الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République **A**lgérienne **D**émocratique et **P**opulaire

Ministère de l'**E**nseignement **S**upérieur et de la **R**echerche **S**cientifique

Université **D**r. **Y**ahia **F**arès de **M**édéa

Faculté des **S**ciences et de la **T**echnologie



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

en Génie des procèdes

Option : **Pollution Chimique et Gestion Environnementale**

THEME

Traitement des effluents pharmaceutiques : Application à l'adsorption de l'Amoxicilline trihydratée au moyen des grains de blé

Proposé et dirigé par :

Dr. O. BENKORTBI

Etudié par :

Melle. NAIMA GHALEM

2012 – 2013

Remerciements

Tout d'abord, Je tiens à remercier Dieu clément et miséricordieux de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

***J'** adresse mes chaleureux remerciements à **Mr. Benkortbi,** mon promoteur pour m'avoir guider pour la réalisation de cette étude et le soutien scientifique et morale qu'il m' a apporté.*

*Un merci tout particulier à **Mme**. **Gheraba,** pour toute la sollicitude et la grande disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard.*

***J'**adresse mes chaleureux remerciements à tous les enseignants du Génie des procédés qui m'ont guidé tout au long de ma vie universitaire:*

***Mr. M. Hamadache, Dr.C. Si-Moussa, Dr. Nedjioui , Mr.Hadidi**.*

A toute personne qui ma offert son soutien moral.

GHALEM NAIMA.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- *L'archée chaste de mon père.رحمه الله*
- *Ma très chère mère qui a veillée sur moi pendant toute ma vie.*
- *Mes frères et sœurs sans oublier mes nièces « Ouissal», « mohemed Amine», « belkisse», « moade» et « lekmane»*
- *Ma petite sœur «fahima» », à qu'elle je souhaite une très belle vie.*
- *A toute la famille Ghalem*
- *A tous mes amis sans exception*
- *A toute la promotion 2013.*

Ghalem Naima

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE		
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ANTIBIOTIQUES		
I	Les antibiotiques……..	03
I.1	Généralités.....	03
I.2	Antibiotiques et métabolites secondaires.....	04
I.3	Définition.....	05
I.4	Classification des antibiotiques.....	05
I.4.1	Les bêtalactamines.....	05
I.4.2	Les aminosides ou aminoglycosides.....	05
I.4.3	Phenicoles (Chloramphenicol et Thiamphenicol).....	06
I.4.4	Les tetracyclines	06
I.4.5	Les polypeptides.....	06
I.4.6	Les quinolones.....	07
I.4.7	Les sulfamides.....	07
I.4.7	Les sulfamides.....	07
I.4.8	Les nitrofuranes.....	07
I.4.9	Acide fusidique.....	07
I.4.10	Les rifamycines.....	07
I.4.11	Les antituberculeux.....	08
I.5	Mécanisme d'action des antibiotiques.....	08
I.6	Synthèse d'amoxicilline.....	10
I.6.1	structure chimique d'amoxicilline.....	11
I.6.2	Propriétés d'Amoxicilline.....	12
I.6.3	Le procédé de la semi-synthèse d'Amoxicilline.....	14
CHAPITRE II : LES ADSORBANTS		
II	les adsorbants.....	15
II.1	Historique.....	15
II.2	Caractéristiques des adsorbants.....	15
II.3	Choix de l'adsorbant.....	15

II.4	Les adsorbants utilisés industriellement.....	15
II.4.1	Charbon actif.....	16
II. 4.1.1	Introduction.....	16
II. 4.1.2	Origine et fabrication.....	16
II. 4.1.3	Mise en œuvre des charbons actifs.....	18
II. 4.1.4	Quelques applications du charbon actif.....	19
II. 4.2	L'argile.....	19
II. 4.2.1	Introduction.....	19
II. 4.2.2	Structure.....	19
II 4.2.3	Classification des argiles.....	20
II. 4.2.4	Origine et historique de la bentonite.....	23
II.4.2.4.1	La structure de la bentonite.....	24
II. 4.2.5	Propriétés des argiles.....	24
II. 4.2.6	Domaine d'utilisation des argiles.....	26
II. 4.3.	Zéolithes.....	27
II. 4.3.1	Quelques applications des zéolithes.....	28
II. 4. 4.	Les grains de blé.....	28
II. 4.4.1	Généralités.....	28
II. 4.4.2	Morphologie et histologie.....	29
II.5.	Conclusion.....	30
CHAPITRE III : L'ADSORPTION		
III	l'adsorption.....	31
III.1	Définition de l'adsorption.....	31
III .2	Mécanisme d'adsorption.....	32
III .3	Facteurs influençant sur l'adsorption.....	32
III .3.1	Nature de l'adsorbant.....	32
III .3.2	Nature de l'adsorbat.....	33
III .3.3	Paramètres d'adsorption.....	33
III. 4	Force d'adsorption.....	33
III.5	Types d'adsorption.....	33
III.5.1	Adsorption physique.....	33
III.5.2	Adsorption chimique.....	34

III.6	Isothermes d'adsorption.....	34
III.6. 1	Classification des isothermes d'adsorption.....	35
III.7	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	37
III.7. 1	Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	38
III.7. 2	Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH.....	38
III.7. 3	Isotherme d'adsorption de B.E.T (BRUNAUER - EMMETT - TELLER)..	40
III.8	Conclusion.....	41
CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE		
IV.1	Objectifs.....	42
IV.2	Matériel et méthodes.....	42
IV.2.1	Matériels.....	42
IV.2.2	Produits.....	43
IV.3	Méthode d'analyse.....	45
IV.3.1	Technique spectrophotométrique	45
IV.3.2	Analyse par spectrophotométrie UV /visible.....	45
IV.3. 3	Elaboration du spectre électronique.....	45
IV.3. 4	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	46
IV.4.	Protocole expérimental.....	46
IV.4.1	Calcul des quantités adsorbées.....	47
IV.4.2	Détermination du taux d'élimination de l'Amoxicilline.....	49
IV.4.3	Analyse granulométrique.....	49
IV. 5	Formulation mathématique du problème.....	50
IV.5 .1	Modèle de LANGMUIR.....	50
IV.2.2	Modéle de FREUNDLICH.....	50
IV. 5.3	Etude thermodynamique.....	51
IV. 6	Conclusion.....	52
IV. 6	Résultats et discussion.....	53
IV.6.1	Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de l'Amoxicilline.....	53
IV.6.2	Effet du temps de contact.....	53
IV.6.3	Effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline3H2O.....	54
IV.6.4	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'Amoxicilline3H2O.....	58

IV.6.5	Influence de la vitesse d'agitation.....	59
IV.6.6	Effet de la température	60
IV.6.6	Etablissement des l'isothermes d'adsorption.....	60
IV.7.1	Type d'isotherme d'adsorption.....	61
IV.7 .2	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	62
IV.7.2 .1	Linéarisation des isothermes d'adsorption.....	62
IV.7.3	Etude thermodynamique.....	66
IV 7.4	Etude de la cinétique d'adsorption.....	68
IV.7.4.1	Modèle cinétique du premier ordre.....	68
IV.7.4.1	Modèle cinétique du second ordre.....	68
CONCLUSION GENERALE		

ملخص

مشكلة تلوث مياه الصرف الصحي بسبب الملوثات مثل المضادات الحيوية أو الملوثات العضوية الأخرى أصبحت ذات أهمية متزايدة.مشكلة المقاومة يسبب ضررا كبيرا يستلزم استخدام عمليات تؤدي إلى إزالة (أو على الأقل الحد منها إلى مستويات مقبولة)هذه المياه قبل تصريفها. الامتزاز هو بديل واعد, كفاءة وانتقائية للغاية . عملية الإزالة في هذه الدراسة هي بسيطة ويمكن استخدامها دون نفقات باهظة لتنقية مياه الصرف الصحي أو الملوثة. وتنطوي هذه العملية على استخدام المواد الحيوية الصلبة الخاملة (وفيرة وغير مستغلة)), من الطحين الجاف باعتباره ركيزة الامتزاز أموكسيسيلين في الأوساط المائية. ويهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير مختلف المعايير الفيزيائية والكيميائية مثل وقت الاتصال، والتركيز الأولي، و حجم الجسيمات، درجة الحرارة على امتصاص أموكسيسيلين بواسطة حبوب القمح مكثف.

المفاتيح : المضاد الحيوي, الامتزاز , حبوب القمح, نمذجة.

Résumé

Le problème de la contamination des eaux usées par des polluants tels que les antibiotiques ou par d'autres polluants organiques devient de plus en plus important. Le problème de résistance engendre des dégâts considérables rendant nécessaire le recours à des procédés d'élimination susceptibles de débarrasser (ou au moins ramener à des concentrations acceptables) ces eaux avant tout rejet. L'adsorption est une alternative prometteuse, efficace et très sélective.

Le procédé d'élimination développé dans cette étude est simple et pourrait être utilisé sans grand frais pour épurer des eaux usées ou contaminées. Ce procédé consiste à utiliser des biomatériaux inertes solides (abondants et inexploités), issus de broyat de plantes desséchées comme substrat d'adsorption de l'Amoxicilline en milieux aqueux.

Ce travail a pour objectif l'étude de l'influence des divers paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la concentration initiale, la granulométrie, la température, sur l'adsorption de l'Amoxicilline par le grain de blé comme adsorbant.

Mots clés : Antibiotique, Adsorption, Grain de blé, Modélisation.

Abstract

The problem of sewage contamination by pollutants such as antibiotics or other organic pollutants is becoming increasingly important. The problem of resistance causes considerable damage necessitating the use of removal processes may remove (or at least reduce them to acceptable levels) the water prior to discharge. Adsorption is a promising, effective and highly selective alternative.

The elimination process developed in this study is simple and could be used without great expense to purify sewage or contaminated. This process involves the use of inert solid biomaterials (abundant and untapped), from crushed dried as substrate adsorption Amoxicillin aqueous plants.

This work aims to study the influence of various physico-chemicals parameters such as contact time, initial concentration, particle size, the temperature on the adsorption of Amoxicillin by the grain of wheat as an adsorbent.

Key words: Antibiotics, Adsorption, Wheat Grain, Modelling

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : Les adsorbants :

Tableau II.1 : Caractéristiques générales du Charbon actif..... ….....17

Tableau II.2 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces..... 23

Tableau II.3 : Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux..... 26

Chapitre III : L'adsorption :

Tableau III.1 : Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique..... ….....34

Chapitre IV : Partie Expérimentale :

Tableau IV.1 : Propriétés l'Amoxicilline.$3H_2O$.....…… 44

Tableau IV.2 : propriétés physico-chimique de l'acide tartrique..... 45

Tableau IV.3 : Résultats d'analyses .....…….. ...…..46

Tableau IV.4: Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich..... 65

Tableau IV.5 : Résultats de l'étude thermodynamique ..... …….67

Tableau IV.6 : Détermination de la constante de vitesse d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2O sur les grains de blé..... ....….69

NOMENCLATURE

Symbole	Désignation	Unité
Caractères Latins		
A	Absorbance	
C_0	Concentration initial de l'antibiotique	g/l
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	g/l
C_s	Concentration de saturation	
D.O	Densité optique	
I	Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon	A
I_0	Intensité du faisceau de référence	A
K	Constante de distribution	
K_1	Constante de vitesse du premier ordre	min^{-1}
K_2	Constante de vitesse du second ordre	$mg.\ g^{-1}.min^{-1}$
K_F	Coefficient de Freundlich	
K_L	Constante de Langmuir	l/mg
pH	Concentration molaire d'une solution en ions H_3O^+	
Q_e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse	mg/g
$Q_=$	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
R	Rendement	%
R	Constante des gaz parfait	J/mol.K
R^2	Coefficient de corrélation	
T	Température	K ou ℃
V	Volume de la solution	ml
Caractères Grecs		
β	Bétalactamine	
ΔG	Variation de l'enthalpie libre	J/mol
ΔG_0	Variation de l'enthalpie libre standard	J/mol
ΔH_0	Variation d'enthalpie standard	J/mol

ΔH	Variation d'enthalpie	J/mol
ΔS	Variation d'entropie	J/mol.K
ΔS_0	Variation d'enthalpie standard	J/mol.K

ABRÉVIATIONS

BET	Brunauer Emett et Teller
C.A.G	Charbon actif granulé
C.A.P	Charbon actif en poudre
CEC	Capacité d'échange cationique
IUPAC	Union Internationale de chimie pure et appliquée (Union International of pure and appelied chimistry)

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Les antibiotiques :

Figure I.1: Structure bactérienne…… 08
Figure I.2: Les grandes modes d'action des antibiotiques…….. 09
Figure I.3: Structure chimique d'amoxicilline.3H2O…… 11
Figure I.4: Structure chimique d'amoxicilline. Na……. 11
Figure I.5: Structure semi-développée d'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau β-lactamine……..... 12

Chapitre II : Les adsorbants :

Figure II.1 : Charbon actif en poudre……. …...18
Figure II.2 : Charbon actif grains…… …....19
Figure II.3 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou….. de magnésium …… … ...20
Figure II.4 : Schéma de la particule de kaolinite……. 21
Figure II.5 : Schéma de la particule d'illite …… …....22
Figure II.6 : Schéma de la particule de montmorillonite ..... ……23
Figure II.7 : Forme des particules argileuses ……. 25
Figure II.8 : Schéma type du gonflement …… …....26
Figure II.9 : structure des zéolithes …… …....28
Figure II.10 : Histologie du grain de blé……. …....30

Chapitre III : L'adsorption :

Figure III.1 : mécanisme d'adsorption……..... 32
Figure III.2 : Classification des formes d'isothermes par Giles et (1974)…….. 35
Figure III.3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC..... 36
Figure III.4 : Evaluation graphique des constantes d'adsorption de mode de Langmuir 39
Figure III.5 : Allure de la courbe d'isotherme de Langmuir 39
Figure III.6 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich..... 40
Figure III.7 : Evaluation graphique des constantes d'adsorption de mode de Freundlich..... 40
Figure III.8 : Evaluation graphique des constantes d'isotherme d'adsorption de mode de B.E.T..... 41
Figure III.9 Allure de la courbe. B.E.T..... 41

***Chapitre IV* : Partie expérimentale**

Figure IV.1 : Spectrophotomètre UV visible ……..... 42
Figure IV.2 : Broyeur électrique ……..... ...…...42
Figure IV.3 : Balance électrique ……..... ..…....43
Figure IV.4 : Etuve universelle … …… ……..... 43
Figure VI.5 : grains de blé ……..... 43
Figure IV.6 : Structure chimique de. L'Amoxicilline .$3H_2O$ ……. 44
Figure IV.7 : Structure chimique de L'acide tartrique..... 44
Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de l'Amoxi.$3H_2O$ …… 46
Figure IV.9 : Dispositif expérimental de l'adsorption..... 47
Figure IV.10: Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorptions..... 48
Figure IV.11 : Différents granulométries des grains de blé (850µm, 500µm, 400µm et 150 µm)……..... 49
Figure IV.12 : Influence du temps de contact sur l'adsorption..... 54
Figure IV.13 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de d'Amoxicilline.3H2O..... ….…55
Figure IV.14 : Organigramme de préparation du grain de blé..... 56
Figure IV.15 : Influence du temps de contact sur l'adsorption..... ….....57
Figure IV.16 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du pourcentage de la concentration de l'acide tartrique..... 57
Figure IV.17 : influence de la masse d'adsorbants sur l'adsorption de l'Amoxicilline3H2O..... ...…..58
Figure IV.18 : l'influence. de la vitesse d'agitation sur l'adsorption ..... ……..... 59
Figure IV.19 : Variation de la quantité adsorbée l'Amoxicilline.3H2O en fonction de la La Température 59
Figure IV.20 : Isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2O sur les grains..... 60
Figure IV.21 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2O sur les grains de blé brut..... 62
Figure IV.22 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2O sur les grains de blé traité..... 63
Figure IV.23 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2O sur les grains de blé brut..... 63
Figure IV.24 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2O sur les grains de blé traité..... 64
Figure IV.25 : L'estimation des paramètres thermodynamiques 64
Figure IV.26 :L'estimation des paramètres thermodynamiques 66
Figure IV.27 : Représentation graphique selon le modèle du second ordre sur les grains de blé traités…… 67

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (pharmaceutiques, hydrocarbures, phénols,) ou agricole (pesticides, engrais,…) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'Agence de Protection de l'Environnement, ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

En Algérie, la pollution a été évaluée à 60 % en masse de la population globale des eaux souterraines et de surface.

Les antibiotiques, qui sont particulièrement conçus pour contrôler les bactéries chez l'homme et les animaux, sont l'un des groupes importants de produits pharmaceutiques et sont utilisés généralement dans tous les domaines (médecine humaine, vétérinaire et en agriculture) pour la protection, ils peuvent influencer l'environnement terrestre et aquatique par différentes voies telles que les opérations de fabrication dans l'industrie pharmaceutique, et leur utilisation thérapeutique pour l'être humain et les animaux.

Les études récentes ont indiqué que les antibiotiques peuvent être trouvés dans les eaux de surface et les effluents des stations des eaux usées. Ces résultats indiquent qu'on ne peut pas complètement éliminer les antibiotiques pendant le traitement biologique. La Biosorption est employée pour indiquer un certain nombre de processus de métabolisme indépendants (adsorption physique et chimique) ayant lieu essentiellement dans la membrane cellulaire. Les avantages principaux de la biosorption sont : la réaction rapide, la sélectivité et une efficacité élevée, la rentabilité et une bonne performance.

Ces dernières années, de nombreuses recherches dans ce domaine ont été menées afin de développer un procédé pouvant combattre d'une manière efficace le problème de contamination des eaux par les antibiotiques. Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique et malgré la grande performance du charbon actif en tant qu'adsorbant, il

présente cependant, quelques inconvénients en particulier l'instabilité thermique ainsi que la non uniformité des pores laissant pénétrer toutes les espèces moléculaires. Pour cela de nombreux chercheurs tentent actuellement de synthétiser de nouveaux biomatériaux adsorbants tel que le grain de blé disponible, non coûteux pouvant rivalisés avec le charbon actif et possédant des bonnes propriétés adsorptionelles**.**

Pour ce faire, le présent travail faisant l'objet de cette étude, est subdivisé en deux grandes parties :

Une première partie théorique regroupant trois chapitres (Généralités sur les antibiotiques, différents types d'adsorbants et l'adsorption).

Une seconde partie expérimentale consacrée à la mise au point d'une technique de biosorption des antibiotiques en l'occurrence l'Amoxicilline.

L'étude se termine par une conclusion générale regroupant tous les résultats obtenus et des perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

LES ANTIBIOTIQUES

I .1. GENERALITES :

Produits par des champignons ou des bactéries, par synthèse ou hémi synthèse. Les antibiotiques sont capables d'inhiber ou de détruire certaines espèces bactériennes, ils ont connu un développement considérable, en ralentissement depuis quelques années, alors que se multiplient les mécanismes de résistance des bactéries. L'utilisation rationnelle des antibiotiques est donc essentielle et primordiale. Elle repose sur la connaissance des produits utilisés, l'analyse de l'infection à traité, la prise en compte du terrain sur laquelle elle survient et enfin l'évolution des résistances **[1]**.

Une substance antibiotique est donc un médicament qui a pour effet de tuer des bactéries de façon ciblée. Elle se distingue d'un antiseptique qui détruit tout germe et parfois même la cellule de manière non ciblée. L'antibiotique, en général, agit si la réponse immunitaire innée est déficiente **[2]**.

Il existe plusieurs familles d'antibiotiques classées selon leurs propriétés principales et leurs modes d'action, regroupés en plus de dix familles dont les principales sont les suivantes : aminosides, bêtalactamines (pénicilline), macrolides, nitro-imidazolés, quinolones, et cyclines **[3]**.

La fabrication des antibiotiques se caractérise par trois conditions qui doivent être respectées avant de produire un antibiotique à grande échelle. Premièrement, l'antibiotique doit couvrir un large spectre d'action. Deuxièmement, on vérifie sa pharmacocinétique, c'est-à-dire que l'on s'assure qu'il y ait absence d'effets secondaires néfastes sur l'organisme. Finalement, on doit s'assurer que la fabrication de l'antibiotique sera rentable sur le plan économique.

La première phase de la production de l'antibiotique est la fermentation du microorganisme. De cette opération, nous obtenons la molécule naturelle. La phase suivante, l'hémi synthèse, est l'étape où l'on annexe un radicale (une protéine) de façon synthétique au substrat commun, exemple de l'acide 6-aminopénicillanique obtenu à partir du champignon *Penicillium Chrysogenum* **[4]**.

Pour la fermentation, nous avons recours à des cultures en milieu liquide. Ce dernier, de composition et de pH bien déterminés, est introduit dans des cuves hermétiquement closes de 50 à 100 m^3 de capacité. La souche, contenue dans un récipient clos extérieurement stérile, est

introduite au sein du liquide nutritif ; l'ensemencement est donc réalisé sans risque de pollution.

Le jus obtenu à la sortie de la cuve d'incubation, convenablement filtré, est un liquide complexe contenant, outre l'antibiotique désiré, tous les autres produits du métabolisme du micro-organisme. Sa purification résulte d'une suite de traitements par divers réactifs qui consistent en des épuisements par solvants volatils et des purifications par salification, au moyen d'une base comme la baryte si l'antibiotique est acide ou au moyen d'un acide s'il est alcalin.

L'antibiotique ainsi obtenu, convenablement desséché à basse température, est soumis aux essais imposés : diverses réactions et divers titrages, opérés grâce à des techniques chimiques ou biologiques, visant à retirer les impuretés notamment les substances pyrogènes et les histamines.

- La deuxième étape est la synthèse d'une protéine sur l'antibiotique. La semi synthèse a pour objectif de développer différentes dérivés afin de remplacer certains antibiotiques antérieurs devenus inefficaces à la suite de développement de résistances ou d'élargir le spectre d'action.

Le médicament ainsi préparé est alors conditionné sous la forme galénique qui convient à sa future utilisation thérapeutique : flacons stériles contenant une dose de poudre pour injections répartis en ampoules ou en flacons multi dose, comprimés, collures, instillations, pommades... **[4]**.

I.2. ANTIBIOTIQUES ET METABOLITES SECONDAIRES :

Les métabolites secondaires sont des molécules généralement produites par des organismes après la phase active de croissance, lors de la phase appelée **idiophase** par opposition à la phase de croissance active appelée **trophophase**. La production des métabolites secondaires n'est liée ni aux besoins de croissance, ni aux besoins énergétiques des organismes producteurs.

Nous restreindrons la définition des antibiotiques à l'ensemble des métabolites secondaires produits par des micro-organismes, métabolites secondaires qui ont le pouvoir d'inhiber la croissance de d'autres micro-organismes **[5]**.

I.3. DEFINITION :

Un antibiotique est une substance antibactérienne d'origine biologique, c'est à dire produite par des micro-organismes (champignons microscopiques et bactéries) ou de synthèse chimique et qui est capable d'inhiber la multiplication ou de détruire d'autres micro-organismes **[6]**.

I.4. CLASSIFICATION DES ANTIBIOTIQUES :

Les antibiotiques sont classés afin de faciliter le choix thérapeutique. En effet il y a un nombre très élevé de molécules. De plus les antibiotiques sont plus ou moins liés entre eux. On remarque que certains antibiotiques présentent une structure semblable, ils seront donc associés à un mode d'action équivalent et agiront sur le même type de bactéries.

Les antibiotiques peuvent être classés selon plusieurs critères : l'origine, le mécanisme d'action et le spectre d'action. Nous adoptons seulement la classification des antibiotiques en grandes famille qui tient compte de leur nature chimique et nous étudierons également le mécanisme d'action **[6]**.

I.4.1. Les bêtalactamines :

Le noyau de base est le cycle ß lactame. Les antibiotiques de cette famille sont bactéricides. Ils se répartissent en trois groupes :

- *Groupe I :* il comporte le cycle ß lactame et un cycle thiazoline (ex *:* spectre étroits peni M et penicilline V).
- *Groupe II:* il comporte un cycle lactame et un cycle dihydrothiazine (ex : spectres larges penicilline A).
- *Groupe III: il* comporte un noyau limité au cycle ß lactame (ex : cépholosporines, etc…).

En plus de ces trois groupes, il existe des inhibiteurs de ß lactamases tels qu'Augmentin composé d'Amoxicilline et d'acide clavulanique et qui agit sur les bactéries productrices de pénicillinase **[6]**.

I.4.2. Les aminosides ou aminoglycosides :

Ce sont des hétérosides naturels formés par un ou plusieurs glycosides liés à un aminocy clitol. Ce sont des antibiotiques rapidement bactéricides. Il existe plusieurs centaines de

molécules naturelles et hémi-synthétiques. Elles sont classées par UMEZAWA en 1979 puis par BRYSKIER en 1995 en fonction de la structure chimique centrale en trois classes :

- *Streptamine.*
- *désoxystreptamine.*
- *Streptidine* **[6]**.

I.4.3. Phenicoles (Chloramphenicol et Thiamphenicol) :

Le chloramphénicol est un antibiotique bactériostatique à large spectre. En Algérie, il est réservé au traitement de la fièvre typhoïde. Le thiamphénicol est très voisin chimiquement du chloramphénicol, son spectre d'action est similaire **[6]**.

I.4.4. Les tétracyclines :

Les tétracyclines sont bactériostatiques, elles pénètrent bien dans les cellules. Ces molécules présentent une grande homogénéité. On distingue :

- ***Cyclines naturelles :*** Chlorotétracycline (Auréomycine) et Tétracycline base (Tetracyne).
- ***Cyclines semi-synthétiques :*** Oxytétracycline (Terramycine), Doxycycline (Vibramycine), Minocycline (Mynocine) **[6]**.

I.4.5. Les polypeptides :

On distingue 7 groupes :

- *Peptides linéaires.*
- *Peptides cycliques* représentés par la Capréomycine, la Viomycine, la D cycloserine ou D cycloceine.
- *Glycopeptides* représentés par la Vancomycine, la Ristocetine et la LY 33332 (anti Staph.MétiR et antientérocoque VancoTeico R).
- *Glycolipopeptides* représentés par la telcoplanine, la ramoplanine.
- *Lipopeptides* représentés par la Dapt mycine (en développement clinique), la Polymyxine (actif sur BGN).
- *Polypeptides thiazolidiques* : Bacitracine (actif sur cocci à Gram positif).

Ces divers groupes se subdivisent en sous groupes en fonction de leur structure chimique, de l'activité antibactérienne, du mécanisme d'action, de la nature de la cible cellulaire **[6]**.

I.4.6. Les quinolones :

Les quinolones ont une structure générale dérivant de l'acide dihydro 1,4 oxo 4 quinoleine carboxylique. La première molécule des quinolones est l'acide nalidixique. Depuis, plusieurs molécules ont été synthétisées pour exalter le pouvoir antibactérien et améliorer les caractéristiques pharmacocinétiques.

Schématiquement on peut classer les quinolones sur la base de l'étendue du spectre antibactérien et la nature fluorée ou non du squelette en deux groupes :

- *Les quinolones de première génération.*
- *Les quinolones de deuxième génération* **[6]**.

I.4.7. Les sulfamides :

Ils se constituent d'un noyau paraminobenzène sulfonamide avec un radical R déterminant leur pharmacocinétique et leur classification pratique selon leur durée d'action et/ou leur site d'action. On distingue :

- *Les Sulfamides classiques*
- *Les Sulfamides urinaires*
- *Les Sulfamides à action intestinale*
- *Les Sulfamides à usage local*
- *Les Sulfamide semi retard* **[6]**.

I.4.8. Les nitrofuranes :

Selon la structure chimique on distingue :

- *Le Nifuroxazide (Ercefuryl).*
- *Le Nitrifurzide (Furadantine)* **[6]**.

I.4.9. Acide fusidique :

L'acide fusidique (Fucidine) est un antibiotique stéroïdien **[6]**.

I.4.10. Les rifamycines :

Les rifamycines sont constituées d'une macro cycle et d'un cycle aromatique. On distingue trois antibiotiques :

- *La Rifamycine SV (Rifocine).*
- *La Rifamide.*

- *La Rifampicine* **[6]**.

I.4.11. Les antituberculeux :

Les antituberculeux sont caractérisés par leur pouvoir bactéricide sur le bacille de Koch (B.K.). En Algérie, la Rifampicine, l'Isoniazide, l'Ethambutol, la Streptomycine et la Pyrazinamide sont réservés au traitement de la tuberculose (émergence de mutants R chromosomiques) **[6]**.

I.5. MECANISME D'ACTION DES ANTIBIOTIQUES :

Les bactéries sont des organismes unicellulaires, possédant une paroi cellulaire glucidique, le peptidoglycane. Les bactéries présentent de nombreuses formes : sphériques (coques), allongées ou en bâtonnets (bacilles), des formes plus ou moins spiralées.

Les bactéries sont à deux types :

- Les bactéries pathogènes, qui sont responsables de maladies humaines et causent des infections en libérant des toxines qui constituent des poisons pour l'organisme.
- Les organismes infectieux qui peuvent être distingués en trois types : les pathogènes obligatoires, accidentels ou opportunistes.

Pour l'étude du mode d'action des antibiotiques nous proposons une représentation de la physionomie générale d'une bactérie **[7]**.

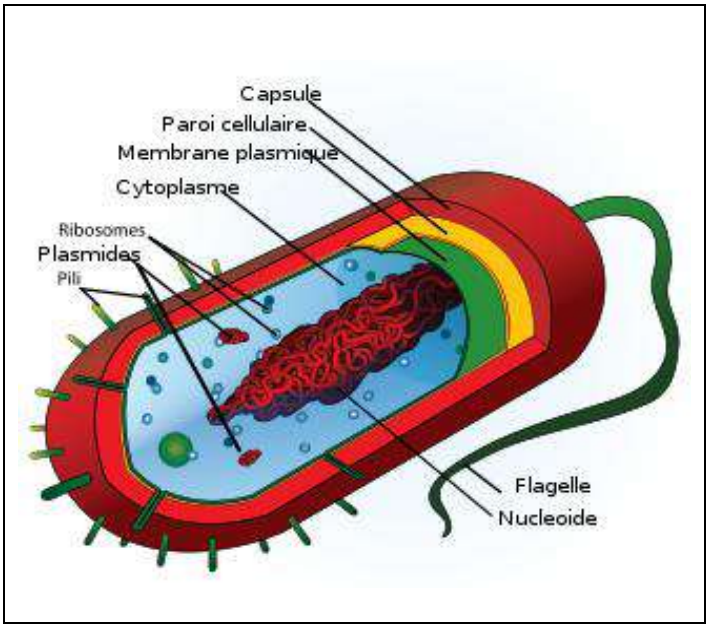


Fig. I.1 : Structure bactérienne.

Le mécanisme d'action des antibiotiques antibactériens n'est pas toujours parfaitement élucidé mais on distingue quatre grands modes d'action : par inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne, par inhibition de la synthèse de la membrane cytoplasmique, par inhibition de la synthèse protéique et par inhibition de la synthèse de l'ADN **[7]**.

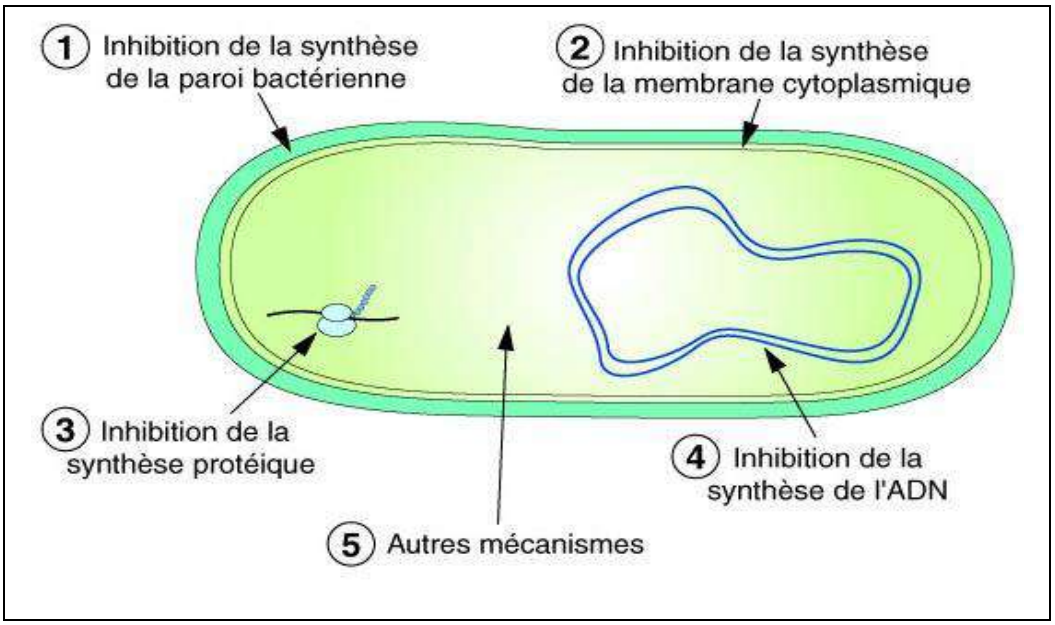


Fig. I.4 : Les grandes modes d'action des antibiotiques [7].

Cependant il ne suffit pas qu'un antibiotique ait un spectre large et soit dit actif sur une bactérie pour être certain qu'il ait une action sur la bactérie dans l'organisme. Il y a trois critères importants pour qu'un antibiotique agisse réellement. Il faut qu'il pénètre, qu'il ne soit ni modifié ni détruit, mais aussi qu'il se fixe à une cible : c'est la pharmacocinétique qui correspond à l'étude du devenir des médicaments dans l'organisme.

Il faut tout d'abord qu'il pénètre au niveau du foyer infectieux. Un antibiotique ne diffuse pas également dans tous les tissus de l'organisme, en effet les taux tissulaires sont le plus souvent inconnus parce que difficilement mesurables. Par exemple, les Bêta-lactamines ont une diffusion moyenne.

Dans les poumons, les antibiotiques diffusent assez bien. Elle est limitée puisque l'on retrouve en moyenne 1/10 des taux sanguins. La pénicilline G et l'ampicilline y diffusent un peu mieux.

Il faut ensuite qu'il pénètre correctement dans la bactérie. En effet la paroi des bactéries à Gram positif est relativement perméable à la plupart des antibiotiques. La paroi des bactéries à

Gram négatif est en règle générale beaucoup moins perméable à cause de la membrane extérieure.

La traversée de la membrane extérieure dépend des caractéristiques de la molécule telles que la taille, la solubilité et sa charge électrique. Par exemple, les aminosides sont hydrosolubles, chargés positivement ce qui leur permet de s'introduire en désorganisant la double couche lipidique. La traversée de la membrane cytoplasmique peut se faire par simple diffusion. **[7]**.

Il faut évidemment qu'il ne soit ni modifié ni détruit dans l'organisme. La plupart des antibiotiques ne sont pas modifiés dans l'organisme. Certaines transformations aboutissent d'ailleurs à des formes encore actives.

En effet de nombreuses enzymes codées par le chromosome bactérien sont capables de détruire ou de modifier la molécule . Une fois de plus, les bactéries à Gram négatif sont avantagées car la membrane extérieure délimite un espace périplasmique où pourront s'accumuler certaines de ces enzymes.

Si tout s'est correctement produit, il faut encore que l'antibiotique se fixe à une cible. Les membranes (extérieure et plasmique), la voie de synthèse du mucopeptide de la paroi, la voie de synthèse des protéines et la voie de synthèse des acides nucléiques sont les principales cibles des antibiotiques. Souvent, l'effet des antibiotiques ne dépend pas que de la fixation à une cible unique. Les bêta-lactamines sont des antibiotiques bactériostatiques : l'effet bactéricide que l'on observe tient à l'activation excessive d'un système auto-lytique normal.**[7]**

I.6. SYNTHESE D'AMOXICILLINE :

L'Amoxicilline est une molécule appartenant au groupe des aminopénicillinique des betalactames, qui doit son nom à sa structure comportant un cycle dihydrothiazine.

L'Amoxicilline : (2R, 5R, 6R)-6[[2R)-2-amino-2-(4 hydroxy phényl) acétyl] amino]-3 ; 3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabi cyclo [3, 2, 0] heptane-2-carboxilique, calculé par rapport à la substance anhydre, peut être commercialisée sous 2 formes **[8]** :

- sous forme de tri hydratée, de formule : $\mathbf{C_{16}H_{19}N_3O_5S, 3H_2O}$

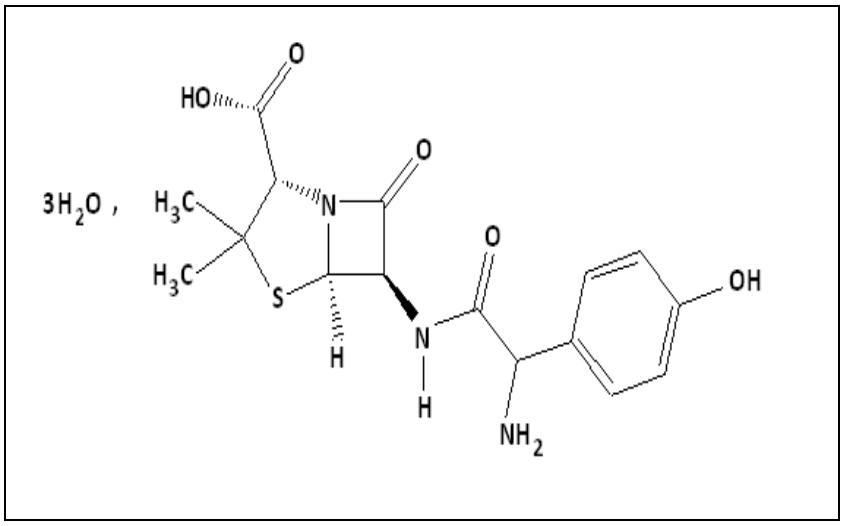


Fig. I.5 : Structure chimique d'Amoxicilline. $3H_2O$.

- sous forme de sel sodique, de formule : **C_{16} H_{19} N_3 O_5 S. Na**

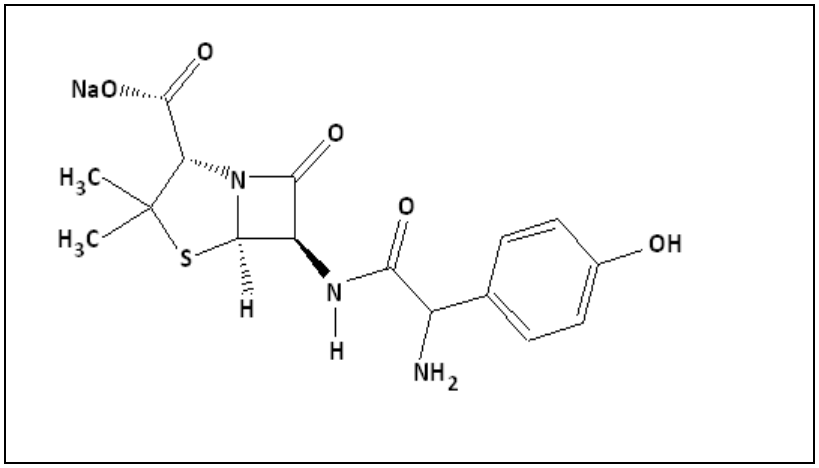
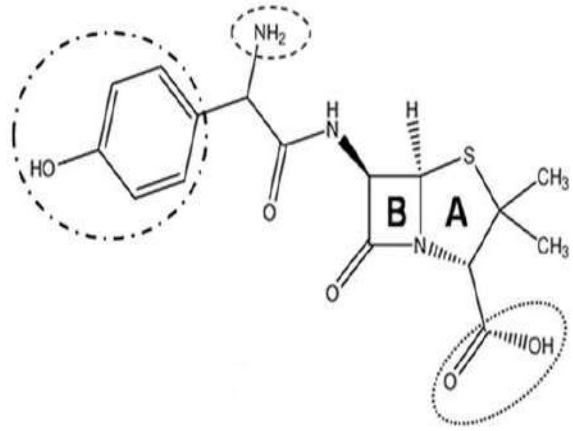


Fig. I.6 : Structure chimique d'Amoxicilline. Na.

I.6.1. Structure chimique d'Amoxicilline

L'Amoxicilline est une molécule dont la masse moléculaire est de 365,4 daltons. Tel qu'illustrée sur la figure I.7. 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.



A : Cycle thiazolidine

B : Cycle β-lactame

_ _ _ _ : Cyacle amine

…... Cycle acide carboxylique

. . . : Cycle hydroxyphényle

Fig. I.7 : Structure semi-développée d'Amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau β-lactamine [9].

I.6.2. Propriétés d'Amoxicilline

L'Amoxicilline est un antibiotique semi-synthétique de la famille des pénicillines de large spectre d'activité bactéricide contre une grande gamme de bactéries pathogènes gram positif et négatif communes. L'Amoxicilline peut causer des réactions allergiques. Elle est rapidement absorbée après une administration orale. Elle se caractérise par une faible capacité de liaison avec des protéines et elle se distribue largement dans divers tissus après son absorption. Comme tous les autres antibiotiques bêta-lactamines, elle empêche la formation de la membrane cellulaire de la bactérie en perturbant le dernier stade de la synthèse du peptidoglycane **[8]**.

a. Ionisation

Un des préalables à l'activité biologique d'une molécule est qu'elle doit pouvoir traverser les membranes cytoplasmiques de différentes cellules qui s'interposent entre son site d'administration et son site d'action. Cette membrane est composée d'une bicouche lipidique dans laquelle sont dispersés des hydrates de carbone et des protéines. Une propriété physico-chimique qui favorise ce passage transmembranaire est une charge ionique nulle.

L'Amoxicilline est une molécule amphotère : les valeurs de pKa de ces groupes donneurs de protons respectivement (-COOH et –OH) et celui de son groupe receveur de protons

(-NH2) sont respectivement de 2,4 et 7,4 et 9,6. Le point isoélectrique (pI) est la valeur de pH à laquelle la charge nette de la molécule est nulle : tel que calculé à l'aide de l'équation 1 ci dessous, sa valeur pour l'Amoxicilline est égale à 6,0 car la valeur de pKa du groupement hydroxyle n'est pas prise en compte étant donné sa proximité avec la valeur du pH sanguin **[9]**.

Équation 1 : Formule de calcul du point isoélectrique et valeur obtenue pour l'Amoxicilline

$$\mathbf{pI = 1/2\ (pK_1 + pK_2) \longrightarrow 1/2\ (2,4 + 9,6) = 6,0}$$

Cette valeur de pI indique qu'une grande proportion des molécules d'Amoxicilline présente dans le plasma et en proximité immédiate avec les microvillosités de l'intestin grêle posséderaient une charge ionique neutre, ce qui favoriserait leur diffusion transmembranaire et par conséquent, leur absorption intestinale et leur diffusion extravasculaire **[9]**.

c. Stabilité en milieu acide

Une des propriétés physico-chimiques qui favorise l'usage thérapeutique d'Amoxicilline est que sa structure permet de conférer une stabilité au noyau *β*-lactame en milieu acide, ce qui était un obstacle majeur à l'utilisation orale des pénicillines. Cette stabilité est obtenue grâce à la présence d'une chaîne latérale suffisamment longue pour que son noyau hydroxyphényl protège le lien amide du cycle β-lactame. Cette caractéristique favorise d'ailleurs son utilisation par rapport à celle de l'ampicilline, dont la biodisponibilité orale est moins élevée **[9]**.

d. Propriétés Pharmacocinétiques

L'Amoxicilline est très bien absorbée après administration orale d'une dose de 10 mg d'Amoxicilline par kg, le facteur de biodisponibilité étant de l'ordre de 100 .Cette absorption se fait de façon rapide, le pic plasmatique étant observé dés le premier temps de prélèvement (30minutes), pour une valeur voisine de 1mcg/ml. L'élimination a ensuite lieu avec un temps de demi-vie d'élimination apparent de l'ordre de 2,3heures. Le seuil de quantification (20ng/ml) est ainsi atteint de en 6 heures par voie intraveineuse et en 8 heurs par voie orale.

La distribution du principe actif est très large (volume de distribution de l'ordre de 12 l/kg). Aucune accumulation n'a été constatée chez le poulet après administration de la spécialité selon le schéma posologique recommandé (20mg/kg/jour administration continue).

A l'arrêt de traitement, les concentrations plasmatiques d'Amoxicilline diminuent très rapidement, pour ne plus être quantifiables 4 heurs plus tard **[10]**.

e. Propriétés Pharmacodynamiques

L'Amoxicilline est un composé légèrement acide, faiblement liposoluble et stable en milieu acide. L'Amoxicilline entraîne des altérations de la paroi bactérienne induisant secondairement une lyse osmotique de la bactérie. L'Amoxicilline possède un effet bactéricide vis-à-vis des germes sensibles, en particuliers Escherchia coli. Les souches produisant des β-lactamases ne sont pas sensibles à l'Amoxicilline. La résistance se manifeste chez les bactéries principalement par la production de β-lactamases **[10]**.

I.6.3. Le procédé de la semi-synthèse d'Amoxicilline

Le procédé de la semi-synthèse d'Amoxicilline par utilisation de l'acide 6-aminopénicillinaque par une réaction où sont condensés un donneur d'acyle comprenant un groupe carboxyle, et un noyau antibiotique comprenant un groupe amine caractéristique comprend :

La mise en œuvre de la réaction dans un système bi-phasique de solvants aqueux/organiques thermodynamiquement maîtrisé, par condensation directe du groupe carboxyle de la chaîne latérale du donneur d'acyle et du groupe amine du noyau antibiotique, dans un milieu aqueux comprenant un co-solvant organique et de l'acide 6-aminopénicillinaque, où les partenaires réactionnels de la dite condensation comprennent une concentration proportionnelle de noyau antibiotique et de donneur d'acyle. Les dites concentrations étant sélectionnées de telle sorte que le rapport molaire noyau antibiotique/donneur d'acyle est environ 1,7. La dite condensation étant mise en œuvre à un pH compris entre 1,2 et 5,2, à une température comprise entre -34°C et 12°C **[11]**.

LES ADSORBANTS

II.1. HISTORIQUE :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent développés les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du 21eme siècle furent développées les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939 - 1940,

Les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles : en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants **[1]**.

II.2. CARACTERISTIQUES DES ADSORBANTS :

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Capacité importante d'adsorption.
- Adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant.
- Bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'écrasement).
- Une inertie chimique.
- Densité élevée (occupe un volume faible dans la colonne).
- Pas d'effet de dilatation de volume avec la température.

II.3. CHOIX DE L'ADSORBANT :

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible. Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que :

- Présenter une surface spécifique assez importante,
- Avoir une grande capacité d'adsorption,
- Être disponible et bon marché, **[2].**

II.4. LES ADSORBANTS UTILISENT INDUSTRIELLEMENT :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g.

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm **[1]**.

Les adsorbants utilisés industriellement sont généralement de synthèse : charbon actif, l'argile, les zéolites, les gels de silice, l'alumine activée, la terre décolorante et les tamis moléculaires. Ils sont souvent sous forme de billes, extrudés, pastilles, de taille appropriée à l'application envisagée.

II. 4.1. Charbon actif :

II. 4.1.1. Introduction :

Les charbons actifs ont été les premiers matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle. En 1860, le charbon de bois a été employé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux distribuées en Angleterre par les municipalités. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XXème siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel mais aussi de haute technologie. Ils sont utilisés dans une très large variété de procédés comme l'élaboration de produits alimentaires, l'élaboration de produits pharmaceutiques, dans le domaine de pétrochimie et pour le traitement des eaux résiduaires et domestiques **[3]**.

II. 4.1.2. Origine et fabrication :

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir de diverses matières premières, riches en matières carbonées :

- dérivés ligno-cellulosiques (bois, noix de coco, coques d'amandes, noyaux d'olives, noyaux de dattes...),
- charbons minéraux (tourbe, lignite, houille),
- polymères thermodurcissables, résidus pétroliers, …etc.

Leurs procédés de fabrication comprennent en général trois étapes :

- La déshydratation.
- La carbonisation.
- L'activation.

a) La déshydratation :

Elle a pour but de diminuer l'humidité de la matière carbonée afin de faciliter les traitements ultérieurs. Elle se fait en général par chauffage entre 100 et 170°C.

b) La carbonisation :

Elle consiste à décomposer thermiquement un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C, en éliminant les hétéroatomes (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz.

Afin d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation **[2]**.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont **[4]** :

- la vitesse de chauffage du four,
- la température finale de carbonisation,
- le temps de séjour dans le four,
- la nature du matériau du départ.

c) L'activation :

L'activation a pour but principal de multiplier et d'élargir le diamètre des pores crées durant le processus de carbonisation et par conséquent d'augmenter la surface spécifique de la matière carbonée **[5]**.

Les propriétés typiques du charbon actif sont reliées à sa surface qui, contrairement à celle des principaux autres adsorbants, est non polaire ou faiblement polaire, ce qui lui confère une faible affinité pour l'eau. Sa grande surface spécifique agrée l'adsorption de grandes quantités de produits non polaires, même en présence d'eau. Ceci explique son utilisation privilégiée pour l'adsorption des produits organiques dans des procédés de traitement d'eau et de gaz humides

Tableau II .1: Caractéristiques générales du Charbon actif.

Adsorbant	**Surface spécifique (m^2/g)**	**Volume des pores ($cm^3/100g$)**	**Diamètre moyen des pores, (A°)**
charbon actif	300 – 500	50 – 60	10 – 30

D'après l'union internationale de chimie (IUPAC), les pores des matériaux poreux sont classés en trois groupes :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est lié à leur microporosité alors que les macropores et les mésopores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne et jouent un rôle important pour la cinétique d'adsorption **[4]**.

II. 4.1.3. Mise en œuvre des charbons actifs :

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes principales : charbon actif en poudre et charbon actif en grains :

a) Charbon actif en poudre :

Le charbon en poudre (C.A.P.) se présente sous forme de particules de dimensions comprises entre 10 et 50 µm. Il est particulièrement efficace pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des goûts, d'odeurs et de couleur. Il permet notamment de traiter des pollutions accidentelles. Il est utilisé en général en combinaison avec les traitements de clarification par injection de barbotine (mélange eau-charbon en suspension aqueuse peu concentrée). Introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de floculation, il se trouve inséré dans les flocs et est ensuite extrait de l'eau avec eux **[6]**.

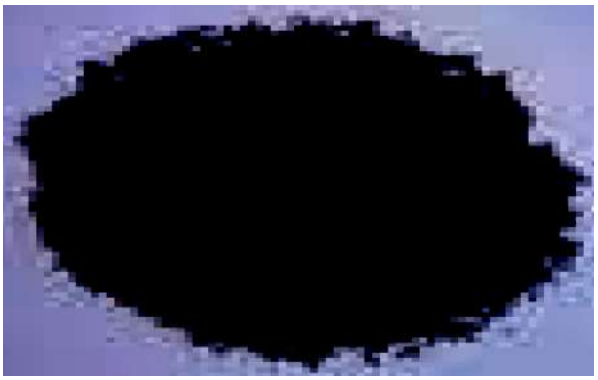


Figure. II.1. Charbon actif en poudre.

b) Charbon actif en grains :

Le charbon actif en grains (C.A.G.) est constitué des grains de 0,25 à 3 mm. Il est employé sous forme de lit filtrant traversé par l'eau à traiter, en effet l'eau débarrassé progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus actives **[6]**.

Par rapport au charbon actif en poudre, le charbon actif en grains est plus coûteux mais il a l'avantage de pouvoir être régénéré après saturation. Il serait la plus part du

temps, prohibitif de remplacer le charbon saturé qu'il faut donc pouvoir régénérer. A cet effet, trois procédés ont été développés : thermique, chimique et biologique **[6]**.

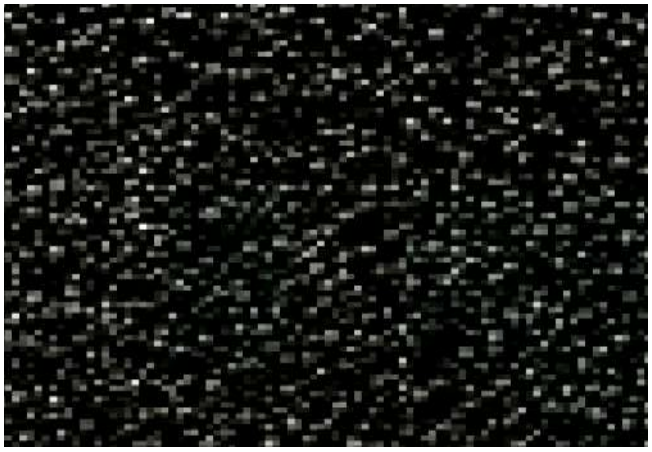


Figure. II.2. Charbon actif granulé **[6]**.

II. 4.1.4. Quelques applications du charbon actif :

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption, rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,…etc.

Il existe d'autre utilisation du charbon actif qui sont :

- la dessiccation des gaz ou des liquides ;
- l'élimination des métaux lourds ;
- utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux **[6]**.

II. 4.2. L'argile :

II. 4.2.1. Introduction :

L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Elle se forme le plus souvent par altération des minéraux des roches sous l'action des eaux de surface, sa genèse peut être due à l'action d'eau hydrothermale. Dans l'un et l'autre car il y a un lien étroit entre l'existence de l'argile et l'eau **[7]**.

II. 4.2.2. Structure :

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- la couche tétraédrique (T).
- la couche octaédrique (O).

a) Le tétraèdre de silice (SiO_4) :

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (S^{4+}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{2-}) (figure II.3). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. On remarque la présence d'un « trou » en forme d'hexagone au centre des feuilles.

La formule générale de cet ensemble est : **$n\,[(Si_2O_5)^{2-}]$.**

b) L'octaèdre d'alumine $Al_2(OH)_6$ et de magnésium $Mg_3(OH)_6$:

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{3+}), soit un ion de magnésium (Mg^{2+}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-) (figure**.** II.3). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques.

La formule générale de ce groupement est : **$n\,[AL_2(OH)_6]$ ou $n\,[Mg_3(OH)$ [7]**.

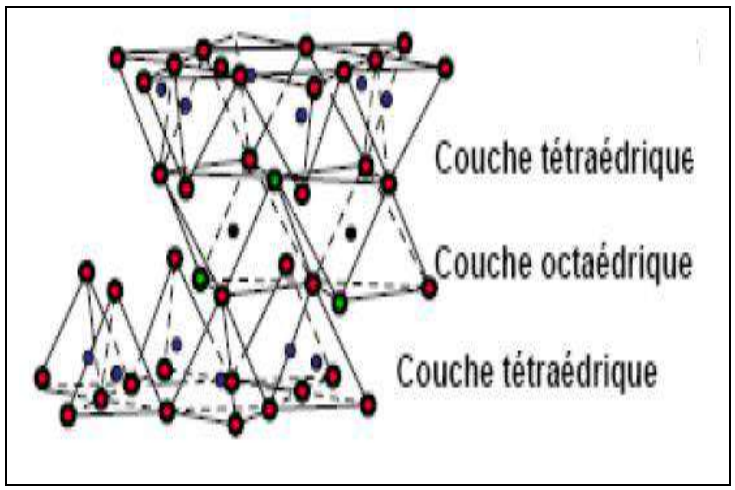


Figure. II.3: Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium **[8]**.

II 4.2.3. Classification des argiles :

Il est possible de distinguer les principaux types de minéraux argileux par :

a) La kaolinite $n\,[(Si_2O_5)\,Al_2(OH)_4]$:

Elle est constituée d'une succession de couches alternées de silice (tétraèdre) et d'alumine (octaèdre) (figure. II.4), dont la liaison se fait par substitution de certain OH^- par des oxygènes O^{2-}. Les liaisons entre feuillets de kaolinite sur l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals qui confèrent à l'ensemble une structure stable qui n'est pas affectée par la présence d'eau. La particule kaolinite comporte 100 à 150

feuillets qui lui donnent une épaisseur de 0,1 mm et une largeur de 1 mm ; l'épaisseur d'un feuillet est d'environ 7.2 A°. Sa surface spécifique totale de l'ordre de 10 à 20 m²/g **[9]**

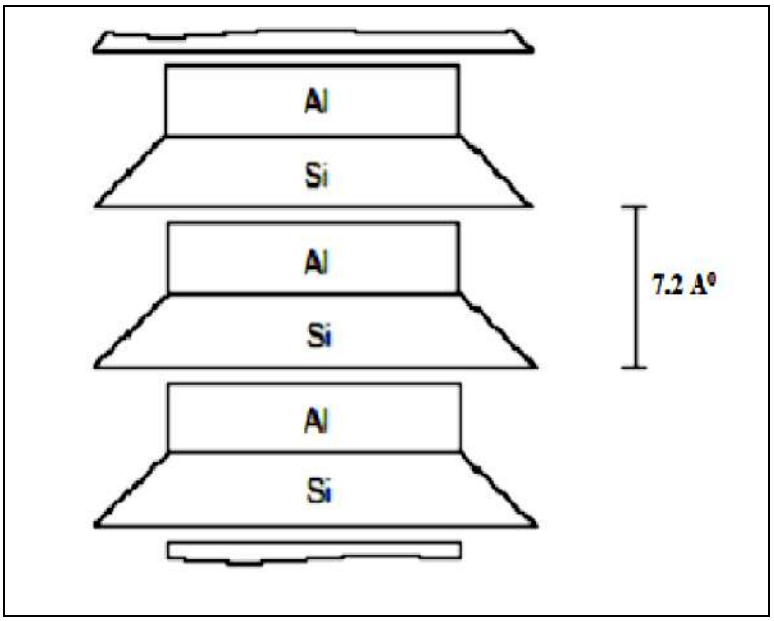


Figure. II.4. Schéma de la particule de kaolinite.

b) L'illite n [(Si $_4$- nAl $_n$O $_{10}$Al$_2$ Kn(OH) $_4$] :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice (figure II.5). Dans les couches de silice, un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+}. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets.

On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certaine substitutions isomorphes partielles d'Al^{3+}+ par Mg^{2+} et F^{2+} ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules d'illite sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite.

Elles ont un diamètre moyen variant entre 0,1µm et 3µm et une épaisseur de l'ordre de 0,01µm à 0,3 µm. L'illite à une surface spécifique totale de l'ordre de 65 à 100 m²/g **[9].**

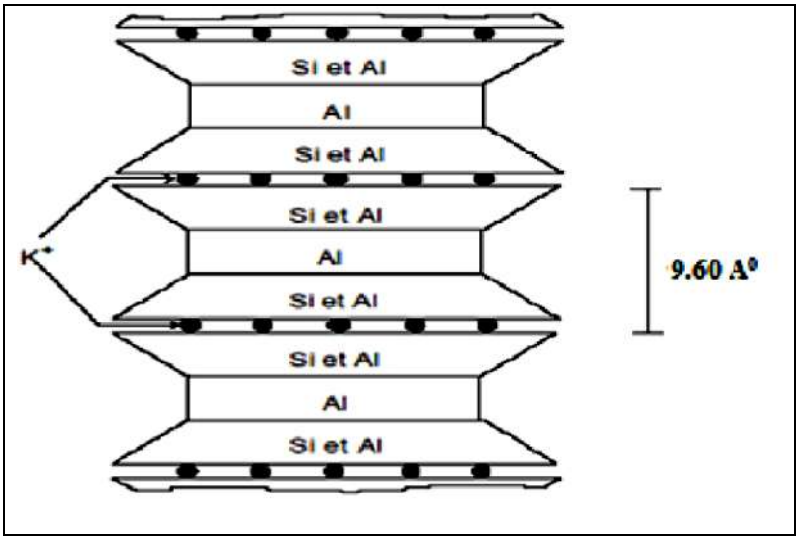


Figure. II.5 : Schéma de la particule d'illite.

c) La montmorillonite n [(Si $_4O_{10}$) ($Al_{5/3}$ $Mg_{1/3}$) $Na_{1/3}$ (OH) $_2$] :

La montmorillonite, appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type 2 : 1 dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente. Les couches peuvent se prolonger indéfiniment dans les deux autres directions.

Les forces de Van der Waals, dues principalement au moment électrique qui règne entre les feuillets et qui soudent les sommets de feuillets de silice, sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très 9,67 A° **[9]** (figure II.6).

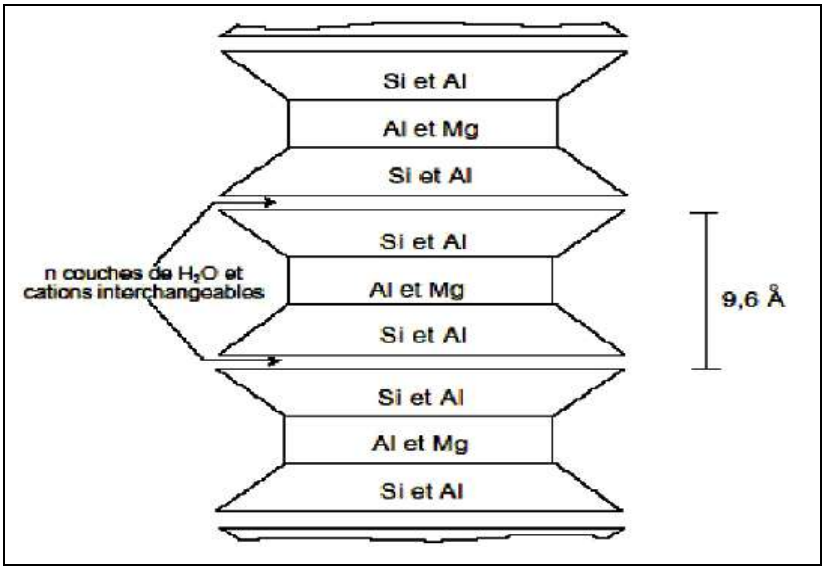


Figure. II.6 : Schéma de la particule de montmorillonite.

Tableau II.1 : schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces **[10].**

Groupe de minéraux Argileux	Structure T – couche de tétraèdres O- couche d'octaèdres
Kaolinites	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Chlorites	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

Parmi les argiles ayant des applications variées dont notamment l'adsorption nous pouvons citer les bentonites.

II. 4.2.4. Origine et historique de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

La bentonite est un mélange naturel de minéraux, composé en majeure partie de montmorillonite (contient plus de 80 %) ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 par Damour et Selveta, près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) **[11].**

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (purification). Lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption **[12,13].**

II. 4.2.4.1. La structure de la bentonite :

Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires.

Les feuillets de bentonite sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium Al $(OH)_3$ ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice (SiO_2) en coordination tétraédrique **[12-13].**

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 A°. Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, comme nous le verrons plus loin, et cette épaisseur est alors par conséquent susceptible d'augmenter. Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement **[10]**.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Magnai (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem avec des réserves de deux millions de tonnes **[14]**.

II. 4.2.5. Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- leurs formes et leur surface spécifique,

• leurs multiples possibilités d'échanges ioniques,

• leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.

a) Forme et surface spécifique :

Les argiles se présentent sous trois formes (figure II.7):

1. en flocons, caractérises par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20 ^{ieme} de la longueur,

2. en latte, avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à 1/20 ^{ieme} de la longueur,

3. en aiguille présentant deux dimensions identiques et la 3^{ieme} beaucoup plus grande.

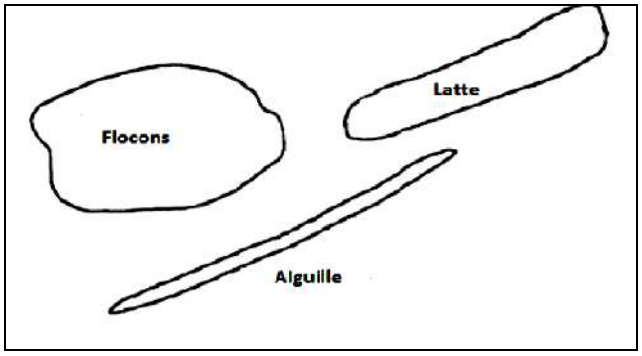


Figure. II.7: Forme des particules argileuses **[15]**.

Les argiles sont définies depuis le XIXème siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. En fait, la majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules.

La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface**. [15].** L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé **[16]**

b) Capacité d'échange cationique (CEC):

Mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles **[17]** et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela `a surfaces spécifiques égales **[18]**.

Le tableau. II.1 donne les valeurs caractéristiques des surfaces ainsi que la CEC des grandes familles argileuses.

Tableau II.2.: surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux **[15]**.

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	C.E.C. (milliéquivalent/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150

c) Gonflement :

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement **[8]** (Figure. II.8).

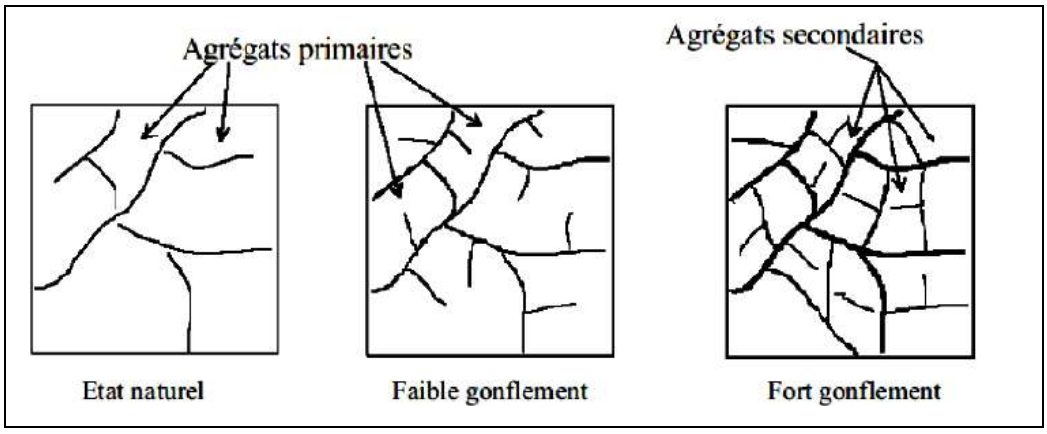


Figure. II.8. : Schéma type du gonflement **[9]**.

II. 4.2.6. Domaine d'utilisation des argiles :

Le concept d'argile a été défini seulement a la fin du XIXème siècle, alors que son utilisation date depuis beaucoup plus longtemps (en effet la tablette d'écriture en argile

existe depuis plus de 3000 ans). Les argiles interviennent a des degrés d'implications diverses dans un nombre illimite d'applications.

a) En Génie Civil :

Les propriétés de retrait/gonflement posent de sérieux problèmes aux mécaniciens des sols: soubassement ou fondation des maisons et des grands ouvrages, grandes catastrophes naturelles, éboulements. Ces problèmes sont d'actualité avec les épisodes récents de sécheresse et d'inondation.

b) En agriculture :

L'argile dans les sols sert de véritable interface entre les problèmes de pollution industrielle et/ou agricole et le sous sol (nappe phréatique…).Elle sert aussi de réservoir d'eau et d'engrais pour les plantes.

c) Dans l'industrie du Pétrole :

L'argile est un élément important dans l'industrie pétrolière pour ses propriétés rhéologiques comme boues de forage, mais aussi comme support de catalyseur dans le raffinage du pétrole **[19]**.

d) Dans l'industrie des Cosmétiques :

L'argile entre dans la préparation de nombreux produits cosmétiques (savons, masques...) quand elle n'est pas utilisée directement en tant que telle (Tfall ou ghassoul). De plus les propriétés rhéologiques d'argiles modifiées (connues sous le nom commercial de bentones) intéressent de plus en plus certains secteurs industriels de la cosmétique, de la peinture,… **[19].**

e) Comme matière médicinale :

Les argiles étaient employées déjà par les égyptiens pour leur effet bactéricide, pour la conservation des momies. Elles sont surtout largement utilisées pour leurs propriétés absorbantes (élimination de toxines ou de gaz). Les pharmaciens n'hésitent pas à utiliser directement des noms d'argiles pour des pansements intestinaux (attapulgite, beidellite) ou dérivés d'argiles (SmectaTM dérivé de smectite).

Les pansements externes sont utilisés aussi pour soigner les brûlures, réparer les plaies des chevaux ou pour la cicatrisation des arbres…etc.) **[19]**.

II. 4.3. Zéolithes :

Une zéolithe (du grec zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydraté .il existe deux sortes de zéolithe : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques.

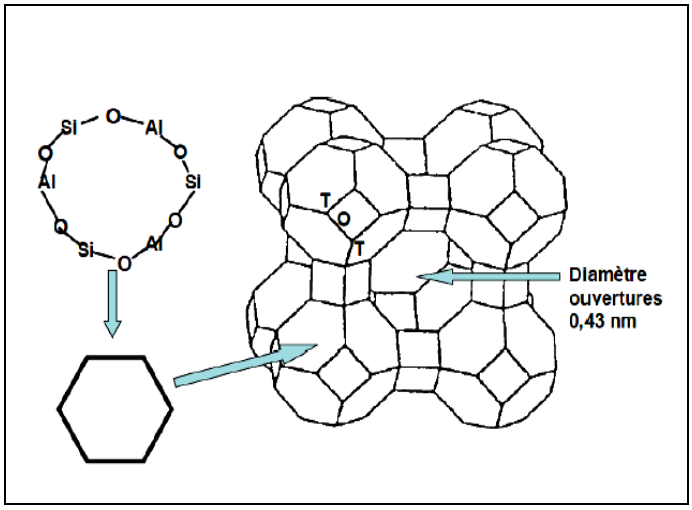


Figure. II.9: Structure des zéolithes **[20]**.

II. 4.3.1. Quelques applications des zéolithes :

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères, parmi celle-ci on site les plus usuelle :

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- l'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.
- Leur propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans
- l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques **[20].**

II. 4. 4. Les grains de blé :

II. 4.4.1. Généralités :

Le blé est l'une des principales ressources alimentaires de l'humanité. Sa production annuelle devait atteindre 600 millions de tonnes en 1997, soit près de 30 % de la production totale de céréales, devant le maïs et le riz. On estime que la demande s'élèvera à 1 milliard de tonnes en 2020. La Chine est devenue le premier producteur mondial, devant l'Union européenne, les pays d'États-Unis et l'Inde. Principalement destiné à l'alimentation des hommes (à hauteur de 75 % de la production), dont il assure 15 % des besoins

énergétiques, le blé sert également à l'alimentation des animaux (15 % de la production) et à des usages non alimentaires. Le rendement annuel moyen des 270 millions d'hectares cultivés atteint les 22 quintaux, chiffres qui témoignent des progrès remarquables enregistrés dans le monde au cours des trois dernières décennies.

On comprend les enjeux politiques et économiques qui sous-tendent la production et la commercialisation de cette céréale, quand on sait qu'elle représente à elle seule 17 % des échanges internationaux de produits agricoles **[21]**.

II. 4.4.2. Morphologie et histologie :

Le grain de blé est un fruit sec et indéhiscent, appelé caryopse, constitué d'une graine et de téguments. Sur l'épi, il est entouré d'enveloppes : les glumes et les glumelles qui n'adhérent pas au grain et sont éliminées lors du battage. Sur le plan morphologique, le grain possède une forme ovoïde et est caractérisé par la présence d'un sillon qui s'étend sur toute la longueur de la face ventrale. Sur la face dorsale, le germe s'étend du pôle basal jusqu'au tiers de la longueur du grain, et à l'opposé, sur le pôle apical le grain est coiffé d'une brosse à peine visible à l'œil nu.

La taille du grain (de 5 à 7 mm de long, de 2,5 à 4 mm de large et de 2,5 à 3,5 mm d'épaisseur) et son poids (entre 20 et 50 mg) **[22]** sont des caractéristiques variétales qui peuvent varier en fonction des conditions de culture (i.e. échaudage lié à des facteurs d'ordre climatique ou parasitaire) et de la position du grain sur l'épi. En général, les gros grains sont localisés au centre de l'épi **[23,24].** Chez les espèces avec de multiples tailles, la taille moyenne des grains diminue progressivement de la tige principale vers les autres **[24]**.

Histologiquement, le grain de blé dur est formé de trois types de tissu : le germe (3%), les enveloppes (13-16% du grain) et l'albumen (80-85% du grain) (Figure II.10) **[25]**.

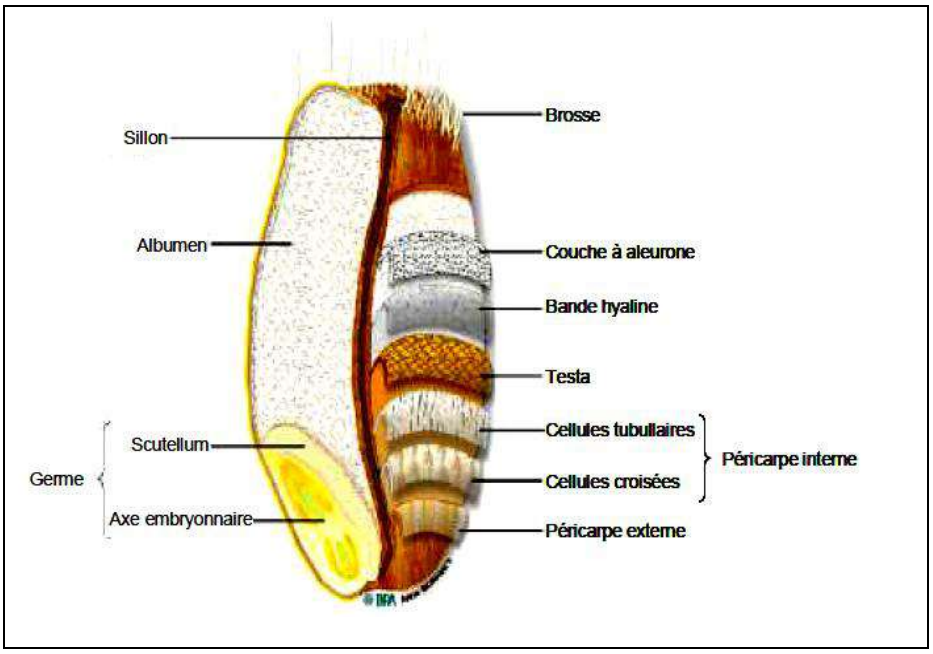


Figure. II.10. Histologie du grain de blé **[22]**.

II.5. CONCLUSION :

La grande surface spécifique et la structure microporeuse des charbons actifs et des argiles et d'autres adsorbants confèrent aux solides un grand pouvoir d'adsorption. Ces deux adsorbants sont utilisés dans plusieurs domaines tels que la protection de l'environnement.

L'ADSORPTION

III .1. DEFINITION DE L'ADSORPTION :

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Keyser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines Voisines **[1]**.

L'adsorption est définie comme étant la fixation de molécules de gaz ou de liquide sur une surface solide **[2]**. L'adsorption est le processus au cours du quel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) sont appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite : chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant **[3]**.

Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines Comme **[4, 5]** :

- la décoloration des jus sucrés,
- la séparation des composés chimiques,
- la purification de divers produits pétroliers, matières grasses animales et végétales,
- le traitement des eaux,
- la dessiccation de produits organiques industriels,
- la teinturerie, …etc.

La relation adsorbant-adsorbat peut être schématisée comme suit :

$$G + S \longleftrightarrow GS$$

Où :

G : représente une molécule d'adsorbat.

S : représente un site d'adsorbant, et avec :

$$\boldsymbol{K = \frac{[GS]}{[G][S]}} \qquad (\mathbf{III\ .\ 1})$$

Où K : Constante d'adsorption

III .2 .MECANISME D'ADSORPTION :

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être décrit par les quatre étapes suivantes:

- **Première étape** : transfert de matière au sein du liquide vers la couche limite (Très rapide).
- **Deuxième étape** : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant (Rapide).
- **Troisième étape** : diffusion des molécules à travers les macrospores (Lente).
- **Quatrième étape** : diffusion des molécules adsorbées à l'intérieur du réseau Microporeux (Très rapide).

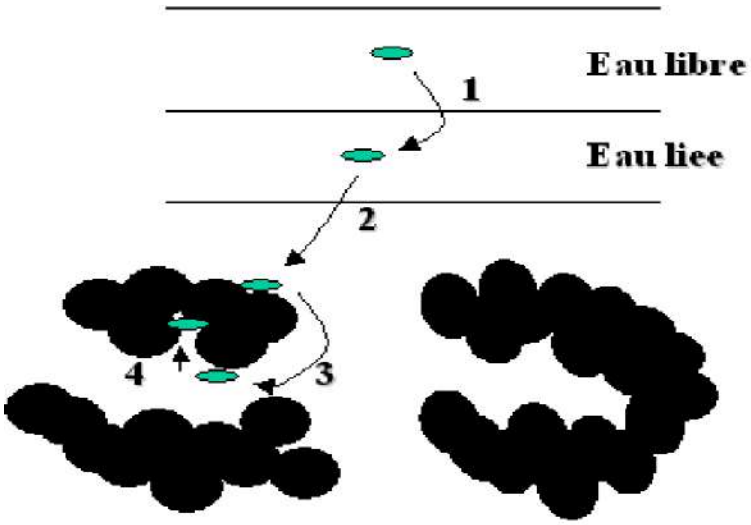


Figure. III.1: mécanisme d'adsorption **[6, 7]**.

Sur le plan cinétique la vitesse d'adsorption d'un soluté est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe (deuxième étape) et / ou la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant (troisième étape) **[8, 9]**.

III .3. FACTEURS INFLUENÇANT SUR L'ADSORPION :

Cependant l'efficacité à adsorber les solutés dépend d'une part des paramètres de fonctionnement du procédé, et d'autre part de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat

III .3.1. Nature de l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques **[10]**. Les caractéristiques

des adsorbants (origine, volume poreux, surface spécifique, distribution poreuse, granulométrie) jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption **[10]**.

III .3.2. Nature de l'adsorbat :

La solubilité, la polarité, le poids moléculaire ainsi que la structure moléculaire ont une influence notable sur le phénomène d'adsorption.

La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

- sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;

- sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ; de sa concentration **[11].**

III .3.3. Paramètres d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption dépend aussi des paramètres de fonctionnement du procédé à savoir :

- La concentration de l'adsorbant et de l'adsorbat
- Le pH de la solution.
- La vitesse d'agitation.
- La température.
- Le temps de contact entre adsorbant et adsorbat ;

III. 4. FORCE D'ADSORPTION :

Les molécules, ions, atomes, formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par des forces attractives. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques angström A°) **[12]**. Ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Les forces principales qui influent sur l'adsorption sont divisées en deux catégories :

1) les forces physiques ou de Van der Walls.

2) Les forces chimiques faisant intervenir des liaisons covalentes **[12]**.

III.5. TYPES D'ADSORPTION :

Selon la nature des forces impliquées, on distingue deux types d'adsorption :

III.5.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals .La force des liaisons créées peut être estimée par

l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol ce qui est considérée comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale.

III.5.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques.
L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau III .1 :

Tableau III .1. : Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique **[6]**.

Propriétés	**Physisorption**	**Chimisorption**
Liaison	Force de van der waals	Covalente
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1-101 kcal/mol	100-251 kcal/mol
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche

III.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique S'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en

fonction de la concentration de soluté en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non…. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter **[13,14]**.

III.6. 1. Classification des isothermes d'adsorption :

La classification des isothermes les plus connus sont :

a) Classification de Giles

Cette classification a été proposée par Giles et al en 1974 pour des solutés à solubilité limitée **[15]**.

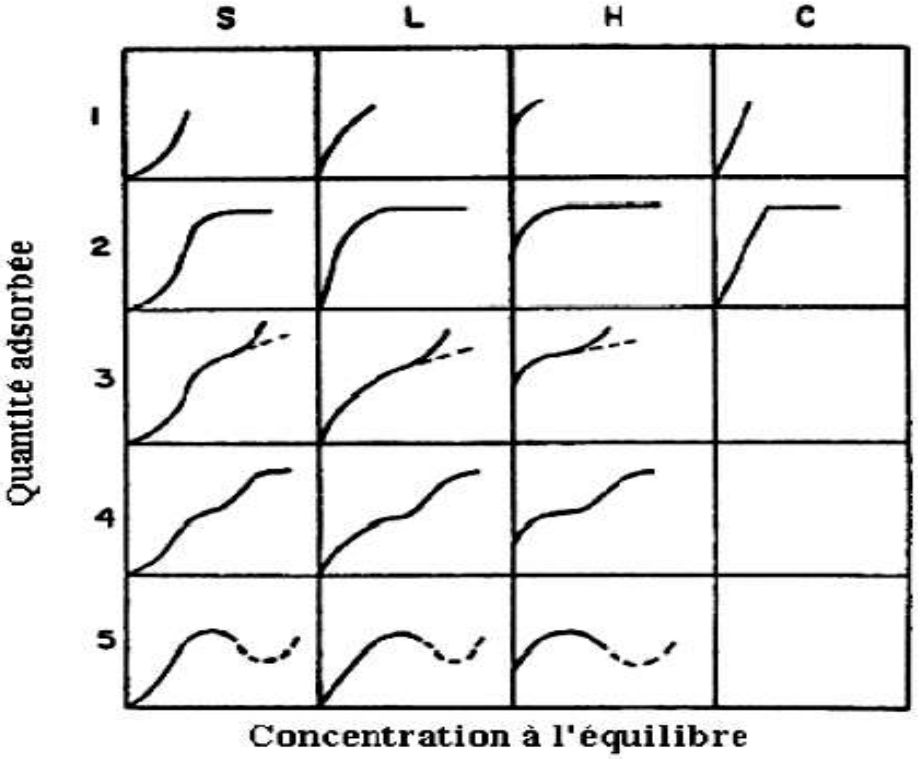


Figure. III.2.:Classification des formes d'isothermes par Giles et al (1974).

Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe (Figure. III.2.) **[16]**.

Classe S :

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce type d'isothermes les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé

Lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption **[17,18]**.

Classe L :

Les courbes de type L dite de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible **[15]**.

Classe H :

Ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté**. [15]**.

Classe C:

Cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant **[19]**.

b) Classification de l'IUPAC :

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes Figure III.3. : **[14]**

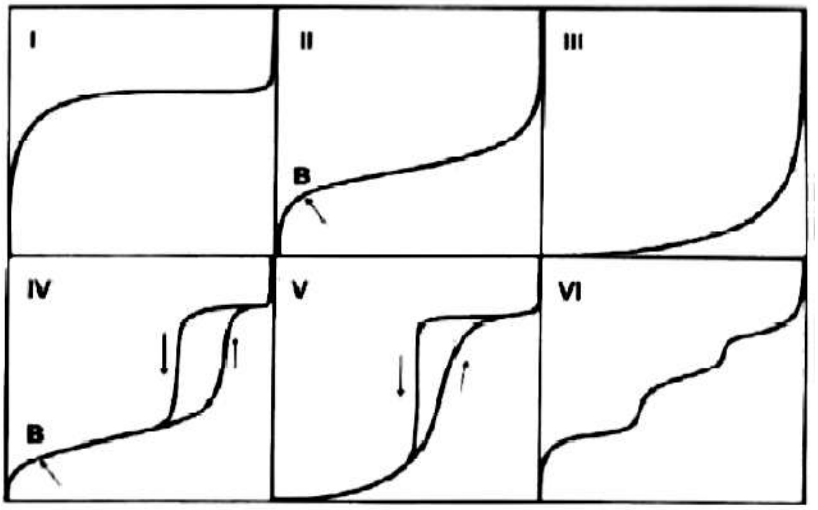


Figure. III.3. : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC **[14]**.

- Isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I** est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.
- Les isothermes d'équilibre d'adsorption de **types II** et **III** sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de **type I** ou **II**.
- L'isotherme d'équilibre d'adsorption de **type IV** est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.
- Les isothermes d'équilibre d'adsorption de **type V** sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de **type III**, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.
- L'isotherme de **type VI** est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme **[12]**.

III.7. MODELISATION DES ISOTHERMES D'EQUILIBRE D'ADSORPTION :

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat et de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés.

Les trois isothermes les plus connues sont ceux de : **[20]**

- LANGMUIR,
- FREUNDLICH,
- BRUNAUER- EMMET-TELLER (B.E.T).

Cette dernière est la plus récente, car elle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans le solvant et admet la formation de nouvelles molécules.

III.7. 1. Isotherme d'adsorption de LANGMUIR :

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface S. La théorie de Langmuir implique en fait :

- l'existence d'un seul type de site d'échange à la surface ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées **[21, 22]**.

L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est la suivante :

$$\boldsymbol{X = Q \frac{bC}{1+bC}} \qquad (\mathbf{III.2})$$

Où :

X, la quantité de l'adsorbat présente à la surface / la masse d'adsorbant.

Q, capacité maximale d'adsorption correspondante à l'occupation de tous les sites disponible (mg/g).

b, constante relative à l'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$\boldsymbol{b = b_0 exp\,(-H_{ads}/RT\,)} \qquad (\mathbf{III.3})$$

b_0, constante relative à l'énergie.

H_{ads} , énergie d'adsorption (Kcal/mole).

R, constante des gaz parfait.

T, température absolue (K°).

C, concentration de la solution à l'équilibre (g/l).

En exprimant l'inverse de X dans l'équation (III .1) :

$$\boldsymbol{\frac{1}{X} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{b\,Q\,C}} \qquad (\mathbf{III.4})$$

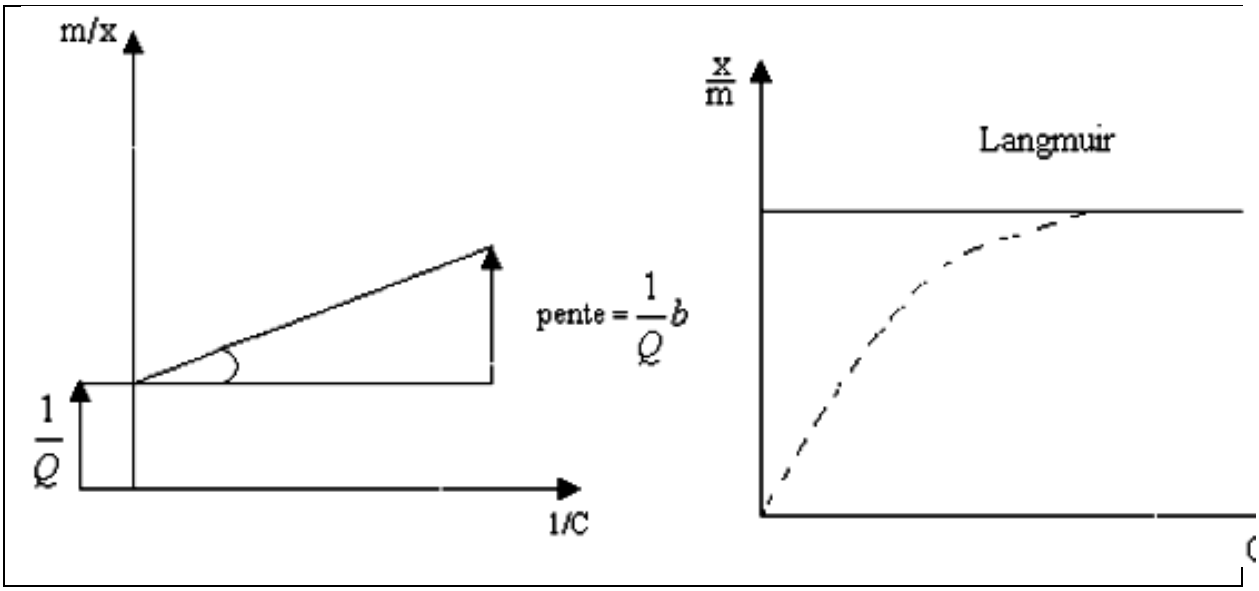


Figure.III.4: Evaluation graphique des constantes d'isotherme d'adsorption de mode de Langmuir.

Figure.III.5: Allure de la courbe de Langmuir **[15]**.

III.7. 2. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH :

L'isotherme d'adsorption de FRENDLICH, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre **[23]**. Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = kC^{\frac{1}{N}} \qquad (\mathbf{III.5})$$

Ou :

K, et N (0< N<1) sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car X croit sans limite si C croit.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$Ln\frac{X}{m} = LnK + \frac{1}{n}LnC \qquad (\mathbf{III.6})$$

Ainsi, si l'on porte ln x en fonction de ln C, on doit obtenir une droite en pente 1/n et d'ordonnée à l'origine ln K **[24]**.

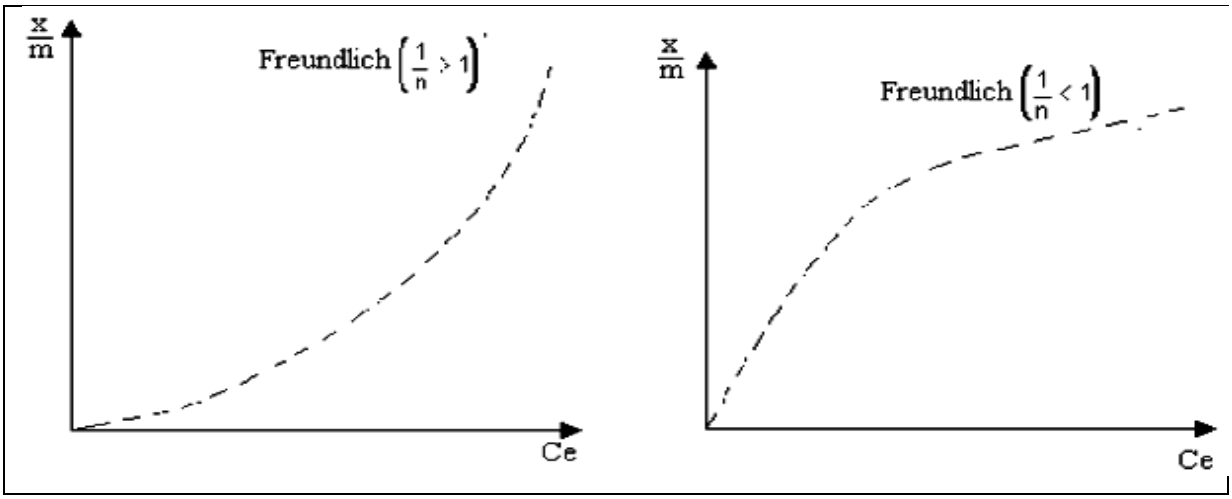


Figure. III.6 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.

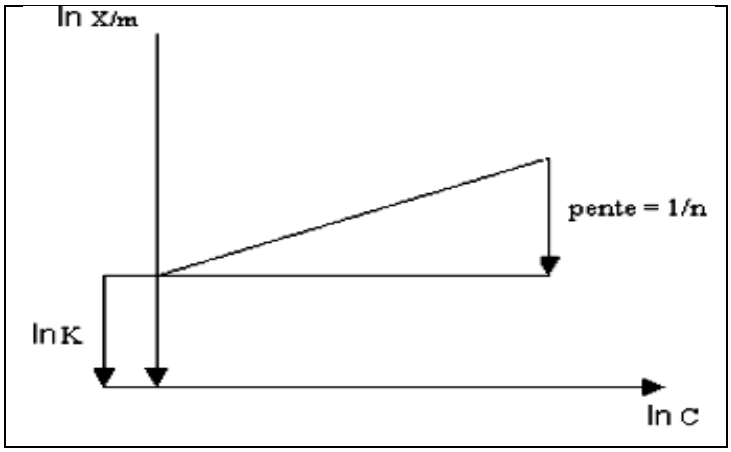


Figure.III.7 : Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich **[15]**.

III.7. Isotherme d'adsorption de B.E.T. (BRUNAUER - EMMETT - TELLER) :

L'isotherme de B.E.T proposé en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes **[25]**.

L'isotherme B.E.T. à peu d'application en phase aqueuse, il sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux **[26]**.

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

Où: X_0, masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de masse d'adsorbant.

Cs, concentration de saturation.

K, coefficient déterminé empiriquement.

La forme linéaire du **B.E.T.** :

$$\frac{C}{(C_S - C)\frac{X}{m}} = \frac{1}{KX_0} + \frac{K-1}{KX_0}\left[\frac{C}{C_S}\right] \qquad (\mathbf{III.7})$$

$$Y = \frac{C}{(Cs-C)\frac{X}{m}} \qquad \text{et} \qquad X = \frac{C}{C_S}$$

Don :

$$Y = \frac{K-1}{KX_0}X + \frac{1}{KX_0} \qquad (\mathbf{III.8})$$

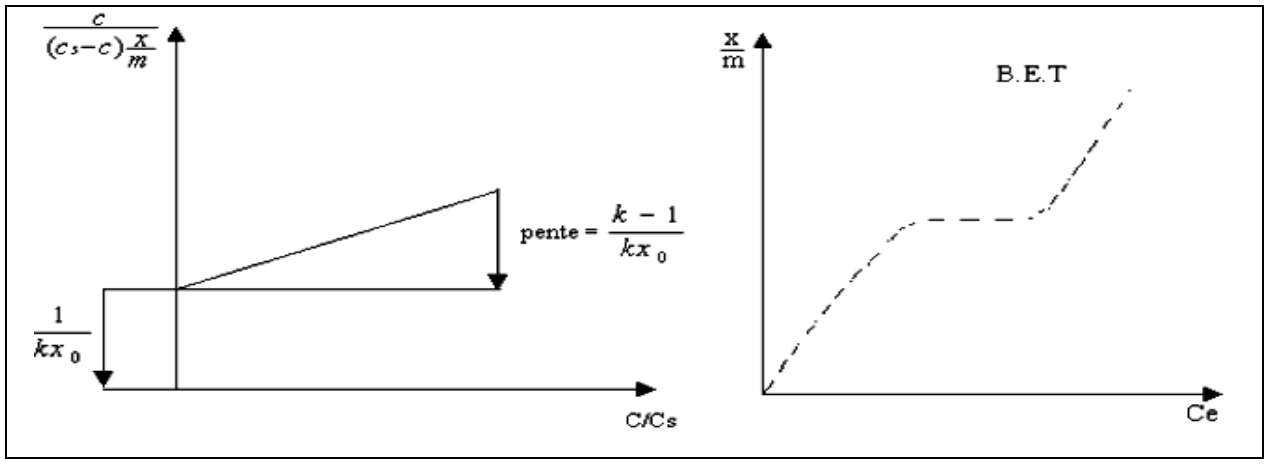


Figure. III.8: Evaluation graphique des constantes d'isotherme d'adsorption de mode de B.E.T

Figure. III.9 : Allure de la courbe de B.E.T **[15]**.

III.8. CONCLUSION

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

IV.1. OBJECTIFS :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique due aux interactions entre les particules de l'interface fluides et solides. Elle est utilisée dans de nombreux procédés tels que l'épuration et la dépollution des eaux. Nos expériences consistent à étudier l'adsorption en mode statique à partir d'une solution d'Amoxicilline$3H_2O$par les grains de blé bruts et traités.

L'objectif de notre étude est de tester l'efficacité de la rétention de l'Amoxicilline trihydratée sur les grains de blé, de mettre en évidence l'intérêt que présente chacun de ces deux adsorbants. La première étape de nos essais expérimentaux a en pour but de suivre les cinétiques d'adsorption de l'Amoxicilline trihydratée. La seconde étape des essais a porté sur l'effet des paramètres réactionnels tels que le la masse d'adsorbant, l'influence de la concentration initiale en antibiotique, vitesse d'agitation et l'effet de la température.

IV.2. MATERIELS ET METHODES

IV.2.1. Matériels :

- **Spectrophotomètre UV visible** (UV MIN ,240 / SHIMADZU).

-Broyeur électrique : marque RETSCH RS 200 a été utilisé avec une Vitesse de rotation de 1100 tours/min.

-Plaque chauffante: Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque OVAN de modèle MCG 15 E.



Figure. IV.1 : Spectrophotomètre UV visible.



Figure. IV.2: Broyeur électrique.

-Balance : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance électrique de marque KERN ALS 220-4N.

-Etuve : pour le séchage se fait dans une étuve de marque MEMMERT.



Figure. IV.3: Balance électrique



Figure. IV.4: Etuve universelle.

- **Verreries** (fioles, pipettes, béchers, papier filtrants, les entonnoirs, tamis, thermomètre et des cristallisoirs,…).

IV.2.2. Produits :

- **l'adsorbant** : l'adsorbant utilisé au cours de cette étude est : les grains de blé.



Figure. IV.5: grains de blé.

- L'adsorbat : l'adsorbat utilisé au cours de cette étude est un antibiotique fabriqué eu niveau du complexe antibiotical de Saidal – Médéa : l'Amoxicilline.$3H_2O$, un dérivé semi synthétique des pénicilliniques du groupe des pénicillines A des betalactamines. Elle est prescrite dans le traitement des infections bactériennes.

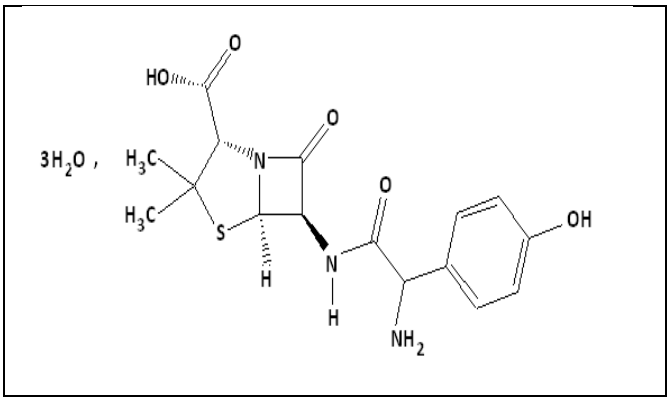


Figure IV.6.: Structure chimique de l'Amoxicilline.$3H_2O$.

-Propriétés de l'Amoxicilline :

Tableau IV.1. : Propriétés de l'Amoxicilline $3H_2O$.

Formule chimique	**$C_{16}H_{19}N_3O_5S$ $3H_2O$**
Ionisation	molécule amphotère
Stabilité	stable en milieu acide
Pharmacocinétiques	Absorption rapide, Distribution du principe actif très large
Pharmacodynamiques	Elle possède un effet bactéricide vis-à-vis des germes, sensibles, en particuliers Escherichia coli.

- Acide tartrique : la formule chimique $(CHOH)_2(COOH)_2$.

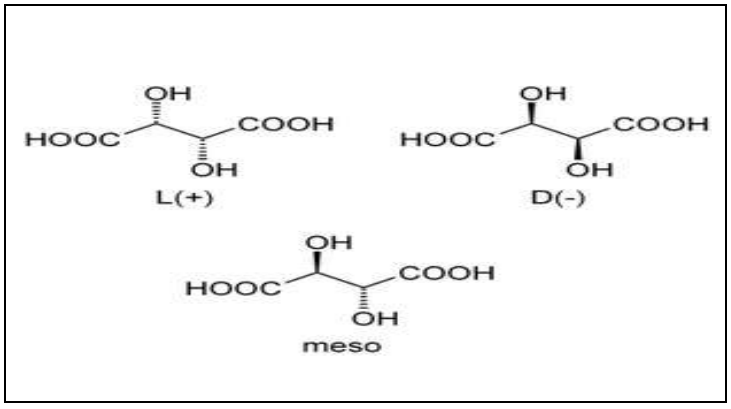


Figure. **IV.7**.Structure chimique de L'acide tartrique.

Tableau IV.2. : Propriétés de physico-chimique de l'acide tartrique

Formule brut	$C_4H_6O_6$
Masse molaire	150,0868 g/mol
Solubilité	dans l'eau : 1 394 $g \cdot l^{-1}$ à 20 °C
T° fusion	206 °C
Masse volumique	1,79 $g \cdot cm^{-3}$
Point d'éclair	425 °C
Apparence	poudre cristalline blanche

IV.3. METHODE D'ANALYSE :

IV.3.1. Technique spectrophotométrique :

Elle a pour objectif l'obtention des informations qualitatives ou/et quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux .l'interaction matière-rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'adsorption.

Cette technique est utilisée dans notre étude pour la quantification de l'Amoxicilline3H2Oavant et après adsorption.

IV.3.2. Analyse par spectrophotométrie UV /visible :

La détermination de la concentration de l'Amoxicilline$3H_2O$est effectuée par dosage spectrophotometrique dans le domaine du visible en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$\boldsymbol{A = Log\frac{I_0}{I} = CL\varepsilon} \qquad (\mathbf{IV.1})$$

Avec :

A : l'absorbance, ε : coefficient d'extinction spécifique du soluté, L : épaisseur de la cellule, C : la concentration du soluté, I_0 : l'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (lumière incidente), I : l'intensité de la radiation qui a traversée l'échantillon.

IV.3. 3. Elaboration du spectre électronique:

Un balayage du spectre a été effectué pour déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale de l'Amoxicilline$3H_2O$. L'absorbance à été déterminée dans un intervalle de longueur d'onde allant de 280 à 400 nm. Le maximum d'adsorption est obtenu pour une valeur de longueur d'onde λ_{max} = 245 nm.

IV.3.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de l'Amoxicilline de concentration de 240 mg/L, on mesure la densité optique des solutions préparées de différentes concentrations. Ces dernières sont analysées par une méthode spectrophotométrique à une longueur d'onde λ=245 nm. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous (IV.3).

Tableau IV.3 : Résultats d'analyses.

Concentration (g/l)	0	0.019	0.028	0.048	0.086	0.096	0.12	0.144	0.168
Densité optique	0	0.12	0.193	0.288	0.49	0.53	0.66	0.8	0.92

La représentation graphique des mesures expérimentales est illustrée sur la Figure IV.8

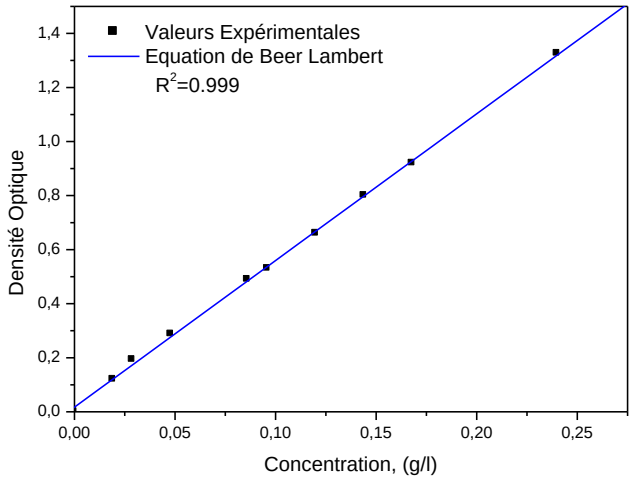


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de l'Amoxicilline$3H_2O$.

La régression linéaire de ce résultat (Figure IV.8) est une droite d'équation :

$$\boldsymbol{D.O = xC} \quad \mathbf{(g/l)} \qquad (\mathbf{IV.2})$$

Avec : $\lambda_{max} = 245\text{nm}$ de pente égale à 5.42 et un coefficient de corrélation R^2= 0.999.
L'équation s'écrie comme suite :

$$\boldsymbol{D.O = 5.42\,C} \quad \mathbf{(g/l)} \qquad (\mathbf{IV.3})$$

IV.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisés dans un

réacteur batch agité, (Figure IV.9). Une masse de 4 g d'adsorbant est introduite dans un becher à laquelle est ajoutée 500 ml d'une solution contenant l'antibiotique à la concentration C_0 (g/l) portée auparavant à des valeurs de température et du pH désirées. Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique.

Après un temps d'agitation donné, la concentration résiduelle de l'échantillon est suivie par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 245 nm, après établissement de la courbe d'étalonnage.



Figure. IV.9. : Dispositif expérimental de l'adsorption.

IV.4.1. Calcul des quantités adsorbées

Dans une série d'érlenmeyers de 500 ml ; on pèse des masses (m) variant de (2 à 6 g) des différents adsorbants sur les quelles nous ajoutons un volume (V) de 500 ml de la solution à décontaminer de concentration égal à 0.24 g/l.

Ces flacons sont soigneusement fermés et laissés sous agitation pendant le temps nécessaire à la saturation qui est d'une heure.

On prélève une certaine quantité de la solution surnageante afin de déterminer les concentrations correspondantes à l'équilibre. La quantité du soluté adsorbée par unité de masse est calculée par la formule suivante :

$$\boldsymbol{Qe = \frac{X}{m} = (C_0 - Ce)V/m} \qquad (\mathbf{IV.4})$$

Avec, Qe : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse, (mg/g) ; C_0 et Ce : les concentrations des solutions initiales et à l'équilibre, (mg/l) Respectivement ; m: masse l'adsorbant (g) ; V: Volume de la solution (ml). La courbe des isothermes d'adsorption est :

$$(\boldsymbol{Qe}\ (\boldsymbol{mg/g}) = \ \boldsymbol{f}(\boldsymbol{Ce}\ (\mathbf{g/l})) \qquad (\mathbf{IV.5})$$

L'organigramme ci dessous montre les différentes étapes essentielles pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

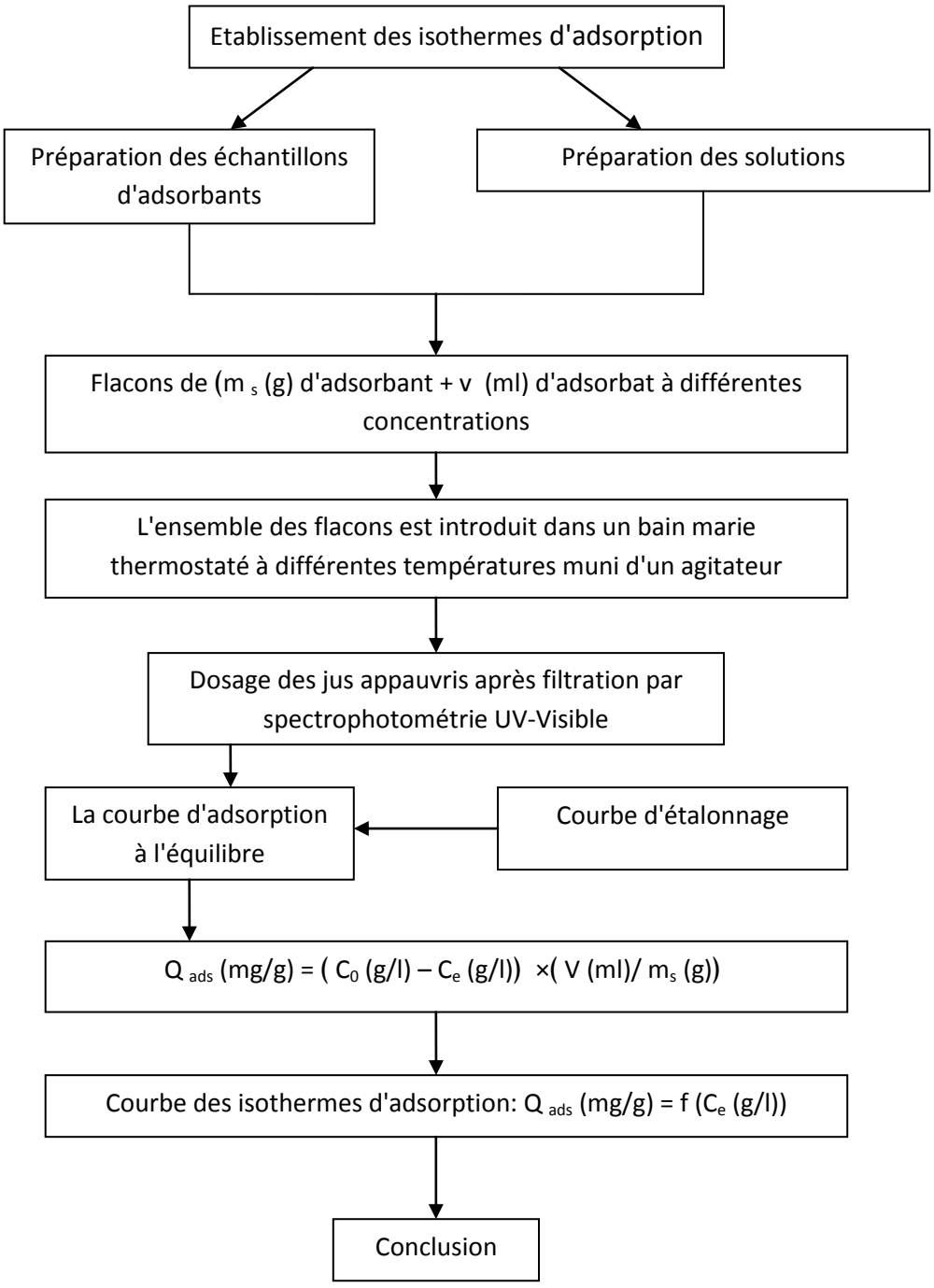


Figure IV.10: Organigramme d'établissement des isothermes.

Avec : Q_{ads}: La quantité adsorbée (mg/g) ; V: le volume de la solution (ml) (adsorbat) ; m: la masse de l'adsorbant (g) ; C_0: la concentration initiale ; C_e: la concentration calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

IV.4.2. Détermination du taux d'élimination de l'Amoxicilline

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité de l'antibiotique adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\boldsymbol{R(\%) = (C_0 - Ce)/C_0 * 100} \qquad \textbf{(IV. 6)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de la solution en Amoxicilline ; Ce: concentration de la solution en Amoxicilline à l'instant t.

IV.4.3.Analyse granulométrique :

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. Le tamisage à sec. C'est une méthode granulométrique largement employée et peu coûteuse.

Cette technique consiste à diviser un solide pulvérulent en le faisant passer à travers des tamis dont les mailles varient entre 850 µm, 500 µm, 400 µm et 150 µm. Les particules les plus fines traversent les tamis, alors que les grosses particules sont retenues. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV.11).



Figure. IV.11. : Différents granulométries des grains de blé (850µm, 500 µm, 400 µm,150µm).

Les essais de l'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$par les grains de blé ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires ont été réalisés grâce au dispositif expérimental décrit dans la Figure (IV.10). Ce dispositif est composé d'un bécher de capacité de 1 litre, placé au dessus d'un agitateur électrique et agité mécaniquement .la vitesse d'agitation est réglée entre 0 et 1400 tours /min.

Toutes les expériences ont été réalisées suivant ce dispositif.

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un bécher parfaitement agité, où le liquide est mis contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimiques sur le phénomène d'adsorption.

IV. 5. FORMULATION MATHEMATIQUE DU PROBLEME

Dans cette étude, nous nous attelés à vérifier certains modèles mathématiques permettant la description concernant l'adsorption de la tension actif sur les différents adsorbants utilisés.

IV.5.1. Modèle de LANGMUIR

Comme nous avons vu dans le chapitre 3, l'isotherme de Langmuir est donnée par la formule :

$$\frac{\boldsymbol{Qe}}{\boldsymbol{Qm}} = \frac{\boldsymbol{KCe}}{\boldsymbol{KCe + 1}} \qquad (\mathbf{IV.7})$$

Ou :

Qm: est la capacité maximale d'adsorption nécessaire à la formation d'une couche mono moléculaire.

La linéarisation de cette équation nous conduit à :

$$\boldsymbol{Ce/Qe = [1/Q_m]\,.\,Ce + 1/(K_L.\,Q_m)} \qquad (\mathbf{IV.8})$$

La droite obtenue en traçant $\mathrm{Ce/Qe = f(Ce)}$, permet de déterminer Q_m et K_L qui sont les deux caractéristiques de l'isotherme de Langmuir.

VI.5.2. Modèle de FREUNDLICH

La linéarisation de l'équation de Freundlich :

$$\boldsymbol{Qe = k\,C^{\frac{1}{N}}} \qquad (\mathbf{IV.9})$$

$$\boldsymbol{Ln\ Qe = 1/n\ \ Ln\ Ce + Ln\ k_F} \qquad (\mathbf{IV.10})$$

Ou : $1/n$ et K_F représentent les constantes caractéristiques de l'isotherme de Freundlich qui dépendent du couple adsorbat-adsorbant.

Les constantes sont obtenues à partir des droites tracées en portant Ln Qe en fonction de Ln Ce

IV.5.3. Etude thermodynamique

Le but de cette étude est de déterminer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Ces grandeurs nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et elles permettent de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus mis en œuvre dans notre étude.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K qui est définit par la relation suivante:

$$\boldsymbol{K = Qe/Ce} \qquad (\mathbf{IV.11})$$

Avec:

Qe: Quantité de l'Amoxicilline.3H2Oadsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

Donc :

$$\boldsymbol{K = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * \frac{V}{m}} \qquad (\mathbf{IV.12})$$

Les enthalpies d'adsorption (ΔH) ont été calculées en utilisant la loi d'Arrhenius suivante:

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définit comme suit :

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \qquad (\mathbf{IV.13})$$

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTlnK \qquad (\mathbf{IV.14})$$

A l'équilibre ΔG = 0, par conséquent

$$\Delta G^0 = -RTlnK \qquad (\mathbf{IV.15})$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (\mathbf{IV.16})$$

Par conséquent :

$$lnK = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad (\mathbf{IV.17})$$

Avec:

ΔG: L'enthalpie libre (J/mol); ΔH: L'enthalpie (J/mol); ΔS : L'entropie (J /°k.mol);

R: Constante du gaz parfait (J/mol. °K) ; T: La température de la solution (°K).

La détermination de la valeur de l'entropie standard (ΔS^0) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH^0)du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption**.** La valeur de (ΔG^0) nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

CONCLUSION :

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un bécher parfaitement agité, où le liquide est mis contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimique sur le phénomène d'adsorption.

IV. 6. RESULTATS ET DISCUSSION :

Dans cette partie, nous allons exposer les différents résultats obtenus au cours de notre étude à savoir :

Les résultats d'adsorption de l'antibiotique, Amoxicilline par les grains de blé, ainsi que la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

IV.6.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de l'Amoxicilline

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement le temps de contact, la concentration initiale de l'Amoxicilline, la vitesse d'agitation de la suspension, la masse d'adsorbant et la vitesse d'agitation. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde λ= 245 nm.

IV.6.2. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption sert à la description du processus d'adsorption liquide au contact d'un support solide jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Cet équilibre est caractérisé par une concentration du soluté en solution au cours du temps.

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de cet équilibre, on mesure la quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact correspondant à l'équilibre de l'adsorption. Ce temps servira à la planification temporaire des expériences d'adsorption. Il constitue par ailleurs, un paramètre caractéristique de l'adsorption sur notre adsorbant utilisé.

a) Grains de blé brut :

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de l'Amoxicilline3H2Opar les grains de blés à l'état brut.

Pour ce faire, on introduit un volume de 500 ml de la solution d'Amoxicilline 3H2Ode concentration 0.24 g/l, on ajoute 4 grammes d'adsorbant à différentes granulométries.

Le pH du milieu est de 6.20, La température est maintenue constante à 22 ℃ et la vitesse d'agitation est de 100 tr/min.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps allant jusqu'à 50 minutes puis filtrés sur un papier filtre ensuite analysés par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.12

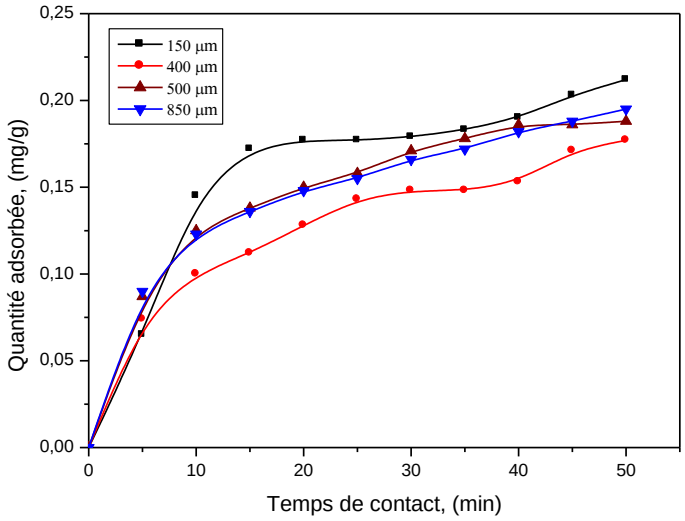


Figure. IV.12. : Influence du temps de contact sur l'adsorption.

L'analyse de la Figure (IV.12) montre que la quantité adsorbée de l'Amoxicilline $3H_2O$ sur les grains de blé à différentes granulométrie augmente avec le temps jusqu'à l'obtention d'un pallier.

Le maximum de la quantité adsorbée et obtenue pour un temps de contact de :

- 50 min pour un diamètre de 850 µ m,
- 40 min pour un diamètre de 500 µm,
- 30 min pour un diamètre de 400µm,
- 20 min pour un diamètre de 150µm.

Pour des temps assez grand, la quantité adsorbée est constante ceci est du à la saturation de la surface d'adsorption et par conséquent il n ya pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A partir de cette étude, on peut conclure que les grains de blé à granulométrie très fines donnent le maximum d'adsorption avec un temps très court (20 minutes).

IV.6.3. Effet de la concentration initiale de l'Amoxicilline3H2O:

L'étude de l'effet de la concentration de l'Amoxicilline3H2Osur l'adsorption à été réalisée en maintenant constants les paramètres suivants : masse de l'adsorbant 4g et le

volume de l'Amoxicilline3H_2Oet vitesse d'agitation (100tr/min) ceci à température ambiante (22 °C). Les résultats de l'adsorption sont présentés sur la Figure (IV.13).

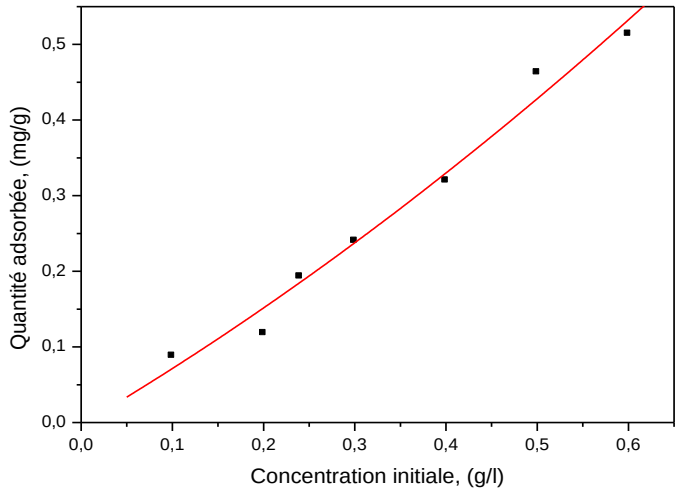


Figure IV.13: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'Amoxicilline

A la lumière des résultats trouvés, on remarque que la quantité dl'Amoxicilline adsorbée par les grains de blés augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat. Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. .

b) grains de blé traité :

- **Préparation de l'adsorbant:**

Les échantillons du grain de blé sont préparés selon l'organigramme suivant :

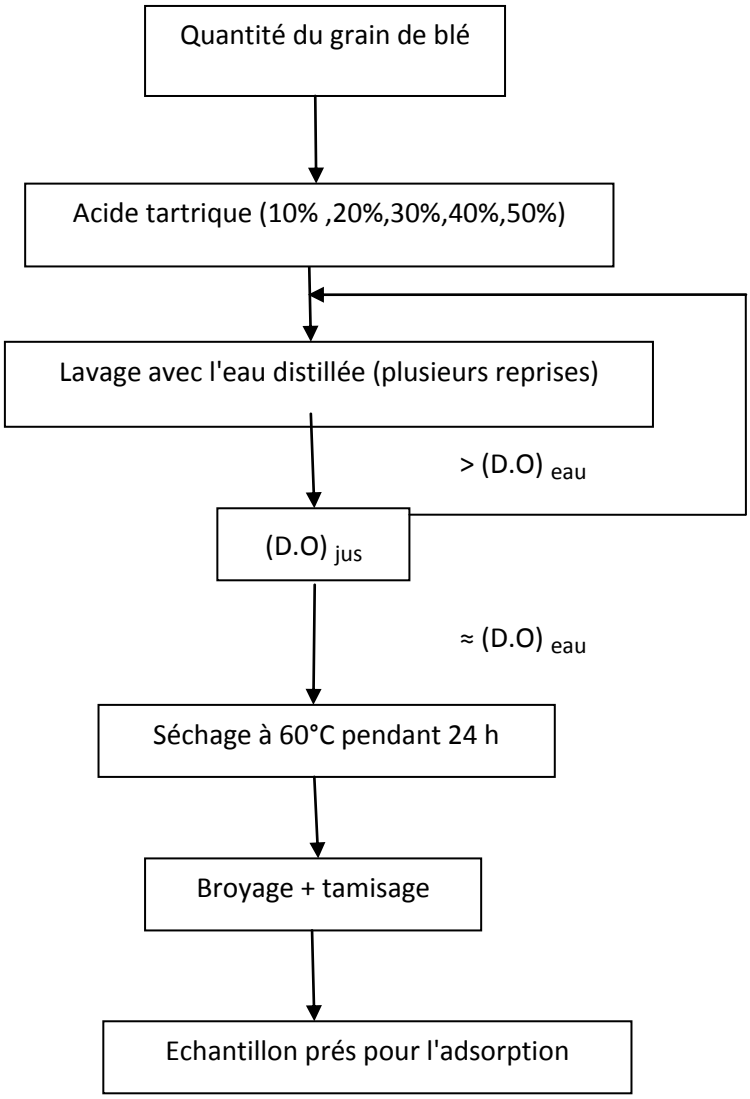


Figure IV.14: Organigramme de préparation du grain de blé

Pour la détermination du temps de contact entre l'Amoxicilline et les grains de blé traités avec de l'acide tartrique, nous avons suivi le même protocole expérimental,
Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.15.

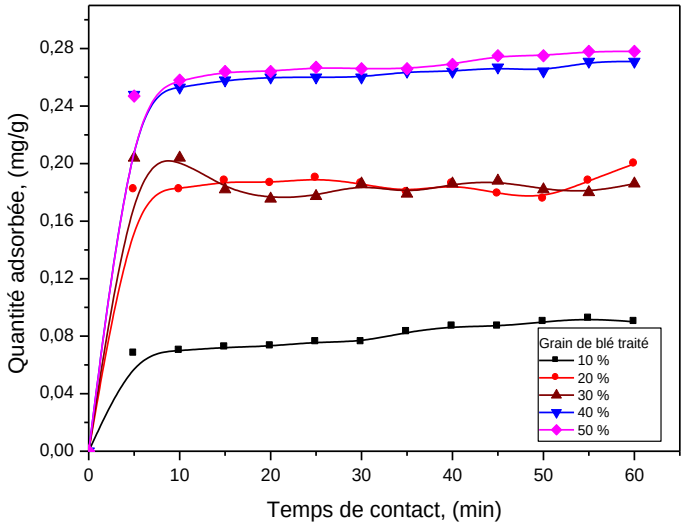


Figure. IV.15. Influence du temps de contact sur l'adsorption.

L'analyse de la figure (IV.15) montre que les grains de blé traités par l'acide tartrique permettent d'avoir une amélioration significative du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Ce temps est estimé à 5 minutes pour toutes les concentrations étudiées.

Afin de bien montrer l'impact de l'acide tartrique sur le pouvoir adsorptionnel, nous avons jugés utile de tracer l'effet de la concentration de l'acide tartrique en fonction de la quantité adsorbée d'Amoxicilline. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.16.

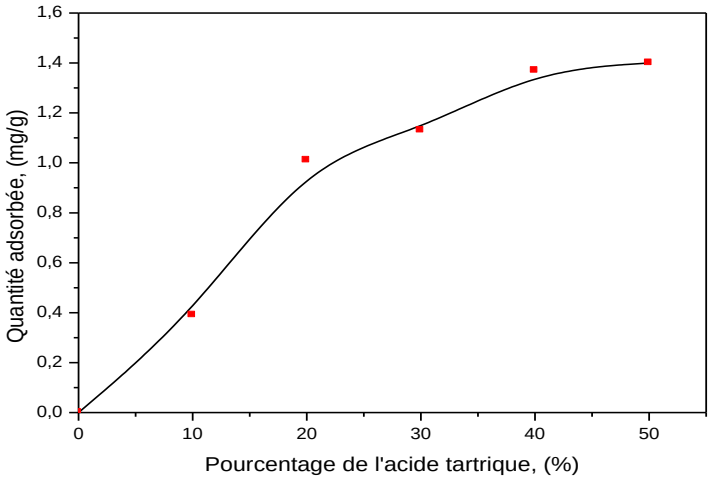


Figure IV.16. Variation de la quantité adsorbée en fonction du pourcentage de la concentration en acide tartrique.

D'après la figure, on remarque que la capacité d'adsorption d'Amoxicilline adsorbées augmente avec le pourcentage de l'acide tartrique jusqu'à une valeur de 0.204 g/l d'amoxicilline fixée.

Le maximum d'adsorption d'Amoxicilline.$3H_2O$est atteint pour un mélange constitué de grains de blé et 30% d'acide tartrique.

IV.6.4. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'Amoxicilline.$3H_2O$:

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité d'Amoxicilline adsorbée a été envisagée par la mise en contact des solutions d'Amoxicilline à une concentration initiale de 0.24 g/l avec des masses d'adsorbants qui varient de à 5 g. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.17.

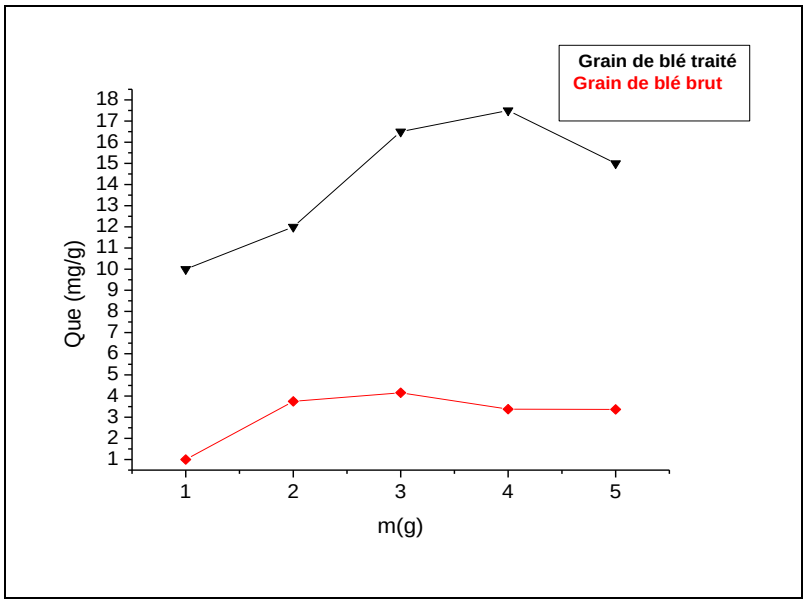


Figure. IV.17. : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'Amoxicilline3H2O

Au vu des résultats, Il apparait que plus la masse des grains de blé augmente dans le milieu réactionnel plus la quantité (le rendement de l'adsorption) de l'Amoxicilline3H2Oretenue augmente également. Ceci est du principalement à l'augmentation de la surface d'échange et à la disponibilité d'un nombre importants de sites d'adsorptions.

Il est à noter que pour une masse de 4 g d'adsorbant le rendement d'adsorption est de 80,4%. Pour les grains de blé traités et de 12 % les grains de blé bruts.

IV.6.5. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est une condition opératoire physique qui n'a pas de relation avec la nature chimique de l'adsorbant utilisé. Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation à pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules.

Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation. Pour ce faire nous avons effectué l'adsorption pour des vitesses d'agitation allant de 100 à 400 tr/min en maintenant les conditions opératoires suivantes constantes : temps du contact (t) = 20 min, masse de l'adsorbant (m) = 4g, volume l'Amoxicilline$3H_2O$(V) = 500 ml, pH = 6.22 et température ambiante 22 °C.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure **(**IV.18) :

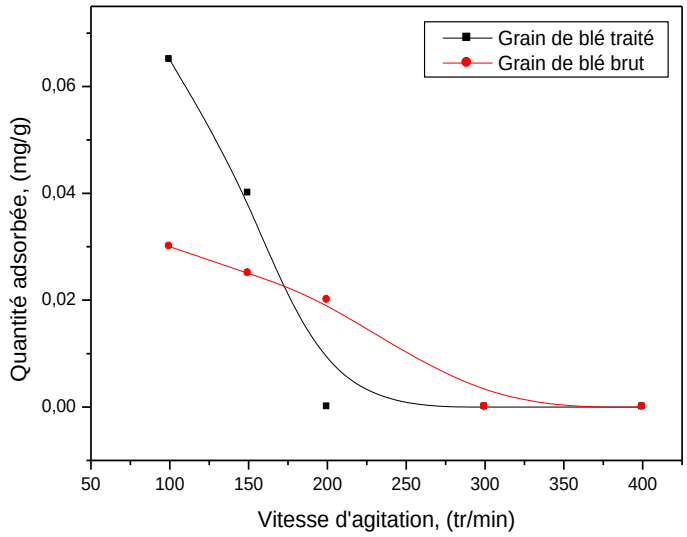


Figure. IV.18. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que pour les grains de blé bruts et traités la quantité adsorbée diminue avec la vitesse d'agitation jusqu' à 275 tr/min, cela signifie qu'à des faibles vitesses la fixation des molécules adsorbées sur les grains de blé est importantes, la vitesse d'agitation optimale est de 100 tr/min pour les deux adsorbants brut et traité.

Les résultats obtenus avec les différents adsorbants sont tracés sur la figure IV.18. Il est à noter que d'après la Figure, la quantité d'Amoxicilline adsorbée reste stable au-delà d'une vitesse d'agitation de 200 tours/min. Les faibles quantités adsorbées pour des vitesses d'agitations inférieures à 100 tours/min sont dues à une dispersion incomplète des particules

de l'adsorbant qui a pour conséquence une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat**.**

IV.6.6. Effet de la température :

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption.

Des essais d'adsorption à différentes températures 25°C, 30°C ,40 °C, 50 °C, ont été réalisées selon le protocole déjà décrit précédement à fin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$par les grains de blé bruts et traités.

Les résultats sont illustrés sur la Figure IV:19

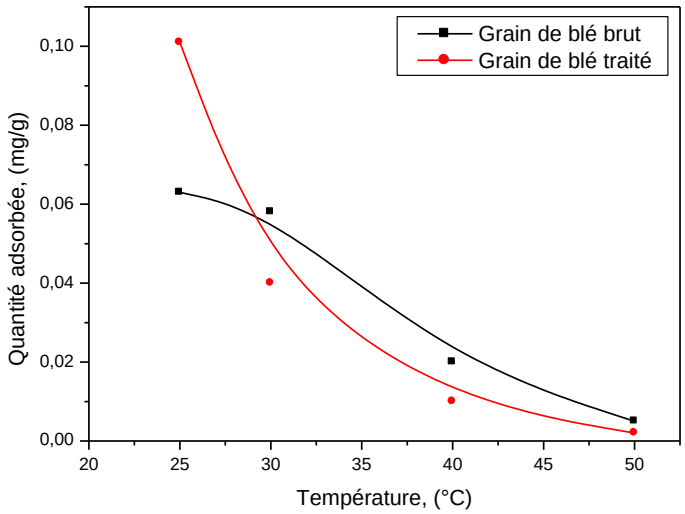


Figure IV.19 : Variation de la quantité adsorbée l'Amoxicilline3H2Oen fonction de la Température.

La figure IV.19 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées de l'Amoxicilline.$3H_2O$sur les grains de blé bruts et traités. Les courbes indiquent que la quantité des molécules adsorbée diminue avec l'augmentation de la température, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption exothermique.

Les faibles températures favorisent la fixation de l'Amoxicilline sur les grains de blé, par contre aux hautes températures nous remarquons une diminution de l'adsorption dû au même phénomène adsorption/ désorption.

Les forces d'attraction entre les grains de blé et l'Amoxicilline sont des forces de type physique (Van Der Waals), ces dernières jouent un rôle important dans l'adsorption des composés de masses moléculaires élevées.

Aussi, l'augmentation de la température augmente la mobilité des molécules de l'Amoxicilline.$3H_2O$aussi bien que produire une réduction des pores dans la structure interne de l'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption avec la température est due au relevé de l'étape de désorption dans le mécanisme de l'adsorption .Cela peut être expliqué par une diminution de la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers les pores, puisque la diffusion est un processus exothermique.

IV.7. ETABLISSEMENT DES L'ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité de l'Amoxicilline.$3H_2O$ adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre pour les deux adsorbants (grain de blé brut et traité) .Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentées sur les Figures IV.20 et sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.

Dans le même dispositif expérimental, on introduit un volume de 500 ml de la solution de l'Amoxicilline.$3H_2O$; puis, on ajoute une quantité de l'adsorbant 2 g ,3 g ,4 g ,5 g .le mélange est agité à une vitesse de 100 tr/min et maintenu à une température de 25°C. Lorsque l'équilibre est atteint, on effectue des prélèvements qui seront filtrés puis, analysés.

IV.7.1. Type d'isotherme d'adsorption

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité d'Amoxicilline.3H2Oadsorbée en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre pour les deux adsorbants. Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentées sur la Figure IV. 19, sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al. Les isothermes d'adsorption sont données par les courbes

$$Qe = f(Ce)$$

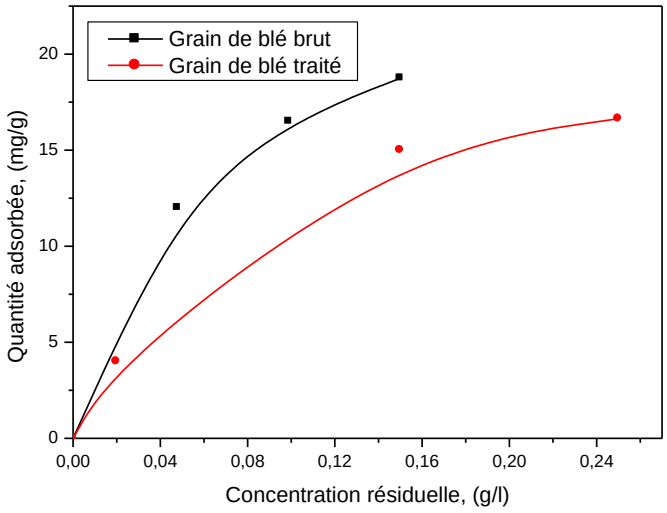


Figure. **IV.20 :** Isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$sur les grains de blé.

D'après l'allure de la courbe, l'isotherme d'adsorption est du type I. La partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbat et le palier signifie la formation d'une monocouche .La courbure indique qu'une grande quantité d'Amoxicilline.$3H_2O$adsorbée à des faibles concentrations au moment ou les sites actifs sont disponible, quand la concentration augmente il devient de plus en plus difficile à l'Amoxicilline.$3H_2O$ de trouver des sites libres pour se fixer.

IV.7 .2. Modélisation des isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Par conséquent, les modèles de Langmuir et de Freundlich, présentés dans la première partie, sont les plus utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux concernant l'adsorption en mode statique de l'Amoxicilline.$3H_2O$sur les deux adsorbants des grains.

IV.7.2 .1. Linéarisation des isothermes d'adsorption :

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, de Freundlich ; qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m, $1/n$, K_L, K_F), a fin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

a) Linéarisation par modèle de Langmuir :

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\boldsymbol{Ce/Qe = [1/(Q_m])\,.\,Ce + 1/(K.Q_m)} \qquad \textbf{(IV.18)}$$

Ce : Concentration à l'équilibre, exprimé en (g/l) ; Qe : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g) ; Q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g) ; K : Paramètre de Langmuir.

En traçant la droite $Ce/Qe = f(Ce)$ et à l'aide de la pente, on détermine les valeurs de la capacité de la monocouche Q_m et du paramètre de Langmuir K.

Les courbes IV.21, IV.22 donnent des droites de la forme $Y = AX + B$, avec Le facteur de détermination R^2.

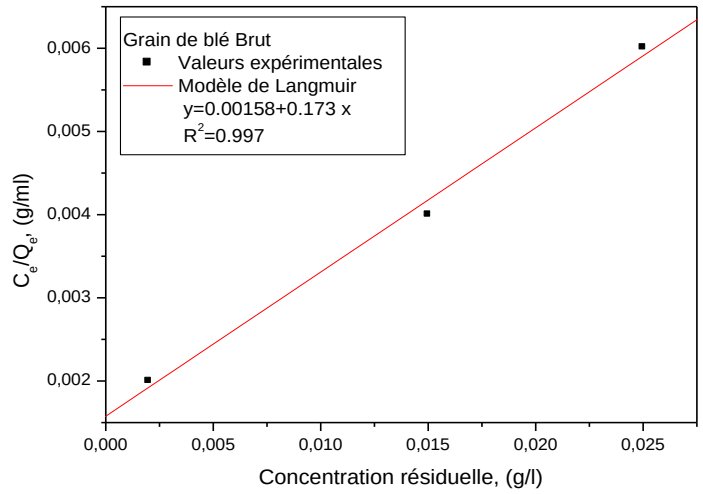


Figure.VI.21 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$sur les grains de blé brut

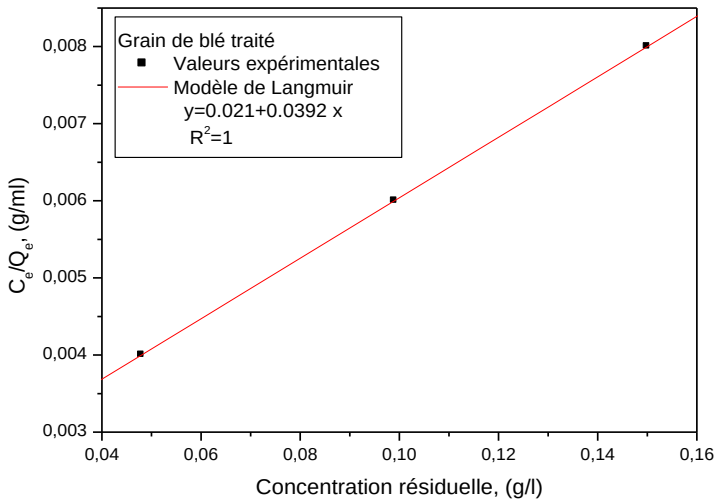


Figure.VI. 22: L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$ sur les grains de blé traité.

b) Linéarisation par modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich est donnée par la formule empirique suivante :

$$\boldsymbol{Ln\ Qe = 1/n\ Ln\ Ce + Ln\ k} \qquad (\mathbf{IV.19})$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de l'adsorption du solide ; n : Constante de Freundlich caractérisant l'hétérogénéité (l'affinité) de l'adsorption.

On trace la courbe LnQe = f (LnCe), on obtient une droite de la forme $Y = AX + B$ ou $1/n$ est la pente de la droite et k est l'ordonnée à l'origine.

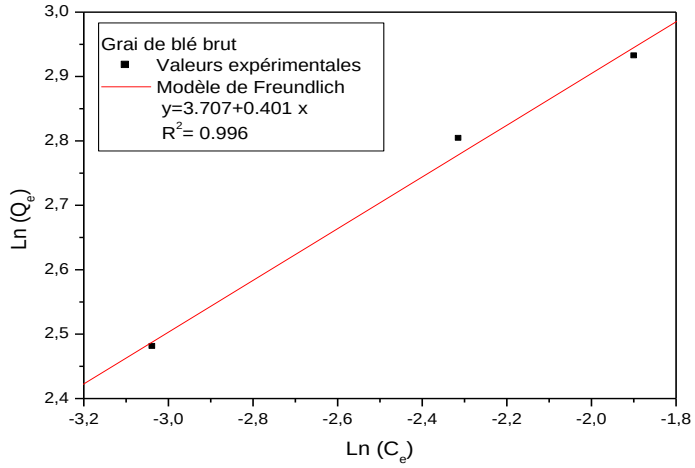


Figure.VI.23 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$ sur les grains de blé brut.

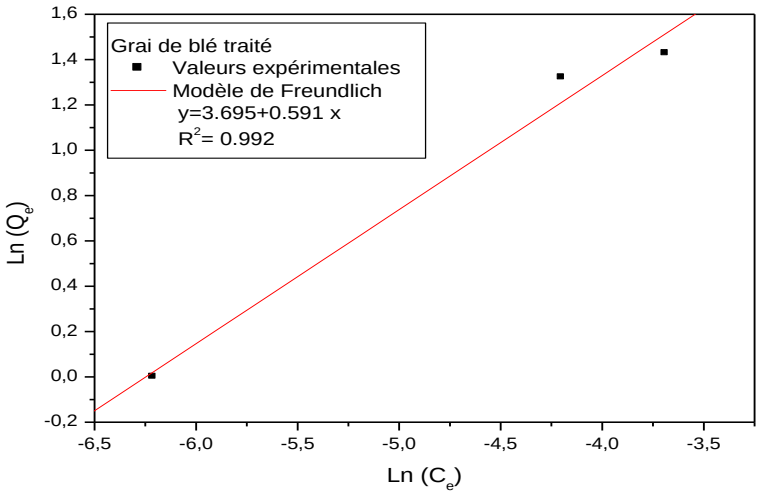


Figure. IV.24 : L'isotherme d'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$ sur les grains de blé traités.

Grâce à un ajustement nous avons obtenu pour chaque loi étudiée des droites avec des coefficients de corrélation très satisfaisante .les diverses constantes déduites des équations de ces droites sont regroupées dans le tableau **.**IV.4 :

Tableau. IV.4. : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich.

Adsorbant	**Modèle de Langmuir**			**Modèle de Freundlich**			
Grains de blé traité	**R^2**	**Q_m (mg/g)**	**K_L (l/mg)**	**R^2**	**1/ n**	**N**	**K_F**
	1	25.51	1.86	0.996	0.59	1.69	40.24
Grains de blé brut	0.997	5.78	109.50	0.992	0.4	2.5	40.73

Nous remarquons que les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les deux modèles sont proches de l'unité ce qui explique la concordance des résultats expérimentaux avec ces modèles.

L'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$suit le modèle de Langmuir avec une quantité maximal d'adsorption de 25,51 et 5.78 mg/g pour les grains de blé traités et bruts respectivement. Le modèle de Langmuir est plus représentatif (R^2 =1) comparé à celui de Freundlich

L'équation de Freundlich décrit les systèmes hétérogènes et l'adsorption réversible, et n'est pas limité à la formation d'une couche unitaire complète.

D'après les valeurs du paramètre 1/n, qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque n = 1, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n < 1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n >1, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

On remarque du tableau IV.4 que les valeurs de 1/n sont inférieures à 1 par la linéarisation de Freundlich, ce qui indique que l'Amoxicilline.$3H_2O$est donc favorablement mieux adsorbée. Et que les valeurs de K_F sont supérieures à 40. Ces résultats indiquent que les deux adsorbants ont une capacité (pouvoir) élevée d'adsorption de l'Amoxicilline.$3H_2O$ dans la solution .Donc l'équilibre d'adsorption mieux décrit par ce modèle et ceci peut être expliqué par la distribution continue des sites d'adsorption et aussi par la présence de sites insaturés

IV.7.3. Etude thermodynamique :

La droite obtenue en portant ln K en fonction de 1/T permet de déterminer la valeur de l'entropie standard (ΔS°) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide d'une part, et sur l'importance des interactions soluté -groupements de surface du solide d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption. La valeur de (ΔG°) nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

Les résultats obtenus représenté sur les figures VI.25 et IV.26.

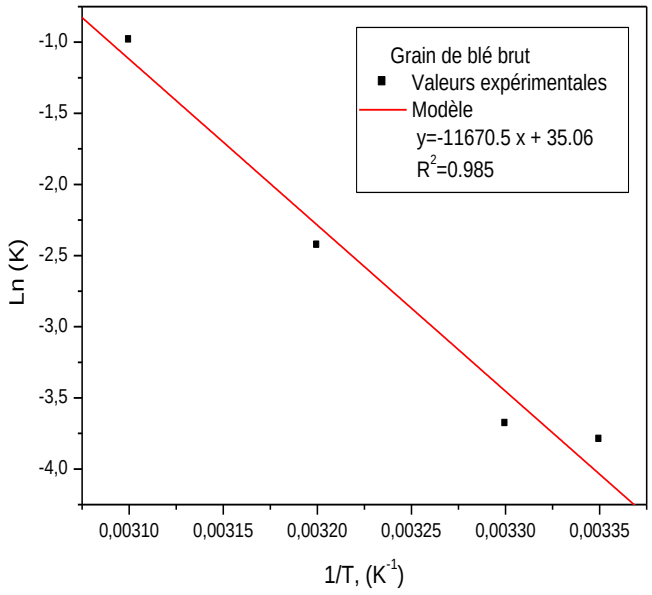


Figure. IV.25: Estimation des paramètres thermodynamiques.

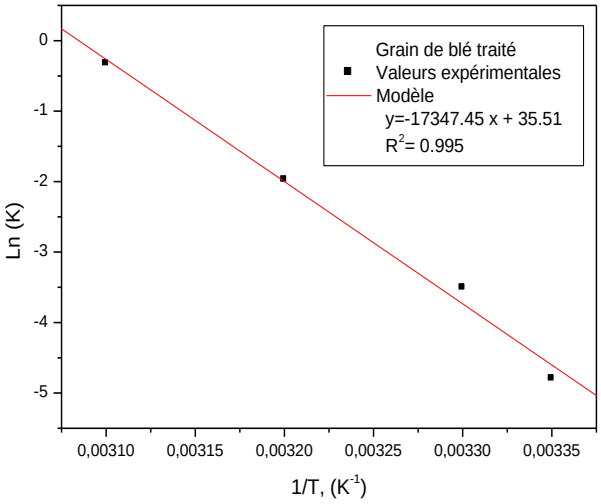


Figure. IV.26 : Estimation des paramètres thermodynamiques.

La représentation de LnK en fonction de $\frac{1}{T}$ donne lieu à une droite dont la pente est égale $-\left(\frac{\Delta H°}{RT}\right)$ qui permet de calculer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'ordonnée à l'origine la valeur d'entropie standard (ΔS°). Ces deux valeurs permettent d'accéder à la valeur de l'enthalpie libre (ΔG).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau .IV.5:

Tableau IV.5: Résultats de l'étude thermodynamique.

Adsorbants	**ΔH° kcal / mol**	**ΔS° kcal / °k.mol**	**ΔG° kcal / mol**
Grain de blé brut	23.2	0.07	-2.350
Grain de blé traité	34.50	0.07	-13.64

L'analyse des résultats du tableau IV.5, montre que le processus d'adsorption sur les grains de blé, se fait avec une réaction spontanée ($\Delta G° < 0$). La valeur négative de ΔH° prouve que le processus d'adsorption de l'Amoxicilline.$3H_2O$sur les grains de blé est exothermique. La nature exothermique du processus est confirmée par la valeur légèrement positive de ΔS°.

En outre, la valeur légèrement positive de ΔS° du processus d'adsorption de l'Amoxicilline.3H_2O indique une augmentation irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface des grains de blé solution pendant l'adsorption.

La valeur de ΔH° des grains de blé traité est supérieure par rapport de ΔH° des grains de blé brut ce qui montre que les grains de blé traité est efficace que les grains de blé bruts.

IV.7.4. Etude de la cinétique d'adsorption

Dans le dispositif expérimental décrit dans la Figure VI.10 On met en contact avec 4 g d'adsorbant, 500 ml de la solution adsorbé (0.24 g / l). La température est fixée à 25°C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps différents. Ils sont ensuite filtrés et analysés par spectrophotométrie UV-visible.

IV.7.4.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren):

La vitesse d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation de Lagergren:

$$\boldsymbol{ln(Q_0 - Q_t) = lnQ_t - K_1 t} \qquad (\mathbf{IV.20})$$

Avec ; Q_0: Quantité adsorbée à l'équilibr en (mg/g) ; Q_t: Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g) ; K_1: Constante de vitesse d'adsorption en (min^{-1}).

On pose que :$L = Q_0 - Q_t$

La représentation graphique du Ln $L = f(t)$ donne des courbes non linéaire ce qui nous ramène à conclure que les résultats expérimentaux d'adsorption de l'Amoxicilline.3H2Osur les grains de blé traités et bruts n'obéissent pas à la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.

.IV. 7.4.2. Modèle cinétique du second ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{\boldsymbol{dQ}}{\boldsymbol{dt}} = \boldsymbol{k_2 (Q_0 - Q_t)^2} \qquad (\mathbf{IV.21})$$

Avec : K_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\boldsymbol{1/(Q_0 - Q_t) = 1/Q_0 + K_2 t} \qquad (\mathbf{IV.22})$$

de concentration initiale 0.24 g / l à T = 25°C par le modèle seconde ordre, est tracés sur la figure IV.27.

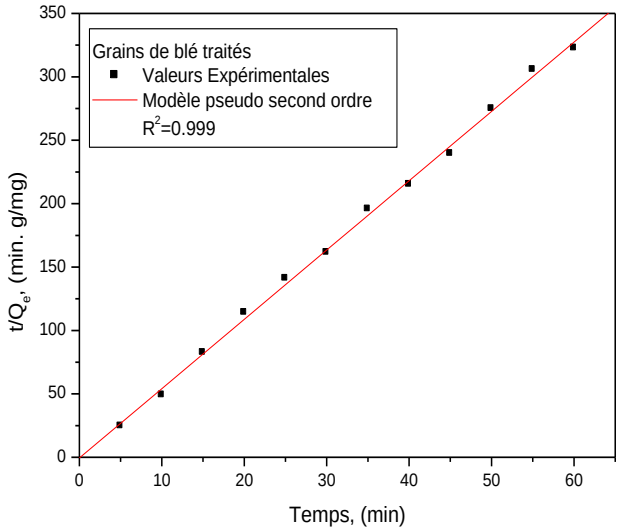


Figure. IV .27: Représentation graphique selon le modèle du second ordre sur les grains de blé traités.

On observe de la figure IV.27 que la linéarisation des résultats d'adsorptions de l'Amoxicilline.3H2Osur les grains de blé traités suit le modèle pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation proche de 1

Le paramètre (K_2), calculé à partir de la pente de la droite, et le coefficient de corrélation R^2 est regroupé dans le tableau **.**IV.6.

Tableau .IV.6 : Détermination de la constante de vitesse d'adsorption de l'Amoxicilline$3H_2O$sur les grains de blé.

Adsorbant	**K_2 (min^{-1})**	**R^2**
Grains de blé traités	5.46	0.999

Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse d'adsorption l'Amoxicilline.$3H_2O$sur les grains de blé traités est importante ce qui permet de dire que le processus d'adsorption est très rapide.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif assigné à **c**ette étude consiste en l'élimination d'un antibiotique issu du complexe antibiotical SAIDAL de Médéa en l'occurrence l'Amoxicilline.$3H_2O$ au moyen des grains de blé à l'état brut et traité par un acide (acide tartrique), adsorbant alternatif, disponible et peu couteux.

L'adsorption de l'Amoxicilline.$3H_2O$ en solution aqueuse sur les grains de blé a été réalisée en mode statique. Il ressort des résultats obtenus une variation du taux d'adsorption de l'antibiotique en fonction de la vitesse d'agitation, de la masse d'adsorbant et de la température. Une cinétique de transfert relativement rapide (temps de contact =5 mn) a été également observée et des taux significatifs de l'ordre de 85 % ont été obtenus dans des conditions optimales des paramètres évalués.

L'analyse des courbes d'évolution du taux d'adsorption dans les intervalles des paramètres étudiés, a permis de cerner les conditions optimales du procédé d'adsorption de l'Amoxicilline.$3H_2O$. De façon générale, un taux d'adsorption de l'ordre de 85% a été obtenu pour

- une concentration initiale en Amoxicilline.$3H_2O$ de 0.24 g/L,
- une masse du grain de blée de 4 g,
- un diamètre des particules des grains de blé de 150µm.

L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination l'adsorbat par les deux matériaux adsorbants à montré que:

- la quantité d'Amoxicilline$3H_2O$ adsorbée par les grains de blé brut, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'Amoxicilline.$3H_2O$ et du temps de contact.
- la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur la quantité des l'Amoxicilline$3H_2O$ adsorbée au-delà de 100 tr/min pour les deux adsorbants.
- une température ambiante est recommandée pour l'élimination de l'antibiotique et ce pour le cas des deux adsorbants.

L'étude des isothermes d'adsorption, montre que l'appartenance au type I de la le modèle de Langmuir est plus représentatif (R^2 =1) comparé à celui de Freundlich ($R^2 \geq 099$) pour décrire l'adsorption de l'Amoxicilline.$3H_2O$ sur les différentes masses des grains de blé.

La capacité d'adsorption obtenue par le modèle de Langmuir a été estimée à 25,5 mg/g pour une suspension de 0.24 g/L.

L'étude thermodynamique a révélée que le processus d'adsorption l'Amoxicilline.$3H_2O$ sur les grains de blé est exothermique ($\Delta H° < 0$), et sa réaction est spontanée ($\Delta G° < 0$).

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'adsorption de l'antibiotique par les deux adsorbants sont encourageants.

Lors de ce travail, nous avons tenté de caractériser au mieux notre matériau et de comprendre les mécanismes d'adsorption. Certains points restent cependant à approfondir, notamment les cinétiques d'adsorption qui doivent être davantage étudiées afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués. En perspective nous envisageons d'étudier le comportement de cet adsorbant dans un milieu aqueux plus complexe.

Références bibliographiques

[1] Mortland M. M., Shaobai S, Boyd S. A, (2007) « Oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », Thèse doctorat, Université de Toulouse.

[2] G. Couderc, (2002) « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel,.

[3] H. Guerrée, (1978) « Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales », Ed. Eyrolles, Paris,

[4] M.A. Slasli, (2003) « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel,.

[5] H. Zhonghua, M.P. Srinivasan et Ni. Yaming, (2001) « Nouvel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons », Carbon, 39, pp 877-886.

[6] Degrémont, (1989) « Memento thechnique de l'eau », Lavoisier. Technique et Documentation.

[7] R.E. GRIM (1953), «Clay mineralogy», édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres).

[8]J. Prone. (1999), Etudes des propriétés de rétention des fluoroupatites vis-àvis de Ni (II), Am (III) thèse de doctorat de l'université paris XI Orsay .

[9] M. Lakhdar, (2003) Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (Application aux argiles expansives de M'sila) ".

[10] O. Bouras, (2003) Propriétés des adsorbants d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, thèse de doctorat n° 02-, université de Limoges.

[11] F. Bergya, (1978) Organisation des molécules polaires par la montmorillonite, Thèse de Doctorat d'Etat, , université de Boumerdes.

[12] A. Baron, A. Bernard, F. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, (1971) L'analyse minéralogique des sols argileux, édition Eyrolles,.

[13] R. Houpert, (1967) Mécanique des sols: introduction à la mécanique des sols, principaux types de sols, structure des sols, Mancy.

[14]O. Bouras, (2003). Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation , thèse de doctorat soutenue n°02.2003Université de limoges.

[15]N. Fagel, (2005). Cours géologie des argiles " département géologie, université de liège. Belgique.

[16] J. Wakim,(2005) Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses, Thèse de Doctorat de l'école Nationale Supérieure des Mines, Paris.

[17] C.T Chiou, D.W Rutherford, (1997) Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays, Clays and Clay Minerals, , 45(6), p : 867 - 880

[18] I. Lefvbre., A. Lajudie, (1987) Détermination des capacités d'échange des argiles, corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques. SES d/87.11,

[19] S.Caillere-S.Henin-M.Rautureau (1974) " les argiles " éditions septima. Paris ,1989.

[20]. Breck et Donald w..zéolite molecular sieves :structure, chemistry and use john Wiley et sons, new- York.

[21] R.C. Hoseney . (1994) , Principle of Cereal Science and Technology, - American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Mn, USA.

[22] A. Surget, C. Barron, (2005) . Histologie du grain de blé, Industrie des céréales 145, 4-7.

[23] D.F. Calderini, L.G. Abeledo, G.A. Slafer (2000). Physiological maturity in wheat based on kernel Water and dry matter. Agronomy Journal 92, 895-901.

[24] T. Evers, S. Millar (2002). Cereal grain structure and development: some implications for quality. Journal of Cereal Science 36, 261-284.

[25] N.L. Kent, A.D. Evers (1994) . Technology of Cereals. Oxford: Pergamon Press Ltd.

Références bibliographiques

[1] M.A. Rolando., R. Malherbe, (2007), Adsorption and diffusion in nanoporous matériels , Edition CRC Press, Taylor et Francis Group.

[2] E. Michael, (2004), Soil and water chemistry: an integrative approach, CRC press

[3]J. Reungoat, (2007), Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes uplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », Thèse doctorat, Université de Toulouse.

[4] S.E. Chitour, (2004) « Physico-chimie des surfaces », Ed. OPU, Algérie,.

[5] **W. Czysz,** (1990), Technologie des eaux résiduaires », Springer-Verlag France, Paris.

[6] S.E. Chitour, (1992), physico-chimie des surfaces, volume II, Edition OPU, Alger

[7] W.I.Weber. B.M. Van Vliet, (1980) Fundamental concepts for application of actived carbon in water and waste water treatment, Ed suffet I.H and Mac guire T.M, Ann.Arlour science, michregan (USA), 1, 15, 41,.

[8] W.K. Traegner , M.T. Suidan, (1981), Evaluation of surface and film diffusion coefficients for Carbon adsorption on, Water Roséarch 23 267-173.

[9] S .E. Chitour, (1981) Introduction à la catalyse, 2°Edition OPU.

[10] S.E Chittour, (1992), Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liqude-solide,p.415-17.

[38] I. I. Salam, T. J. Bandoz, **(2005),** « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », Journal of Colloid and Interface Science 264 37-312.

[12] S. E. Chitour, (1981) **«** Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger.

[13] M. A. Slasli, (2002) Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de Neuchâte.

[14] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, (2005) Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, Chemosphere 58 1049-1070.

[15] P. Ribereau-Gavon, (1968), Les composés phénoliques des végétaux, édition Dunod, Paris.

[16] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien, P. Lamblin, (1984) , Détermination des phénols dans les effluents aqueux, Revue des Sciences de l'Eau, 3 19-28.

[17] G. Limousine, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry 22 (2007) 249-275.

[18] F. Rouesac, A. Rouesac, (2000), Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, édition Dunod, Paris.

[19] R. Desjardins, (1993) Traitement des eaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.

[20] .C.E.Chitour, (1981) Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, 2eme édition.

[21] A.W. Adamson, Physical chemistry of surfaces, 3rd edition Willey, 1976, NewYork.

[22] A. Mellah, A. Boualia, K. Menacer, T. Aissaoui, (1993) Adsorption of organic matter contained in industrial H3PO4 onto bentonite bath contact time and kinetic study applied chey science", Volume 7,1993, p : 431, 445.

[23] P. Savenko, Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, 1974, p : 35 -42.

[24] O. Opeterson, (1959) Ansuful adsorption, isotherm, phys, chem, p: 10, 24, 63.

[25] F. Edeline, (1992) Epuration physico-chimique l'eau, théorie et technologie, CEBEDOC, 2eme édition, SPRL, 1992.

[26] S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Sahan, (2007), Removal of Cu(II), Zn(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, Adsorption 13 41-51.

Références bibliographiques

[1] : « Techniques de l'ingénieur, Bioprocédés », Paris, FRANCE (2007) (Revue), vol. BIO2, n°J6008, [Note(s): J6008.1-J6008.12].

[2] : Viel C. (2008). Jacques Tréfouël, « Itinéraires de chimistes », Laurence Lestel, SFC/EDP Sciences. pp.519-524

[3] : « Antibiotiques, antibiorésistances et pathogènes », Anniet Laverman et Laurence Lestel, Université Pierre et Marie Curie-CNRS, (2009).

[4] : AFSSA. Agence française de sécurité sanitaire des aliments (2006),

« Usages vétérinaires des antibiotiques, résistance bactérienne et conséquences pour la santé humaine ».

[5] : Perrin R. et Scharff J.-P. (1997), « Les antibactériens, les antibiotiques », Chimie industrielle, Masson. pp.754-761.

[6] : D.yala, A.S.Merad, D.Mohamedi, M.N.Ouar Korich, « Classification et mode d'action des antibiotiques », médecine du Maghreb 2001 n^0=91.

[7] : JP. Euzéby, « Abrégé de Bactériologie Générale et Médicale à l'usage des étudiants de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse ».

[8]: Brogden RN, Carmine A, Heel RC, Morley PA, Speight TM, Avery GS. Amoxycillin/clavulanic acid: areview of its antibacterial activity, « pharmacokinetics and therapeutic use ». Drugs (1981).

[9]: Dave Bernier, « Etude et modélisation de la cinétique orale de l'Amoxicilline chez le porcelet sevré », Université de Montréal, (2008).

[10]: « Résumé des caractéristiques du produit BIOAMOXI 500 mg/g poudre pour solution orale » -Grand-Duché de Luxembourg- Division de la pharmacie et des médicaments,

(30 Avril 2003).

[11]: OFFICE KIRKPATRICK Avenue Wolfers, 32 B-1310 LA HULPE, « Procédé de préparation de béta-lactames», DSM IP Assets B.V, Numéro et date du bulletin Européen de la publication de la demande du brevet 2006/07 du (15 février 2006).