**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA**




**F**aculté de **T**echnologie

**D**épartement de **G**énie des **P**rocédés et **E**nvironnement

# Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

---

**ELABORATION DE BIOMATERIAU LIGNO-CELLULOSIQUE PAR ACTIVATION PHYSICO-CHIMIQUE APPLICATION TECHNOLOGIQUE**

---

**Proposer et diriger par**

**Dr BENAISSA FAIZA**

**Réaliser par**

**DOUIHASNI SOUMIA**

**BENALI ROMIKA**

**Promotion 2023/2024**

# *Remerciement*

*Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'ouvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et sincère reconnaissance ainsi que nos vifs remerciements :*

*A ALLAH tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener ce travail Jusqu'au bout.*

*A toute l'équipe du Laboratoire de Génie de procédés, pour leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils.*

*A notre encadreur* ***Dr Benaissa Faiza*** *maitre de conférence à l'université yahia fares de Médéa pour son aide, ses remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au laboratoire, et surtout ses critique judicieuse, On le remercie pour le soutien moral et pour sa disponibilité et sa patience lors de la réalisation de ce mémoire. On a trouvé auprès d'elle la compétence, rigueur, générosité et sympathie.*

*Nous adressons tous nos remerciements aux membres du jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer de ce travail.*

*Nous remercions également* ***M$^{elle}$. Ben Haoua Mariem*** *pour son aide et toute L'équipe de laboratoire de génie des procédés et environnement.*

*Nous remercions bien évidement nos chères amies pour leurs conseils, remarques et Encouragements qu'ont été judicieux et constructifs.*

*Sans oublier nos familles, parents, frères et sœurs, qui nous ont toujours soutenu durant nos années d'études autant financièrement que moralement*

*Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicace*

*Louanges et remerciements à ALLAH, qui a permis d'arriver cette étape de mon parcours universitaire, c'est le fruit de l'effort et de la réussite grâce à ALLAH Tout Puissant.*

*Avec mes sentiments de gratitudes les plus profonds, je dédie*

*ce modeste travail*

*A mes très chers parents sans eux je n'ai pas pu être ce que*

*je suis, en reconnaissance de leurs efforts, leurs amours et*

*leur encouragement durant toutes mes études et mes*

*recherches*

*À mes deux adorables parents,*

*À Mes chers frères,* ***ABDELLAH ,YAHIA ,YACINE***

*Auquel je souhaite une très*

*bonne continuité et réussite dans la vie.*

*À ma compagne fidèle, amie des années,* ***FATIMA ZAHRAA***

*A ma chère binôme* ***ROMIKA*** *À tous mes amis de promotion de 2$^{éme}$ année Master génie des procédés (GPE) À toute personne qui occupe une place dans mon cœur*



***SOUMIA***

# *Dédicace*

*A **mon cher papa** qui n'a jamais cessé de croire en moi,*

*merci pour tes sacrifices, ta patience,*

*Merci pour tous ce que tu m'as donné,*

*Ce mémoire est le fruit de votre générosité, j'espère que je serais une source de fierté pour toi*

*A la belle étoile qui veille sur moi,*

*La bougie de ma vie à l'être le plus pure,*

*Plus honnête, qui est toujours présente dans les étapes plus importantes de ma vie comme celle-là ce mémoire est le fruit de votre prière.*

***A Maman** aucun mot ne peut s'exprimer ce que t'es.*

***A Ma famille** et qui m'ont aidée d'une façon ou d'une autre dans l'achèvement de ce travail*

*A Ma chère binôme **Soumia***



***Romika***

## ملخص

يهدف العمل الحالي إلى تطوير مادة حيوية لجنوسليلوزية عن طريق التنشيط الفيزيائي والكيميائي لقشور اللوز والجوز ودراسة فعاليتها في القضاء على المضادات الحيوية. الخطوة الأولى هي إعداد وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد. وعلى وجه الخصوص، تم التنشيط الكيميائي والحراري للأصداف والذي تم باستخدام أربع معالجات مختلفة: المعالجة بحامض الكبريتيك، المعالجة بحمض الأسيتيك والفورمالدهيد، المعالجة بالصودا والمعالجة الحرارية (الكلس). التعديل الكيميائي جعل من الممكن الحصول على مساحة سطحية كبيرة ومحددة، وإنشاء المسام بأشكال مختلفة وتعديل التركيب الكيميائي. بينما أبرزت المعالجة الحرارية الزيادة في محتويات الكربون، كل هذه الصفات تولد مواد ماصة مثالية تقريبًا. أظهرت دراسة امتزاز المضادات الحيوية على القشور الخام والمنشطة محصول إزالة جيد بمعدلات إزالة تتجاوز 80% لـ AMX و75% لـ PNG على قشور اللوز والجوز المنشط في الظروف المثالية التالية: الوقت = 120 دقيقة. نسبة الكتلة إلى الحجم 100/0.5، تركيز الصبغة = 1 جم/لتر لـ PNG و4 جم/لتر لـ AMX، ودرجة الحموضة الطبيعية ودرجة الحرارة المحيطة. التنشيط الحراري له كفاءة جيدة جدًا في الاحتفاظ بالمضادات الحيوية.



**الكلمات المفتاحية:** قشرة للوز، قشرة الجوز، الامتزاز، الأموكسيسيلين، البنسلين جي



## Résumé

Le présent travail a pour but l'élaboration d'un biomatériau lignocellulosique par activation physico-chimique des coquilles d'amande et de noyer et d'étudier son efficacité dans l'élimination des antibiotiques. La première étape consiste à préparer et à déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux. En particulier, l'activation chimique et thermique des coquilles qui était effectuée à l'aide de quatre traitements différents : traitement par l'acide sulfurique, traitement par l'acide acétique et la formaldéhyde, traitement par la soude et par traitement thermique (calcination).La modification chimique a permis l'obtention d'une surface spécifique considérable, la création des pores en différentes formes et modification de la structure chimique. Tandis que le traitement thermique a mis évidence l'augmentation des teneurs en carbone .Toutes ces qualités engendrent des adsorbants quasi idéal. L'étude de l'adsorption des antibiotiques sur les coquilles brutes et activées a montré un bon rendement d'élimination avec des taux de d'élimination qui dépassent 80 % pour AMX et 75 % pour PNG sur les coquilles d'amande et de noyer activées au conditions optimales suivantes : temps=120 minutes, rapport masse volume 0.5/100, concentration en colorant =1g/l, pour la PNG et 4g/l pour AMX , le pH naturel et température ambiante. L'activation thermique présente une très bonne efficacité de rétention des antibiotiques.



**Mots clés :** coquille d'amande, coquille de noyers, adsorption, amoxicilline, pénicilline G



## Abstract

The present work aims to develop a lignocellulosic biomaterial by physicochemical activation of almond and walnut shells and to study its effectiveness in the elimination of antibiotics. The first step is to prepare and determine the physicochemical characteristics of the materials. In particular, the chemical and thermal activation of the shells which was carried out using four different treatments: treatment with sulfuric acid, treatment with acetic acid and formaldehyde, treatment with soda and by heat treatment. The chemical modification made it possible to obtain a considerable specific surface area, the creation of pores in different shapes and modification of the chemical structure. While the heat treatment highlighted the increase in carbon contents. All these qualities generate almost ideal adsorbents. The study of the adsorption of antibiotics on raw and activated shells showed a good elimination yield with elimination rates which exceed 80% for AMX and 75% for PNG on almond and almond shells. walnut activated at the following optimal conditions: time = 120 minutes, mass-volume ratio 0.5/100, dye concentration = 1g/l, for PNG and 4g/l for AMX, natural pH and ambient temperature. Thermal activation has very good antibiotic retention efficiency.



**Keywords:** almond shell, walnuts shell, adsorption, amoxicillin, penicillin G

# LISTE DES ABREVIATIONS

**S:** Capacité d'adsorption(à l'équilibre) (mg/g) ou(m mole/g).

$S_{max}$: Capacité ultime d'adsorption formant la couche mono moléculaire.

K : Constante d'équilibre d'adsorption.

CRE : Capacité de rétention d'eau

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

C0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : le rendement de décoloration

PNG : Pénicilline G

AMX :Amoxicilline

T : Température absolue (K)

t :Temps de contact (min)

V : Volume de solution

λmax : Longueur d'onde maximale

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

UV : Ultraviolet

mi : masse intiale.

mf : masse finale

# LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Structure de la paroi cellulaire de la biomasse ligno-cellulosique.....3

Figure I.2. Structure chimique de la cellulose… ..... 4

Figure I. 3. Structure chimique de l'hémicellulose.....5

Figure I.4. Structure chimique de la lignine ..... 5

Figure I.5 .L'effet de prétraitement sur la biomasse

…

.....

6

Figure. I.6. Les arbres d'amandes….....9

Figure I.7. Les fleurs d'amandier….....10

Figure I.8. Les fruits d'amande.....11

Figure I.9. Les graines d'amande .....11

Figure I.10. Arbre de noyers.....13

Figure I.11 : feuilles de noyer….....13

Figure I.12. Chatons males de noyer ..... 14

Figure I.13. Fleurs femelles de noyer… ..... 14

Figure I.14 : Photographie de la noix de noyer… .....14

Figure I.15. Structure d'Amoxicilline….....16

Figure I.16. Structure de Pénicilline ..... 16

Figure I.17. Etape décrivant la phénomène d'adsorption… .....19

Figure. I.18. Les isothermes d'adsorption en phase liquide… .....24

Figure I.19. Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir… .....26

Figure. I.20. Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. (Freundlich, 1906).....27

Figure II. 1. pH mètre ..... 31

Figure II. 2. Spectrophotomètre FTIR-8400….....31

Figure II. 3. (A) Coquilles d'amande (B) coquilles de noyer…. .....32

Figure II. 4. Les coquilles broyées (A) Amande (B) Noyer… ..... 33

Figure II. 5. Les différentes granulométries après tamisage des poudres (A) Amande (B) Noyer… ..... 34

Figure II . 6 . Tamiseuse de type RETSCH… ..... 35

Figure II. 7. pH mètre ..... 36

Figure II. 8. Conductimètre..... 36

Figure II. 9. Spectrophotomètre FTIR-8400….....37

Figure .II .10 détermination de la teneur en cendre… ..... 39

Figure II .11 . Test de Gonflement ..... 40

Figure.II.12. Poudre calcinée (A) Amande (B) Noyer… ..... 41

Figure II. 13. (A) activation Amande (B) activation Noyer… ..... 42

Figure II.14. Poudre activée par NaOH (A) Amande (B) Noyer….....43

Figure II .15. Activation de formaldéhyde (A) Noyer (B) Amande.....43

Figure II.16. Activation de l'anhydride acétique (A) Noyer (B) Amande ..... 44

Figure II.17. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240… ..... 45

Figure II.18 : Spectre d'adsorption UV/Visible (A) AMX, (B) PNG… ..... 47

Figure II.19. Courbe d'étalonnage d'AMX à λmax…. ..... 48

Figure II.20.Courbe d'étalonnage de PNG à λmax ..... 48

Figure II.21. Spectre FTIR coquilles d'amande et de noyer….....50

Figure .II.22 Effet de temps sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles d'amande et de noyer brutes et activées (C=4g /l, m=0.2 g, T= 25°C)… ..... 52

Figure .II.23. Effet de temps sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande et de noyer brutes et activées (C=1g /l, m=0.2 g, T=25°C) ..... 52

Figure III.24. Effet de pH sur la cinétique d'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer (Co=1g/l, m=0.2g, T=25°C)…..... 53

Figure II.25. Effet de pH initial sur adsorption de PNG sur les coquilles d'amande (Co=1g/l, m=0.2g, T=25°C)… ..... 54

Figure II.26. Effet de pH initial sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles d'amande (Co=4g/l, m=0.2g, T= 25°C)…..... 54

Figure II.27. Effet de pH initial sur adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer (Co=4g/l, m=0.2g, T= 25°C)…..... 55

Figure .II.28 Effet des masses sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande (C = 1g/l, T=22.5°C, pH initial=7.00)… ..... 56

Figure.I.29. Effet des masses sur l'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer brutes (C = 1g/l, T=25°C, pH initial=7.00) ..... 56

Figure.II.30. Effet des masses sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles amande (C = 4g/l, T=25°C, pH initial=7.00) ..... 57

Figure.II.31. Effet des masses sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer (C = 4g/l, T=25°C, pH initial=7.00) ..... 57

Figure.II.32 . Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles d'amande (m=0.2g, T=22.5°C, pH=7.00)… ..... 58

Figure.II.33. La courbe de effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer (m=0.2g, T=25°C, pH=7.00)…..... 59

Figure.II.34. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande (m=0.5g, T=25°C, pH=5.53)… ..... 59

Figure.II.35. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer (m=0.5g , T=25°C , pH=5.53)..... 60

Figure.II.36 . Effet de la température sur l'adsorption d'amoxicilline des coquilles d'amande (Co=4g/l, m=0.2g, pH initial=7.00).....61

Figure.II.37.Effet de la température sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer (Co=4g/l, m=0.2g, pH initial=7.00).....61

Figure.II.38. Effet de la température sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande (Co=1g/l, m=0.2g, pH initial=7.00) .....62

Figure II.39. Effet de la température sur l'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer (Co=10mg/l, m=0.2g, pH initial=7.00) .....62

Figure.II.40 : Cinétique d'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande activées (C=1g /l, m=0.5 g, T=25°C,
pH=5.53).....63

Figure II.41 . Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur les coquilles de noyer (C=4g /l, m=0.5 g, T=25°C, pH=5.53)… .....63

Figure II.42. Cinétique d'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande (C=1 g /l, m=0.5 g, T=25°C, pH=5.34) .....64

Figure II.43. Cinétique d'adsorption AMX sur les coquilles de noyer (C=4 mg /l, m=0.5 g , T=25°C , pH=5.34) .....64

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Différences principale entre les deux types d'adsorption…..18

Tableau II.1. Matériels et Produits utilisés…..28

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'amoxicilline.....29

Tableau II.3. Caractéristiques physico-chimiques de pénicilline G.....30

Tableau III .4. Caractéristique physico-chimiques des coquilles d'amande et de noyer.....49

# SOMMAIRE

**Remerciements**

**Dédicace**

**Résume**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**INTRODUCTION GENERALE.....1**

**CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

I. 1.Généralités sur biomatériaux lignocellulosique.....3

I.1.1. Définition….....3

I.1.2. Composition et structure .....3

I.1.2.1. La Cellulose….....3

I.1.2.2. L'hémicelluloses ..... 4

I.1.2.3.La lignine….....5

I.1.3. La source de biomatière ligno-cellulosique.....6

I.1.4.Prétraitement de la matière ligno-cellulosique ( Activations )….....6

I.1.4. Généralités sur les amandes et les noyers(Le Juglans regia).....9

I.1.4.1. Les amandes… ..... 9

I.1.4.1.1. Historique .....9

I.1.4.1.2. Arbre d'amande .....9

I.1.4.1.3. Les fleurs… ..... 10

I.1.4.1.4. Le fruit .....10

I.1.4.1.5. Les graine ..... 11

I.1.5. Les noyers (Le Juglans regia) .....12

I.1.5.1 Historique .....12

I.1.5.2 Arbre de noyer (Le Juglans regia)… .....12

I.1.5.3 Le fruit .....14

**I.2.** Généralités sur les antibiotiques… .....15

I.2.1. Introduction… ..... 15

I.2.2. Définition des antibiotiques…..... 15

I.2.3. Amoxicilline… .....15

I.2.4. Pénicilline G…..... 16

**I.3.** Adsorption… .....17

I.3.1. Introduction… ..... 17

I.3.2. Définition…..... 17

I.3.3. Les type d'adsorption… .....17

I.3.3.1 Adsorption chimique… ..... 17

I.3.3.2. Adsorption physique ..... 18

I.3.4. Cinétique d'adsorption… ..... 18

I. 3.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre ..... 20

I.3. 4.2. Modèle de pseudo-second ordre..... 20

I.3.4.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire ..... 20

I.3.5. Facteurs influents l'adsorption… ..... 21

I.3..5.1. Facteurs caractérisant l'adsorbât… ..... 21

I.3.5.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant… ..... 21

II.3.5.3. La température du milieu… ..... 22

I.3.5.4. Le pH de la solution… ..... 22

I.3. 5.5.La masse d'adsorbant… ..... 22

I.3. 5.6. La concentration initiale d'adsorbât… .....23

I.3.5.7. Le temps d'équilibre.....23

I.3.6. Classification des isothermes d'adsorption….....23

I.3.6.1. Classe L….....24

I.3.6.2. Classe S ..... 24

I.3.6.3. Classe H… .....25

I.3.6.4. Classe C.....25

I.3.7. Modèles des isothermes….....25

I.3.7.1. Le modèle de Langmuir… .....25

I.3.7.2. Modèle de Freundlich….....27

## CHAPITRE II. ETUDE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction….....28

II.2. Matériels et Produits… ..... 28

II.2.3. Méthodes d'analyse ..... 30

II.3 Préparation et caractérisation des coquilles d'Amande et de noyer….....32

II.3.3.Préparation des échantillons d'adsorbants… ..... 32

II.4. Méthodes d'analyse..... 35

II.4.1. La pesée des produits utilisés…..... 35

II.4.2 .Etude granulométrique… ..... 35

II .4.2. pH mètre ..... 36

II.4.2. La conductimétrie..... 36

II.4.3 .Analyse infrarouge à transformée de Fourier…..... 37

II.5. Caractérisation physico-chimique des biomatériaux utilisés ..... 38

II.5.1. Méthodes de caractérisation physique… ..... 38

II.5.1.1 Matières sèches et humidité… ..... 38

II.5.1.2.Matière volatile et teneur en cendres… ..... 38

II.5.1.2. Proprités en millieu aquex..... 39

II.5.1.2.1 . Capacité de rétention d'eau…..... 39

II .6.1.2.2 . Gonflement…..... 40

II.6.1.1.2.3. pH d'équilibre ..... 40

II.2.4 Activation des matériaux… ..... 41

II.7.3. Traitement avec de la soude caustique..... 42

II.7.4. Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)…..... 43

II.7.5. Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation)… ..... 44

III.8.Analyse Spectroscopique UV /Visible… ..... 45

III .8.1.Préparation de la solution pour spectromètre ..... 45

III.8.2. Détermination de la longueur d'onde maximale…..... 45

III.8.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage..... 48

III.9. Résultat et discussion….....49

III.8.1. Caractérisation physico-chimique des poudres d'amades et Noyer ..... 49

III.8.2. Caractérisation FTIR des Amandes et des Noyers… ..... 50

III.8.3. Adsorption des antibiotiques sur les coquilles d'amandes et de noyer .....51

III.8.3.1. Effet de temps de contact….....51

III.8.3.2. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption des antibiotiques sur les coquilles d'amande et de noyer… .....53

III.8.3.3. Effet de la masse d'adsorbant… ..... 55

III.8.3.4. Effet de concentration initiale….....58

III.8 .3.5.Effet de la température.....60

II.8.3.6.Cinétiques d'adsorption des antibiotiques sur les coquilles activées… .....63

II.9. CONCLUSION.....66

**CONCLUSION GENERALE.....67**

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES.....69**

Malgré la grande importance de l'industrie médicale  dans la vie humaine. Cependant, cela présente un risque pour sa santé en raison des difficultés auxquelles il est confronté dans la gestion des déchets.

Les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continuelle et de leur persistance dans l'écosystème aquatique. Cette pollution provient de la consommation humaine.

L'agriculture et l'industrie pharmaceutique constituent aussi des sources importantes de pollution du milieu aquatique

L'accumulation de ces substances dans l'environnement peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre.

Cette pollution accrue suscite d'une part, une prise de conscience du problème dans le monde et d'autre part, un effort de recherche considérable est réalisée pour remédier à ce problème.

Parmi les procèdes de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des antibiotique est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de valoriser des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, les coquilles d'amande et de noyer  afin d'éliminer des antibiotiques par adsorption et d'améliorer leur capacité de rétention par activations chimiques.

De ce fait, notre mémoire est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

- Le premier chapitre met l'accent sur la synthèse bibliographique en commençant par la valorisation des sous-produits agroalimentaire, des généralités les biosorbants notamment les coquilles d'amandes et de noyers, leurs compositions, leurs propriétés fonctionnelles et leurs domaines d'utilisation. Ainsi qu'un aperçu générale sur les antibiotique et plus précisément l'amoxicilline et la pénicilline G, et enfin une description sur les différents phénomènes d'adsorption.

- Le deuxième chapitre est fondé sur l'étude expérimentale proprement il décrit en premier palier la méthodologie expérimentale suivie dans ce travail, la présentation et la caractérisation physico-chimique et structurale des différents adsorbants avant et après activation chimique et thermique. En deuxième palier nous présentons l'adsorption des antibiotiques sur les différents supports préparés auparavant en se basant sur l'étude de l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la capacité de rétention de ces polluants.
- Et enfin nous concluons notre étude par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats et des perspectives.

## I. 1.Généralités sur biomatériaux lignocellulosique

### I .1.1. Définition

La matière lignocellulosique est un constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Elle est la source renouvelable la plus abondante de la planète [1]. C'est une matière complexe se compose de trois composants de base **:** la cellulose, l'hémicellulose et la lignine et d'autres composants comme la pectine, les protéines, les extractives et des composés minéraux qui sont également présentent avec des quantités faible. La cellulose et l'hémicellulose représentent 70 à 80 % du poids sec, alors que la lignine représente environ 10 à 25 % [2].

### I.1.2. Composition et structure

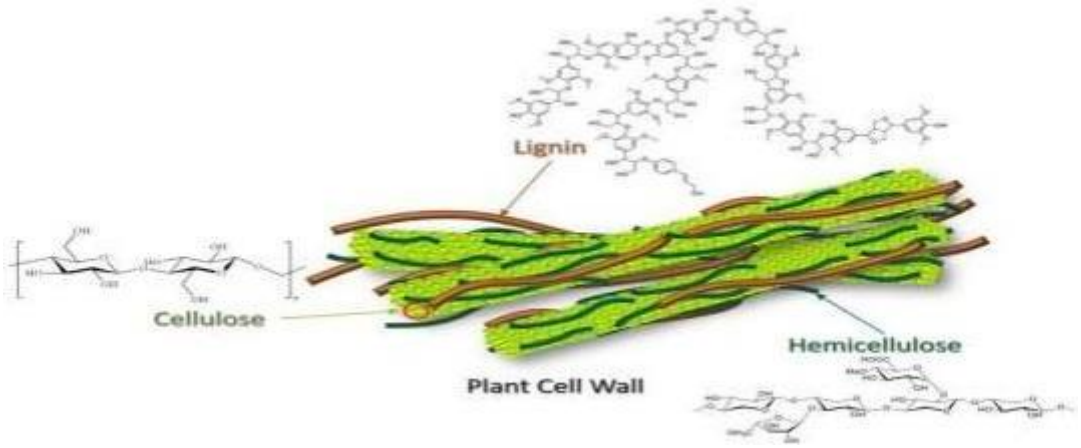



**Figure I. 1 :** Structure de la paroi cellulaire de la biomasse ligno-cellulosique [3].

#### I.1.2.1. La Cellulose

C'est une composante linéaire composée de monomères β-D glucopyranose de glucose à longue chaîne liés par des liaisons β-(1,4)-glycosidiques, l'unité répétitive dans la cellulose est la cellobiose, un disaccharide se compose de deux molécules de glucose [2].Les chaînes cellulosiques sont composées d'environ 1000 unités de D-glucose, qui sont disposées en microfibres. Ces fibrilles forment une matrice lignocellulosique avec des liaisons hydrogène, ce qui rend sa structure très résistante, solide et compacte. La cellulose est organisée par des liaisons d'hydrogène intramoléculaires, ainsi que des forces van der Waals, ce qui la rend

cristalline. Lorsque des liaisons plus faibles se produisent dans la structure, la structure de la cellulose est amorphe (figure I.2).

La cellulose a un degré élevé de polymérisation, en raison de laquelle elle a une faible fébrilité et donc insoluble dans l'eau et la plupart des solvants [4].

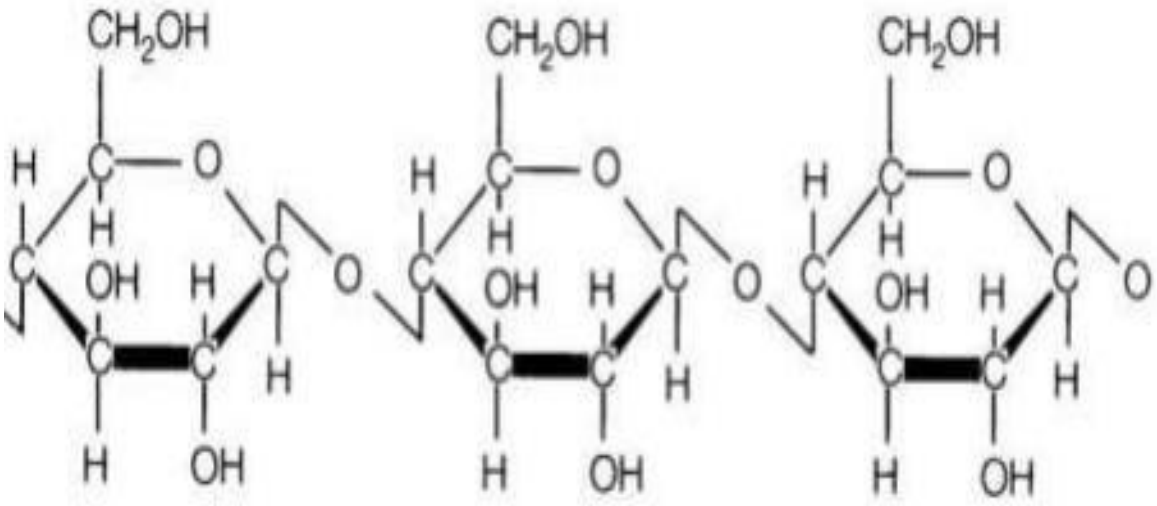


**Figure I.2 :** Structure chimique de la cellulose [5].

### I.1.2.2. L'hémicelluloses

L'hémicellulose est une structure hétérogène de polymères qui contient différentes sous-unités mono saccharidiques, dont le D-glucose, le D-mannose, le D-galactose, D-xylose et l'arabinose, ainsi que d'autres acides sucriers tels que les acides D-galacturoniques et glucuronique (Figure I.3).

La structure de l'hémicellulose est amorphe et n'est pas physiquement forte, facilement hydrolysée par les enzymes. Grâce aux esters aromatiques, les hémicellulose peuvent également liés à la lignine, ainsi qu'aux celluloses avec des liaisons hydrogène, fournissant ainsi une liaison entre la cellulose et la lignine [4]

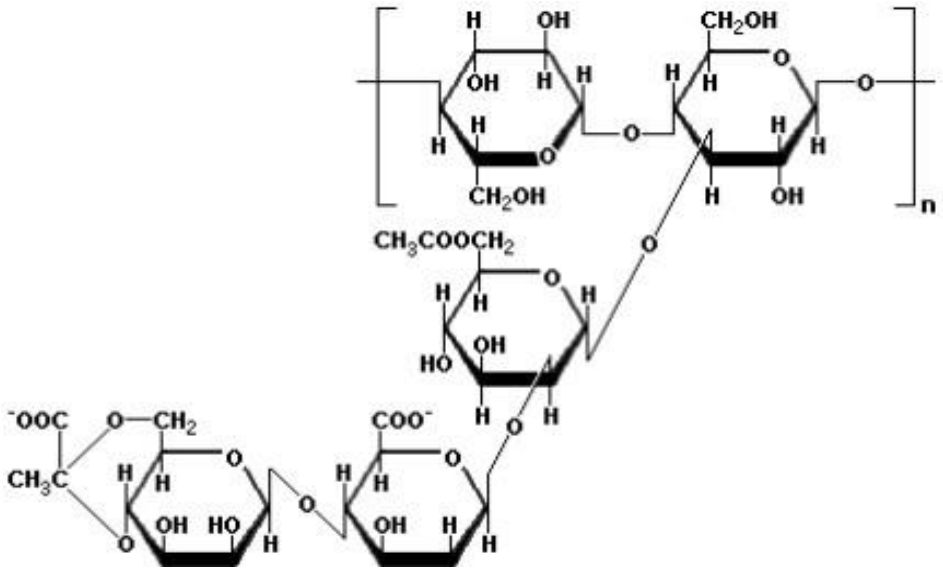


**Figure I. 3 :** Structure chimique de l'hémicellulose [5].

### I.1.2.3. La lignine

Elle s'agit d'un polymère phénolique tridimensionnel d'unités phénylpropanoïdes. Elle représente d'environ 15 à 20 % des matières premières. On la trouve dans la paroi cellulaire secondaire et elle agit comme un adhésif cellulaire. Le polymère de lignine se compose de trois sous-unités monomériques de phénylpropanoïdes: guaïacyle (G), syringyle (S) et phydroxyphényl (H) [2].

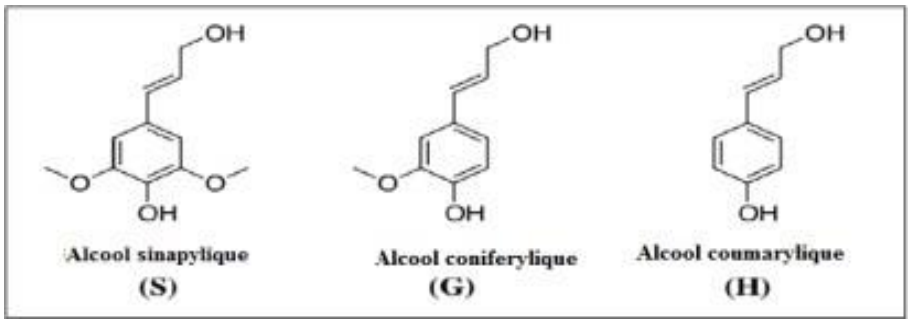



**Figure I.4 :** Structure chimique de la lignine [6] .

### I.1.3. La source de biomatière ligno-cellulosique

- Des déchets agricoles : Coquillent d'amandes et de noix, tiges, bagasse de cannes à sucre, ect….
- Des déchets d'exploitation forestière : il s'agit des branches, rameaux, feuilles et troncs abimes qui sont laissés en foret
- Des déchets de l'industrie du bois (sciures, rebuts) et du papier (papiers usagés, liqueurs noires) [7].

### I.1.4. Prétraitement de la matière ligno-cellulosique (Activations)

Comme la structure de la biomasse ligno-cellulosique est complexe, elle a besoin des prétraitements spécifiques pour l'ouvrir afin de récupérer des sucres simples fermentescibles (figure 5). Il existe quatre types de prétraitement **: les méthodes physiques, chimiques, physicochimiques et biologiques**

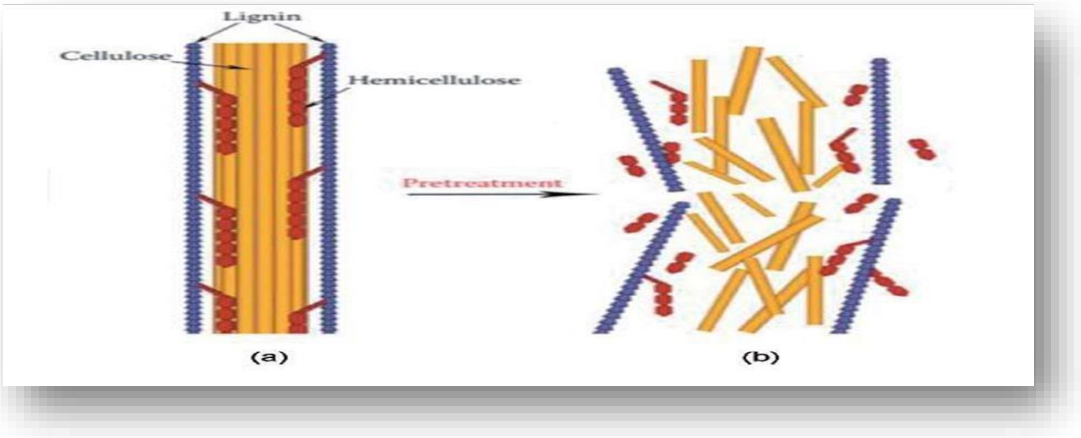



**Figure I.5 :**L'effet de prétraitement sur la biomasse lignocellulosique (a) la biomasse ligno-cellulosique avant le prétraitement (b) la biomasse lignocellulosique après le prétraitement [8]

- **Prétraitement physique**

Le prétraitement physique (mécanique) comprend le broyage (par ex. broyage à deux cylindres, broyage à billes ou à marteaux et broyage colloïdale ou vibroénergétique), l'irradiation (rayons gamma, faisceau d'électrons, micro-ondes) et d'autre méthode (par ex. Hydrothermique, expansion, extrusion ou pyrolyse). Après prétraitement physique, la réduction de la taille des particules et de la cristallinité de la biomasse lignocellulosique a un impact sur l'augmentation

de la surface spécifique et la réduction du degré de polymérisation. Cependant, la taille des particules doit être optimisée(les très petites particules ne sont pas souhaitables) en raison de la forte consommation d'énergie lors du broyage et de l'impact négatif sur le prétraitement. Bon nombre méthodes physiques de réduction de taille mentionnées ne sont pas économiquement réalisables en raison des demandes énergétiques très élevées [2,9,10,11]

- **Prétraitement chimique**

Prétraitement chimique comprenant un traitement acide (acide sulfurique, acétique, formaldéhyde ou l'anhydride), alcalin (hydroxyde de sodium ou de potassium, ammoniac ou sulfite d'ammonium) ou gazeux (dioxyde de chlore, dioxyde d'azote ou dioxyde de soufre) ainsi que l'ajout d'agent oxydants (oxygène, ozone, peroxyde d'hydrogène), liquide ioniques (liquide ionique à base d'imidazalium) et Organosolv (méthanol, éthanol, acétone, glycérol, éthylène glycol, etc.).

L'objectif principal de l'utilisation d'un prétraitement acide est de solubiliser l'hémicellulose, rendant la cellulose plus accessible aux enzymes. Les prétraitements acides utilisent des acides concentrés ou dilué [12]

Pour le prétraitement alcalin des matières premières ligno-cellulosiques, on utilise le plus souvent NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ et $NH_4OH$. Dans ce prétraitement une température et une pression plus basses que dans les autres méthodes de prétraitement sont appliquées [13]

L'utilisation de liquides ioniques (LI), des sels généralement composés de gros cations organiques et de petits anions inorganiques, comme solvants pour le prétraitement des matières premières ligno-cellulosiques a également été étudié de manière intensive [14]

L'Organosolv est basé sur l'utilisation de solvants organiques ou aqueux (ex. éthanol, méthanol, acétone et éthylène glycol) pour extraire la lignine et assurer une cellulose plus accessible [9].

- **Prétraitement physicochimique**

Les prétraitements physicochimiques comprennent l'oxydation par voie humide, l'explosion (explosion à la vapeur, explosion de fibre d'ammoniac, explosion de $CO_2$, explosion de $SO_2$), les micro-ondes, les ultrasons et le prétraitement à l'eau chaude liquide.

L'explosion à la vapeur consiste à traiter la biomasse du sol avec de la vapeur saturée à haute pression, puis la pression est rapidement relâchée, ce qui provoque une décompression explosive de la biomasse. Au cours de ce prétraitement, l'hémicellulose et la lignine sont dégradées. Ce prétraitement est rentable, mais il détruit également une partie de la fraction xylane. Au cours de l'explosion à la vapeur, une perturbation incomplète de la matrice lignine-glucide et la génération d'inhibiteurs microbiens se sont également produites. L'explosion de fibres d'ammoniac (AFEX) est un prétraitement important qui utilise des processus physique (haute température et pression) et chimiques (ammoniac) pour obtenir une hydrolyse efficace des matières premières.

AFEX augmente l'accessibilité de la surface pour l'hydrolyse, favorise la décristallisation de la cellulose et la dépolymérisation partielle de l'hémicellulose et réduit la récalcitrance de la lignine dans les matières premières traitée. Cependant, ce procédé n'est pas efficace pour la biomasse à forte teneur en lignine [9]

- **Prétraitement biologique**

Le prétraitement biologique comprend également l'utilisation d'enzyme pour l'hydrolyse des matières lignocellulosique brutes. L'efficacité globale du bioprocédé dépend du taux d'hydrolyse de la matière première lignocellulosique en sucres fermentescibles [15]
Les cellulases effectuent une hydrolyse enzymatique de la cellulose, de sorte que des levures ou des bactéries peuvent ensuite fermenter les sucres réducteurs obtenus en éthanol.

Dans l'hydrolyse de la cellulose, au moins trois grands groupes de cellulases participent : les endoglucanases (régions d'attaque de faible cristallinité dans la fibre de cellulose créant des extrémités de chaine libres), les exoglucanases (cellobiohydrolases ; dégradent davantage la molécule en éliminant les unités de cellobiose des extrémités de chaine libres) et les β-glucosidases (hydrolysent le cellobiose pour produire du glucose.[16]

## I.1.4. Généralités sur les amandes et les noyers(Le Juglans regia)

### I.1.4.1. Les amandes

#### I.1.4.1.1. Historique

La famille des Rosaceae contient de nombreuses espèces fruitières majeures, notamment dans le genre Prunus, dont les 430 espèces incluent les prunes, cerises, abricots, pêches, nectarines et amandes. L'amandier P. dulcis et le P. persica appartiennent au sous-genre Amygdalus, respectivement à ses sections Amygdalus et Persica. Ces deux sections ont été divergé il y a cinq millions ans en relation avec la formation de chaînes de montagnes en Asie centrale [17]. Une trentaine d'espèce s'est formée par adaptations locales, ces espèces sont reparties dans l'hémisphère nord sur une vaste zone géographique allant de l'Asie occidentale (ouest de la Chine) jusqu'au centre du bassin méditerranéen. .Quelques populations isolées ont été identifiées en Mongolie, en Chine centrale et au centre de l'Espagne [18].

#### I.1.4.1.2. Arbre d'amande

Selon Pavilova, L'amandier de culture se présente comme un arbre dont la hauteur dépend de la race et de la variété 6-8 m, parfois 10 -12 m. Au Portugal la race lusitanienne atteint parfois 20 m, tandis que, Eveinoff , a décrit des arbres à peine de 4 m de hauteur (vallée de l'Atrek). En Afrique de nord la taille est de 3 à 4 ou 5 m (Figure I.6).



**Figure. I.6** : Les arbres d'amandes [19].

### I.1.4.1.3. Les fleurs

L'amandier porte un nombre de fleurs considérable mais seulement 30% d'entre-elles donneront des fruits [20]. Blanches ou rosées à 5 pétales et 5 sépales, elles sont formées au cours de l'été et s'épanouissent très tôt au printemps suivant (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Les fleurs d'amandier [19].

### I.1.4.1.4. Le fruit

Le fruit de l'amandier est appelé amande, la Californie est le plus gros producteur des amandes avec à peu près 50 % de la production mondiale. L'amande est un ovule vert velouté devenant gris noir en séchant. Entourant une coque ligneuse contenant l'amande (la graine) 2 types de fruit : sativa (amande douce) ou amara (amande amère) toxique à forte dose, présence d'acide cyanhydrique [21] (Figure I.8).



**Figure I.8 :** Les fruits d'amande [22].

### I.1.4.1.5. Les graine

La distribution des dimensions axiales des graines d'amandes et leur noyaux est basée sur la longueur ou l'épaisseur, la majorité des graines ou des noyaux sont de taille moyenne (Figure I. 9).



**Figure I.9** : Les graines d'amande [23].

Pour les graines entières d'amandes douces 71% de longueur sont situés entre 26,83 et 35,84 mm, 66% de la langueur sont entre 17,85 et 21,72 mm, et 79% d'épaisseur se trouve entre 13,51 et 17,22 mm. Tandis que pour les graines entières d'amandes amères 70% de langueur sont entre 25,37 et 30,04 mm, 63% de longueur se situent entre 19,22 et 24,29 mm et 70% de l'épaisseur se trouve entre 12,37 et 15,66 mm.

En ce qui concerne les noyaux, 76% de la longueur des noyaux douces et amères se situent respectivement dans l'intervalle de 20,35 à 26 mm et de 19,18 à 22,29 mm. Alors, 70 à 78% de leur largeur se situent respectivement dans la gamme de 11,18 à 15,31mm et 10,92 à 13,75 mm. Tandis que, 73 à 83 % de l'épaisseur se trouve dans l'intervalle 5,35-8,87mm, respectivement pour les noyaux doux et les noyaux amers [24]

### I.1.5. Les noyers (Le Juglans regia)

#### I.1.5.1 Historique

Le Juglans regia (la noix) est originaire du sud-est de l'Europe et d'Asie occidentale et centrale. Il fut introduit, en des temps très anciens, en Europe centrale et occidentale par les romains et les grecs et en Amérique par les explorateurs. Il a connu une telle expansion qu'il est aujourd'hui difficile de déterminer les endroits où il pousse à l'état sauvage. Cependant, on sait qu'il est spontané du sud-est de l'Europe et notamment dans la région Méditerranée, jusqu'à la Birmanie septentrionale, en passant par l'Asie, l'Himalaya et le sud-est de Chine. Des vestiges de noix dans les habitations des hommes de Cro-Magnon…Au moyen âge ont été trouvés [25].

#### I.1.5.2 Arbre de noyer (Le Juglans regia)

Juglans regia, Noyer commun, Noyer royal est également nommé. Cet arbre feuillu à l'écorce d'abord brune prend une teinte grisâtre avec l'âge (Figure I.10). Il peut atteindre jusqu'à 30 m de hauteur. Il développe des feuilles caduques et alternes. Composées de 7 à 9 folioles à bordure lisse qui peuvent chacune mesurer 15 cm de longueur (Figure I.11).

Ses feuilles amères et astringentes sont portées par des branches très ramifiées à la cime touffue. Plantes monoïques à sexes séparés ; leur pollinisation se fait par le vent. En avril ; les noyer se couvrent de petites fleurs verdâtres.

Les males **(**Figure I.12) groupées en épis ou chatons allongés peuvent être dotées de 36 étamines. Les femelles (Figure I.13) réunies par groupe de 2 ou 4 ont un stigmate bilobé [26]

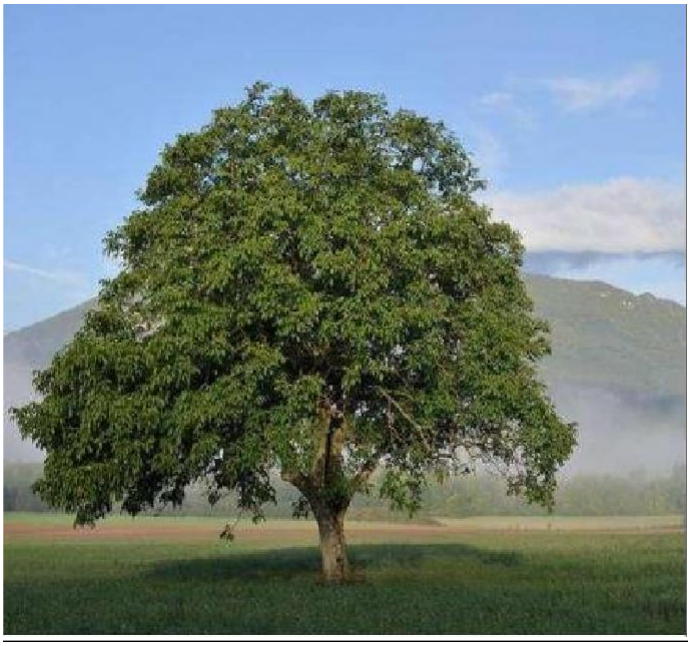


**Figure I.10 :** Arbre de noyers [25].

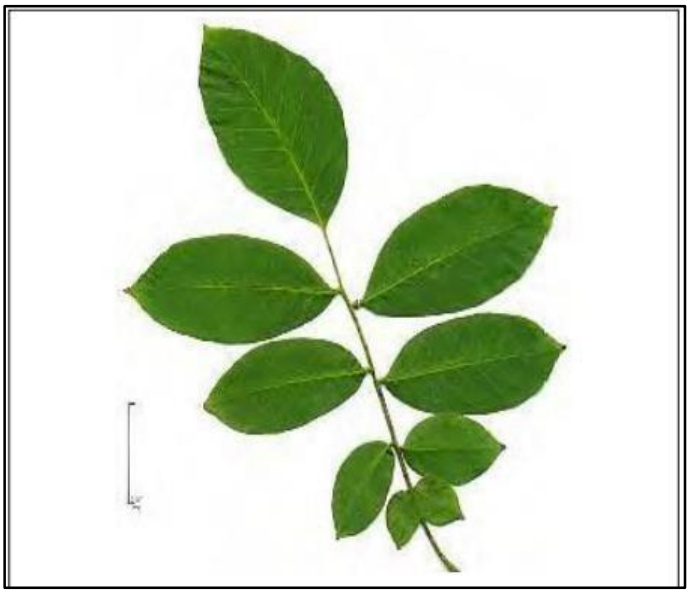


**Figure I.11 :** feuilles de noyer [25]



**Figure I.12 :** Chatons males de noyer [25].



**Figure I.13 :** Fleurs femelles de noyer [25].

### I.1.5.3 Le fruit

Le fruit ou noix (Figure I.14) est une drupe, soit un fruit charnu à noyau. L'enveloppe externe, constituée de l'épicarpe et du mésocarpe, est charnue et coriace, le plus souvent aromatique (juglone) et riches en tanins. L'enveloppe interne, ou endocarpe sera ligneux et plus ou moins épiais. Il s'ouvrira, lors de la germination, en 2 valves le plus souvent en suivant la ligne médio-dorsale. La graine est réduite à deux cotylédons volumineux, riche en huile, profondément lobés (cotylédons « ruminés ») ; des cloisons cartilagineuses incomplètes se développent dans la cavité du fruit [25]



**Figure I.14 :** Photographie de la noix de noyer [25].

## I.2. Généralités sur les antibiotiques

### I.2.1. Introduction

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme. La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement. De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau des traitements pathologies et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [27].

### I.2.2. Définition des antibiotiques

Les antibiotiques sont des agents strictement antibactériens dont la toxicité sélective, résulte d'un mode d'action spécifique. Ils exercent un effet relativement lent (de l'ordre de l'heure) mais à faible concentration (de l'ordre de mg/L). Leur forte efficacité permet une utilisation in vivo par voie générale [28]. Les antibiotiques ont une origine naturelle s'ils sont extraits d'organismes vivants. Ils peuvent aussi être obtenus par synthèse chimique totale ou partielle. Chaque antibiotique possède un mode d'action spécifique et une cible bien déterminée. En fonction de leur concentration et du temps de contact avec les bactéries, ils peuvent être bactéricides ou bactériostatiques [29] Les antibiotiques sont groupés par familles ou classes en fonction de leurs propriétés structurales. Pratiquement toutes les classes d'antibiotiques ont été découvertes dans un « âge d'or », qui s'est étendu de 1936 à 1962 [30]

### I.2.3. Amoxicilline

L'amoxicilline (Amx) est un antibiotique de la famille β-lacatmines de groupe des pénicillines, il est fréquemment utilisé en médecine, qui agit contre de multiples infections bactériennes en raison de son large spectre d'activité antimicrobienne et sa faible toxicité, Il possède trois

groupements ionisables : groupement acide carboxylique COOH, groupement hydroxyle OH et le groupement amine [23] (Figure I.14)[31]

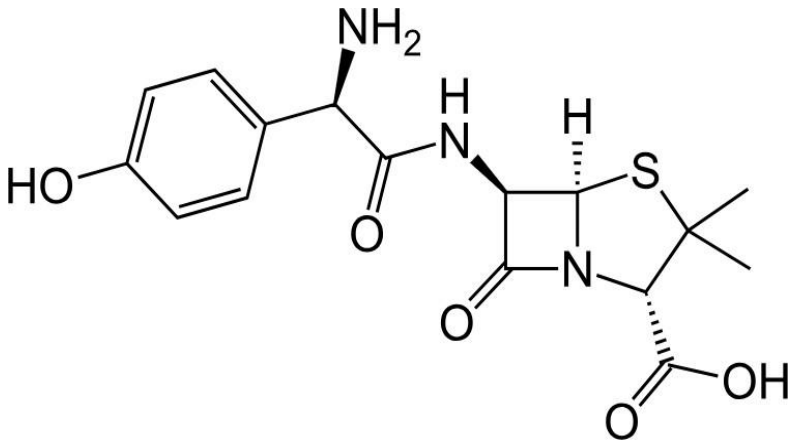



**Figure I.15 :** Structure d'Amoxicilline [31].

### I.2.4. Pénicilline G

La benzyl pénicilline, couramment appelée pénicilline G, est un antibiotique bêta-lactamine à spectre étroit administré par injection intraveineuse ou intramusculaire comme traitement de la méningite, l'endocardite, la pneumonie aiguë, l'arthrite septique, le sepsis (septicémie) chez l'enfant, la diphtérie, la gangrène, la syphilis et la blennorragie [32]. (Figure I.15)

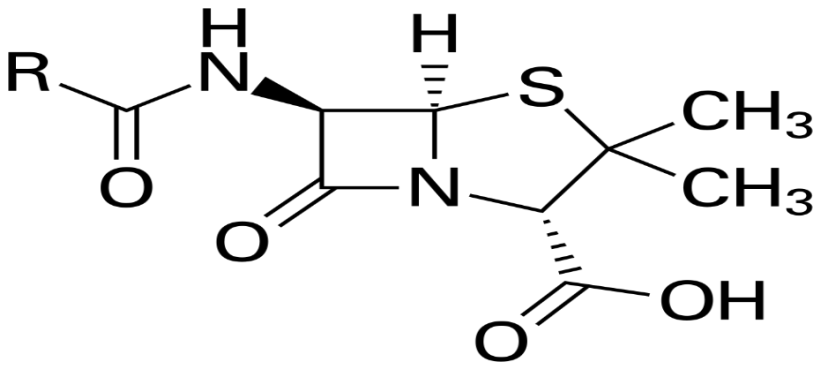



**Figure I.116 :** Structure de Pénicilline G[32].

## I.3. Adsorption

### I.3.1. Introduction

Le procède de traitement par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [33].C'est une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [34]. Dans cette partie nous avons donné quelques généralités sur l'adsorption, pour mieux définir l'importance de ce processus.

### I.3.2. Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz [35]. Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celle-ci sont :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un fluide est un solide.
- L'adsorption peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.
- L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [36].

### I.3.3. Les type d'adsorption

#### I.3.3.1 Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant l'adsorption chimique est généralement irréversible, produisant une modification

des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [37]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [38,39]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

### I.3.3.2.Adsorption physique

Contrairement à l'adsorption chimique, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [38,39]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [40,41]. L'adsorption physique est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

**Tableau I.1** : Différences principale entre les deux types d'adsorption

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---|---|---|
| **Type de laison** | Physique | Chimique |
| **Chaleur d'adsorption** | ≤10 kcal < /mol | ≥10 kcal /mol |
| **Températeur du processus** | Favorisée par abaissement de la température | Favoriséé par accrroissement de la températeur |
| **Désorption** | Facile | Difficile |
| **Spécificité** | Non spécifique | Spécifique (dépend de la nature des liens) |

### I.3.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [42].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes, la Figure I.16 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [43]

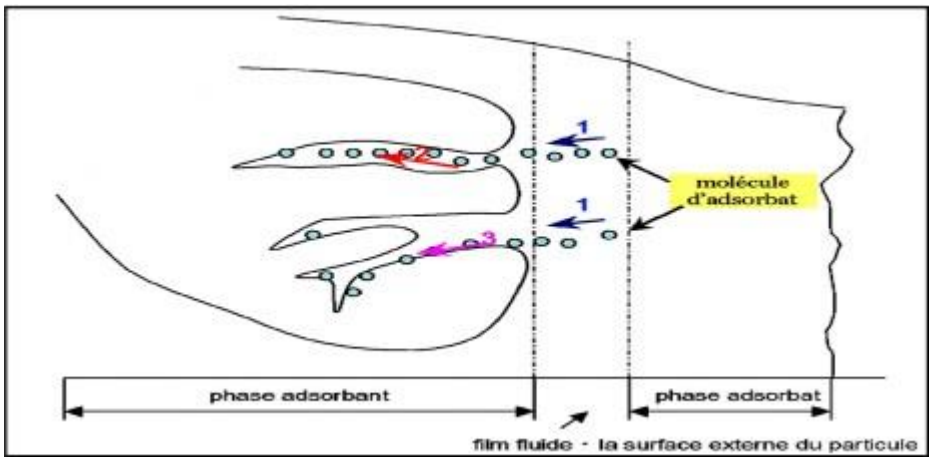



**Figure I.17 :** étape décrévant la phénomène d'adsorption[44].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes **:**

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface d'adsorbant
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert de soluté à travers le films liquide vers le surface des grains)
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieur des grains ver le site actif)
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [4 3]

La littérature fournie plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption.[43] .parmi ces modèles on distingue le modèle de pseudo-premier ordre , le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire [43].

### I. 3.4.1.Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo premier ordre exprimé par :

$$\frac{dq}{dt} = (q_e - q_t) \qquad \text{I.1}$$

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et qtpour la quantité adsorbée, on obtient :

$$q_t = (1 - e(-k_1 t) \qquad \text{I.2}$$

Avec ; qe et qt les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement e t K1 la constante de vitesse (min-1).

### I.3. 4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle attribué à Ho et Mckay s'exprime comme suit:

$$\frac{dq}{dt} = (qe - qt)^2 \qquad \text{I.3}$$

L'intégration entre 0 et t pour le temps et 0 et qtpour la quantité adsorbée conduit à:

$$q_t = q_e\, 2\, K_2\, t \;/\; (1 + q_e\, k_2\, t) \qquad \text{I. 4}$$

$K_2$ est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)

### I.3.4.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intraparticulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit :

$$q_t = kd\, \frac{1}{t} + c \qquad \textit{I.5}$$

Où :

Kd est la constante de vitesse (mg/ g.min-1/2) et C une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g). Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de t1/2est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes.

L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intraparticulaire [45]

### I.3.5. Facteurs influents l'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption, les plus importants sont :

#### I.3..5.1. Facteurs caractérisant l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables de la même manière. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

- l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- sa structure et taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbât),
- sa solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée)

#### I.3.5.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure¬ adsorption
- **La structure de l'adsorbant** : l'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La

distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption

- **La polarité** : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires

### I.3.5.3. La température du milieu

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ

### I.3.5.4. Le pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux charbons actifs synthétiser à partir de deux espèces d'acacia (Acacia auriculiformis et Acacia mangium) est effectuée pendant 45 min, à des valeurs de pH comprises entre 2 et 11, et sur des solutions contaminée à 2 mg/L du bleu de méthylène. L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du bleu de méthylène indique que le charbon activé auriculiformis adsorbe mieux en milieu basique que le charbon activé mangium

### I.3. 5.5.La masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant. Une étude faite sur l'adsorption de bleu de méthylène sur des tiges de dattes a montré que pour une masse de tiges égale à 0,5 g l'adsorption est meilleure.

### I.3. 5.6. La concentration initiale d'adsorbât

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption. Selon l'étude qui a été faite sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres volantes et les mâchefers, les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Au-delà d'une concentration de 100 mg/L, un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant a été observé.

### I.3.5.7. Le temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollué. Une étude faite sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les cendres du bois a montré que le temps d'équilibre varie en fonction de la concentration initiale du colorant. Le temps d'équilibre s'établit au bout de 10, 30 et 40 min respectivement pour des concentrations initiales de 20, 40 et 60 mg/L

### I.3..6. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure. I.17 présente cette classification**. [**52,53]

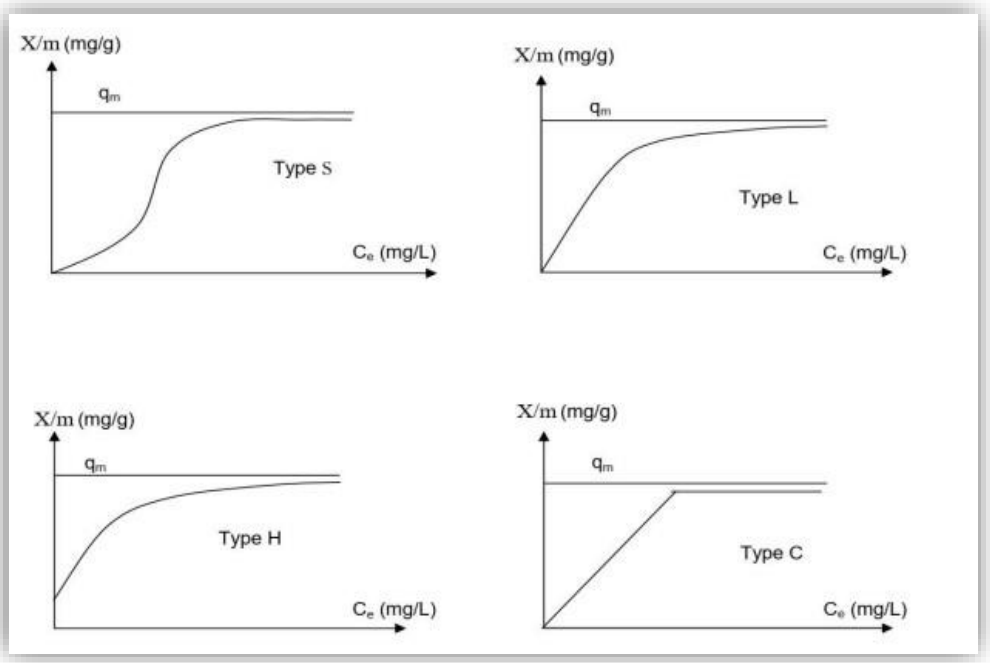



**Figure. I.18 :** Les isothermes d'adsorption en phase liquide **[**46].

### I.3.6.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [47].

### I.3.6.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [47].

### I.3.6.3.Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [47]

### I.3.6.4.Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [47].

### I.3.7. Modèles des isothermes

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques)[48].

### I.3.7.1. Le modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse. Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d’une couche monomoléculaire de gaz (Figure I.18).

A une température constante, la quantité adsorbée qe est liée à la capacité maximale d'adsorption qm, à la concentration à l'équilibre Ce du soluté et à la constante d'affinité K par

L'équation [49] :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m . K_L} + \frac{1}{q_m} . C_e \qquad \textbf{I. 6}$$

**$q_e$ :** quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant en (mg/g).

**$q_m$ :** capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

**$C_e$ :** concentration à l'équilibre après adsorption.

**$k_L$ :** Constante d'équilibre d'adsorption.

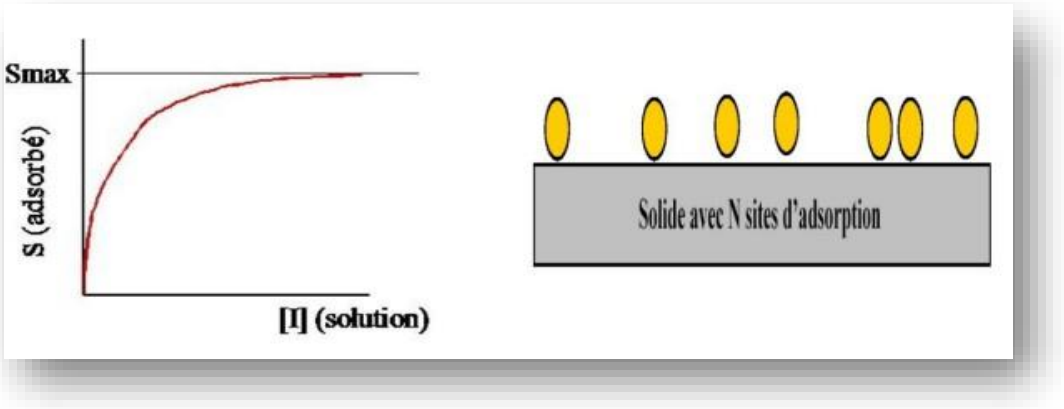



**Figure I.19 :**Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir [50].

De cette courbe, la capacité maximale d'adsorption, peut se formuler comme suit :

$$S = \frac{(Smax . k[I])}{1 + k[I]} \qquad \textbf{I. 7}$$

Où :

**S:** Capacité d'adsorption(à l'équilibre) (mg/g) ou(m mole/g).

$S_{max}$: Capacité ultime d'adsorption formant la couche mono moléculaire.

**K** : Constante d'équilibre d'adsorption.

**[I]** : Concentration de l'espèce I à l'équilibre.

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

### I.3.7.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$\mathbf{Ln\ q_e\ =\ ln\ K_f + 1/\ n\ Ln\ C_e} \qquad \mathbf{I.8}$$

qe: Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

Kf et 1/n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à- vis d'un soluté donné. (Freundlich, 1906). [51].

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure. I. 20)

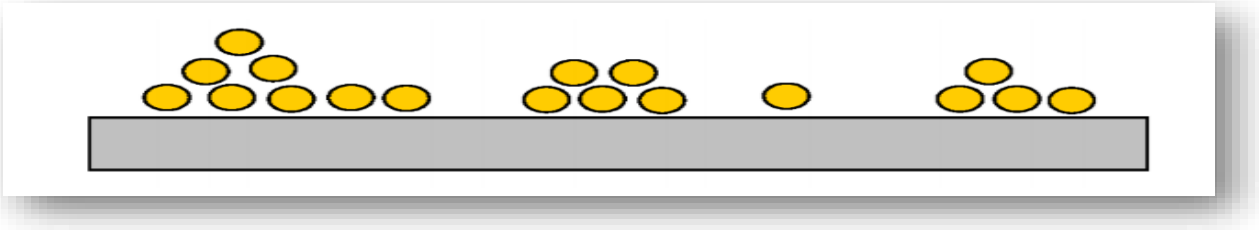


**Figure. I.20 :** Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. (Freundlich, 1906) [51].

Multicouche selon Freundlich. (Freundlich, 1906). [24].

## I.4. Conclusion

L'adsorption par biomasse ligno-cellulosique représente une méthode prometteuse et durable pour le traitement des effluents. Cette technique utilise des matériaux naturels abondants et renouvelables, tels que les déchets agricoles et forestiers, pour adsorber efficacement divers polluants. Les avantages incluent leur faible coût, leur biodégradabilité et leur capacité à être régénérés pour une utilisation continue. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les conditions d'adsorption et comprendre pleinement les mécanismes impliqués. En conclusion, l'adsorption par biomasse ligno-cellulosique présente un potentiel considérable dans le domaine de la dépollution environnementale et mérite une attention continue en tant que solution verte et économiquement viable.

## II.1.Introduction

Dans le but d'utiliser la coque d'amande et de noyers dans l'adsorption des antibiotiques (Amoxicilline, PNG), divers échantillon des coquilles d'amande et noyer ont été préparés par activation chimique et physique.

Pour ce faire une caractérisation physico-chimique des coquilles d'amande et noyer à savoir le pH, La conductivité, La granulométrie, Le taux d'humidité et le taux de cendre a été réalisée.

Par la suite L'étude de l'adsorption des deux antibiotique sur les coquilles d' amandes et des noyers ainsi que l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux d'élimination des antibiotiques a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la masse d'adsorbant La concentration d'antibiotique et la température).

Enfin nous examinons le pouvoir adsorbant des différents échantillons activées sur les antibiotiques étudié.

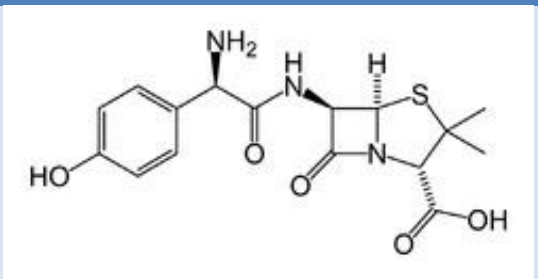
## II.2. Matériels et Produits

**Tableau II.1 :** Matériels et Produits utilisés.

| Matériels | Produits chimiques |
|---|---|
| 1-Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMADZU).<br>2-Spectrophotomètre FTIR-8400.<br>3- pH-mètre (pH mètre /HANNA instruments).<br>4- Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher.)<br>5-Agitateur magnétique et plaque chauffante.<br>6-Thermomètre.<br>7-Balance analytique.<br>9-Etuve. | 1- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1N).<br>2- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N).<br>3- Solution d'acide sulfurique ($H_2SO_4$ 1N).<br>4-bicarbonate de sodium (NaHCO31%).<br>5-L'eau distillée.<br>6-Les Antibiotiques<br>- Amoxicilline ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$ )<br>- pénicilline G ($C_{16}H_{18}N_2O_4S$ |

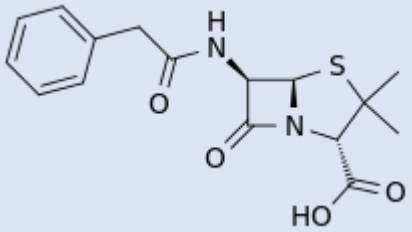
- **L'amoxicilline :** est un antibiotiqueβ-lactaminebactéricide de la famille des amino pénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car elle présente une bonne absorption par voie orale, un spectre d'action antimicrobien large et un coût faible. Il est produit par culture des champignons de l'espèce *Penicillium chrysogenum*, couplée à une hémisynthèse.

**Tableau II.2 :** Caractéristiques physico-chimiques de l'amoxicilline.

| **Formule brute** | $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ |
|---|---|
| **Structure chimique** |  |
| **Dénomination chimique** | acide 7-[2-amino-2-(4-hydroxyphényl) -acétyl]amino-3,3-diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo [3.2.0]heptane-4-carboxylique |
| **Masse molaire** | 365,404 ± 0,021 $g.mol^{-1}$ |
| $\lambda_{Max}$ | 594 Nm |
| **Apparence** | Poudre blanche |
| **Solubilité dans l'eau** | 3 430 mg $L^{-1}$ eau à 25 °C |

- **Pénicilline G**: La benzyl pénicilline, couramment appelée pénicilline G, est un antibiotique bêta-lactamine à spectre étroit administré par injection intraveineuse ou intramusculaire comme traitement de la méningite, l'endocardite, la pneumonie aiguë, l'arthrite septique, le sepsis (septicémie) chez l'enfant, la diphtérie, la gangrène, la syphilis et la blennorragie .

**Tableau II.3** : Caractéristiques physico-chimiques de pénicilline.

| **Formule brute** | **$C_{16}H_{18}N_2O_4S$ [Isomères]** |
|---|---|
| **Structure chimique** |  |
| **Dénomination chimique** | Benzyl pénicilline acide 2,2-diméthyl-6β-(phénylacétamido)penam-3α-carboxylique |
| **Masse molaire** | 334,39 ± 0,021 $g.mol^{-1}$ |
| $\lambda_{max}$ | 586 Nm |
| **Apparence** | Poudre blanche |
| **Solubilité dans l'eau** | 3 430 mg $L^{-1}$eau à 25 °C |

### II.2.3. Méthodes d'analyse

#### a. La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à l'aide d'une balance (Denver Instrument).La gamme de mesures est comprise entre 0.25 et 10g avec une précision de 0.0001g dans une zone de température comprise entre 10 et 30 °C.

#### b. pH Métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales




**Figure II.1 :** pH mètre.

### c. Analyse par FTIR

La Caractérisation des différents adsorbants a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5]. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.

**- Spectrophotomètre FTIR-8400** : un Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre 400 $cm^{-1}$et 4000 $cm^{-1}$, de type (Shimizu-Japon). **(Figure III.2).**




**Figure II.2 :** Spectrophotomètre FTIR-8400.

## II.3 Préparation et caractérisation des coquilles d'Amande et de noyer

Les coquilles d'amandes et de noyer sont de nature lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier et qui présente plus de 50% du poids total de la graine. De ce fait ils sont utilisés utilisé comme adsorbant pour l'élimination des polluants. La procédure expérimentale utilisée pour la préparation des supports est comme suit :

- Lavage des coquilles.
- Séchage à l'étuve à 105C° pendant 24 heures.
- Broyage.
- Tamisage afin d'obtenir une poudre de différentes granulométrie.

### II.3.3.Préparation des échantillons d'adsorbants

#### a- Le lavage

Le matériau obtenu, des coques d'amandes et de noyer, est lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et les saletés, après quoi il est distillé et séché pendant 24 heures à une température de 40 et 50°C degrés pour obtenir la matière première.



**(A)** **(B)**

**Figure II. 3 . (A)** Coquilles d'amande **(B)** coquilles de noyer.

**b. Séchage**

Le séchage du matériau est réalisé par l'étuve à 40 à 50°C pour éviter d'éventuelles modifications des propriétés physico-chimiques du matériau. Le séchage modéré des adsorbants a été pratiqué par certains chercheurs, notamment grâce à l'utilisation de l'énergie solaire.

**C. Broyage et tamisage**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille. La figure (II.4) illustre les coquilles broyées (A) Amande (B) Noyer



**Figure II.4 :** Les coquilles broyées (A) Amande (B) Noyer.

Les tailles de particules utilisées pour les tests d'adsorption ont été séparées mécaniquement à l'aide de tamis avec des tailles de mailles correspondant à des diamètres entre 45 µm à 4 mm. La figure illustre Les différentes granulométries après tamisage des poudres (A) Amande (B) Noyer.



**(A)**



**(B)**

**Figure II.5 :** Les différentes granulométries après tamisage des poudres (A) Amande (B) Noyer.

## II.4. Méthodes d'analyse

### II.4.1. La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à L'aide d'une balance (Denver Instrument).La gamme de mesures est comprise entre 0.25 et 10g avec une précision de 0.0001g dans une zone de température comprise entre 10 et 25 °C.

### II.4.2 .Etude granulométrique

L'analyse granulométrique est L'ensemble des opérations permettant de déterminer la distribution des tailles des éléments composant la collection. Une fois les biomatériaux séché et broyés,il subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de type (RETSCH) et de différentes ouvertures de maille (45 µm à 4 mm).

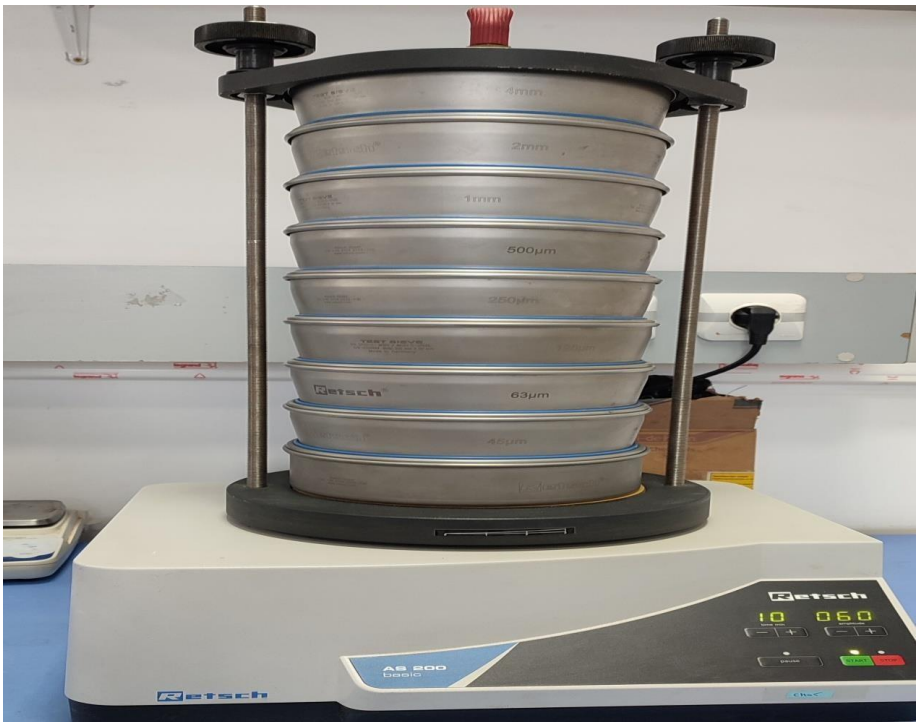



**Figure II .6 :** Tamiseuse de type RETSCH**.**

Les poudres obtenues sont conservées dans des flacons fermés hermétiquement pour les utilisés comme support adsorbants dans ce travail.

### II .4.2. pH mètre

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales.




**Figure II.7 .** pH mètre.

### II.4.2. La conductimétrie

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électrique se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. La mesure de la conductivité électrique des différents échantillons été réalisée par un conductimètre.




**Figure II.8 .** Conductimètre.

### II.4.3 .Analyse infrarouge à transformée de Fourier

La Caractérisation des différents adsorbants (coquilles d'amande et de noyer) a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5]. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre 400 cm $^{-1}$ et 4000 cm $^{-1,}$ de type (Shimizu-Japon).



**Figure II. 9 :** Spectrophotomètre FTIR-8400.

## II.5. Caractérisation physico-chimique des biomatériaux utilisés

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurelles d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, désorption, échange ou autres.

Dans ce but, les amandes et les noyers, ont été caractérisées en utilisant différents paramètres de caractérisation avec différentes techniques analytiques brièvement décrites ci-dessous :

### II.5.1. Méthodes de caractérisation physique

#### II.5.1.1 Matières sèches et humidité

Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à l'adsorbant et renseigne sur la masse réelle du matériau mise en contact avec l'adsorbat. Ce paramètre a été déterminé par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau, séchée à 105°C jusqu'à poids constant. :

$$H\ (\%) = \frac{M0-}{M0} .100 \qquad \text{II.1}$$

**$M_0$:** masse d'adsorbant avant séchage(g) .

**$M_1$:** masse d'adsorbant après séchage(g).

#### II.5.1.2.Teneur en cendres

Ce paramètre a été déterminé à partir de la perte de masse, lors de la calcination. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie après calcination. Le taux de cendre brute ou matières minérales (MM) a été obtenu par calcination à 550 °C pendant 6h. Tous les résultats ont été exprimés en pourcentage du produit sec :

$$T_c = \frac{Mrésі}{Mi} .100 \qquad \text{II.2}$$



**Poudre d'amande brute** **Four à moufle** **Poudre d'amande calcinée**



**Poudre de noyer brute** **Four a moufle** **Poudre de noyer calcinée**

**Figure .II .10 . Détermination de la teneur en cendre.**

### II.5.1.2. Propriétés en milieu aqueux

#### II.5.1.2.1 . Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau a été déterminée en mettant en contact 0.3g de matériau (0.315mm) avec de l'eau distillée. La suspension a été agitée pendant 16 heures à 4°C au moyen d'un agitateur magnétique. Filtré pendant deux heures, le matériau a été pesé avant et après séchage à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La CRE est exprimée en gramme d'eau par gramme de biosorbant sec.

$$T = \frac{\ldots}{Mi} 100 \qquad \text{II.3}$$

**$M_i$ :** Masse initiale

**$M_f$ :** Masse finale

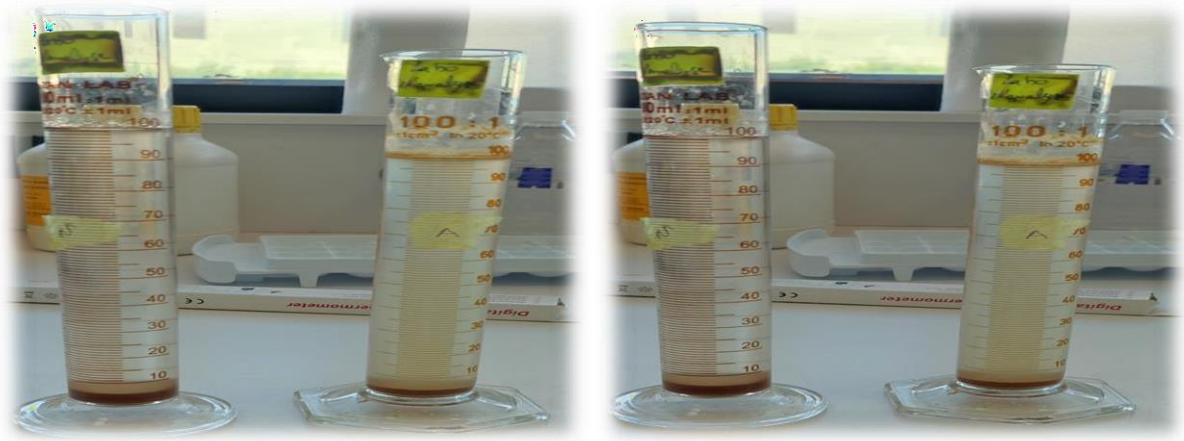
### II .5.1.2.2 . Gonflement

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau distillée. Sa détermination a été effectuée en mesurant le volume occupé dans une éprouvette de 100 ml par une masse connue de matériau (0.315) sec (1g). Après avoir ajouté de l'eau distillée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24 heures. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté à celui de l'échantillon sec. L'essai a été réalisé en duplicat.

$$T=\frac{Mi-}{Mi} . 100 \qquad \text{II.4}$$

**$M_i$ :** Masse initiale

**$M_f$ :** Masse finale



**Avant 24** **Après 24**

**Figure II .11 :** Test de Gonflement.

### II.5.1.2.3. pH d'équilibre

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant 1 g de matériaux (0 .315) en contact avec 100 ml d'eau distillée (pH=5.2 $\pm$0.2). L'échantillon a été agité à 300 tr /min, pendant 24 heures. Les mesures du pH ont été effectuées toutes les 25 minutes à l'aide d'un pH-mètre de type Phm210 (Standard pH-mètre, MeterLab) jusqu'à l'équilibre. Au terme des 24 h, le pH d'équilibre des échantillons a été de nouveau mesuré.

- **Détermination de $pH_{pzc}$**
  - Préparation d'une solution de NaCl (0.01N) ;
  - Ajustement de pH (2,4, 6, 8,10 et 12) puis introduction d'une masse de support ;
  - Agitation pendant 48h (à une température ambiante) ;
  - Mesure du pH final dans chaque solution ;
  - Tracé du pH final en fonction de pH initial et de la bissectrice. L'intersection des deux donne le $pH_{pzc}$.

## II.6. Activation des matériaux

Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à des traitements et des activations thermiques et chimiques.

### a. Traitement thermique (Calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des deux supports préparés au laboratoire à partir de la calcination des sous-produits qui sont les coquille d'amandes et les coquilles des noyers. Après un lavage préliminaire, ces déchets ont été calcinés à 500°C, avec exclusion d'air dans un four électrique (HERAEUS d-6450 HANAU) pendant 1 heure. Les produits obtenus ont été broyés dans un broyeur (FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein) et tamisés dans un tamiseur (ANALYSENSIEB- RETSH-5657 HAANW) pour obtenir à la fin des supports composés de particules dont le diamètre est inférieur à 250 mm. Ces derniers ont été conservés dans un dessiccateur, prêts à être utilisés.



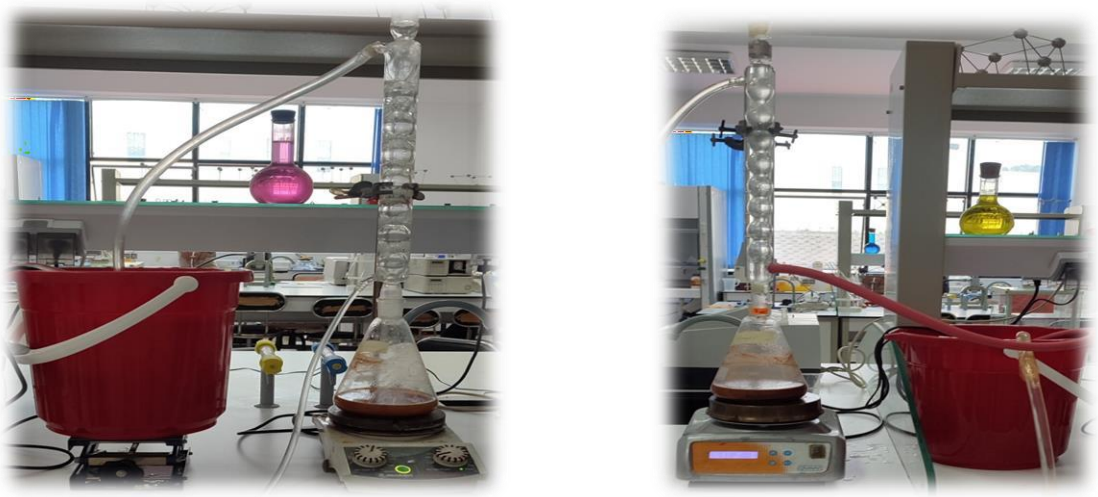
**(A)** **(B)**

**Figure.II.12 :** Poudre calcinée **(**A) Amande (B) Noyer.

**b. Traitement par l'acide sulfurique**

Une quantité de 25 grammes de support considéré sont mélangés avec 250 ml de l'acide sulfurique ($H_2SO_4$) de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de 150°C pendant 24 heures. Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est immergé dans une solution de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (1%) pendant une nuit afin d'éliminer la quantité d'acide sulfurique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 50 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant Pendant l'élimination des ions métalliques par l'adsorbant, une partie de ces derniers est échangée avec les groupements fonctionnels carboxyliques sur la surface de l'adsorbant selon la réaction suivante :

$$Mn^{+} + n\,(-COOH) \leftrightarrow (-COO^{-})_n M + n\,H^{+} \qquad \text{II.5}$$



(A) (B)

**Figure II. 13 :** (A) activation Amande (B) activation Noyer.

**II.6.1. Traitement avec de la soude caustique**

Le traitement par la soude caustique , consiste à mélanger une certaine quantité du support considéré avec un certain volume de la soude caustique (NaOH) 0.1 (voir réaction 3 ,2 ), donnant un rapport poids /volume de 1/5 , qui est laissé au repos pendant 24 heures , avant de subir un lavage par l'eau distillé jusqu'à l'obtention de la neutralité (pH neutre ) . Le support a été séché dans l'étuve à 105° C jusqu'à l'obtention d'un poids constant , broyé et tamisé comme

mentionné auparavant pour obtenir à la fin un support dont le diamétre des grains est inférieur ou égal à 0,315 mm . Le mécanisme de la réaction est représenté par la figure 3.4 ci-dessous .

$$R\text{-}COO\text{-}CH_3 + NaOH \longleftrightarrow R\text{-}COO^- + Na^+ + CH_3OH \qquad \text{II.6}$$




**(A)** **(B)**

**Figure II.14 :** Poudre activée par NaOH (A) Amande (B) Noyer.

### II.6.2.Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)

A la température ambiante de 20 ± 2 °C, une masse de 9g de support est mélangé avec 180 ml de formaldéhyde (HCOH) et 360 ml d'acide acétique ($CH_3COOH$). Le mélange est mis sous agitation pendant 6 heures. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois, et séché à 50-60°C, jusqu'au poids constant. Le schéma général de la réaction de ce traitement est représenté comme suit :

$$RNH_2 + 2HCHO + 2HCOOH \longrightarrow RN(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad \text{II.7}$$




**(A)** **(B)**

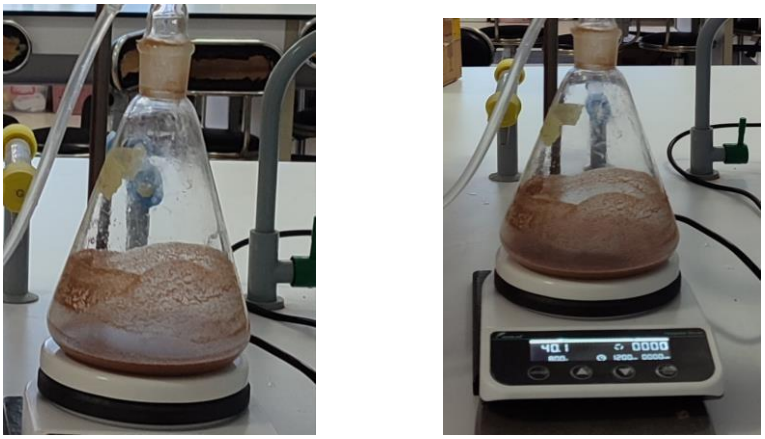
**Figure II .15 :** Activation de formaldéhyde (A) Noyer (B) Amande.

### II.6.3.Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation)

Ce traitement consiste à mélanger d'une masse de 12 g de l'adsorbant avec 64 ml en volume de l'anhydride acétique, suivi d'un chauffage en continu à 80°C pendant 10 heures, pour subir au préalable un lavage avec de l'eau distillée, puis filtré et séché à une température entre 50-60°C. Le schéma réactionnel général est représenté par les deux réactions suivantes :

$$RNH_2 + CH_3COOH \longrightarrow RNHCOOCH_3 + H_2O \qquad \text{II.8}$$

$$RCH_2OH + CH_3COOH \longrightarrow RCH_2OCOCH_3 + H_2O \qquad \text{II.9}$$



**(A)** **(B)**

**Figure II.16 :** Activation de l'anhydride acétique (A) Noyer (B) Amande.

## III.7.Analyse Spectroscopique UV /Visible

### III .7.1.Préparation de la solution pour spectromètre

La solution mère de chaque antibiotique (Amoxicilline / PNG ) (4 g /l et 1 g/l) a été préparée par dissolution de 4g de poudre Amoxicilline dans 1L d'eau distillée, et 1 g de poudre PNG dans 1l d'eau distillée . Les solutions fille devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Les courbes d'étalonnages des deux colorantes ont été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 0.5 mg /l jusqu'à 10 mg/l.




**Figure II.17 :** Spectrophotomètre SHIMADZU,UV mini-1240.

### III.7.3. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des antibiotiques par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible d'antibiotique c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λ max) pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer- Lambert

dans un domaine de faible concentration. Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les deux antibiotiques sont respectivement**, 458.5 nm** pour l'amoxicilline et **567 .5 nm** pour le PNG.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$\mathbf{A}=Log\ \frac{Io}{I}=\varepsilon CL \qquad \textbf{II.10}$$

Avec :

**A** : Absorbance.

**ε** : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

**L** : Epaisseur de la cellule optique.

**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 traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante :

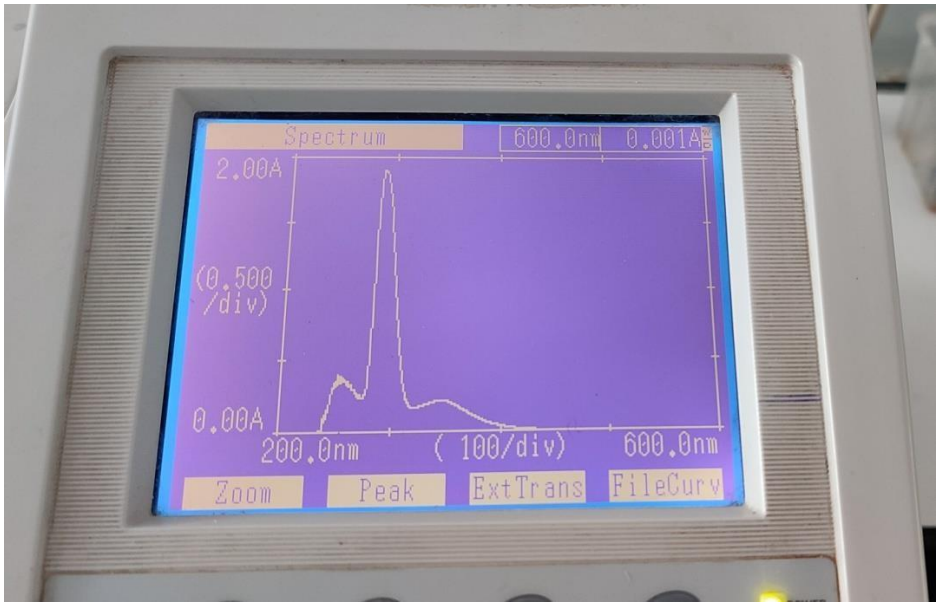
$$R(\%)=\frac{Co-C}{Co}\times 100 \qquad \textbf{II.11}$$

Avec:

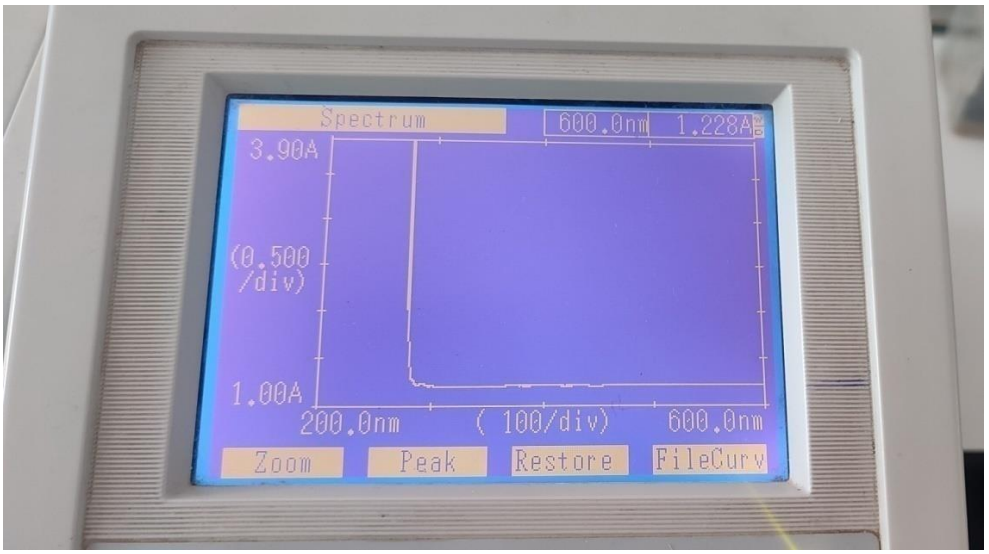
**$C_0$** : La concentration initiale de la solution.

**C** : La concentration finale de la solution.

**R** : le rendement de décoloration.




**(A)**




**(B)**

**Figure II.18.** Spectre d'adsorption UV/Visible (A) AMX, (B) PNG.

### III.7.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, des solutions de différents polluants ont été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations allant de 0.5mg/l à 6 mg/l. Les courbes d'étalonnage sont illustrées sur les figures.

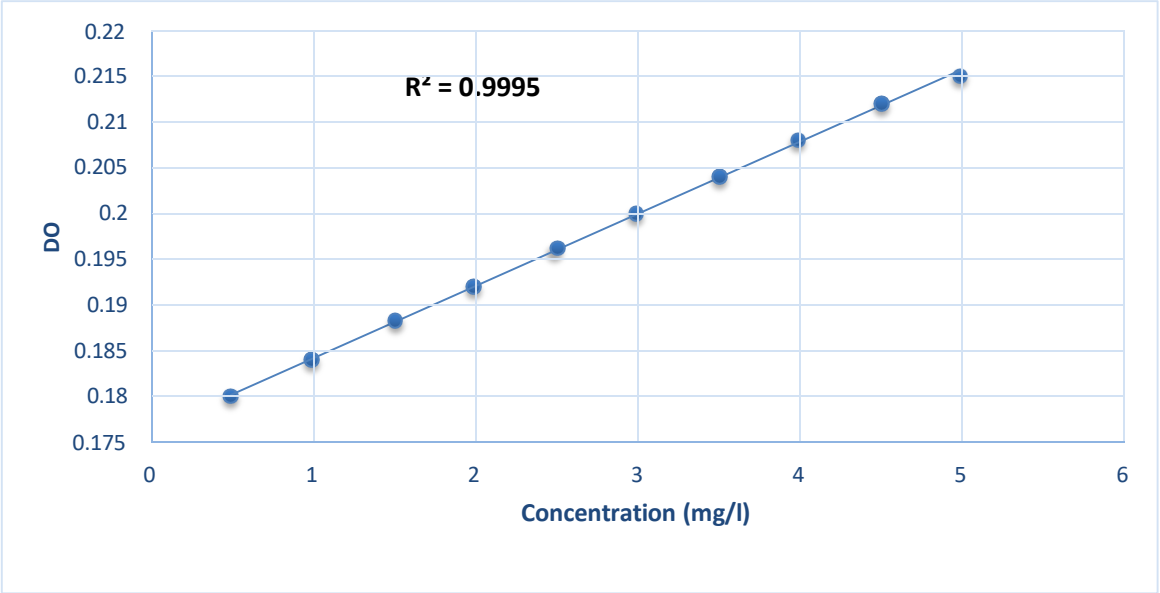



**Figure II.19 :** Courbe d'étalonnage d'AMX à λmax.

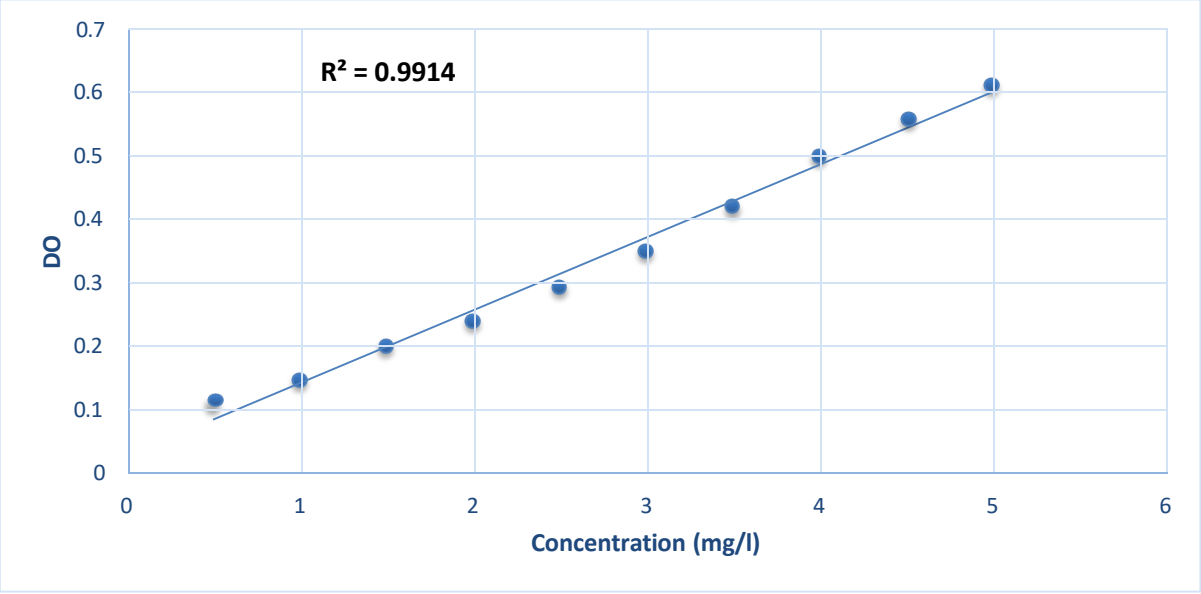



**Figure II.20 :**Courbe d'étalonnage de PNG à λmax.

## III.8. Résultat et discussion

### III.8.1. Caractérisation physico-chimique des poudres d'amades et Noyer

Pour mieux comprendre les résultats des tests d'adsorption, Les résultats des mesures des paramètres les plus pertinents ont été recueillis dans la caractérisation du ligno-cellulosique sont Recueilli dans le tableau (III.1).

**Tableau III .4 .** Caractéristique physico-chimiques des coquilles d'amande et des coquille de noyer.

| Paramètre | Valeur d'amande | Valeur de noyer |
|---|---|---|
| **Le diamètre équivalent (mm)** | **63** | **63** |
| **Taux d'humidité H%** | **5** | **6 .3** |
| **Conductivité électrique (µs/cm1)** | **236** | **519** |
| **pH** | **5.30** | **5.43** |
| **Taux de cendre (%)** | **3.28** | **2.58** |
| **Capacité de rétention en eau(%)** | **35.79** | **37.5** |
| **Gonflement(%)** | **57.20** | **55.13** |

Comme on peut constater sur les tableaux ci-dessus :

- ✓ les coquilles d'amande et d'noyer ont un pH relativement acide. L'acidité totale de la surface du matériau est représentée par les oxydes de surface qui ont un maximum de groupes lactones et des traces de groupes carboxyles et de phénol.
- ✓ Des taux d'humidité, taux de cendre et de matières sèches caractéristiques d'un matériau ligno-cellulosique.
- ✓ Un taux de gonflement prononçait indiquant ainsi le pouvoir biosorbant de notre support dans l'élimination de différents polluants.

### III.8.2. Caractérisation FTIR des Amandes et des Noyers

Les spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) les poudres des amandes et des noyers brute et activée sont présentés sur la figure ci-dessous.

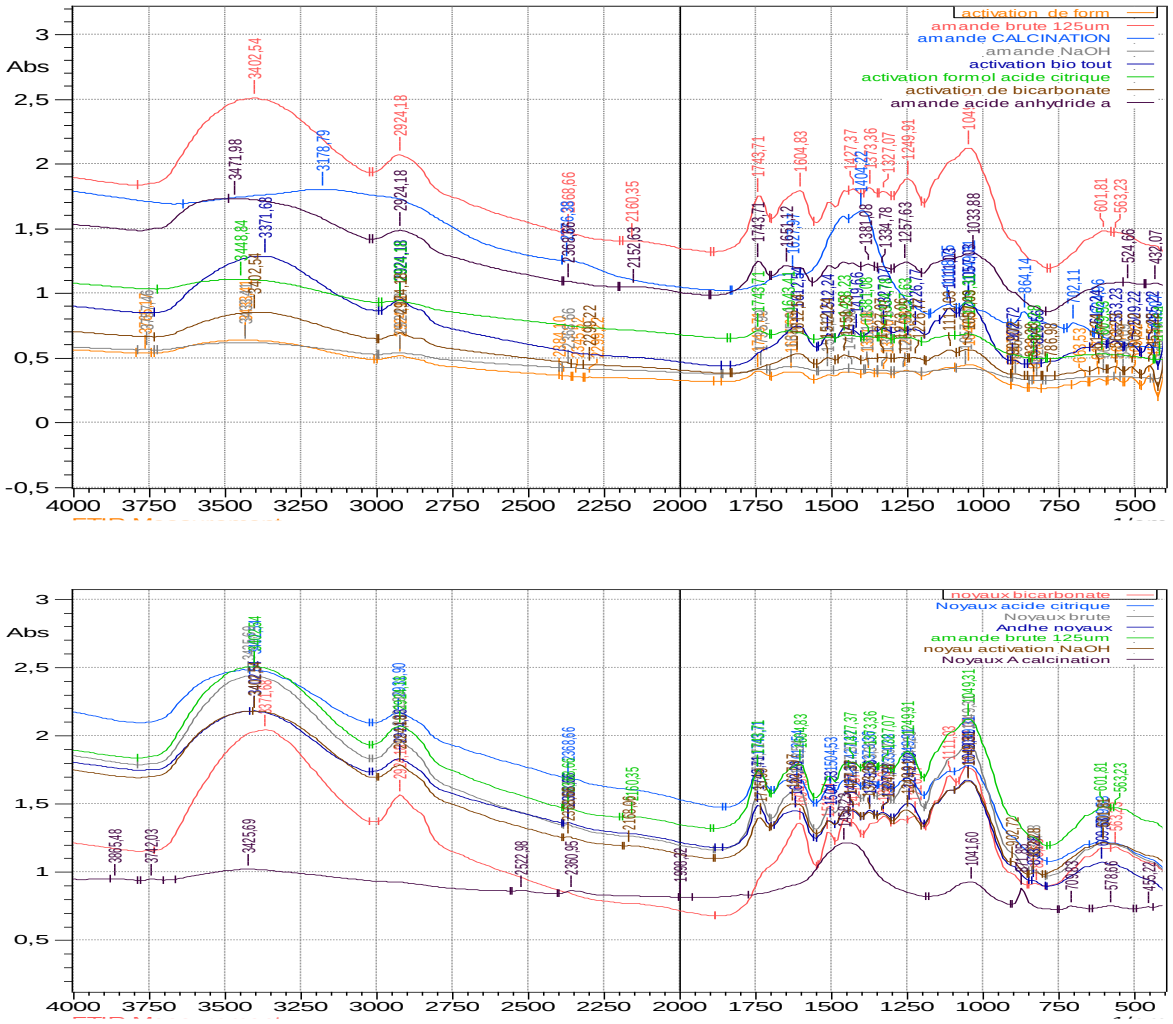



**Figure II.21.** Spectre FTIR coquilles d'amande et de noyer

L'examen des deux spectres fait apparaitre des bandes d'adsorption semblables pour les coquilles d'amande et de noyer caractéristiques des matériaux ligno-cellulosiques, les spectres

IR des coquilles brutes et activées ont la même allure mais avec une diminution de l'intensité de l'absorption, ils se présentent comme suit :

- La bande 3402 -3425 $cm^{-1}$ est attribuée à la vibration de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)
- La bande (2924) $cm^{-1}$ résultant principalement des vibrations d'élongation des C-H aliphatiques, dans les groupes aromatiques.
- La diminution de l'intensité des pics dans les spectres des coquilles traitées peut être due au rôle catalytique de la réaction de déshydratation exercée par l'acide sulfurique.
- Tous les spectres infrarouges révèlent la présence d'une large bande vers 3402 $cm^{-1}$ qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et cellulose.
- La bande qui apparaît entre 2975-2800 $cm^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la cellulose.
- Le pic vers 1735 $cm^{-1}$ est caractéristique de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques et/ou des esters des xylanes, présents dans les lignines et hémicelluloses Ce pic a complètement disparu dans les spectres coquilles traitées chimiquement en raison de la suppression de la plupart des hémicelluloses.
- la vibration à 1504 $cm^{-1}$, attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques, de la lignine et les bandes observées à 1327 $cm^{-1}$ et à 1249 $cm^{-1}$ attribuées à la vibration ν(C-O) des groupements méthoxy de la lignine, ne semblent pas varier dans les spectres des coquilles traitées, relativement à l'intensité du massif correspondant à la vibration O-H des structures aromatiques (cellulose et lignine).
- On peut donc admettre que la lignine n'a pas été dégradée et que la diminution, voire disparition, des composés carbonylés correspond à l'élimination des hémicelluloses, partielle dans les coquilles traitées. Cette différence est significative et laisse suggérer que la pré-hydrolyse serait efficace en présence d'acide concentré.
- Le pic à 1041 $cm^{-1}$ correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose**.**
- Le pic à 871 $cm^{-1}$ et les bandes qui apparaissent à la fréquence entre 709 - 400 $cm^{-1}$ sont caractéristiques du groupement C–H dans la cellulose. Ils sont observés aussi bien dans le spectre des coquilles brutes que dans ceux des peaux traitées.

- La bande 3402 -3425 $cm^{-1}$ est attribuée à la vibration de valence OH qui augmente d'intensité en cas de traitement chimique et diminue pour le traitement thermique.
- Les bandes 2924$cm^{-1}$ représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique, et restent inchangeables en activant les coquilles thermiquement ou chimiquement, mais leurs teneurs augmentent.
- Dans la région 2000-1000$cm^{-1}$, le pic à 1735$cm^{-1}$ indique la présence des vibrations d'élongation C=O. Autour de 1627$cm^{-1}$, ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide. Les pics de 1458 à 1041$cm^{-1}$ sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool.

### III.8.3. Adsorption des antibiotiques sur les coquilles d'amandes et de noyer

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des colorants sur les coquilles d'amande et de noyer, nous avons commencé par l'étude d'adsorption des antibiotique qui sont AMX et PNG sur les coquilles d'amande et des noyers, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la concentration de métal et la masse de l'adsorbant).

#### III.8.3.1. Effet de temps de contact

Tout d'abord nous avons pris un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution d'antibiotique mise en contact avec une masse de 0.2g des coquilles de d'amande et de noyer est réalisée à une température ambiante de 25°C et au pH naturel de solution et des concentration de 4g/l d'amoxicilline et de 1g/l de PNG.

Le suivi de la variation de la concentration des antibiotiques en fonction du temps a été réalisé par la mesure de l'absorbance chaque 10 minute à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (II.22) et (II.23).

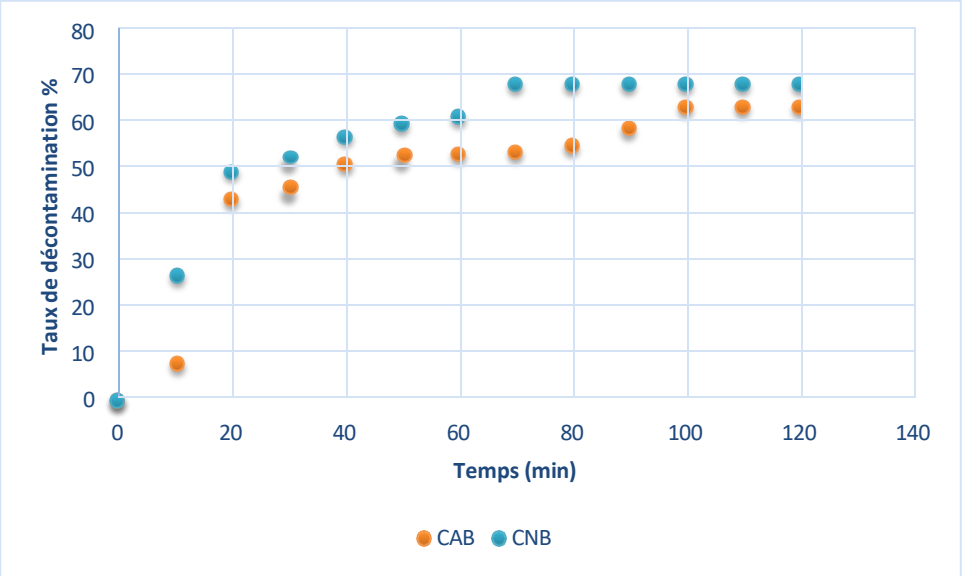



**Figure .II.22 .** Effet de temps sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles d'amande et de noyer brutes et activées (C=4g /l, m=0.2 g, T= 25°C).

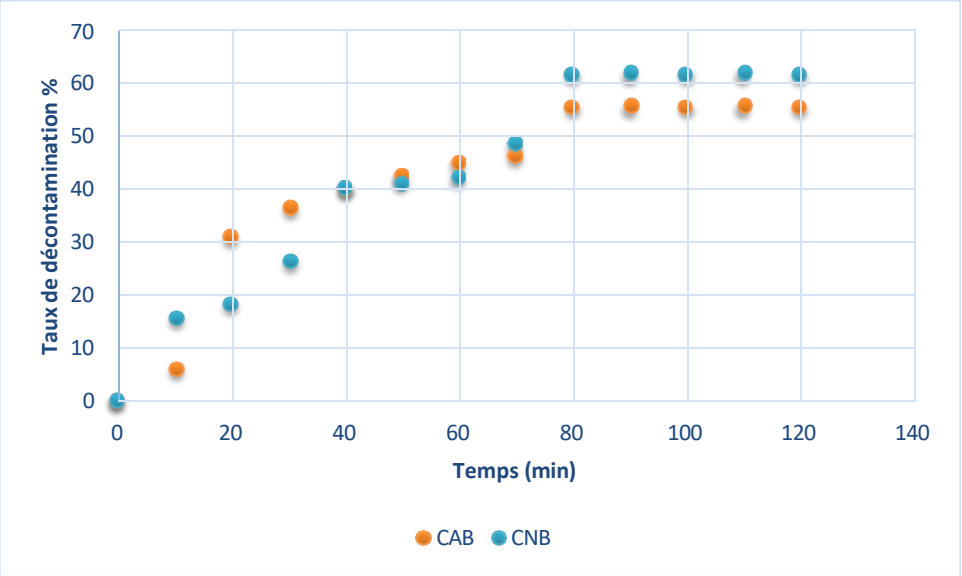



**Figure .II.23.** Effet de temps sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande et de noyer brutes et activées (C=1g /l, m=0.2 g, T=25°C).

D'après les résultats montrés sur les figures, on constate que le rendement de L'adsorption des solutions d'antibiotique augmente en fonction du temps pour les deux antibiotiques jusqu'à qu'il atteint une valeur qui balance entre 63-68 % pour l'amoxicilline sur les deux adsorbants, et 55-61 % pour le PNG après une durée de contact de 120 minutes.

Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Des observations citées précédemment on peut dire que la cinétique d'adsorption et une cinétique relativement lente.

### III.8.3.2. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption des antibiotiques sur les coquilles d'amande et de noyer

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes d'adsorption. Pour connaitre son influence sur l'adsorption des antibiotiques sur les coquilles d'amande et de noyer brutes, nous avons suivi l'effet du pH sur le taux d'élimination pour une concentration initiale de 4g/l pour AMX et 1g/l pour PNG, un temps de contact de 90 min , une masse de 0.2 g et un volume initiale de 100 ml.

L'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C Le pH initial des solutions est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide hydrochlorique HCl (1 N) , nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustres sur les figures ci-dessous.

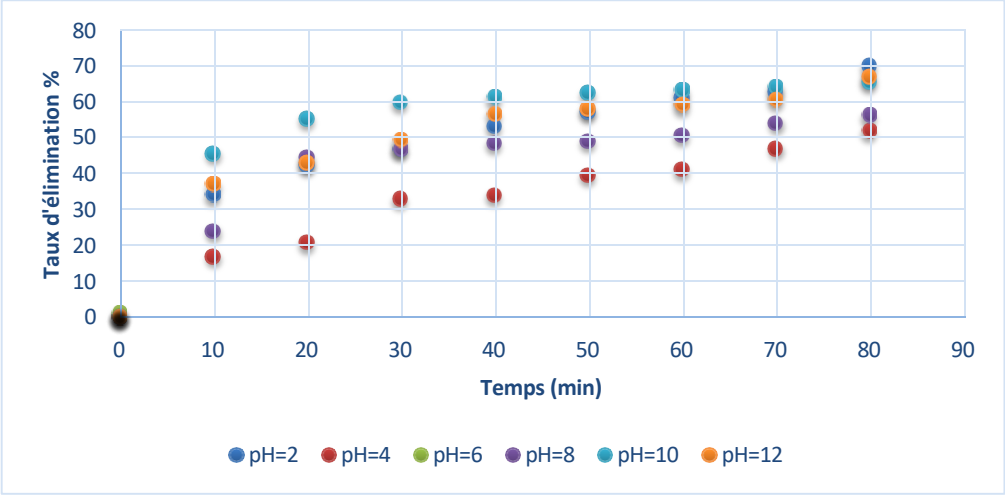



**Figure III.24 .** Effet de pH sur la cinétique d'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer

($C_o$=1g/l, m=0.2g, T=25°C).

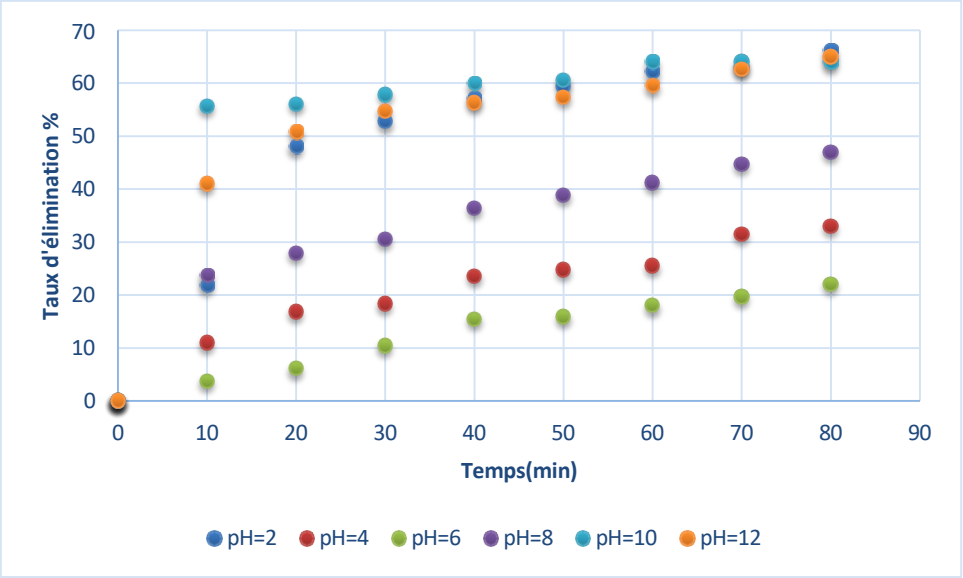



**Figure II.25 .** Effet de pH initial sur adsorption de PNG sur les coquilles d'amande ($C_o$=1g/l, m=0.2g, T=25°C).

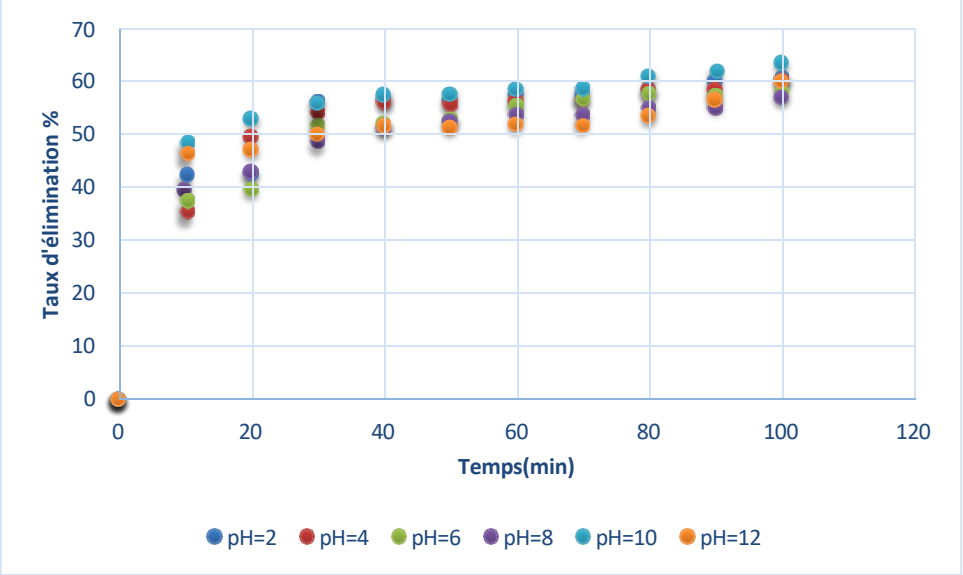



**Figure II.26 .** Effet de pH initial sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles d'amande ($C_o$=4g/l, m=0.2g, T= 25°C).

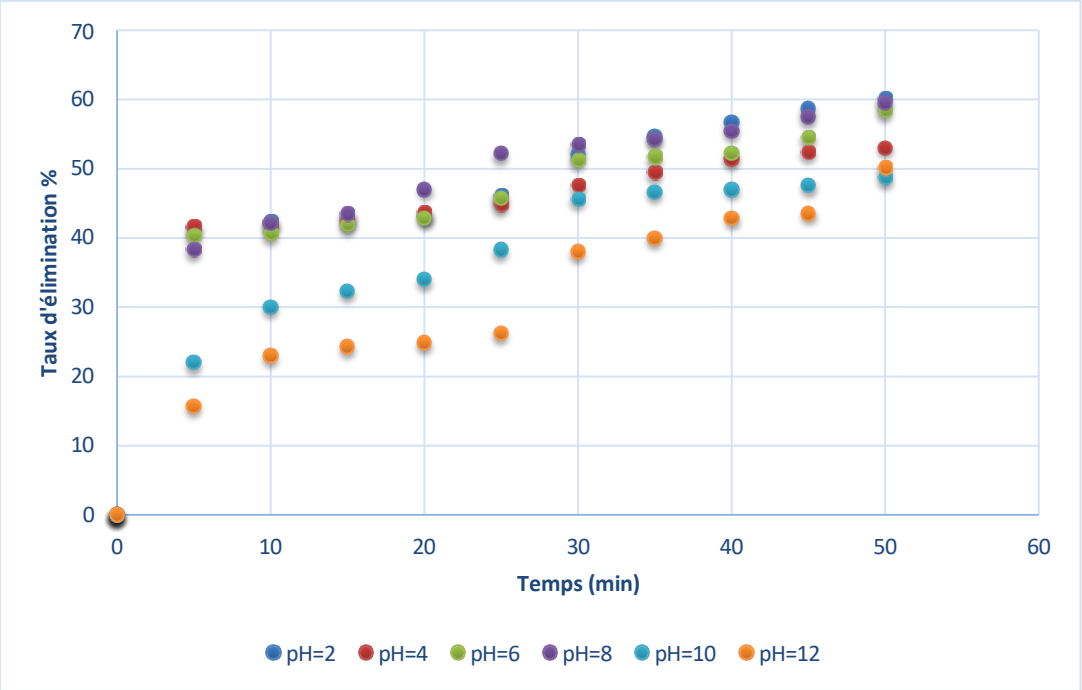



**Figure II.27.** Effet de pH initial sur adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer ($C_o$=4g/l, m=0.2g, T= 25°C).

A l'issue des figures ci-dessus, on remarque que les taux d'élimination des antibiotiques sur les différents supports augmentent en fonction du temps pour atteindre des valeurs constantes après 90 minutes de contact et ce pour des pH relativement neutre.

On note des diminutions des taux d'élimination des antibiotiques pour les pH basiques pour la PNG et AMX. .Les taux d'élimination les plus élevés sont obtenus vers les pH=6 pour les coquilles de noyer avec un taux de (59.9% AMX, 67 % PNG) et vers pH= 6 pour les coquilles d'amande avec un taux de (63.5 % AMX, 65 % PNG)

### III.8.3.3. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination a été étudié pour des concentrations initiale de 4g/l pour AMX et 1g/l pour PNG, un temps de contact de 120 min, une masse de 0.2 g et un volume initiale de 100 ml et au pH naturel des solutions.

Les résultats obtenus sont illustrée sur les figures ci-dessous. Les courbes représentants le taux d'élimination des antibiotiques en fonction des masses en bio sortant sont illustrés sur les figures ci-dessous.

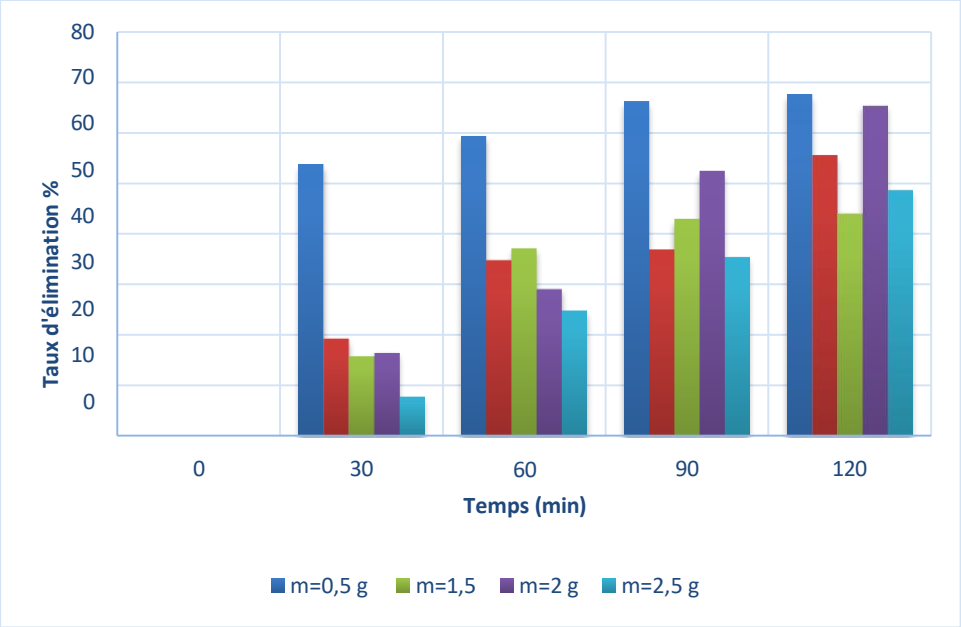



**Figure .II.29 .** Effet des masses sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande

(C = 1g/l, T=25°C).

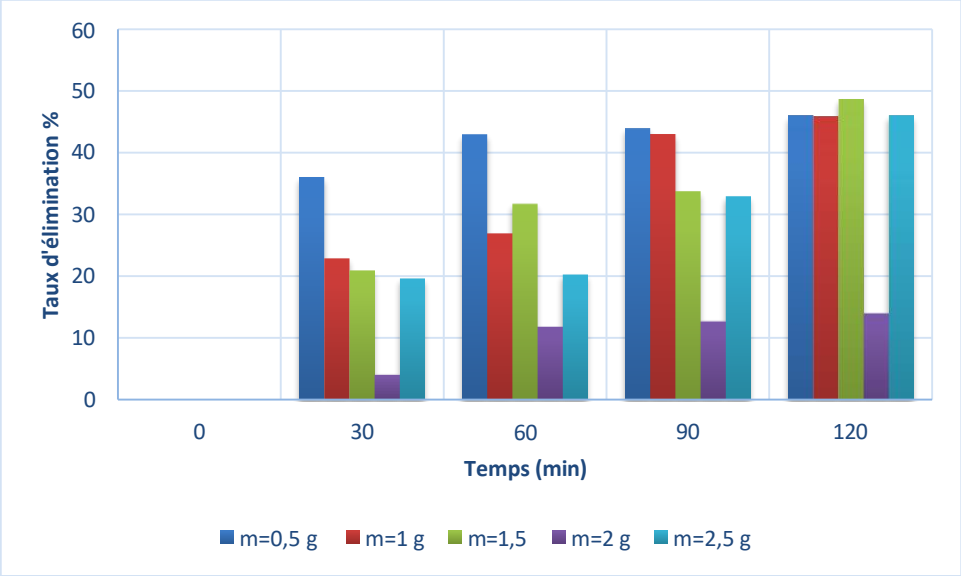



**Figure.I.30.** Effet des masses sur l'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer brutes

(C = 1g/l, T=25°C).

D'après les figures ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour atteindre un maximum taux de l'adsorption de PNG à une masse moyenne de 0.5g, après 120 minutes de contact, on trouve des taux de 48.58% pour les coquilles de noyer et 67.43 % pour le PNG.

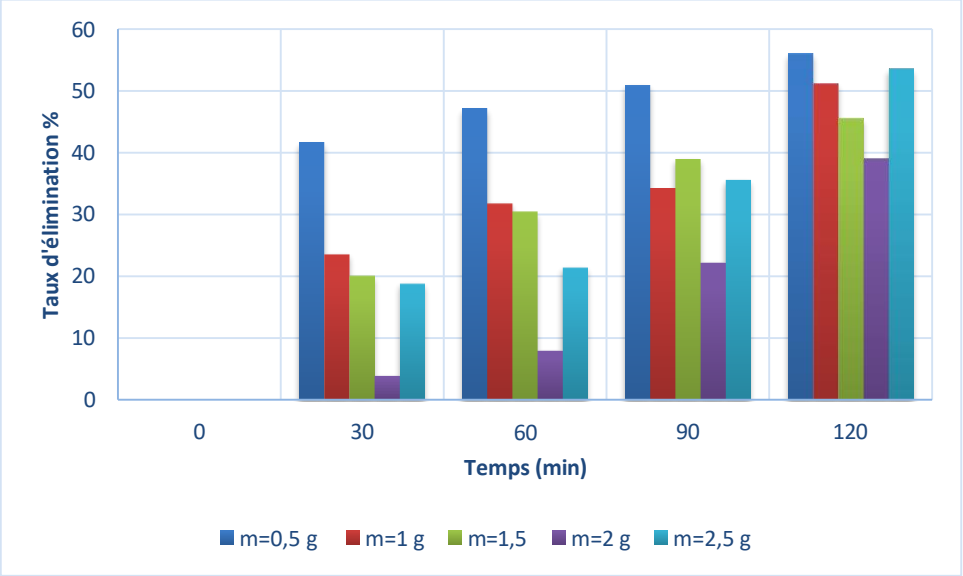



**Figure.II.31.** Effet des masses sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles amande (C = 4g/l, T=25°C).

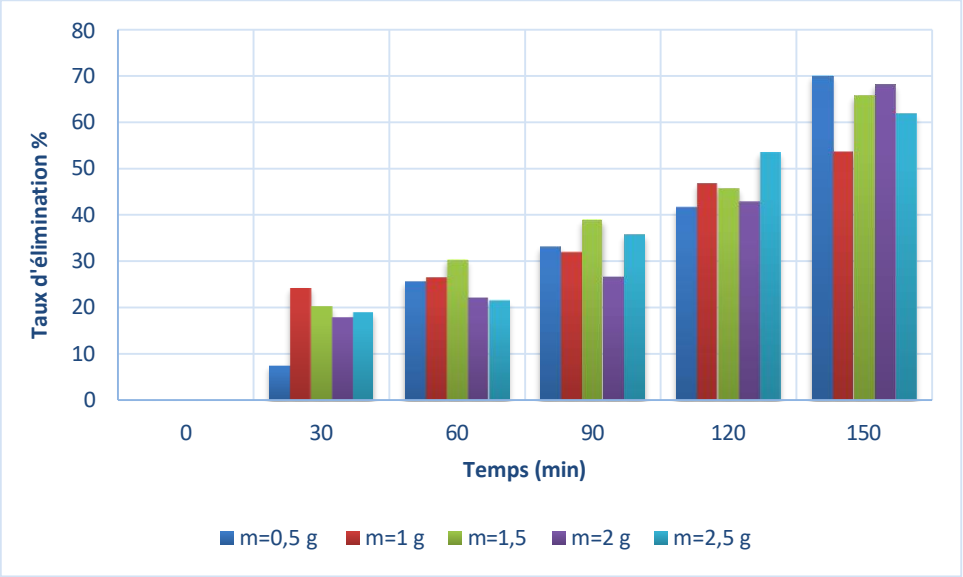



**Figure.II.32.** Effet des masses sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer (C = 4g/l, T=25°C).

D'après les figures ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour atteindre un maximum taux de l'adsorption à une masse moyenne de 0.5g, on trouve un taux de l'absorption 60.49% pour l'amoxicilline et 74.43% pour le PNG.

### III.8.3.4. Effet de concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en antibiotique a été étudié en immergent 0.5g de dans 100 ml de solutions des antibiotiques (AMX et PNG), au pH naturel de solution et à température ambiante, l'effet des concentrations initiales sur le rendement d'élimination a été étudié pour des concentrations de 1g/l à 6 g/l. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessous.

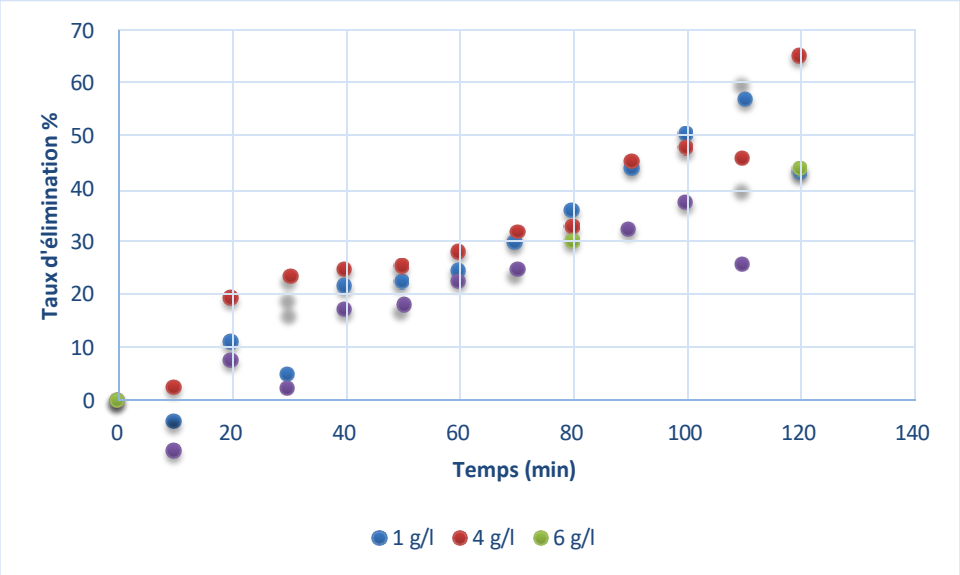



**Figure.II.33.** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles d'amande (m=0.5g, T=25°C).

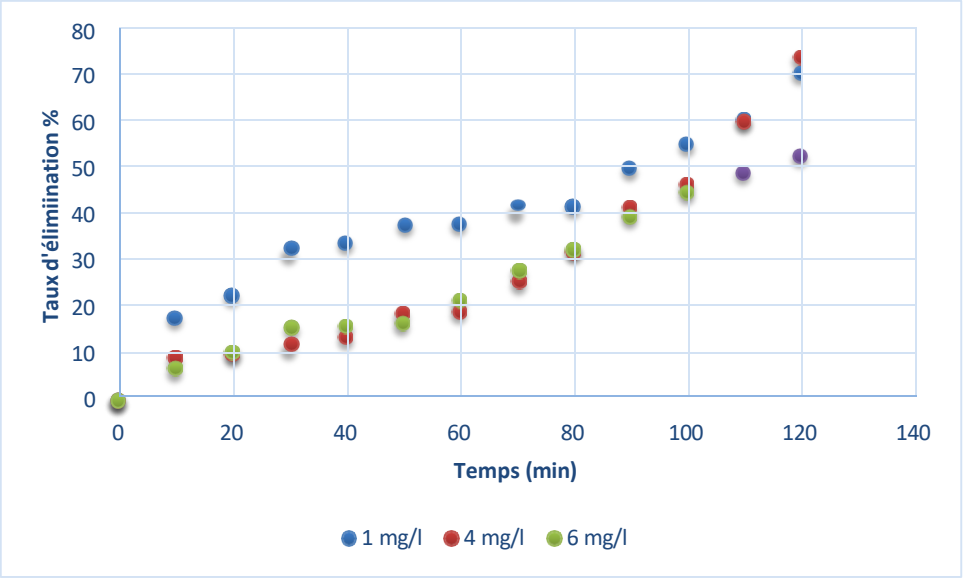



**Figure.II.34 .** La courbe de effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer (m=0.5g, T=25°C).

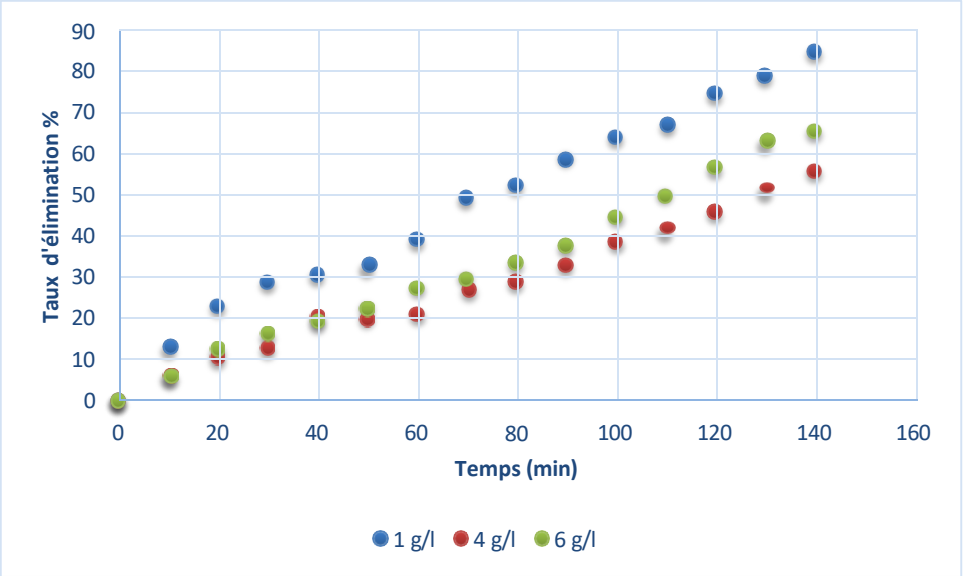



**Figure.II.35 .** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande (m=0.5g, T=25°C).

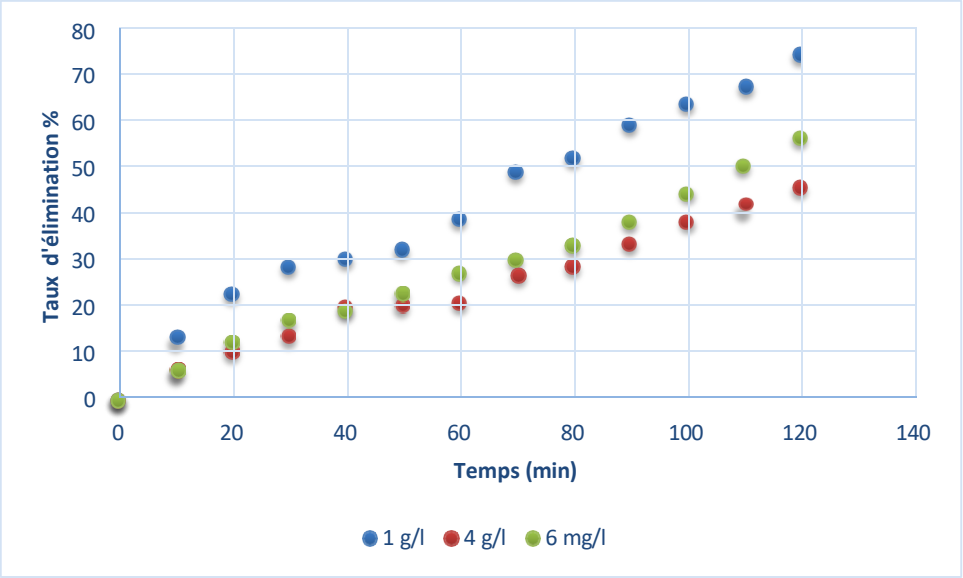



**Figure.II.36 .** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer (m=0.5g , T=25°C).

À partir des figures, on remarque que les taux d'éliminations diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en antibiotique, les taux maximaux ont été observés pour la concentration de 4g/l et 1g/l pour l'AMX et PNG et des taux de 79.49% AMX et 79 % pour PNG sur les coquilles d'amande, ces taux diminuent progressivement avec l'augmentation des concentrations initiales pour marquer des valeurs plus faible.

### III.8 .3.5.Effet de la température

L'effet de la température sur le taux d'élimination a été étudié pour des concentrations initiales de 4g/l pour AMX et 1g/l pour PNG, un temps de contact de 120 min, une masse de 0.5 g et un volume initiale de 100 ml.

L'effet de la température a été étudié pour les températures de 25°C et 60°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.) et (III.).

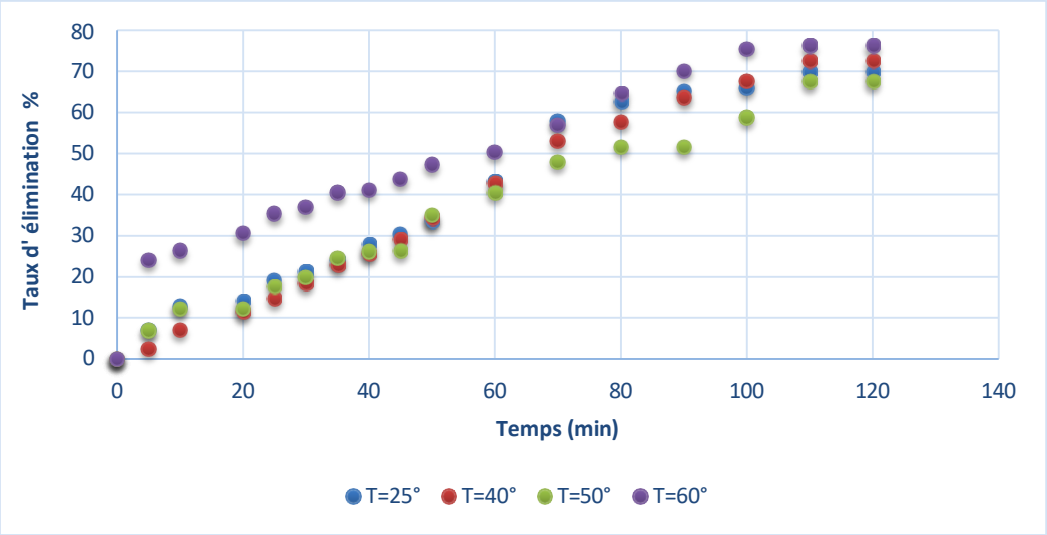



**Figure.II.37 .** Effet de la température sur l'adsorption d'amoxicilline des coquilles d'amande.

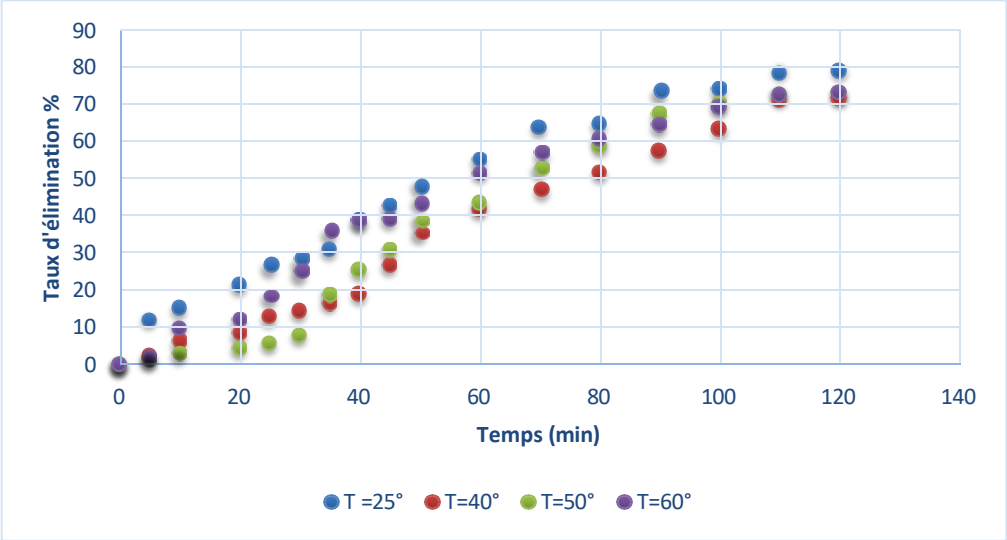



**Figure.II.38 .**Effet de la température sur l'adsorption d'amoxicilline sur les coquilles de noyer.

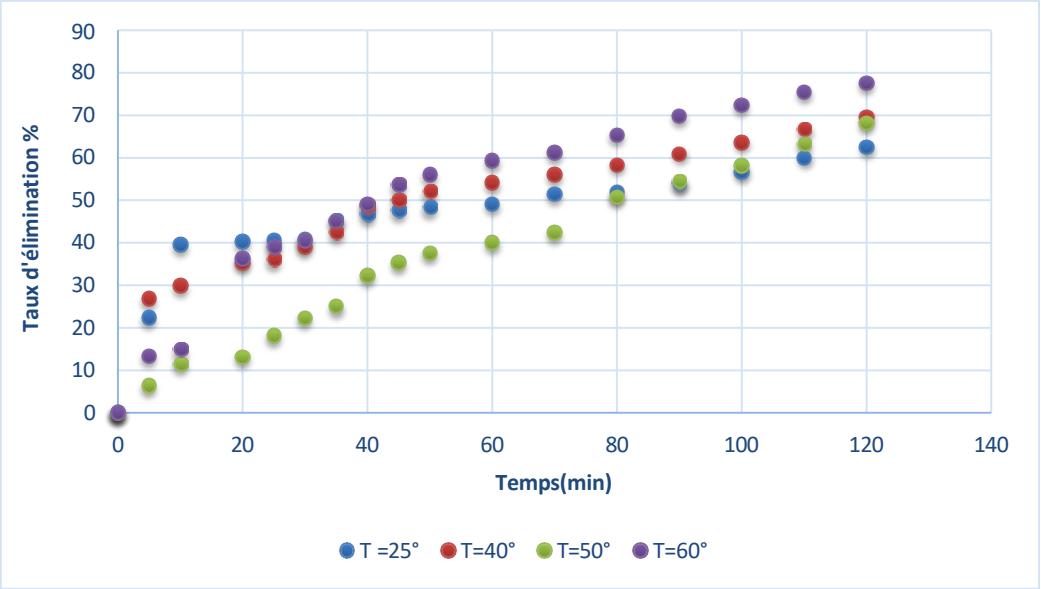



**Figure.II.39 .** Effet de la température sur l'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande.

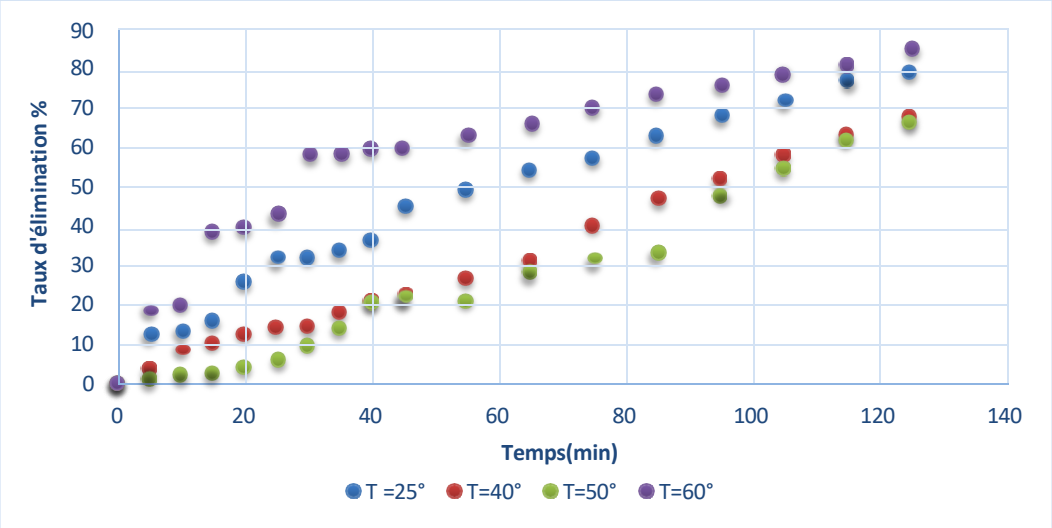



**Figure II.40 .** Effet de la température sur l'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer.

Les figures ci-dessus montrent l'effet marquant de la température sur le taux d'élimination des antibiotiques. On remarque que plus la température augmente plus a capacité d'adsorption sur les coquilles augmente, le meilleure taux d'élimination est enregistrés à T= 60°C (85.08%) pour L'amoxicilline et (79.08%) pour la PNG.

### II.8.3.6.Cinétiques d'adsorption des antibiotiques sur les coquilles activées

La cinétique d'adsorption des antibiotiques sur les antibiotiques été réalisée pour une concentration initiale en de 1g/l (PNG) et 4g/l (AMX), un volume de 100 ml, une masse de 0.5g de biosorbants, les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous.

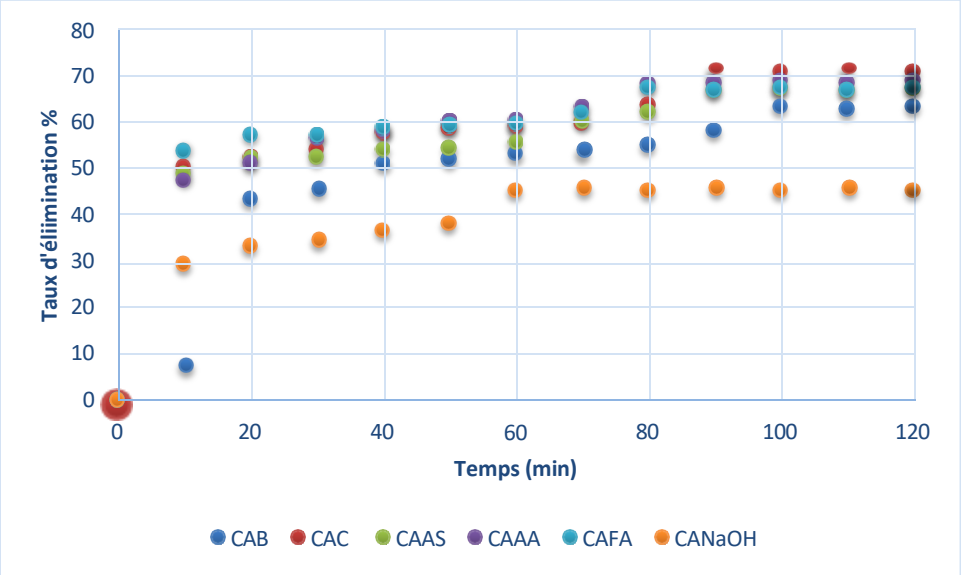



**Figure.II.41 .** Cinétique d'adsorption de PNG sur les coquilles d'amande

(C=1g /l, m=0.5 g, T=25°C, pH=5.3).

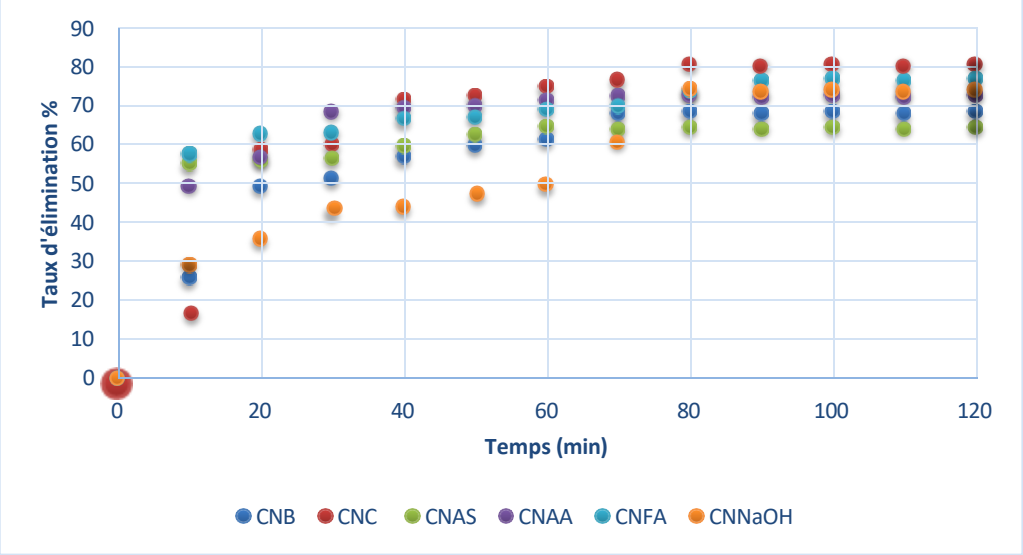



**Figure II.42 .** Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur les coquilles d'amande

(C=4g /l, m=0.5 g, T=25°C, pH=5.43).

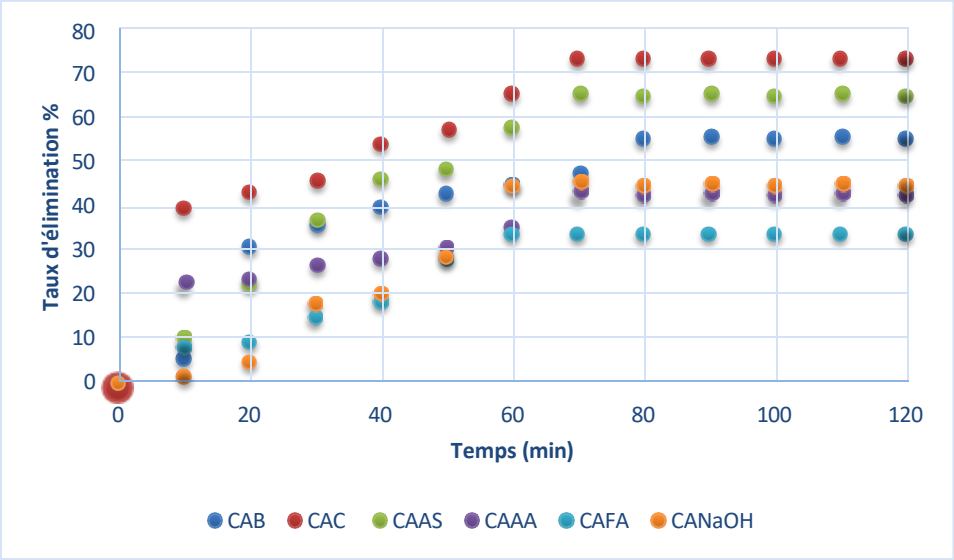



**Figure II.43.** Cinétique d'adsorption de PNG sur les coquilles de noyer

(C=1g /l, m=0.5 g, T=25°C, pH=5.3).

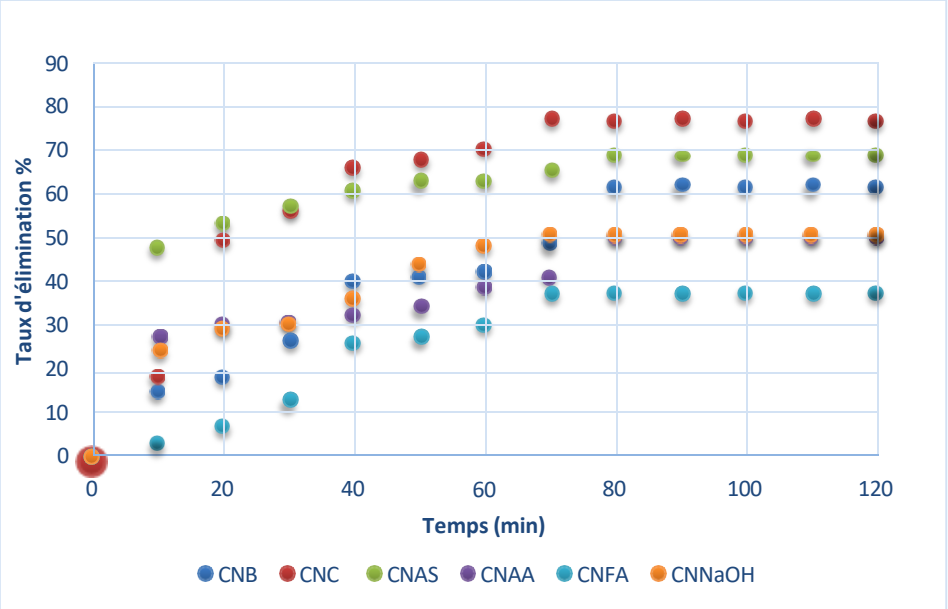



**Figure II.44 .** Cinétique d'adsorption AMX sur les coquilles de noyer

(C=4 g /l, m=0.5 g, T=25°C, pH=5.43).

Les Figures (II.41 à II.44) montrent l'adsorption des antibiotiques sur les coquilles d'amande et de noyer brutes et activées, les taux d'élimination maximaux ont été observés après 80 minutes de contact adsorbat /adsorbant pour les coquille d'amande et de noyer avec les taux enregistrés sont comme suit :

.

- Pour les coquilles d'amande brutes et activées

**Pour AMX :** CAB (72%), **CAC (80%),** CAAA (64%) CAFA (72%) et CANaOH (74%).
**Pour PNG :** CAB (63%), **CAC (70%),** CAAA (67%) CAFA (67%) et CANaOH (45%).

- Pour les coquilles de noyer brutes et activées

**Pour AMX :** CNB (61%), **CNC (76%),** CNAA (68%) CNFA (37%) et CNNaOH (50%).
**Pour PNG** : CNB (55%), **CNC (73%),** CNAA (65%) CNFA (33%) et CNNaOH (44%).

- Des taux d'adsorptions maximales ont été observés pour les coquilles traités thermiquement (carbonisés) cela peut être due à l'augmentation de la teneur en carbone et la modification surfacique des biomatériaux qui a contribué à l'augmentation du pouvoir adsorbant.

### II.9. Conclusion

En conclusion, les coquilles d'amande et de noyers offrent une solution innovante et durable au problème de la pollution environnementale, contribuant à améliorer la qualité de l'eau et du sol, avec des avantages pour l'environnement et la santé publique

# CONCLUSION GENERALE

La présence des médicaments et notamment des antibiotiques dans les eaux usées nécessite de mieux appréhender leurs devenir et leur impact sur les écosystèmes aquatiques. A cet effet plusieurs méthodes de traitement ont été proposées dans la littérature, parmi ces dernières, l'adsorption qui est considérée comme une méthode efficace et performante.

Les coquilles d'amandes et de noyer forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des antibiotiques brutes ou après leur activation chimique et thermique dans des conditions optimales bien définies.

C'est dans ce contexte que notre travail est proposé, la présente étude s'appuie sur l'élaboration d'un biomatériau lignocellulosique par activation physico-chimique des coquilles d'amande et de noyer et d'étudier son efficacité dans l'élimination des antibiotiques a savoir AMX et PNG.

L'élaboration des nouveaux adsorabants lignocellulosique par traitement chimique et thermiques des coquilles d'amandes et de noyer a permis le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles das le cas de traitement chimique, en même temps l' accroissement de la teneur en carbone dans le cas de traitement thermique (carbonisation) ce qui on résulte des bioadsorbant avec des sites fonctionnels d'adsorption importants et une capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer plus grande.

L'étude de l'adsorption des antibiotique sur les coquilles d'amande et de noyer brute a montré un bon rendement d'élimination qui balance entre 63-68 % pour l'AMX sur les deux adsorbants et 55-61 % pour PNG avec une cinétique lente et une durée de contact de 120 minutes .

L'adsorption des antibiotiques sur les coquilles brutes et activées a montré une amélioration des taux d'éliminations pour les différentes activations effectuées avec des bons rendements d'éliminations qui dépassent 80 % pour AMX et 75 % pour PNG sur les coquilles d'amande et de noyer activées au conditions optimales suivantes : temps=120 minutes, rapport masse volume 0.5/100, concentration de 1g/l, pour la PNG et 4g/l pour AMX , le pH naturel et température ambiante.

L'étude comparative a montré que L'activation thermique présente la meilleure efficacité de rétention des antibiotiques par rapport au traitement chimique.

**Perspectives**

Afin de proposer un mécanisme on guise de perspectives il serait intéressant de

- ✓ Compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondis.
- ✓ Utilisation d'autres types de bio adsorbant.
- ✓ Activation physique et chimique des bioabsorant.
- ✓ Utilisation de ces bioabsorbant pour l'adsorption d'autres polluants.
- ✓ Application aux effluents industriels.

[1] O'donohue M.J. (2008).La production de carburants à partir de biomasse lignocellulosique par voie biologique : état de l'art et perspectives. Vol. 15 N° 3 Pp :172 – 177.

[2] Devi A., Bajar S., Kour H., Kothari R. Pant D., Singh A. (2022).Lignocellulosic Biomass Valorization for Bioethanol Production: a Circular Bioeconomy Approach. Pp: 1-22. https:// doi-org/10.1007/s12155-022-10401-9.

[3] Jensen C.U., Rodrigury J.K., Guero R., Karatzos S., Olofson G., Iversen S.B. (2017). Fundaments of Hydrofaction : pétrole brut renouvelable issu de la biomasse ligneuse

[4] Vasić K., Knez Z., Leitgeb M. (2021).bioethanol production by enzymatic hydrolysis from different Lignocellulosic sources. Pp: 1-23. https:// doi-org/10.3390/molecule 26030753.

[5] Kulkarni V.S., Kishor.D.B., Sudha R. (2012).Natural Polymers: A comprehensive review. International journal of research in pharmaceutical and biomedical science. Pp: 1597-1613.

[6] Strassbergerb Z,Tanase S, et Rothenberg G ,(2014). The pros and cons of lignin valorisationin an integrated biorefinery , RSC, vol .4 ,no48,p,25310,

[7] Cristobal Cara , Manuel Moya ,Ignacio Ballesteros , Gonzàlez , Encarnacio'n Ruiz Influence de la charge solide sur l'hydrolyse enzymatique de la vapeur a explosé ou liquide de l'eau chaude un prétraitement de la biomasse des arbres d'olive (2007).

[8] Delplancke M., Alvarez N., Benoit L., Espindola A.I. Joy H., Neuenschwander S., Amgo N., (2013). Evolutionary history of almond tree domestication in the Mediterranean basin. Pp.1092-104.

[9] . Browicz K., et Zohary D., (1996). The genus Amygdalus L. (Rosaceae), distribution and evolution under domestication, Genetic Resources and Crop, Evolution, 43(3), Pp. 229–247.

[10] https://www.jardiland.com/conseils-idees/amandier-varietes-plantation-culture-entretien

[11] Belaid D.J., (2016). Collection brochures agronomiques Algérie, la culture d'amandier. P.9.

[12] Jacamon M., (1985) : Les arbres à fruits sec : Amandier, châtaignier, noisetier, noyer. « La maison rustique ». P. 40

[13] 53. Roussin J.L., (2014). L'amandier culture et travail en bonsaï. Mémoire N° 3 dans le cadre de l'École Française du Bonsaï de la F.F.B. Pp. 1-26.

[14] https://www.huiles-guenard.com/fr/content/19-Amande.

[15] Oukhellou. F.Z., (2017). Initiation à l'étude de la diversité génétique de l'amandier au Maroc à l'aide des marqueurs moléculaires, Université sidi Mohamed Ben Abdallâh, Pp.1- 38.

[16] Trachi M., (2015). Caractérisation physicochimique des amandes amèrs (Prunus amygdalus) possibilité de valorisation, thèse de doctorat , université M'Hhamed Bougada-Boumerdes. Pp.1-149 .

[17] Alibes X, Maestre M.R. ,Coombelas J and Rodriguez J . ; 1983.Nutritive value of almond hulls for Sheep,Anim,Feed. sci, And Technol., 8 :63-67

[18] Saura , Calixto F , Canellas j, Garcia, Raso J . 1983.contents of Detergent-Extracted Dietary Fibers and composition of hulls ,shells and teguments of amonds , Agric,Food Chem,31 ;1255-1259.

[20] Bonhomme, M. (2019). Etude botanique des trois espèces de noyer (JR, JC, JN) de leur composition chimique, de leur intérêt thérapeutique et de leur utilisation à l'officine. Thèse docteur en pharmacie. Université Toulouse 3.

[21] Chadda, D. (2008). Influence des matières organiques (feuilles, chatons, racines) du noyer (JuglansregiaL) sur le comportement de jeunes plans de pommier (Malus domesticaBokh) dans la région de R'haouat (Hidoussa)(Belezma). Thèse magister en agronomie. Université El Hadj Lakhder Batna.

[22] Feillet, P. (2000). Le grain de noix : composition et utilisation. EditionQuae. INRA, Paris : 308 pp.

[23] Boudreau, A., Ménard, G. (1992). La noix : Elément fondamentaux et transformation. Presses de l'université Laval, Paris : 439 pp.

[24] Ciqual. (2017). Table de composition nutritionnelle des aliments : disponible sur : https://index-glycemique.fr/ciqual/noix-sechee-cerneaux-composition-calories-vitaminesciqual-2017.

[25] Edeh I. (2020). Bioethanol production: An overview. DOI: https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94895.Pp: 1-22

[26] Bušić A., Mardetko N., Kundas S., Morzak G., Belskaya H., Santk M.I., Komes D., Novac S., Santk B.(2018). Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: a review. Pp: 289-311. Doi: 10-17113/Ftb-56.03.18.5546.

[27] . Tomas-Pejo E., Alvira P., Ballesteros M., Negro M.J. (2011). Preteatment technologies for lignocellulose-to-bioethanol conversion. Pp: 76-149. https//doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00007-3.

[28]. Mosier N., Wyman C., Dale B.D., Elander R., Lee YY., Holtyapple M.( 2005). Features of promising technologies for pretreatment of Lignocellulosic biomass. Bioresour Technol. Pp: 86-673.

[29] Tsegaye B., Balomajumder C., Roy P. (2020). Organosolv pretreatments of rice straw followed by microbial hydrolysis for efficient biofuel production. Renew Energ. Pp:923–934. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10. 176.

[30] Binod P., Sindhu R., Singhania R.R., Vkram S., Devi L., Nagalakshmi S.(2010). Bioethanol production from rice straw: An overview. Bioresour Technol. Pp: 74-4767.

[31] Prasad S., Singh A., Joshi H.C. (2007). Ethanol as an alternative fuel from agricultura, industial and urban residues. Resour Conserve recycle. Pp:1-39.

[32] K.J. Choi, S.G. Kima, & S.H. Kimb. (2008). Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. Journal of Hazardous Materials. 151, 38–43.

[33] H. Chabane, K. Tighidet, Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse en utilisant une hydroxyapatite préparée et le PC500. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.

[34] Bosgiraud C. (2003). Microbiologie générale et santé. Association des enseignants de microbiologie des facultés de pharmacie française. Edition ESKA, Paris. 520p.

[35] Robert O. (2000). Résistance aux antibiotiques. Fondation pour la recherche médicale.

[36] Chardain H, Barsotti O et Martine. Microbiologie en odontostomatologie. Edition : Maloine. 2006. 329p.

[37] K. Kummerer. (2009) « Significance of antibiotics in the environment » Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 52(1), 5-7

[38] M. C. Danner, A. Robertson, V. Behrends, J. Reiss. (2019), Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. Science of the Total Environment, 664, 793- 804.

[39] M. Kumar, S. Jaiswal, K. K. Sodhi, P. Shree, D. Kumar Singh, A. P. Kumar, P.Shukla. (2019) Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance. Environment International, 124, 448-461.

[40] M. Bazregari and N. Farhadian. (2018). Improvement of amoxicillin removal from aqueous environment by applying functionalized carbon nanotube.environmental technology, vol. 39, no. 17, 2231–2242

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

[42] T. T. Daughton CG. (1999), Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change, Environmental Health Perspectives

[43] M. Sido-Pabyam, M. Guèye, J. Blin, E. Somé, Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. Sud Science and technologies, N°17, (2009), 65-73.

[44] S. Messeaouda, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Mascara, 2016.

[45] S. Ghali, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétale, les noyaux d'olive. Utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de magister, Université de Skikda, 2008.

[46] A. Belhaine, Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux. Thèse doctorat, Université de Mostaganem, 2017.

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

[48] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS « Water traitementprincipales and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

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

[50] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.

[51] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrinand B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90.(1989)

[52] C. Manole Creanga, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)

[53] C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979).

[54] Bougdah, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Skikda, 2016.

[55] W.W.Echenfelder, technique de documentation,26-125,Paris,1982.

[56] B.Adams, H.C.Thomas, Am.Chem.Soc., 8 ,79-86,1944.

[57] I. Langmuir,modelisation of adsorption,Phys. Rev., 6,1361-1403,1915. LANGMUIR., (1916). Modelisation of Adsorption, Phy Rev, Vol 6, p.79-80.

[58] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.

[59] H.Freundlich, An adsorption in solutions, Phys.Chem., 8, 89-146,1906. FREUNDLICH H ., (1906). An adsorption in solutions, Physic-Chem, Vol 56, p385-471.

[60] ] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine