d'adsorption d'AMX sont réalisés en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 120 min. Un mélange de 1g de masse d'adsorbants (CA) et de concentration initiale 50 ppm à un volume de 100 ml, ce mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique à température différents de 25°C et 30°C et à pH = 9.





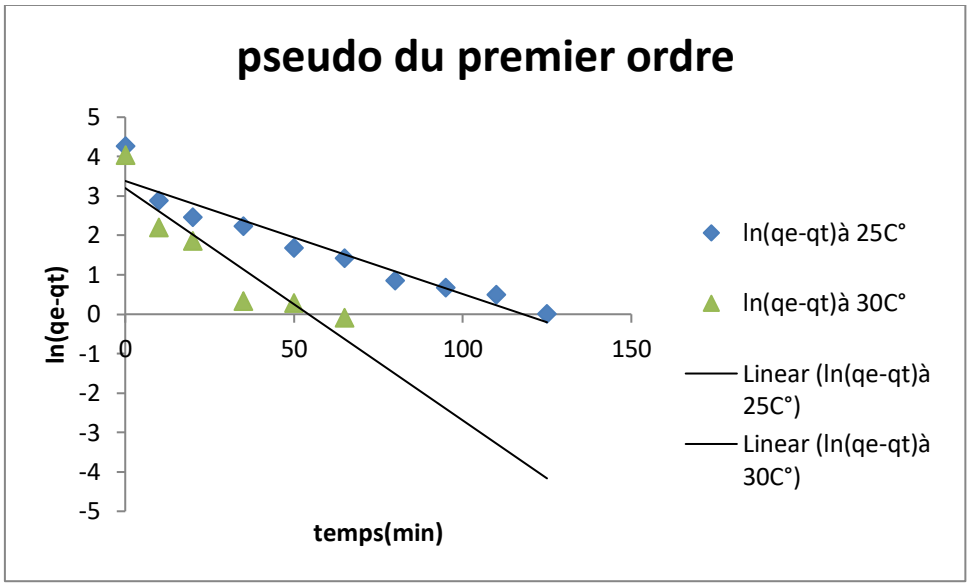
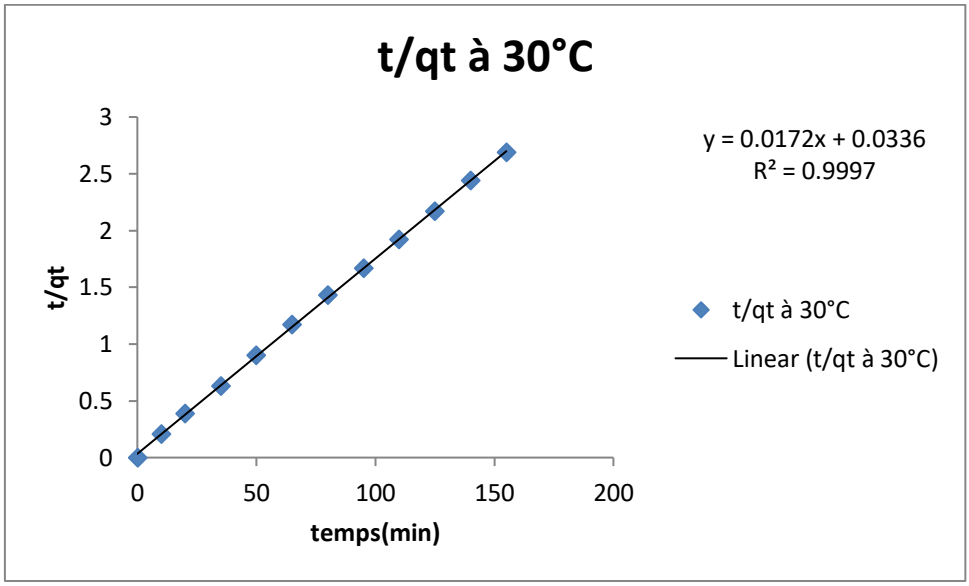
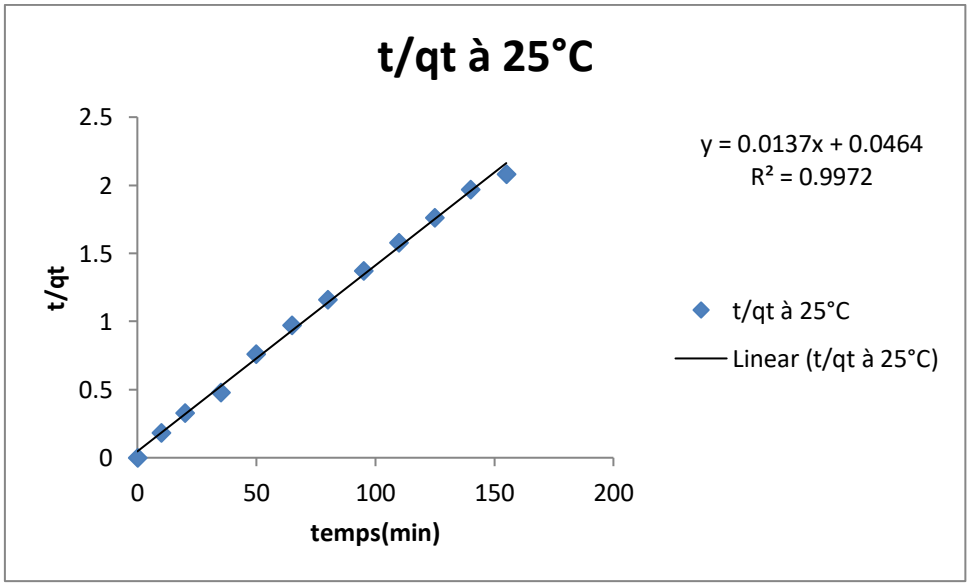


Figure III.9: la représentation de modèle cinétique du pseudo premier ordre.





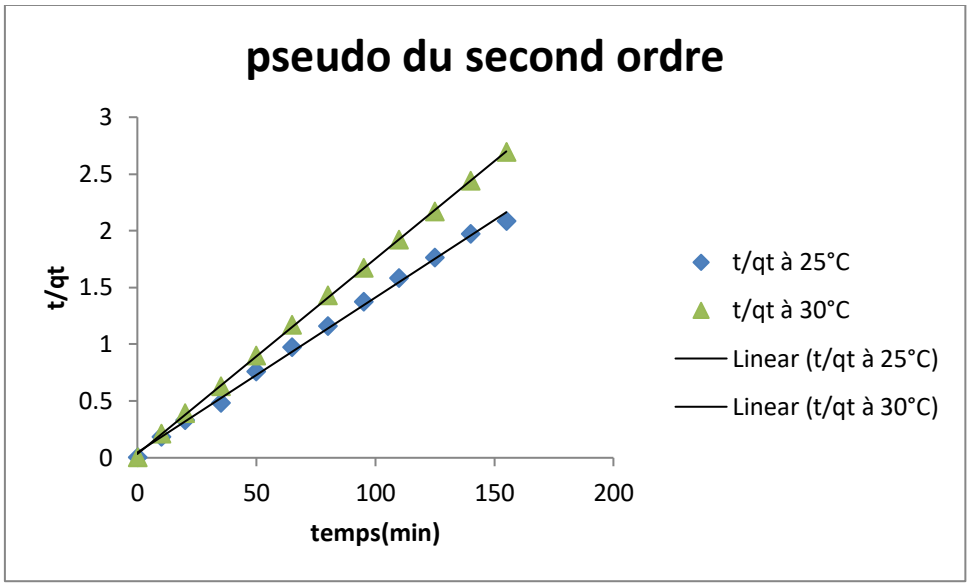


Figure III.10 : la représentation de modèle cinétique du pseudo second ordre.

Modèles	Paramètre	CA à 25°C	CA à 30°
Pseudo 1ere ordre	R^2 K_1 (min-1) $Qe._{cal}$ (mg/g) $Qe._{exp}$ (mg/g)	0,9186 0,0287 0,7096 9,19	0,853 0,0589 0,5658 8,70
Pseudo 2ere ordre	R^2 K_2 (min-1) $Qe._{cal}$ (mg/g) $Qe._{exp}$ (mg/g)	0,9972 0,0040 70,96 72,9927	0,9997 0,0088 56,58 58,1395

Tableau III.4 : Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales d'AMX sur le CA.

D'après les résultats du **tableau III.4** et **les figures III.9 ; 10**, ci-dessous, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre $R^2 = 1$ par rapport aux autres modèles. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorbant étudié.

Nous remarquons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont très proches des quantités adsorbées déterminées expérimentalement (72 .9927mg/g et 58.1395mg/g).

VI. Application des modèles d'adsorption :

Dans le but des modèles les isothermes d'adsorption des métaux étudiés sur le charbon actif préparé CA, nous avons exploité les modèles classiques de Langmuir, Freundlich

- **Isotherme d'adsorption :** La **Figure III.11** présenté respectivement l'isotherme d'adsorption sur le charbon actif (CA) ¨du AMX en solution aqueuse obtenue expérimentalement. L'isothermes est de type **L**, s'obtient lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement

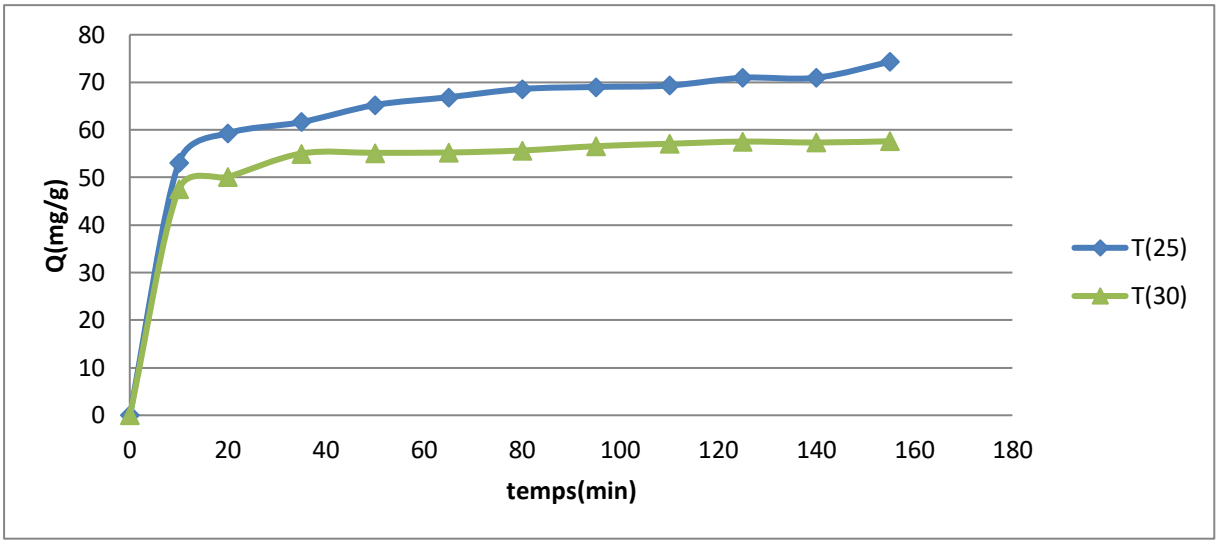
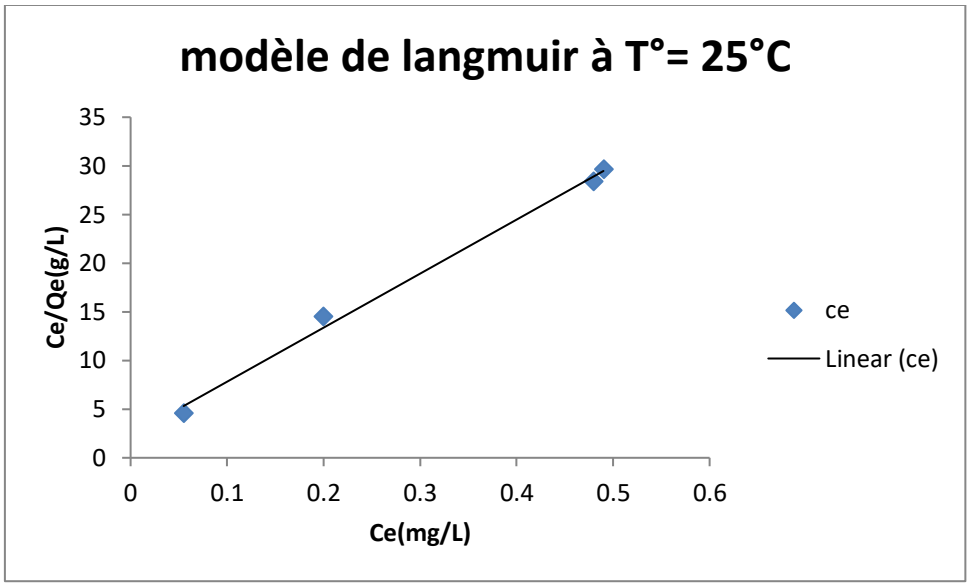


Figure III.11 : l'isotherme de d'adsorption sur le charbon actif à différentes températures

VI.1. Le modèle de Langmuir :

Sur la figure suivante, sont présentées les droites des 2 formes de la régression linéaire de Langmuir en utilisant Ce/Qe et Ce déterminés expérimentalement:



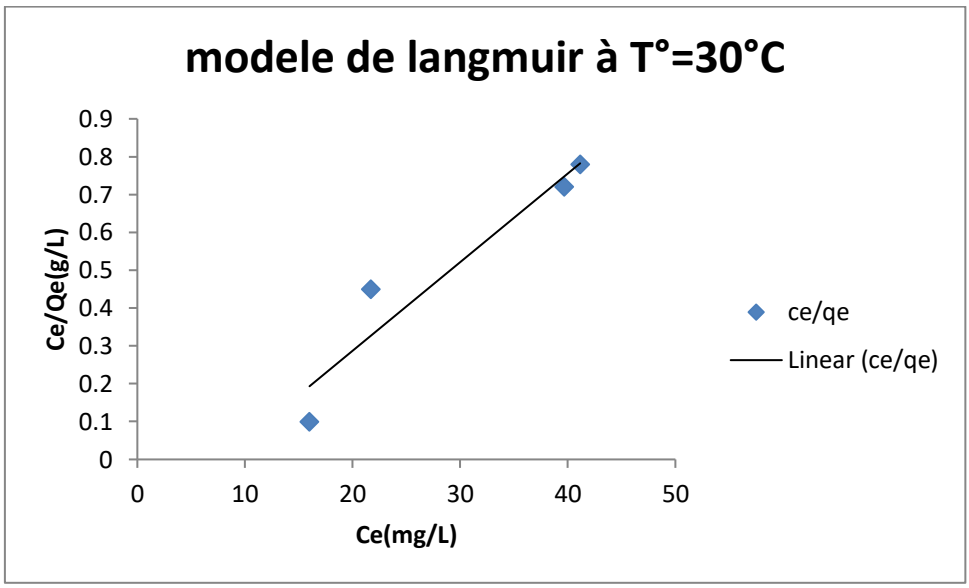


Figure III.12 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption d'AMX sur le charbon actif CA.

Les paramètres de la régression linéaire du modèle de Langmuir appliqué sur l'adsorption d'AMX sur le CA sont regroupés dans le tableau suivant :

Modèles	Paramètre	CA à 25°C	CA à 30°C
Langmuir	q max (mg/g)	0,018	42,73
	b (L/mg)	2,2679	0,1814
	R^2	0,9948	0,9149

Tableau III.5: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AMX sur le CA par le modèle de Langmuir.

La modélisation des isothermes d'adsorption d'AMX sur le CA1 par la forme de régression linéaire du modèle de Langmuir a conduit à des coefficients de régression (R^2). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 2 (Langmuir) pour le système AMX-CA1 avec une valeur de R^2 = 0,9948 à 25°C et la valeur de R^2 = 0,9149 à 30°C. La forme Langmuir est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption d'AMX sur le CA à T°=25°C la plus efficace.

VI.2. Le modèle de Freundlich

La figure représente le tracé de ln (qe) en fonction de ln(Ce). Les tracés permettent de déterminer Kf et 1/n (l'ordonnée à l'origine représente ln(Kf) et la pente (1/n)).

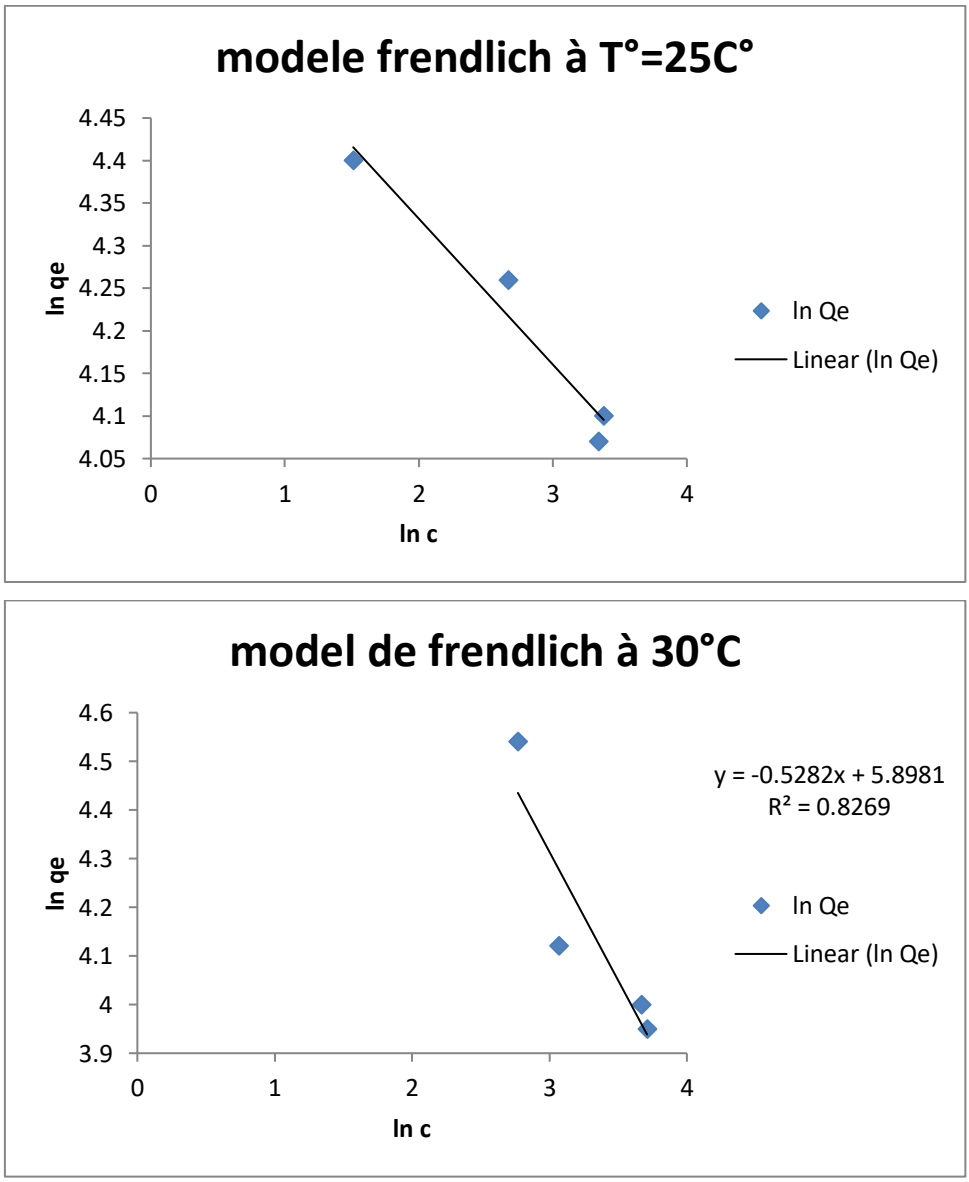


Figure III.13: application du modèle de Freundlich à l'adsorption d'AMX sur le CA .

L'application de la forme linéaire de Freundlich cité précédemment a permis de calculer les deux constantes KF et 1/n pour le système AMX-CA.

Modèle	paramètre	CA à 25°C	CA à 30°C
Freundlich	Kf	12.70	16.03
	1/n	0.1713	0.5282
	R^2	0.9551	0.8269

Tableau III.6: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AMX sur le CA par le modèle de Freundlich.

La modélisation des isothermes d'adsorption de système étudié par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à des valeurs de coefficient de corrélation importantes. Elle varie de R = 0,9551 à la T°=25°C et de R = 0,8269 à T°=30°C pour la modélisation du système AMX-CA. Cependant, la comparaison de ses résultats avec les valeurs de corrélation de forme de régression linéaire de Langmuir décrivant le mieux le système étudié et permet de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des deux systèmes étudiés.

Les valeurs de 1/n trouvées sont toute inférieures à 1 et oscillant dans l'ensemble entre 0,1713 et 0,5282 pour l'AMX, démontrant ainsi qu'il s'agit d'isothermes de type L (ou H dans le cas du plomb puisque la valeur de 1/n est la plus faible).

Partie B : adsorption couplé par la photocatalyse

V. Les tests photocatalytiques :

V.1.1. photocatalyse sans passé par l'adsorption in Dark :

t (min)	T(%)
5	0.06%
10	O.72%
15	2.22%
30	3.36%

Tableaux III.7 : taux de dégradation d'AMX par ZnO (50 ppm de solution d'AMX + 1g/l de ZnO)

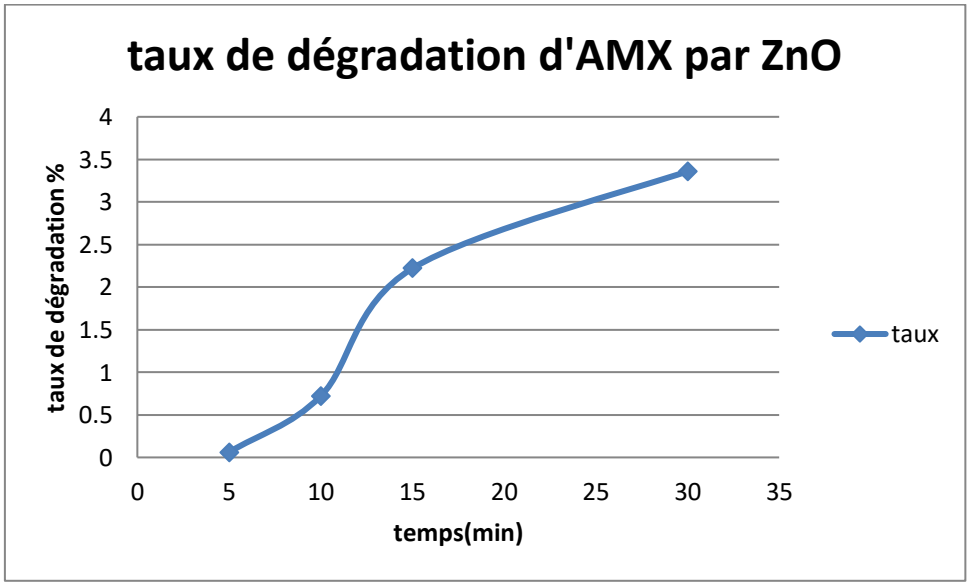


Figure III.14 : taux de dégradation d'AMX par ZnO.

D'après le graphe nous remarquons qu'il y a un taux d'adsorption qui atteint 3,36 % au bout de 30 min, en effet nous constatons que l'adsorption de AMX sur le ZnO est négligeable

V.1.2. Effet de couplage de l'adsorption et de la photocatalyse:

D'après l'expérience d'adsorption qui a été fait précédemment on a trouvé un problème de relargage (libération de l'AMX au cours de temps) c'est l'inconvénient majeur de ce système qui limite la capacité d'adsorption, pour éviter ce dernier on pense de coupler le procédé

d'adsorption par la photocatalyse hétérogène. A T=25°C et CA+ZnO15%=1g dans uns solution de 50ppm d'AMX.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Adsorption		**photocatalyse**	
Temps (min)	**T(%)**	**Temps (min)**	**T(%)**
0	0	75	9,42
5	0,06	90	11,68
10	0,72	130	14,28
15	2,22	145	26,04
30	3,36	160	30,34

Tableau III.8 : les taux d'adsorption et de dégradation d'AMX sur ZnO

D'après le taux d'adsorption et photocatalyse affichées sur le tableau, on peut traces ce graphe :

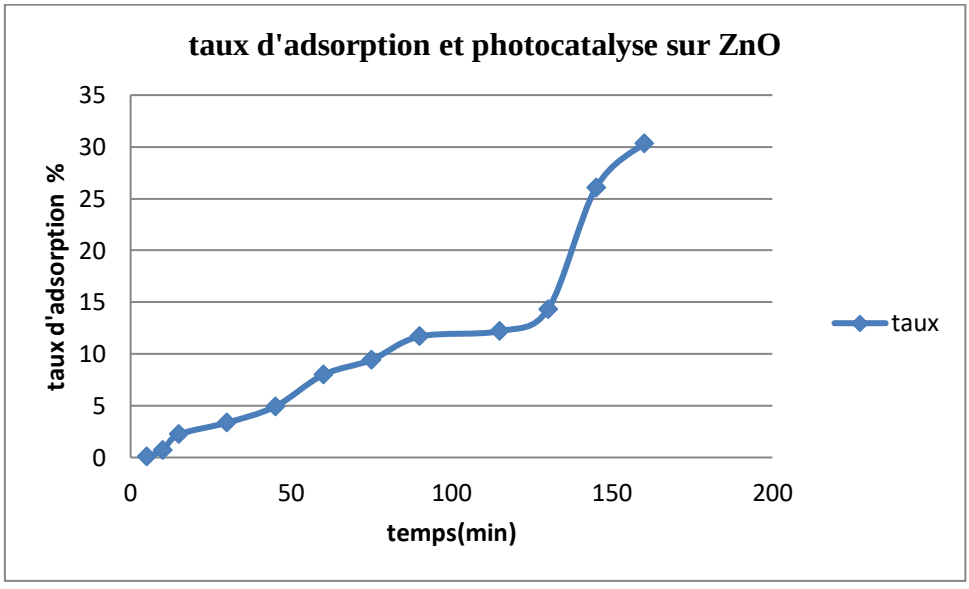


Figure III.15 : taux d'adsorption et photocatalyse de AMX sur ZnO..

D'après la figure qu'il y a une adsorption rapide au bout de 15 min, qui attient le taux d'adsorption à 30%.

V.1.3. effet de la concentration initial de l'AMX dopée par l'adsorbant (CA+ZnO)

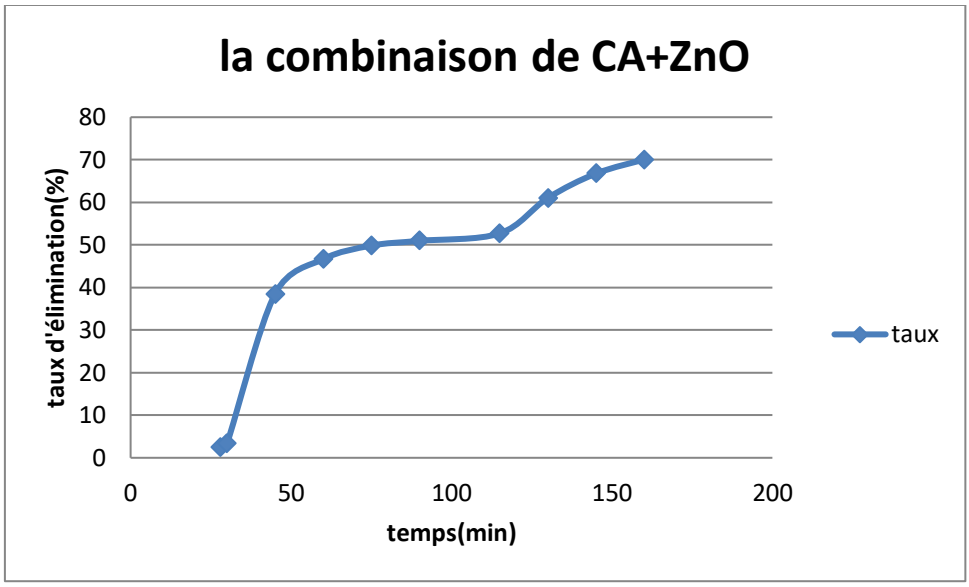


Figure III.16 : taux d'élimination d'AMX par la combinaison de (CA+ ZnO)

La figure III.16 montre l'influence d'un système combiné d'adsorption et de photocatalyse, sur la capacité d'élimination de AMX sur le CA-ZnO à 15 % adsorption couplée par photocatalyse de celui-ci sur la surface de CA dopée par ZnO (ZnO 15%) ;, d'après la figure nous re marquons qu'il y'a une adsorption très rapide, à titre d'exemple au bout de 40min le taux d'adsorption est 30 % pour une concentration de 50 ppm, et après le couplage par photocatalyse hétérogène le taux augment jusqu'à 70,04% au bout de 160 min.

Conclusion

Cette étude a été réalisée en trois étapes, la première est la préparation de charbon actif à partir des noyaux de jujubes.

La deuxième partie consiste à une étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption. Et la troisième partie la photocatalyse.

Les résultats obtenus sont montrés que :

- L'étude de l'effet de pH montre que la capacité d'adsorption.
- L'effet de la masse d'adsorbant sur La capacité d'adsorption diminue respectivement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.
- La capacité d'adsorption reste presque constante quel que soit la vitesse d'agitation.
- Notre charbon actif sont mieux adsorbés pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations.

À la lumière des résultats obtenus par l'étude de l'élimination de l'AMX par le procédé d'adsorption sur le CA, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

Le rendement de l'adsorption semble être fortement influencé par certains paramètres tels que le pH, le rapport solide/liquide et la concentration initiale en AMX. En effet, les résultats obtenus ont montré qu'aux faibles pH, le rendement d'élimination est relativement faible. Ceci s'expliquerai par une compétition, sur les sites d'adsorbant, entre les molécules d'Amoxicilline et l'ion H^+. Le pH optimum pour lequel nous avons eu un maximum d'élimination se situé au tour de pH 9.

Les données expérimentales de l'étude de l'isotherme d'adsorption sont représentées plus précisément par le modèle de Langmuir, jugé par la valeur du coefficient de corrélation le plus proche de l'unité. La capacité d'adsorption maximale déduite (théorique) à partir de l'isotherme de Langmuir est de …… mg/g contre une capacité d'adsorption maximale =…… mg/g trouvée expérimentalement. La cinétique d'adsorption suit un modèle pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation proche de 1.

[1]. A. Marzo, I dal bo chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes : a reappraisal addressed to pharmacokinetic application .J. chromatographe a. 812 (1998)

[2]. K. Kummerer, antibiotic in the aquatic environs –a review –part i

[3]. PIRSON P; Bribosia. A; Tadino .A (2003) chimie 6eme sciences generales .264p De Book education secondary

[4]. Coestier C (2009) Approche intégrée de la gestion envir des produits pharma dans les rejets de station d'épuration urbain et leur milieu récepteur occurrence impact et traitement tertiaire d'élimination (thèse de l'univ Month pellie II) sciences et technique des langue doe

[5]. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement perspective a l'échelle mondiale (Germen 12/2014) envir Aqeucy

[6]. D. SILVY LAPORTE. Mixtes dans l'étude de la variation pharmacodynamique des médicaments Anti thrombotiques

[7].K. Abdi. K et Omri. R, Thèse ; « Etude vérificatif de la validité des concentrations des quelques composes actifs dans les médicaments commercialises »; univ d'El oued

[8]. Pharmacopée Européenne. (2003)

[9]. Becheikh .N ; Thèse « Modélisation et simulation numérique de la dégradation photo catalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur ». 2012 ; univ de Lorraine

[10]. C, blieffert. R, perraud. Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris : edition deboek université, paris 2001, p. 102-477.

[11]. Z. Belkebir ; Thèse « Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des grignons d'olives» .2007 ; mémoire de Magister univ de Boumerdes

[12]. J. Vandegans. AM KERSALIEC 1997 « spectroscopies d'adsorption atomique » Technique de l'ingénieur p : 2825

[13]. M .K.Sahu ; S. Mandal. ; S.Saswati; P.Badhai; R.K.Patel, 2013 « Removal of Pb (II) from aqueous solution by acid activated red mud » Journal of Envir Chemical Engineering 1, p: 1315-1324

[14]. K.Bellir; M.B.L.Lehocine et A.H.Moniar 2013 « Zinc removal from aqueous solution by adsorption onto bentonite » Desalination and water treatment p: 5035-5048

[15]. B.Guo; F.Deng; Y.Zhoo; X.Luo 2013 « Magnetic ion imprinted and SH functionalized polymer for selective removal of Pb(II) from aqueous samples » applied surfaces science ,p:1-35

[16]. T.M.Alslaibi; I.Abustan; M.A.Ahmed et A.Abu Foul 2013 « Kinetic and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II) and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone water »Desalination and water treatment , p:1-11

[17]. Y.Huaag « Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from lemma minor using one step H3PO4 activation for Pb (II) » applied surface science

[18]. N Bouchelkia. Thèse « Etude de l'élimination du Plomb du Zinc et du Cadmium par adsorption sur un charbon actif prépare à base des noyaux de jujube » .2015 ; univ de Bejaia

[19]. De Laat « contribution à l'étude du monde de l'élimination organiques modèles sur le charbon actif en grain .Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ».1988.Thèse de Doctorat de 3eme cycle ; univ de Poitiers

[20]. S.Aziri « Etude de l'adsorption de nickel par des biosorbants ».2012.Thèse de magister en chimie de l'environnement, univ de Tizi-Ouzou

[21]. L.Mohammed et al « Etude de cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozoiques sur la polyaniline ».2015. J master Envir. Science, P : 1049-1059.

[22]. H.M.Albishri ; H.M.Marwani ; M.G.Batterjee E.M.Soliman ,2013 « Erio chrome blue black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ion from water samples » Arabian journal of chemistry

[23]. C.Astier Thèse « Adsorption des éléments traces métalliques par les écores forestières un Co- produit de la filière bois, optimisation des propriétés par modification induits par voies chimique et biologique » mémoire de Doctorat, univ de Limoges

[24]. N.Nait Marzoug Thèse. « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques » .2014 ; mémoire de Magister ; univ de Souk-Ahras

[25]. Claude Friedli « Chimie générale pour ingénieur » presses polytechniques et univ de Ramandes

[26]. M.El M'rabet « contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phenamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran » .2002. Thèse d'état aguadir.

[27]. S.Nadjet Hadj « Etude de la dégradation photo catalytique des polluants organiques en présence de dioxyde de titane en suspension aqueuse et en lit fixe » .2012. These de doctorat ; univ de Grenoble Alpes France

[28]. N.Kania, A.Ponchel, E.Monflier « La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs » techniques de l'ingénieur in 142.

[29]. N. Chaouach « L'utilisation des sous produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimiques des eaux polluées ».2014. Thèse de doctorat, univ de Radj lakhdar de Batna.

[30]. E. Fernandez lbanez « Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseur végétaux durs et mous ».2003.Thèse de doctorat, univ de Neuchâtel.

[31]. A.Grah Patrick « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception te réalisation du procédé ».2009.Thèse de doctorat, univ Paul Verlaine

[32]. L.Pape « Etude des propriétés germicides de fibres de charbon activé : Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ».2003. Thèse de doctorat, univ de Limoges

[33]. C.Ayral « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ».2009.Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse

[34]. N.Bouziane « Elimination du 2-mercapto Benzo thiazole par voie photochimique et par adsorption sur le bentonite et le charbon actif en poudre ».Ingénieur d'état en chimie pharmaceutique de Boumerdes

[35]. Dj. Z. Soumia « Etude de l'activation biologique des extraits de fruits Zizyphus lotus L ».2009. Mémoire de magister, univ de Batna

[36]. B.C. El Houcine « Effets antioxydants et immunomodulateurs d'une plante médicinale nord Africaine, zizyphus lotus L (Sedra) : étude des différents extraits ».2011. Thèse de doctorat, univ de Tlemcen

[37]. M. Bhowlick et M.J.Semmens ultraviolet ' photo-oxydation for the destruction of VOCs in air' thèse doctorat

[38]. P.Maestre ' radical hydroxyle st métaux redox application a la toxicité des quinones ' thèse de doctorat. univ de Toulouse. France 1991

[39]. Karpel. Vel eitner N et M. Doré ' mécanisme d'action des radicaux OH sur les acides glycolique, glyxylique acétique et oxalique en solution aqueux : incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H2O2/UV et O3 /H2O2 water Res 31

[40]. R. Huchon « Activité photocatalytique de catalyseur déposés sur différents support application à la conception d'un photo réacteur pilote ».2006. Thèse de doctorat, univ de Claude Bernard de Lyon

[41]. A. Piscopa ; D. Robert ; J. Weber, Applied cata B : Env. 35.2001

[42]. L.P Yang, Z.Y Liu, ' study on light intensity in the process of photocatalytic dégradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy' energy conversion and management 48, 882-889, (2007)

[43]. F.Fdil, thèse de doctorat ;'étude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoiques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ' univ de marne-la-vallée (2004)

[44] Shaik Basha, Colin Barr,a David Keane, Kieran Nolan, Anne Morrissey,c Michael Oelgemoller and John M. Tobin. « On the adsorption/photodégradation of amoxicillin in aqueous solutions by an integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): experimental studies and kinetics analysis ». Photochem. Photobiol. Sci., 2011, 10, 1014.

[45] Vera Homem, Arminda Alves, Lúcia Santos « Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin » Chemical Engineering Journal 220 (2013) 35–44

[46]. K. Tomakomai. Thése 'Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux'. L'Université de Poitiers et Gbandi DJANEYE-BOUNDJOU, avril 2011