

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Fin d'Études
En vue de l'obtention du diplôme de **Master**

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement
Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Contribution à l'étude de l'élimination de
Polluants Émergents de type Pharmaceutiques
par Adsorption**

Réalisé par :

-DJEMAI Chahira

-BOUKROUK Ahlam

Encadré par :

- Dr ROUIBAH Karima

Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents, mon
guide dans ma vie, le symbole de tendresse
ma chère mère et le généreux père*

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

A mon frère Atef

*A mes deux frères, ainsi que leurs petites
familles*

*A toute mes amies et mes collègues le long de mes
études*

Ahlam

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mon père

A ma mère

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m' a poussée Vers le succès. Vous êtes toujours les personnes les plus importantes dans ma vie.

A ceux que j'aime beaucoup : Mes frères

Aux personnes qui m'ont toujours aidée et encouragée, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant la réalisation de ce projet, mes aimables sœurs : SAMIA, NOURA, AICHA et ROUKIA

A ma belle cousine KHADIDJA

A ma chère amie NASSIMA

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci

Chahira

Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents, mon
guide dans ma vie, le symbole de tendresse
ma chère mère et le généreux père*

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

A mon frère Atef

*A mes deux frères, ainsi que leurs petites
familles*

*A toutes mes amies et mes collègues le long de mes
études*

Ahlam

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tous <الله> le tout puissant qui nous a données la Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail en cette période de pandémie COVID19

Tout d'abord, Un remerciement exceptionnel très chaleureusement à Mme **ROUIBAH Karima** pour avoir accepté de nous encadrer, ses innombrables conseils et surtout sa patience lors de la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un profond remerciement à Mme **DJEMAI SAMIA**, enseignante au département de Math pour son aide et soutien.

Un grand merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien pour leurs amours et leurs sacrifices.

Nous tenons à remercier vivement tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général et ceux du département de Génie des Procédés en particulier.

Nous présentons également nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	
Introduction	3
I-1) Les polluants émergents	
I-1-1) Concept de polluant émergent.....	3
I-1-2) Impact sur les êtres vivants et l'environnement	5
I-1-2-1) Effets potentiels sur l'homme.....	5
I-1-2-2) Effets potentiels sur la faune et la flore.....	5
I-1-3) Les produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	6
I-1-3-1) Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques	6
I-1-3-2) Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux	7
I-1-4) Procédés de traitements des polluants émergents	9
I-2) Généralité sur l'adsorption	
I-2-1) La chimisorption	12
I-2-2) La physisorption	12
I-2-3) Facteurs influençant l'adsorption	13
I-2-4) Cinétique de l'adsorption	14
a)Modèle du pseudo- premier ordre.....	15
b) Modèle du pseudo deuxième ordre (Modèle de Ho et Mckay)	16
c) Modèle de diffusion intra-particulaire	16
d) Modèle de diffusion externe.....	17

e) Modèle de diffusion dans le film liquide	18
f) Modèle d'Elovich	18
I-2-5) Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	18
I-2-6) Modélisation des isothermes d'adsorption	20
a) Isotherme de Langmuir	20
b) Isotherme de Freundlich	21
c) L'isotherme Elovich	22
d) L'isotherme de Temkin	22
e) L'isotherme Dubinin-Radushkevich	23
I-3) Revue bibliographique	
I-3-1) Adsorption du paracétamol	25
I-3-2) Adsorption du diclofénac sodique	28
I-3-1) Adsorption du l'amoxicilline	30
I-3-1) Adsorption du l'Ibuprofène	32
I-3-5) Adsorption du métronidazole	35
I-3-6) Adsorption de la pénicilline G	37

Chapitre II : Matériels et méthodes

Introduction	40
II-1) Préparation des absorbants	40
II-1-1) Synthèse de $ZnFe_2O_4$	40
II-1-2) Préparation du charbon actif (CA)	43
a) Préparation du matériau dur	43
b) La calcination	43

c) L'activation	44
II-2) Polluants étudiés	44
a) Le paracétamol	44
b) Le diclofenac du sodium	46
c) Préparation des solutions	46
II-3) Essais d'adsorption.....	47
II-4) Dosage des polluants	47
II-4-1) Principe de La spectrophotométrie UV-Visible	47
II-4-2) Spectres UV-visible du paracétamol et le diclofénac sodique.....	49
II-4-3) Détermination des courbes d'étalonnage.....	49

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction	51
III-1) Cinétique d'adsorption du paracétamol et du diclofénac sodique sur ZnFe ₂ O ₄	51
III-2) Modélisation de la cinétique d'adsorption sur ZnFe ₂ O ₄	53
III-3) Etude de l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le ZnFe ₂ O ₄	61
III-4) Etude cinétique de l'adsorption du paracétamol sur le charbon actif	68

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure (I-1) : Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement	7
Figure (I-2) : Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usées	10
Figure (I-3): Mécanisme d'adsorption	11
Figure (I-4) : classification des isothermes d'adsorption selon Giles	19

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Figure (II-1) : Etapes de préparation d'oxyde ZnFe ₂ O ₄	42
Figure (II-2): montage expérimental pour la synthèse de ZnFe ₂ O ₄	43
Figure (II-3) : Structure chimique du paracétamol.....	45
Figure (II-4): Structure chimique du diclofénac de sodium	46
Figure (II-5) : Essais d'adsorption	47
Figure (II-6) : Spectrophotomètre SHIMADZU 1601.	48
Figure (II-7): Spectre UV-visible du paracétamol	49
Figure (II-8): Spectre UV-visible du diclofénac de sodium.....	49
Figure (II-9): Courbe d'étalonnage du paracétamol.....	50
Figure (II-10) : Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium	50

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure (III-1) : Effet du temps de contact sur la rétention du paracétamol sur ZnFe ₂ O ₄	52
Figure (III-2) : Effet du temps de contact sur la rétention du diclofénac de sodium sur ZnFe ₂ O ₄	52

Figure (III-3): Modèle de PS1 de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	54
Figure (III-4): Modèle de PS2 de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	54
Figure (III-5) : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	54
Figure (III-6) : Modèle de diffusion dans le film liquide de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	54
Figure (III-7) : Modèle de diffusion externe de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	55
Figure (III-8) : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	55
Figure (III-9) : Modèle dePS1 de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$	56
Figure (III-10): Modèle dePS2 de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$	56
Figure (III-11) : Modèle d'Elovich de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$	56
Figure (III-12) Modèle de diffusion dans le film liquide de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$	56
Figure (III-13) : Modèle de diffusion externe de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$	57
Figure (III-14) : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$	57
Figure (III-15) : Isotherme d'adsorption du paracétamol sur le $ZnFe_2O_4$	61
Figure (III-16) : Linéarisation du modèle de Langmuir I.....	62
Figure (III-17) : Linéarisation du modèle de de Langmuir II	62
Figure (III-18) : Modèle de Langmuir obtenu par méthode non linéaire	62
Figure (III-19) : Linéarisation du modèle de Freundlich	63
Figure (III-20) : Modèle de Freundlich obtenu par la méthode non linéaire	63
Figure (III-21) : Linéarisation du modèle d'Elovich.....	63
Figure (III-22) : Linéarisation du modèle de Temkin	63
Figure (III-23) : Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich.....	64
Figure (III-24) : Effet du temps de contact sur la rétention du paracétamol sur le CA	68
Figure (III-25): Modèle de PS1 de l'adsorption du paracétamol sur le CA	69

Figure (III-26): Modèle de PS2 de l'adsorption du paracétamol sur le CA	69
Figure (III-27) : Modèle d'Elovich de l'adsorption du paracétamol sur le CA	69
Figure (III-28) : Modèle de diffusion dans le film liquide de l'adsorption du paracétamol sur le CA.....	69
Figure (III-29) : Modèle de diffusion externe de l'adsorption du paracétamol sur le CA	70
Figure (III-30) : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du paracétamol sur le CA	70

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau (I-1) : Classe de polluants émergents	4
Tableau (I-2) : Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement	8
Tableau (I-3): Principales caractéristiques de la physisorption et la chimisorption	13
Tableau (I-4) : Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption	24

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Tableau (II-1) : Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de $ZnFe_2O_4$	41
Tableau (II-2) : Principales propriétés physico-chimiques du paracétamol	45
Tableau (II-3): Propriétés physico-chimiques du diclofénac de sodium	46

Chapitre III : Résultat et discussion

Tableau (III-1): Paramètres calculés des modèles cinétiques de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$	58
Tableau (III-2): Paramètres calculés des modèles cinétiques de l'adsorption du diclofénac de sodium sur $ZnFe_2O_4$	58
Tableau (III-3): Constantes des isothermes d'adsorption du paracétamol sur le $ZnFe_2O_4$	64
Tableau (III-4) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du paracétamol sur le CA	71

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduit à l'utilisation de nombreuses substances chimiques. Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de ces composés chimiques dits « polluants émergents » est mise en évidence dans les différentes matrices (air, eau et sol)[1].

Par ailleurs, le problème de la pollution des eaux par les médicaments et leurs résidus est, à l'heure actuelle, préoccupant pour tous les pays industrialisés, surtout en ce qui concerne les espèces toxiques non biodégradables. Par conséquent, il est nécessaire de traiter ces eaux avant qu'ils ne soient rejetés dans les réseaux d'assainissement.

Le traitement des eaux contaminées par les polluants émergents de type pharmaceutiques a fait l'objet de plusieurs études. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : l'ultrafiltration, les traitements biologiques, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. De plus en plus appliquée à grande échelle dans l'industrie, l'adsorption est devenue un procédé captivant, elle est reconnue pour son efficacité et sa capacité à éliminer ces polluants présents à faibles concentrations via différents adsorbants.

En outre, les ferrites magnétiques ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques à la dépollution des eaux, en raison de leur potentiel d'applications technologiques et grâce à leurs propriétés magnétiques intéressantes.

Dans cette étude, nous nous sommes proposés d'utiliser les ferrites de zinc $ZnFe_2O_4$ et un charbon actif issu des noyaux de dattes pour l'adsorption des polluants pharmaceutiques. Le choix des molécules modèles : le paracétamol et le diclofénac de sodium est dicté par le fait que de plus en plus, ces deux produits pharmaceutiques couramment consommés se retrouvent dans les eaux.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique ciblée tout d'abord sur les polluants émergents et les polluants pharmaceutiques, ensuite, nous avons rassemblé les données essentielles sur le phénomène d'adsorption. Dans la dernière partie, nous présentons une synthèse bibliographique sur différents travaux publiés sur l'élimination des produits pharmaceutiques par adsorption.

- Le deuxième chapitre est consacré aux matériels, méthodes et protocoles expérimentaux.
- Le troisième chapitre résume les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin ce travail est achevé par une conclusion générale.

CHPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1) Les polluants émergents

I-1-1) Concept de polluant émergent

Les composés dits "polluants émergents" sont les substances retrouvées dans l'environnement à faibles concentrations grâce à l'amélioration de la surveillance et le développement des techniques analytiques.

Pour un grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis [1].

Le terme « polluants émergents » regroupe des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle. Peuvent être classés comme polluants émergents les stéroïdes, les médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les phtalates etc.... tel qu'il est présenté dans le tableau (I-1) [1].

Tableau (I-1) : Classe de polluants émergents [1]

Produits	Exemples de composé
Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques	Triméthoprime, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole
Analgésiques, anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprophène
Médicaments psychotiques	Diazépam
Régulateurs de lipide	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique
β -bloquants	Métoprolol, propranol, timolol
Stéroïdes et hormones	Estradiol, oestrone, oestriol, diéthylstilbestrol
Produits à usage ménager	
Parfums	Polycyclique, macrocyclique
Produits solaires	Benzophénone, méthylbenzylidène
Insecticides	N,N-diéthyltoluamide
Antiseptiques	Triclosan, chlorophène
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

Les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations variables allant de l'ordre du **ng/L** au **µg/L**. Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux (médicaments), par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges.

Les êtres vivants se retrouvent ainsi exposés à une multitude des composés qui peuvent avoir des effets néfastes sur eux. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'Homme, la faune et la flore [1].

I-1-2) Impact sur les êtres vivants et l'environnement

I-1-2-1) Effets potentiels sur l'homme [1]

Les effets des contaminants sur les hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimer en fonction des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrine qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains. Les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17 β -œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer des testicules et de la prostate.

I-1-2-2) Effets potentiels sur la faune et la flore [1]

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée *in vivo*, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou *in vitro*, avec des tests sur des cultures cellulaires. En plus des effets mis en évidence dans les études en laboratoires, il existe des observations d'effet dans le milieu naturel. Un des exemples d'effet observé dans le milieu naturel, qui fut également largement médiatisé, est celui observé sur la reproduction des alligators du lac Apopka en Floride. Dans les années 90, ce lac fut l'objet d'une contamination accidentelle par des insecticides organochlorés (DDT en particulier). La présence de ces organochlorés a entraîné une démasculinisation des alligators mâles. Les chercheurs ont également observé un faible taux de reproduction et une baisse de la capacité de maturation des œufs des oiseaux se nourrissant des poissons du lac Apopka.

I-1-3) Les produits pharmaceutiques dans l'environnement

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau et principalement retrouvés dans les eaux usées. De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines, peuvent aussi être considérés comme micropolluants [2].

Les stations d'épuration, bien qu'elles se soient significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol y est dégradé à plus de **90 %**, on en retrouve des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface. Certains composés, comme le diclofénac ou la carbamazépine, ne se dégradent quasiment pas. Ces résidus de produits pharmaceutiques, rejetés dans les eaux de surface, peuvent donc présenter un risque environnemental non négligeable [2].

I-1-3-1) Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits s'est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable [2].

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [2].

On retrouve, parmi les sources diffuses [2] :

- le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés,
- l'excrétion métabolique, par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux.
- le rejet direct des médicaments dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines,

- l'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc...),
- la dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture,
- la dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture.

La figure suivante résume ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques :

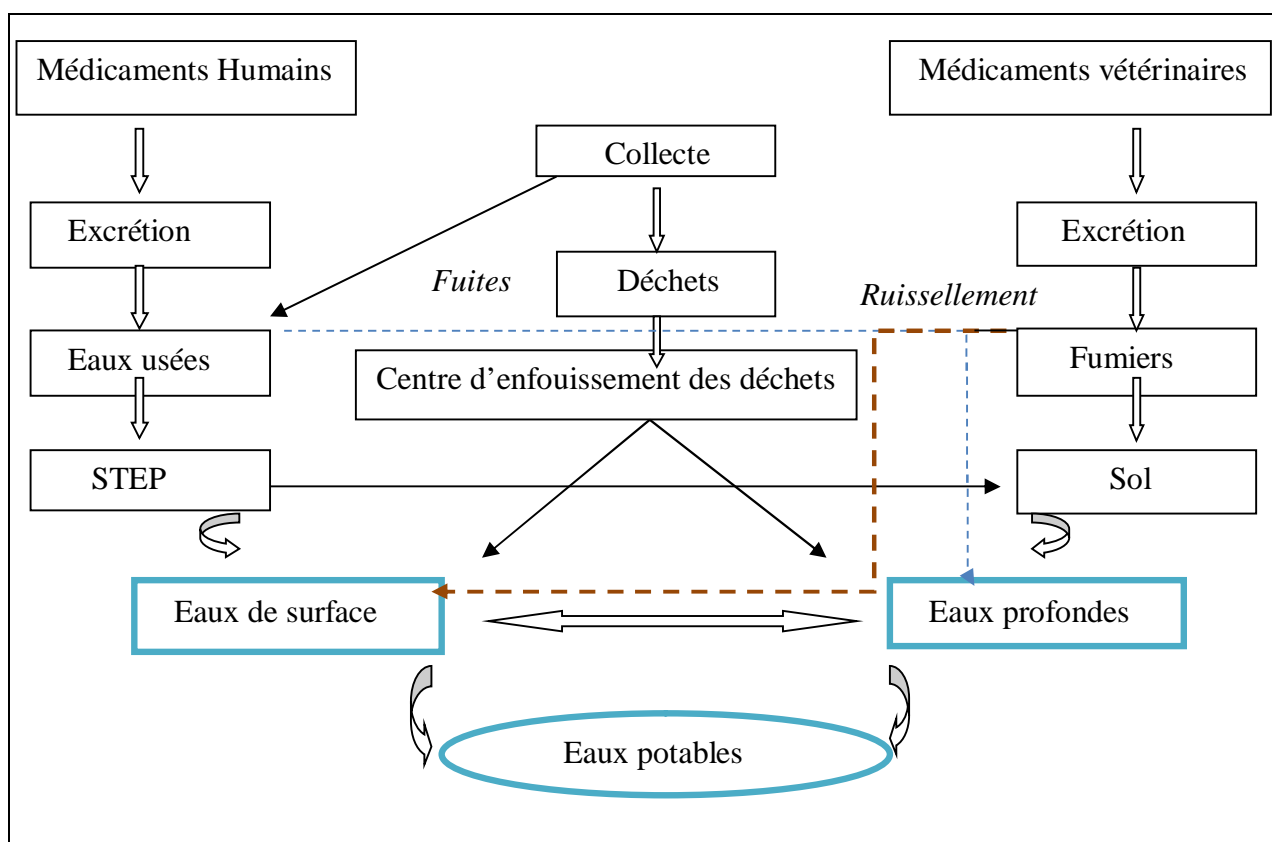


Figure (I-1) : Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement [2]

I-1-3-2) Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux

De nombreuses classes pharmaceutiques telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des normolipémiants, des antihypertenseurs, des β -bloquants, des agents de contraste ou des antiépileptiques sont retrouvées dans les eaux. D'une manière générale, les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'un composé à l'autre, mais également d'un site à l'autre. Les concentrations rapportées dans les

effluents de stations d'épuration ou dans l'eau de surface vont de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre. Les différences régionales d'utilisation des médicaments ainsi que la biodégradabilité des produits pharmaceutiques et de leurs métabolites pourraient expliquer ces différences de concentrations retrouvées dans l'environnement [2].

Tableau (I-2) Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement [3]

Groupe	Produits pharmaceutiques	Concentration (µg/L)
Antibiotique	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-AcetySulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin	1.7
Antidépresseurs	Miansérine	0.004
Tranquillisants	Diazépam	
Antiépileptiques	Carbamazépine	1.21
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide acétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenopropfen, Paracétamol	10
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine	//
Beta-Bloquants	Métoprolol, Propranolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol	1.07
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide	1.46
Diurétiques	Furosémide	0.067
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil	2,53

I-1-4) Procédés de traitements des polluants émergents :

Les technologies d'élimination des contaminants émergents des eaux usées peuvent être globalement classées dans les trois sous-catégories, à savoir: les traitements biologiques, les procédés d'oxydation avancés (POA) et les technologies à changement de phase. Les POA utilisent la réactivité élevée des radicaux HO° dans les réactions d'oxydation, qui sont capables de réaliser la minéralisation des polluants. Les technologies à changement de phase sont les processus où les contaminants sont transférés d'une phase à une autre, les principaux exemples comprennent les processus d'adsorption et les techniques membranaires. La figure (I-2) résume les technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usées [4].

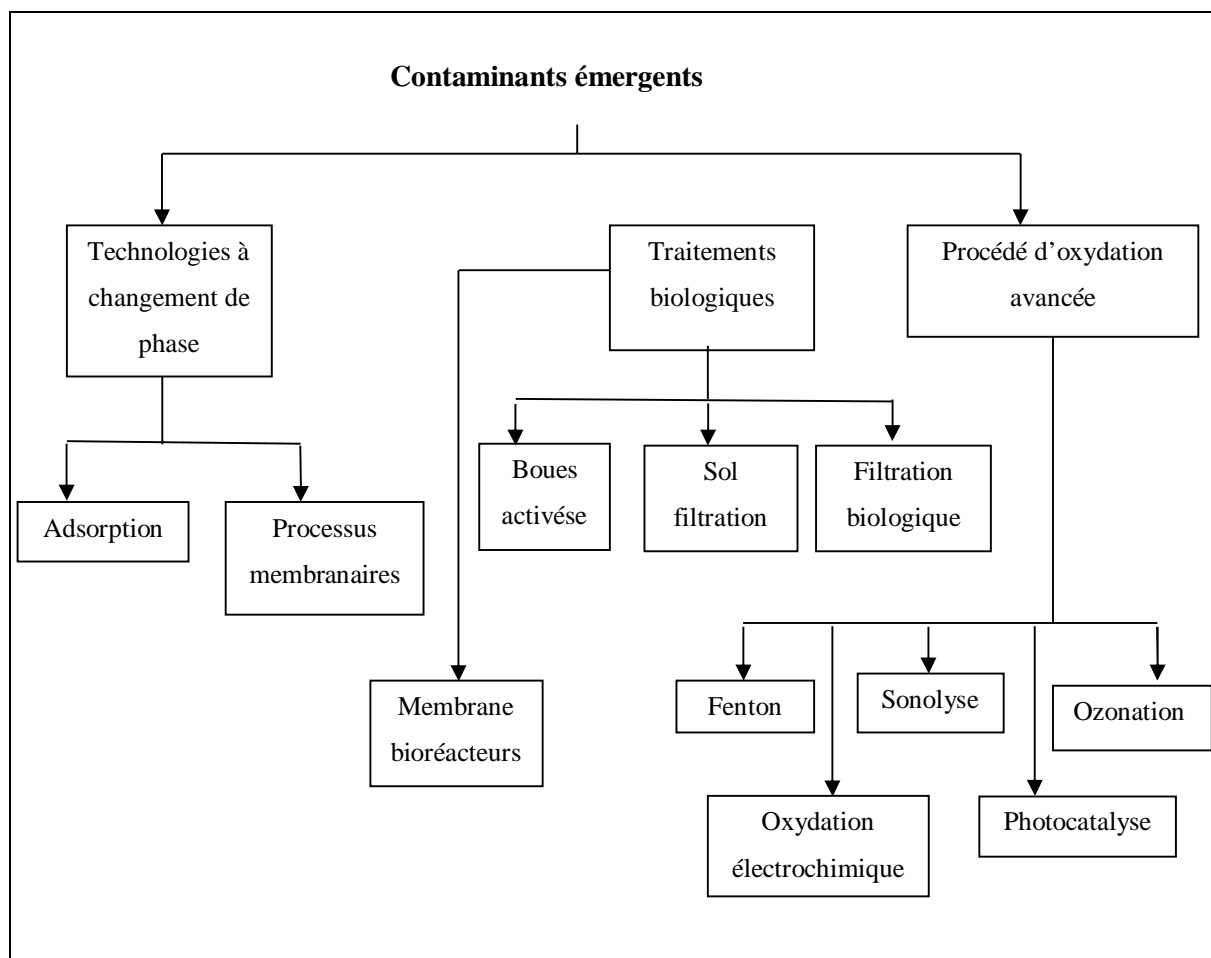


Figure (I-2) : Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usées [4]

Notre étude a été consacrée au traitement des polluants émergents pharmaceutiques par adsorption, nous présentons dans ce qui suit des généralités sur le processus d'adsorption.

I-2) Généralités sur l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques: acido-basiques, d'oxydo-réduction ou de complexation, ou à leur combinaison [5].

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes

(Figure I-3) [6] :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption proprement dite.

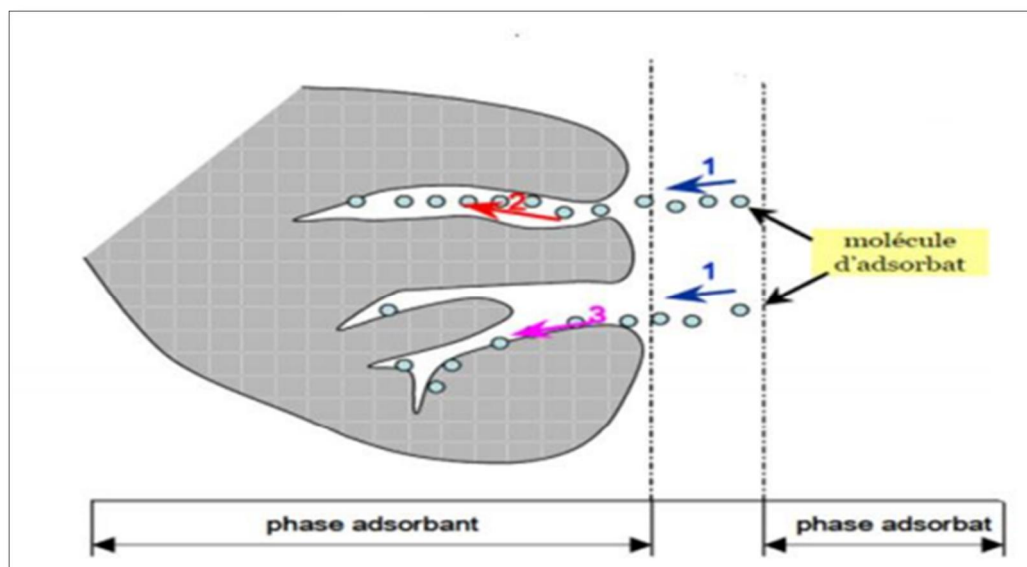


Figure (I-3): Mécanisme d'adsorption [6]

I-2-1) La chimisorption:

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge [7].

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée: les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques [8]. Une chaleur d'adsorption élevée caractérise l'adsorption chimique [9].

I-2-2) La physisorption:

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant [7]. Ce phénomène se produit à basses températures et pour des énergies de l'ordre de **10 Kcal/mole** tout au plus [10].

Dans le tableau (I-3) sont regroupées les principales caractéristiques de la physisorption et la chimisorption.

Tableau (I-3): Principales caractéristiques de la physisorption et la chimisorption [11].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	< 40 (KJ/mol)	> 40 (KJ/mol)
Température du Processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Prise de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouches
La nature d'adsorption	La qualité d'adsorbat élevée dépend d'avantage de l'adsorption que sur l'adsorbant.	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat.

I-2-3) Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires [7].

a) Facteurs liés à l'adsorbant:

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

b) Facteurs liés à l'adsorbat:

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

c) Facteurs liés aux conditions opératoires:

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

I-2-4) Cinétique de l'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Par définition la capacité d'adsorption est la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Elle est exprimée par la relation suivante:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{I} - 1)$$

q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

Généralement la cinétique d'adsorption est souvent étudiée en utilisant deux (2) modèles simple basés sur la composition du milieu : le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre. Dans le cas des adsorbants poreux, plusieurs modèles peuvent être appliqués tels que: le modèle de diffusion externe, le modèle de diffusion intra-particulaire, le modèle d' Elovich et le modèle de diffusion dans le filme liquide.

a)Modèle du pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898, [12].

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre **q_e** et la quantité **q_t** adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen.

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I - 2)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

q_t : quantité d'adsorbat à l'instant t.

t : temps de contact (min).

k₁: constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo- premier ordre (min⁻¹).

L'intégration de l'équation (I-1) donne [13]:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) \cdot t \quad (\text{I} - 3)$$

b) Modèle du pseudo deuxième ordre (Modèle de Ho et Mckay) :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [14].

L'application du modèle de Blanchard, nous permet de définir le pseudo seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo second ordre est présentée sous la forme suivante [15]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I} - 4)$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t : temps du processus d'adsorption.

k_2 : constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre (g/mg.min).

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat.

Intégration de l'équation (I-4) donne:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (\text{I} - 5)$$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/q_t en fonction du temps devrait donner une droite, k_2 et q_{eq} théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement [16].

c) Modèle de diffusion intra-particulaire :

La diffusion intra-particulaire est l'une des nombreuses étapes du processus de sorption. Elle est limitant, lorsque le tracé de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps donne une droite qui passe par l'origine, comme l'indique l'équation de Weber et Morris [17]:

$$q = k_{d,int} \cdot t^{1/2} \quad (I - 6)$$

Avec :

q : quantité sorbée au temps t (mg/g).

t : le temps (min).

k_{d,int} : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g.min^{1/2}).

d) Modèle de diffusion externe

L'expression cinétique suivante est très souvent utilisée et citée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase [18] :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 \left(\frac{A}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (I - 7)$$

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (g/m³).

C_t : Concentration en solution à l'instant t (g/m³).

A : aire de l'interface solide/liquide (m²).

V : volume de la solution (m³).

k₁ : coefficient de transfert externe (m/min).

La forme intégrée de l'équation (I-7) est :

$$\ln \frac{C_t}{C_t - C_e} = k_1 \left(\frac{A}{V}\right) t = K t \quad (I - 8)$$

Où :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 \left(\frac{A}{V}\right) t = -K t \quad (\text{I} - 9)$$

e) Modèle de diffusion dans le film liquide :

C'est un modèle basé sur la diffusion moléculaire [19]

$$\ln (1 - F) = -k_{fd} \cdot t \quad (\text{I} - 10)$$

Où :

F : la fraction partiel à l'équilibre $F = (q_t/q_e)$

k_{fd}: la constante de vitesse.

k_{fd} est obtenu en traçant ln (1-F) en fonction de t, si la courbe est une droite le processus d'adsorption est commandé par diffusion dans le film liquide.

f) Modèle d'Elovich :

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [19]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{I} - 11)$$

Où:

α: le taux d'adsorption initiale en (mg/g min).

β: constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

I-2-5) Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide :

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée **q_e** (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration **C_e** (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre

($q_e = f(C_e)$), à une température donnée [11].

Différentes formes d'isothermes d'adsorption correspondent à différents types d'adsorption Figure (I-3) (Giles et al, 1960) [19].

Le type S : correspondant à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente.

Le type L : (type de Langmuir) correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.

Le type H : correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant.

Le type C : est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles. Ainsi, pour observer ce type d'isotherme, un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux sont nécessaires.

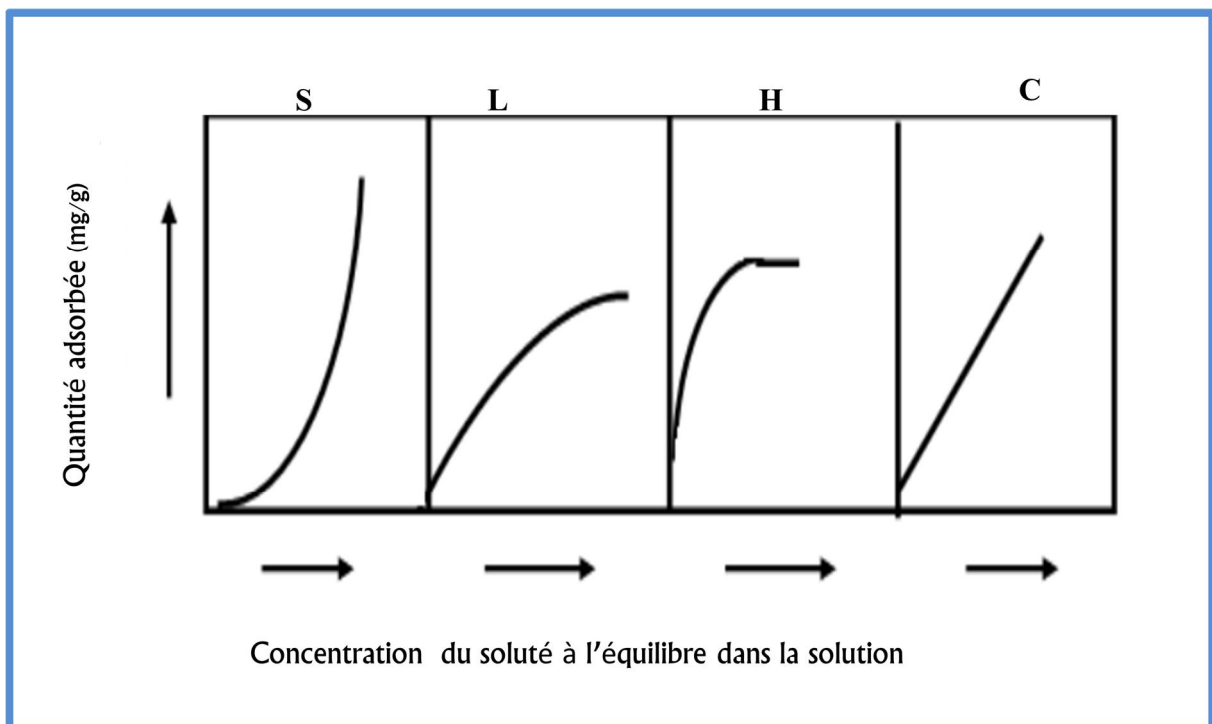


Figure (I-4) : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [11]

I-2-6) Modélisation des isothermes d'adsorption :

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [20].

a) Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes:

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini d'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La forme non linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{(q_m \cdot b \cdot C_e)}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (I - 12)$$

Avec :

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : la constante d'équilibre de Langmuir, liée à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(b \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé.

La relation de Langmuir devient :

$$q_e = (q_m \cdot b \cdot C_e) \quad (I - 13)$$

Des développements de l'équation de Langmuir ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées [18,20]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{I} - 14)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot b + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I} - 15)$$

b) Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est la suivante:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I} - 16)$$

Où :

q_e : la quantité d'adsorbat adsorbé (mg/g) à l'équilibre.

C_e : la concentration à l'équilibre mg/l).

K_F et n : les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire [21]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I} - 17)$$

c) Isotherme d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est basée sur un principe cinétique en supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche [22].

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I} - 18)$$

Où :

K_E : Constante d'Elovich en (L/mg).

q_m : La capacité maximal d'Elovich (mg/g).

La linéarisation de l'équation d'Elovich conduit à l'équation [18]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I} - 19)$$

d) L'isotherme de Temkin :

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption et suggèrent qu'à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [10]:

$$q_e = B \ln(a C_e) \quad (\text{I} - 20)$$

Linéairisée sous la forme

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_t} \ln a_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e \quad (\text{I} - 21)$$

Où :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K).

T : température (K).

b_t : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

a_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

θ : taux de recouvrement de la surface ($\theta = q_e/q_m$).

e) Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Elle est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie sur une surface hétérogène [23,24].

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (I - 22)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - (K_{DR} \varepsilon^2) \quad (I - 23)$$

K_{DR} : constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2) liée à l'énergie d'adsorption selon la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (I - 24)$$

La valeur de l'énergie E donne une indication sur le mécanisme d'adsorption :

-Pour les valeurs de E comprises entre **8** et **16 KJ.mol⁻¹** : il s'agit d'une chimisorption par échange d'ions.

- Pour $E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$: Il s'agit d'un processus physique.

Le potentiel de Polanyi est donné par la relation :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (I - 25)$$

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

T : température absolue (K).

Le tracé de la courbe $\ln q_e$ vs ε^2 permet de déterminer q_m et E

Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption précédant sont résumés dans le Tableau (I-4).

Tableau (I-4) : Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Isotherme	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir 2	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir 3	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + k_1 q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - k_1$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Temkin	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
Elovich	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - (K_{DR} \epsilon^2)$	$\ln q_e = f(\epsilon^2)$

I-3) Travaux publiés sur l'adsorption des polluants pharmaceutiques

I-3-1) Adsorption du paracétamol :

N. G. Nche et al (2017): [25]

Ndifor-Angwafor George Nche et al ont étudié l'élimination du paracétamol d'une solution aqueuse sur deux charbons actifs CANa1 et CANa2 obtenus par l'activation chimique de la balle de riz avec de l'hydroxyde de sodium,

CANa1: charbon actif obtenu par activation chimique de la balle de riz avec NaOH à **500 ° C**.

CANa2: charbon actif obtenu par activation chimique de la balle de riz avec NaOH à **450 ° C**.

Le pH_{PZC} (point de charge nulle) est de **6,80** pour CANa1 et de **6,54** pour CANa2, la surface spécifique est de **178,13 m².g⁻¹** pour CANa1 et **104,82 m². g⁻¹** pour CANa2.

D'après les résultats obtenus, les quantités adsorbées pour CANa1 et CANa2 étaient de **20,964 mg.g⁻¹** et **14,881 mg.g⁻¹** respectivement, la quantité du paracétamol adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et du temps de contact et l'adsorption maximale a eu lieu à **pH = 2** pour les deux adsorbants. En utilisant la même masse d'adsorbant de **450 mg**, les pourcentages d'élimination ont été enregistrés comme **52,87 %** et **48,56 %** respectivement pour CANa1 et CANa2. Le modèle cinétique de PS2 décrit mieux l'adsorption du paracétamol par les deux matériaux. Quant à l'équilibre de l'étude, l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du paracétamol sur CANa1 tandis que pour le CANa2 l'isotherme était mieux décrite par le modèle de Freundlich. Ces résultats suggèrent une compétition entre physisorption et chimisorption lors de l'adsorption du paracétamol sur les 2 charbons activés.

V. Bernal et al (2017) : [26]

L'adsorption du paracétamol dans des milieux acides, neutres et basiques sur trois charbons actifs avec différentes surfaces chimiques a été étudiée par Valentina Bernal et al.

Un charbon actif granulaire (CAG) a été préparé à partir de la noix de coco; à partir de cet échantillon, un charbon activé oxydé (C_oAG) a été obtenu en traitant le GAC avec une

solution bouillante d'acide nitrique (**6M**), de plus, un charbon activé réduit (CrAG) a été obtenu en chauffant le GAC à **1173 K**,

Les résultats ont montré que l'adsorption a diminué lorsque le degré d'oxydation du charbon actif a augmenté en raison de l'effet compétitif de l'eau. Les capacités d'adsorption à **pH=7** étaient les plus élevées sur les trois types de charbon actif. À **pH** acide, les charbons activés étaient chargés positivement et une répulsion avec carbocation du paracétamol ou des dimères formés pouvait se produire. À **pH** basique, la diminution de la capacité d'adsorption était directement liée à la répulsion entre la surface de charbon actif chargée négativement et le paracétamol anionique (déprotoné). Ces résultats confirment que l'adsorption du paracétamol est favorisée sur les charbons actifs basiques à des valeurs de pH proches de la neutralité.

Pour toutes les isothermes d'adsorption, une analyse de modélisation a été réalisée par les modèles de Freundlich, Langmuir et Sips. Les résultats ont montré que le modèle de Sips décrit mieux l'isotherme l'adsorption sur le charbon actif granulaire (CAG) à **pH=7**, alors que l'adsorption de (CrAG) est bien décrite par le modèle de Sips.

Enfin, l'adsorption du paracétamol sur le charbon actif oxydé (CoAG) est bien présentée par le modèle de Freundlich.

A. Aloui, A. Zertal (2016) [17]

A. Aloui, A. Zertal ont utilisé un charbon actif commercial non-modifié en forme de bâtonnet pour l'adsorption du paracétamol (**10.8 ppm**), en milieu aqueux. L'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption ont été réalisées en solution aqueuse et à **pH** libre. Les modèles de cinétique de PS1 et PS2 ont été testés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption. L'isotherme d'adsorption a été étudiée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich et les modèles cinétique de diffusion intra-particulaire, diffusion de film ainsi que le modèle de Boyd.

Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption obéit à une équation de PS2 et elle se déroule en deux étapes dont l'une est très lente et constitue l'étape limitante. Cette étape correspond à la diffusion des molécules à travers le film externe. Ce résultat a été confirmé par le modèle de Boyd.

Le modèle de Freundlich est le plus adapté pour décrire les isothermes expérimentales.

A. Verónica et al (2011) : [27]

Ce travail a évalué l'efficacité de la bagasse de canne à sucre (SCB) et une éponge végétale (VS), (deux adsorbants naturels que l'on trouve couramment au Brésil), pour des molécules de paracétamol dispersées dans des solutions aqueuses. Après optimisation, le pH a été fixé à 7.

L'isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir a permis de calculer les valeurs de la capacité d'adsorption maximale pour la bagasse de canne à sucre SCB (**120,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$**) et l'éponge végétale VS (**37,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$**). De plus, de vraies matrices d'eau prétraitée, provenant d'une usine municipale d'eau captée, ont été enrichies en paracétamol à **5 μM** et passées à travers des colonnes de verre remplies de la bagasse de canne à sucre et de l'éponge végétale, ainsi qu'un charbon actif (AC). Les résultats ont montré que la bagasse de canne à sucre SCB était plus attrayant que le charbon actif (AC), en termes de prix et d'efficacité (respectivement **60%** contre **45%** d'adsorption), tandis que l'éponge végétale (VS) était responsable d'éliminer **40%** du paracétamol dissous dans les échantillons d'eau enrichie.

S. Mestre et al(2011) : [28]

Les déchets de sisal ont été utilisés comme précurseurs pour préparer un charbon activé chimiquement au carbonate de potassium K_2CO_3 .

L'influence de la quantité de K_2CO_3 et de la température d'activation sur les propriétés texturales des matériaux a été étudiée par des dosages d'adsorption de N_2 et de CO_2 .

Les auteurs ont obtenu un CA de surface apparente de **1038 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$** et de volume poreux de **0,49 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$** . Les résultats de l'analyse par TPD (Température programmed desorption) ont montré l'incidence dans les groupes de type acide bien que le pH_{PZC} révèle un caractère presque neutre de la surface. Les données cinétiques d'adsorption de l'ibuprofène et du paracétamol ont montré que les processus obéissent à une équation cinétique de PS2.

En ce qui concerne l'efficacité d'élimination, les échantillons préparés ont atteint des valeurs comparables à un carbone commercial (**> 65%**), révélant que l'activation chimique des déchets de sisal avec K_2CO_3 permet d'obtenir des échantillons adaptés à l'élimination des composés pharmaceutiques de la phase liquide.

I-3-2) Adsorption du diclofénac sodique**P. Valéria Viotti et al (2019): [29]**

Ces auteurs ont étudié l'élimination du diclofénac sodique par l'utilisation de capsule de *Moringa oleifera* et d'un charbon actif de noix de coco Babassu. La caractérisation du biosorbant a révélé une variété de groupements fonctionnels sur sa surface, de sorte que les attractions électrostatiques, les interactions π - π et les liaisons hydrogène entre les molécules de diclofénac et le biosorbant peuvent être impliquées dans le mécanisme d'adsorption. De plus, le charbon actif présentait une surface hautement microporeuse, dans laquelle la diffusion interne contrôlait le processus, entraînant une adsorption plus lente. À l'équilibre, le modèle de Freundlich était le plus précis pour représenter les données expérimentales pour les deux adsorbants, indiquant une adsorption multicouche. Les paramètres thermodynamiques ont montré que l'adsorption sur le biosorbant était un processus exothermique et chimiosorptif. Par contre, pour le charbon actif, il s'agissait d'un processus endothermique accompagné de faibles interactions. Les capacités d'adsorption maximales obtenus pour les deux adsorbants, étaient, dans les conditions analysées, très proches en valeurs (**60,805 mg.g⁻¹** et **71,150 mg.g⁻¹** pour le biosorbant et le charbon actif, respectivement). Par conséquent, cette étude a démontré que les gousses de *Moringa oleifera*, en raison de leur grande efficacité élevée dans l'élimination du diclofénac, peuvent être une alternative peu coûteuse et prometteuse aux adsorbants conventionnels dans le traitement de l'eau.

M. Bernardo et al (2016) : [30]

Dans cette étude, le charbon actif a été obtenu par activation des déchets de pelure de pomme de terre par K_2CO_3 sous des conditions optimisées et a été appliqué comme adsorbant en phase liquide du diclofénac de sodium en parallèle avec un charbon actif commercial. La surface spécifique de CA de laboratoire était de **866 m².g⁻¹**. Les résultats ont montré que le modèle cinétique de PS2 décrit mieux l'adsorption de diclofénac de sodium par les deux charbons actifs. De plus, les deux adsorbants présentent des isothermes d'adsorption qui étaient mieux adaptée par le modèle de Langmuir. Le charbon de laboratoire et le charbon commercial présentent des capacités de monocouche d'adsorption de **69** et **146 mg.g⁻¹**, et les constantes de Langmuir de **0,38** et **1,02 L.mg⁻¹**, respectivement.

S. Larous et al (2016) : [31]

Cette étude a été consacrée à l'adsorption du diclofénac sodique sur un CA préparé à partir des noyaux d'olive. En premier lieu, les auteurs ont déterminé quelques caractéristiques physiques et chimiques de ce matériau à savoir : le pH_{PZC} , la porosité et la surface spécifique. Les groupements fonctionnels présents à la surface de ce matériau ont également été déterminés en utilisant la méthode de Boehm et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les effets du temps de contact, du pH, de la concentration initiale du Diclofénac et de la dose d'adsorbant ont été étudiés. Les résultats ont montré que la rétention du polluant était rapide pendant les premières minutes puis ralentie pour atteindre l'équilibre au bout de **30 min**. L'adsorption maximale a été atteinte à **pH = 2**. La cinétique d'adsorption du diclofénac était du PS2, de plus, le phénomène de diffusion intra-particulaire ne présente pas l'étape limitante.

Sur la base des données expérimentales obtenues, l'isotherme d'adsorption sur la plage de concentration prédéfinie était bien représentée par le modèle de BET.

F. Sarifah et al (2015) : [32]

Le but de cette étude était de comparer l'efficacité d'élimination du paracétamol en utilisant un charbon actif et la cellulose séchée commerciale. L'élimination du paracétamol de la solution aqueuse a été étudiée en utilisant l'effet du temps de contact et la concentration initiale. En étudiant l'effet de la concentration initiale les résultats ont montré que pour une concentration initiale de **1,4 ppm** **94,5%** du paracétamol ont été éliminés par le CA, tandis que pour la cellulose séchée **58,1%** du paracétamol ont été adsorbés. Pour une concentration initiale de **0,4 ppm** le pourcentage d'adsorption était plus bas : **55,6%** et **38,01%** respectivement pour le CA et la cellulose séchée

L'isotherme d'adsorption a été analysée dans cette étude par le modèle de Langmuir. Les résultats ont indiqué que le pourcentage d'élimination en utilisant le charbon actif obéit au modèle ou la capacité maximale d'adsorption était de **0.138 mg.g⁻¹**. Le modèle de Langmuir n'était pas applicable à l'adsorption du paracétamol sur la cellulose séchée dans ce cas l'adsorption pourrait obéir à d'autres isothermes tels que Freundlich ou Temkin.

J.L. Sotelo et al (2012) : [33]

L'objectif de cette étude était l'adsorption de caféine et du diclofénac à partir de solutions aqueuses sur des lits fixes de charbon actif granulaire. Plusieurs conditions de fonctionnement sur la forme des courbes de rupture ont été étudiées. L'équilibre d'adsorption est atteint après 3 jours pour la caféine et après 14 jours pour le diclofénac. Pour la caféine, les temps de passage, correspondant à $C/C_0 = 0,02$ se sont avérés être de **19.1, 47.6 et 48.5 h** pour les colonnes fonctionnant avec des poids de lit de **0.6, 0.8 et 1.0 g**, respectivement. Le temps de saturation (correspondant à $C/C_0 = 0,95$) se sont avérés être respectivement de **91.8, 114.3 et 121 h**. Les résultats de cette étude ont montré que le charbon actif testé n'est pas un adsorbant efficace pour l'adsorption du diclofénac.

I-3-3) Adsorption du l'amoxicilline**L. Limousy et al (2017) : [34]**

Dans cette étude un charbon actif a été préparé par activation chimique des noyaux d'olive par l'acide phosphorique. Le CAC a été caractérisé à l'aide de diverses techniques analytiques et évalué pour l'élimination de l'amoxicilline des solutions aqueuses dans différentes conditions de fonctionnement (concentration initiale, **12,5–100 mg.L⁻¹**, température **20–25 °C**, temps de contact, **0–7000 min**). La caractérisation du CA a indiqué qu'il s'agit d'un carbone microporeux ayant une surface spécifique de **1174 m².g⁻¹**, un volume poreux de **0,46 cm³.g⁻¹** et contenant des fonctions essentiellement acides. Les tests d'adsorption ont indiqué que **93%** d'amoxicilline ont été éliminés à **20 °C** pour une concentration initiale de **25 mg.L⁻¹**. De plus, il a été constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et la température.

L'étude cinétique a montré que la corrélation la plus élevée a été obtenue pour le modèle cinétique de PS2, ce qui confirme que le processus d'adsorption de l'amoxicilline est principalement la chimisorption.

L'analyse des données d'équilibre a montré que les modèles Sips et Langmuir correspondaient bien aux données expérimentales avec des capacités d'adsorption maximales de **67,7 et 57 mg.g⁻¹**, respectivement, à **25 °C**

M. Andrea Espina de Franco et al (2017): [35]

L'adsorption de l'antibiotique amoxicilline sur un charbon actif a été étudiée. Des expériences d'adsorption en batch ont été développées afin de déterminer le temps d'équilibre et le modèle d'isotherme. Les modèles de PS1, PS2 et de diffusion intra-particulaire ont été appliqués aux données expérimentales pour déterminer la cinétique d'adsorption. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit le processus d'adsorption avec un R^2 d'environ **0,99**. L'isotherme d'adsorption obtenue a été mieux ajustée par le modèle Sips par rapport aux modèles de Langmuir et Freundlich. L'adsorption de l'amoxicilline a été également étudiée en mode dynamique. Les effets de la concentration d'amoxicilline à l'entrée (**20–100 mg.L⁻¹**), du débit d'alimentation (**3–5 mL.min⁻¹**) et de la quantité du CA (**0,5–1,0g**) sur l'adsorption en lit fixe ont été déterminés par deux plans d'expérimentation factorielle de niveau. Les temps de percée ($C/C_0 = \mathbf{0,05}$) et de saturation ($C/C_0 = \mathbf{0,95}$) étaient plus élevés à des doses d'adsorbant plus élevées et à des débits inférieurs. L'augmentation de la concentration initiale d'amoxicilline a augmenté la percée mais a diminué les temps de saturation. Le volume d'effluent traité par gramme de CA était plus élevé à des concentrations initiales et un dosage d'adsorbant inférieurs. L'utilisation du lit fractionnaire (FBU) a augmenté avec un débit et une concentration d'amoxicilline plus élevée et une quantité plus faible de CA. Le modèle de Yan a mieux ajusté les données expérimentales des courbes de percée par rapport aux modèles de Thomas et Bohart-Adams.

H.R. Pouretedal et al (2014): [36]

La présente étude montre l'applicabilité des nanoparticules de carbone fabriquées à partir de bois de vigne comme adsorbant peu coûteux pour l'élimination de l'amoxicilline, de la céphalexine, de la tétracycline et de la pénicilline G des solutions aqueuses. L'activation des nanoparticules de carbone a été étudiée par des solutions aqueuses de NaOH, KOH, ZnCl₂, NaCl et HNO₃. La Spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons X (DRX), les méthodes BET et BJH et la microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour caractériser les matériaux étudiés. L'élimination des antibiotiques d'échantillons aqueux a été réalisée en utilisant une méthode modulaire. Les paramètres optimisés de **pH= 2**, une quantité d'adsorbant de **0,4 g.L⁻¹**, une concentration de solution antibiotique de **20 mgL⁻¹**, un temps de contact de **8h** et une température de **45 °C** ont été obtenus de manière modulaire. Les études cinétiques ont confirmé que l'adsorption suivait une cinétique de réaction de PS2. Les études thermodynamiques ont révélé que le processus était spontané et

endothermique. La réutilisabilité du sorbant a été obtenue en utilisant une solution de NaOH (**5 p/p%**) et un temps de récupération de **4h**. L'efficacité d'élimination (**R %**) des polluants a montré que le NaOH peut être utilisé comme un activateur efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement (**R % = 74–88**).

I-3-4) Adsorption de l'ibuprofène

L. Rafati et al (2018) : [37]

L'adsorbant composite nano-argile fonctionnalisé a été préparé et ses propriétés ont été caractérisées à l'aide des techniques FTIR, DRX et MEB. Le composite de nano-argile synthétisé a été étudié en ce qui concerne sa capacité à éliminer l'ibuprofène dans différentes conditions d'adsorption telles que des niveaux de pH variables (**5–9**), des concentrations initiales (**3,5** et **10 mg.L⁻¹**), le temps de contact et la quantité d'adsorbant (**0.125, 0.25, 0,5** et **1g**). Afin d'évaluer la capacité d'adsorption des nanocomposites, les résultats d'adsorption ont été évalués à l'aide de sept modèles d'isothermes.

Les résultats ont montré que le pH optimal d'adsorption était de **6** et qu'une augmentation ou une diminution du pH réduisait la capacité d'adsorption. Le processus d'adsorption était rapide et a atteint l'équilibre après **120min**. L'efficacité maximale de l'élimination de l'ibuprofène était d'environ **95,2%**, avec 1 g d'adsorbant, **10 mgL⁻¹** concentration initiale d'ibuprofène, **120min** de temps de contact et **pH = 6**.

Les modèles optimaux d'isothermes d'adsorption étaient les modèles de Freundlich, Fritz – Schlunder, Redlich–Peterson, Radke–Prausnitz, Sip, Toth et Khan. De plus, quatre modèles cinétiques d'adsorption ont été utilisés pour l'évaluation du système d'adsorption dans diverses conditions expérimentales. Les données cinétiques ont montré que le processus est très rapide et que la réaction a suivi le modèle cinétique d'Elovich. Par conséquent, ce composite de nano-argile peut être utilisé comme adsorbant efficace pour l'élimination de l'ibuprofène des solutions aqueuses, telles que l'eau et les eaux usées.

H. Khazri et al (2017) : [38]

Cette étude visait à décrire l'adsorption de trois composés pharmaceutiques (ibuprofène, naproxène et carbamazépine) sur de l'argile naturelle sur la base de paramètres d'équilibre tels que le temps de contact, le pH, la variation de la concentration et de la température. Les données cinétiques d'adsorption ont été modélisées à l'aide des équations cinétiques du PS1 et

du PS2. Les résultats ont indiqué que l'adsorption est mieux décrite en utilisant le modèle du PS2. L'étude des isothermes a été effectuée en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich. Les paramètres thermodynamiques obtenus ont montré que l'adsorption des produits pharmaceutiques sur l'argile est un processus spontané et endothermique.

M. Mucha et al (2017): [39]

Le but de cette étude était de vérifier la possibilité d'utilisation des feuilles de la renouée broyée (*Fallopia x bohemica*) comme biosorbant du l'ibuprofène (IBU) et de l'acide acétylsalicylique (ASA) et de comparer les capacités de sorption avec celles de la bentonite naturelle et du charbon actif. La dépendance temporelle de la sorption de certains produits pharmaceutiques sur les feuilles de renouée a été étudiée. L'équilibre de sorption était atteint après 6 heures. Les isothermes de sorption ont été étudiées. Les données expérimentales obtenues correspondent au modèle de Langmuir pour tous les sorbants étudiés et pour les deux produits pharmaceutiques.

Les quantités adsorbées maximales (calculées à partir du modèle de Langmuir) sur les feuilles de renouée étaient de **185,2 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (38,2 mg.g^{-1})** pour l'IBU et de **96,2 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (17,3 mg.g^{-1})** pour l'acide acétyl(ASA). Ces capacités de sorption sont inférieures à celle du charbon actif et comparable à celle de la bentonite étudiée. Le mécanisme de sorption des produits pharmaceutiques sur les feuilles de renouée peut s'expliquer par les interactions entre les groupes azotés et oxygénés et par les interactions $\pi - \pi$ entre les parties aromatiques des molécules IBU et ASA et les parties aromatiques de la renouée structure des feuilles.

A.S.Mestre et al (2007): [40]

Des charbons actifs en poudre préparés à partir de déchets de liège ont été étudiés pour l'élimination de l'ibuprofène de la phase liquide. Deux charbons ont été utilisés: CAC obtenu par activation chimique avec K_2CO_3 , et CPAC préparé par une méthode en deux étapes, activation chimique avec K_2CO_3 suivie d'une activation à la vapeur. Les propriétés texturales des échantillons, évaluées par adsorption de N_2 à basse température, ont montré que la principale différence est liée au volume des plus gros micropores (supermicropores), qui est plus développé pour CPAC. La caractérisation chimique de surface, faite par la détermination du point de charge nulle (PZC) et le titrage de Boehm a montré que la deuxième étape d'activation conduit à un charbon actif avec moins de groupes acides, associé à l'absence des

groupes acides les plus forts. Les données d'adsorption cinétique et d'équilibre ont montré que le processus obéit à l'équation cinétique du PS2 et au modèle d'adsorption de Langmuir. Entre **25** et **40 °C** aucune influence significative de la température sur l'adsorption de l'ibuprofène n'a été observée. Aussi les résultats ont indiqué que l'efficacité d'élimination est supérieure à **90%** entre pH **2** et **4** et diminue à mesure que les valeurs de pH augmentent jusqu'à une valeur de **11**. Les résultats ont montré que les deux échantillons conviennent pour l'élimination de l'ibuprofène, bien que le CPAC présente des avantages, à savoir une forte adsorption initiale, capacité d'adsorption élevée et efficacité d'élimination élevée, dans certains cas **100%**, pour une large gamme de pH.

I-3-5) Adsorption du métronidazole

A. Habibi et al (2018) : [41]

Une palygorskite algérienne naturelle (Sif Pal) a été purifiée (Pur Pal) et modifiée avec de l'étain par la méthode d'hydrolyse (SnO_2 Pal) pour créer un nouvel adsorbant. Les trois types de palygorskite ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, analyse par fluorescence X, DR X, MEB et analyse N_2 -BET. Des études d'adsorption ont été menées pour évaluer comment les différents types de palygorskite retiendraient deux antibiotiques couramment consommés (spiramycine et métronidazole) de l'eau polluée. Il a été constaté que Pur Pal était plus efficace pour éliminer la spiramycine (jusqu'à **89,2%**) que Sif Pal (jusqu'à **73,2%**), tandis que SnO_2 Pal a pu retenir jusqu'à **98,8%** du métronidazole initialement présent. L'adsorption des deux antibiotiques correspondait mieux à un modèle cinétique de PS2, mais d'autres modèles ont également été examinés. Les équations de Langmuir et Temkin ont fourni des explications plus acceptables que le modèle de Freundlich pour l'adsorption de la spiramycine sur Sif et Pur Pal, avec une capacité d'adsorption maximale de **10,2 mg.g⁻¹** pour Pur Pal, qui était le double de celle de Sif Pal. Cependant, les données d'adsorption du métronidazole sur SnO_2 Pal ont été mieux expliquées par les modèles de Freundlich et Temkin, suggérant que l'adsorption pourrait se produire en multicouche.

H. Azarpira et al (2016) : [42]

L'adsorption du métronidazole (MNZ) par la balle de riz a été effectuée en batch. L'influence du temps de contact, de la concentration initiale, du dosage de l'adsorbant et de la température a été étudiée. Le temps d'équilibre s'est avéré être de **90** minutes à toutes les concentrations. Le pourcentage d'élimination du MNZ augmentait avec l'augmentation de la

température et indiquait que le processus d'adsorption du MNZ était endothermique et spontané. Les performances d'adsorption des adsorbants bénins ont été appliquées aux isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin qui fournissent des informations importantes sur les propriétés de surface de l'adsorbant et son affinité pour l'adsorbat. Les données correspondent correctement à l'isotherme de Langmuir par rapport à l'isotherme de Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich prouvant une adsorption monocouche et une surface homogène de l'adsorbant.

Les résultats ont indiqué que la balle de riz modifiée est un adsorbant technologique prometteur à faible coût pour l'élimination des antibiotiques.

N. Aarab et al (2015) : [43]

Dans cette étude l'adsorption du métronidazole a été réalisée, en milieu aqueux, sur un polymère, la polyaniline (PANI) synthétisée par oxydation à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, par la technique de Batch (régime statique). Les résultats obtenus au cours de ce travail après avoir étudié l'influence de plusieurs paramètres: temps de contact, le rapport (solide/liquide de la solution $r_{s/l}$), la concentration initiale, le pH et la température ont montré que le temps d'équilibre est atteint pour un temps égal à **360 min**. D'une autre part la température et le pH ont peu d'influence sur l'adsorption du polluant sur la PANI. L'examen des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour l'adsorption du métronidazole sur la PANI avec un coefficient de corrélation de **0,9897**; le facteur de séparation a une valeur comprise entre **0,6896** et **0,0999** montrant que les conditions sont favorables pour l'adsorption.

E. Çalışkan et al (2010): [44]

Dans ce travail, l'élimination de deux produits pharmaceutiques à savoir, un médicament antibiotique, le sulfaméthoxazole (SM) et un médicament antiparasitaire, le métronidazole (MN) sur un charbon actif à partir de solutions aqueuses ont été étudiés. Des études d'adsorption en batch ont été réalisées à différents pH, concentrations d'adsorbant et températures. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées par les équations de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevitch (DR). L'adsorption de ces produits était mieux représentée par l'équation de Langmuir. L'augmentation du pH des solutions a entraîné une diminution de l'adsorption de SM et MN sur CA. La cinétique d'adsorption au vu des modèles cinétiques, à savoir : le modèle de du PS1, le modèle du PS2 et le modèle de

diffusion intra-particulaire a été discutée. Le modèle cinétique du PS2 décrit l'adsorption du sulfaméthoxazole et du métronidazole sur du charbon actif. Les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, et la couverture de surface ont été évaluées à l'aide d'une autre approche du schéma cinétique. L'effet de la température a également été étudié entre **293** et **313 K**. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés. La valeur négative d'enthalpie (ΔH°) indiquait la nature exothermique du processus d'adsorption, et les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG°) étaient indicatives de la spontanéité du processus d'adsorption.

I-3-6) Adsorption de la pénicilline G :

H. Nourmoradi et al (2019) : [45]

Le but de cette étude était d'étudier la possibilité d'utiliser la montmorillonite modifiée au bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (HDTMA-Mt) comme adsorbant peu coûteux et approprié pour l'élimination de la pénicilline G des solutions aqueuses. Les expériences ont été réalisées en batch. Les effets de différents variables (la charge de surfactant sur l'argile, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration de l'adsorbat et la température) ont été étudiés. Les propriétés de surface de l'argile ont été évaluées en utilisant la DRX et l'analyse FTIR. Diverses isothermes (Langmuir et Freundlich) et cinétiques (PS1, PS2 et modèles de diffusion intra-particulaire) de l'adsorption ont été étudiées pour l'évaluation des données. Les résultats ont indiqué que la capacité de sorption de l'argile modifiée était de **88,5 mg.g⁻¹** sur un temps de contact de **60 min** à **pH=9**. Le modèle de PS2 ($R^2= 0,999$) et l'isotherme de Freundlich ($R^2= 0,915$) correspondaient le mieux au données expérimentales de la pénicilline G par l'adsorbant. Les valeurs négatives de ΔG° à une température plus élevée et la valeur positive de ΔH° ont montré une sorption endothermique et spontanée du médicament par l'argile.

L'argile modifiée peut être considérée comme un sorbant bon marché et respectueux de l'environnement pour l'élimination de la pénicilline G de l'eau et des eaux usées

J.A.Muthanna (2017) : [46]

Dans ce travail, l'adsorption des antibiotiques : les tétracyclines , les quinolones et les pénicillines par un charbon actif a examinée. Selon les données collectées, des capacités d'adsorption maximales de **1340.8**, **638.6** et **570.4 mg.g⁻¹** ont été rapportées pour les tétracyclines, les quinolones et les pénicillines, respectivement. Les valeurs de **n** pour l'isotherme de Freundlich étaient inférieures à l'unité, ce qui suggère que l'adsorption était non

linéaire et favorable. La cinétique d'adsorption a suivi de près le modèle du PS2 et l'analyse utilisant le modèle de Weber-Morris a révélé que la diffusion intra-particule n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse. L'adsorption par le charbon actif a démontré des performances supérieures pour tous les médicaments sélectionnés, constituant ainsi une technologie efficace pour le traitement de ces polluants.

D. Balarak et al (2016): [47]

Cette étude a examiné la capacité de lentilles d'eau séchées (*Lemna minor*) à éliminer la pénicilline G soluble d'une solution aqueuse. Des expériences en batch ont été menées pour étudier les effets du pH, du temps de contact, de la concentration initiale de pénicilline G, de la dose de la biomasse et de la température. La capacité d'adsorption maximale de la lentille d'eau était de **36,18mg.g⁻¹** et **94,6%** de la pénicilline G a été éliminée. Les équilibres d'adsorption ont été analysés par des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et BET. Il a été constaté que les données correspondaient mieux à l'isotherme de Langmuir. Des expériences cinétiques en batch ont montré que l'adsorption suivait un modèle cinétique de PS2 avec des coefficients de corrélation supérieurs à **0,99**. La capacité d'adsorption de la pénicilline G a augmenté de **31,11** à **41,82 mg.g⁻¹** avec l'augmentation de la température de **20** à **50**, indiquant que le processus est endothermique.

Z.Aksu,Ö.Tunç (2005): [48]

La biosorption/adsorption de la pénicilline G sur : *Rhizopus arrhizus* (champignon) séché et la boue activée comme substitut du charbon actif en poudre a été étudiée dans un système discontinu. La solution aqueuse a été examinée en considérant la décomposition de la pénicilline G en fonction du pH, de la température et de la concentration initiale. La décomposition de la pénicilline G dépendait fortement du pH et de la température de la phase aqueuse. La capacité d'absorption de la pénicilline G a été déterminée à **330,0 mg.g⁻¹** pour les boues activées, **459,0 mg.g⁻¹** pour *R. arrhizus* et **375,0 mg.g⁻¹** pour le charbon actif à **pH=6** et à **35°C**. L'adéquation des modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson et Koble – Corrigan aux données d'équilibre a également été étudiée à différentes températures pour les trois sorbants. Pour tous les systèmes de pénicilline G-sorbant, la cinétique d'adsorption a suivi un modèle cinétique de PS2 et de type saturation plutôt qu'un modèle cinétique de PS1 à toutes les températures étudiées. L'énergie d'activation de l'adsorption a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius en utilisant des constantes cinétiques de type saturation pour chaque système sorbate-sorbant. En utilisant les

coefficients d'équilibre thermodynamique obtenus à différentes températures, les constantes thermodynamiques de chaque processus de sorption (ΔG° , ΔH° et ΔS°) ont également été évaluées.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction

Dans ce chapitre seront présentés les méthodes de préparation des adsorbants, les composés pharmaceutiques étudiés, les protocoles expérimentaux relatifs aux essais d'adsorption ainsi que la méthode de dosage des polluants.

II-1) Préparation des adsorbants

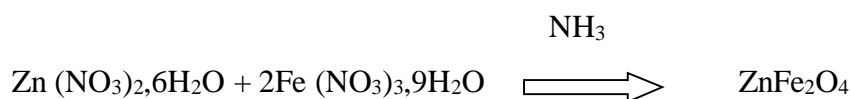
II-1-1) Synthèse de $ZnFe_2O_4$

Dans ce travail, nous avons synthétisé un oxyde à base de zinc, de structure spinelle de type $ZnFe_2O_4$.

Le spinelle, du nom latin (spinella) qui signifie clarté de l'étoile, est un oxyde mixte de formule générale AB_2O_4 où A désigne un cation bivalent et B un cation trivalent. Les ions oxygène, plus volumineux par rapport aux cations A et B, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) dans lequel les cations métalliques A et B occupent les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

La synthèse de notre oxyde a été effectuée par la méthode de Co-précipitation. La Co-précipitation est une synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. Elle consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stoechiométriques, généralement dans l'eau, puis de précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tels que (l'hydroxyde, silicate, carbonate, l'acide oxalique ou l'ammoniaque), suivie d'un lavage et filtration du précipité obtenu. Ce dernier, soumis à une calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active. [49][50]

L'équation de formulation de $ZnFe_2O_4$ peut s'écrire comme suit :



Les produits chimiques utilisés pour la synthèse sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau (II-1) : Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de $ZnFe_2O_4$

Produit	Formule	Provenance	Pureté (%)	M (g/mol)
Nitrates de zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Biochem Chemopharma	98	297.48
Nitrates de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Biochem Chemopharma	99.95	404.00
L'ammoniaque	NH_4OH	Biochem Chemopharma	32	35.17

- Les nitrates de zinc et les nitrates de fer ont été dissous séparément dans l'eau distillée à des concentrations connues, sous agitation modérée à une température ambiante.
- Après mélange des solutions, on ajoute l'agent précipitant goutte à goutte qui est une solution de NH_3 (**2M**) jusqu'à ce que le **pH** du mélange réactionnel atteigne une valeur basique.
- Le précipité formé est d'une couleur marron foncée. Ce précipité a été filtré et lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol puis séché à l'étuve à une température de **120°C** ensuite broyé et calciné à **900°C** pendant **4h**.

Les étapes de préparation de l'oxyde sont représentées dans la figure (II-1). Le montage expérimental utilisé est illustré dans la figure (II-2)

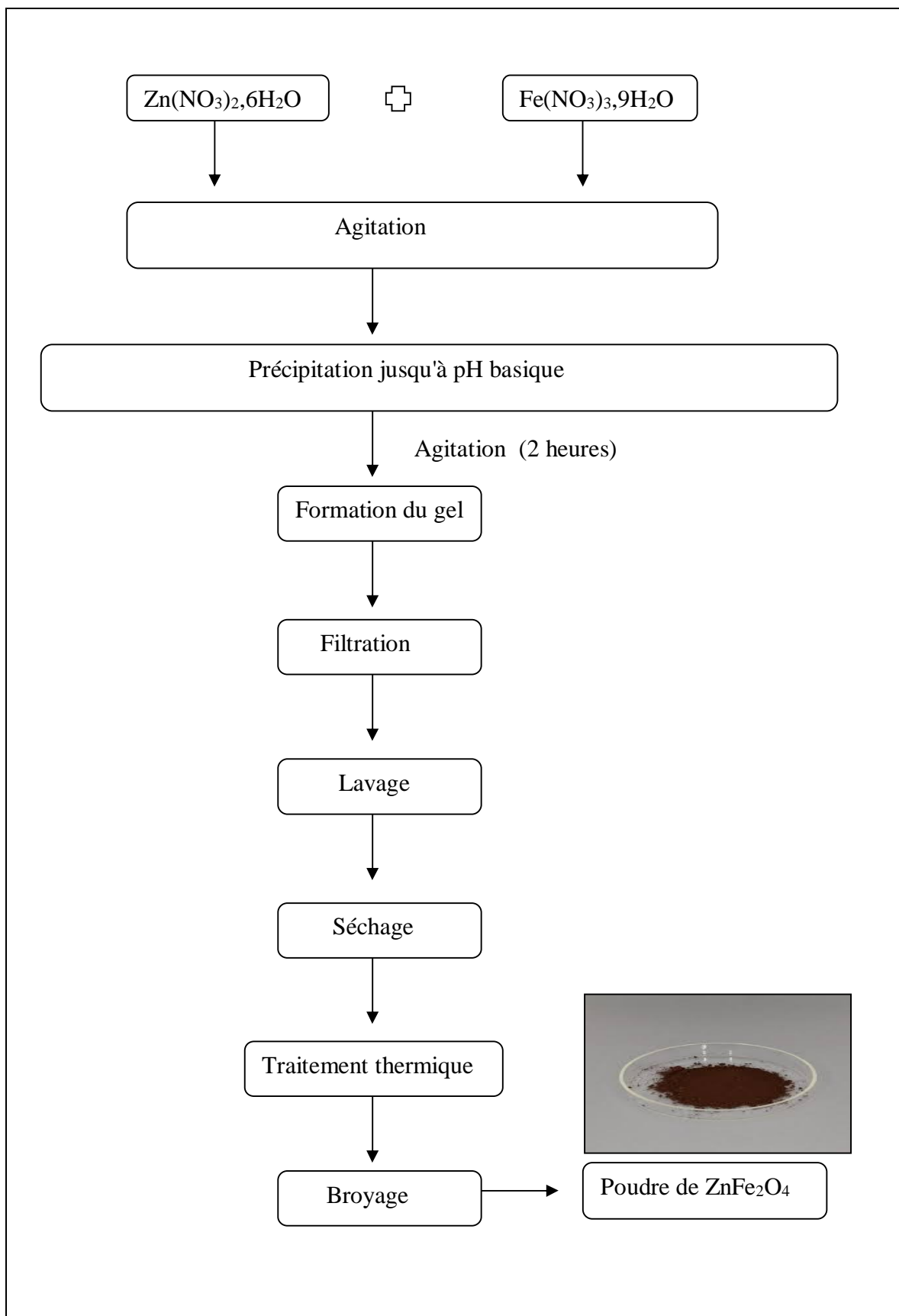


Figure (II-1) : Etapes de préparation de l'oxyde ZnFe₂O₄

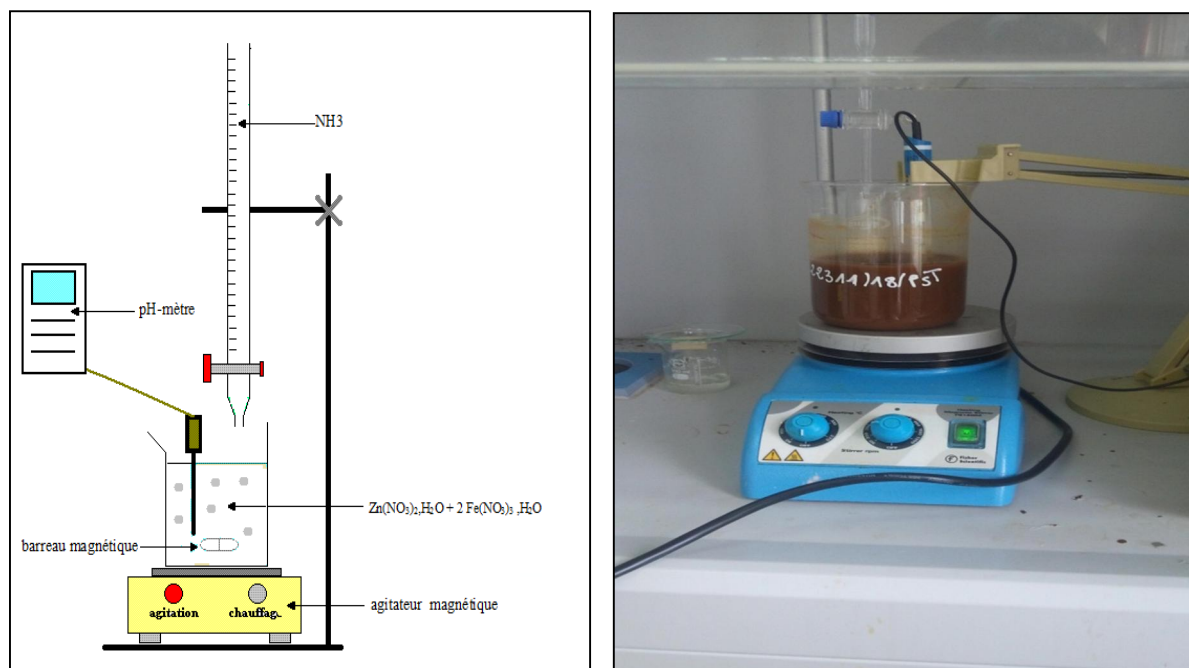


Figure (II-2): montage expérimental pour la synthèse de $ZnFe_2O_4$

II-1-2) Préparation du charbon actif (CA):

Pour préparer notre charbon actif, nous avons utilisé les noyaux de datte issus du sud d'Algérie comme un matériau dur.

a) Préparation du matériau dur

Les noyaux de datte ont été nettoyés et lavés plusieurs fois avec l'eau chaude (distillée), puis séchés à l'étuve pendant 24 heures.

b) La calcination

La calcination a été effectuée sur le matériau une fois nettoyé et séché dans un four permettant le contrôle de la température à 500 °C avec une vitesse de chauffage de **5 °C/min** pendant **01heure**. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, et azote) sous forme de gaz et la formation d'une structure poreuse.

Un broyage a été nécessaire afin d'obtenir des grains homogènes de petites tailles, généralement inférieures à **2 mm**.

c) L'activation

Les noyaux calcinés ont été soumis à une activation chimique au moyen de l'acide phosphorique H_3PO_4 à **85%**. Le mélange noyaux calciné /acide H_3PO_4 a été chauffé dans un ballon puis maintenu à ébullition (**85-90°C**) pendant **01h30** min avec une agitation de **750 tr/min**.

Après traitement, Le CA a été récupéré par filtration ensuite lavé avec l'eau distillée, pour éliminer toutes traces d'acide jusqu'à neutralisation du filtrat, par vérification régulière de la conductivité et du pH. Le produit final a été séché à **105°C** pendant **24 heures**, puis tamisé pour ne conserver que les particules de tailles fines, ensuite stocké dans un dessiccateur.

II-2) Polluants étudiés :

Les composés pharmaceutiques que nous avons étudiés sont le paracétamol et le biofénac de sodium. Le choix de ces molécules a été motivé d'une part, par leur grande consommation et leur caractère nocif pour l'environnement et d'une autre part, par la facilité de dosage dans l'eau.

a)Le paracétamol

Le paracétamol est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un analgésique et un antipyrétique particulièrement bien toléré et possédant peu d'effets secondaires. La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) est « Paracétamol », mais au National Formulary¹³ (U.S.A), figure l'appellation « Acétaminophène ». Dans la littérature, on le désigne aussi par acétamidophénol, acétyl-aminophénol, hydroxy-4-acétamylide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-para aminophénol. [51]

D'un point de vue chimique, le paracétamol a un cycle aromatique sur lesquels sont fixés divers groupements fonctionnels azotés, phénoliques ou acides (figure II-3). Les principales propriétés physico-chimiques du paracétamol sont données dans le tableau (II-2)

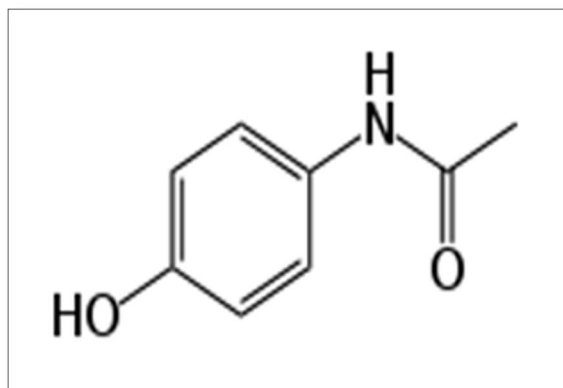


Figure (II-3) : Structure chimique du paracétamol. [51]

Tableau (II-2) : Principales propriétés physico-chimiques du paracétamol [51]

Propriétés physico-chimique
<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute : $C_9H_8NO_2$ • Masse molaire : 151, 2 g/mol • Point de fusion à : 168-172°C • Solubilité : Eau : assez soluble. <p style="margin-left: 40px;">Alcool : facilement soluble.</p> <p style="margin-left: 40px;">Ether et chloroforme : .très peu soluble.</p> • Masse volumique : 1.293g /ml à 21°C • Constante de dissociation : $pK_a = 9.5$; • Hydrophobicité : $\text{Log } K_{ow} = 0.46$ • Analyse élémentaire : C : 63,56 %, H : 6 %, N : 9,27%, O : 21,17 %. • Caractères organoleptiques : se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère.

b) Le diclofenac de sodium :

Le diclofenac sodique est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) du groupe des acides arylalcanoïques doté de propriétés analgésiques et anti-inflammatoires. Il est connu sous la dénomination chimique: le 2-[(2,6- dichlorophenyle) amino] benzène et hanoate de sodium. Il caractérisée par des faibles propriétés acides et sa solubilité dépend du pH du milieu. Le tableau (II-3) présente quelques propriétés physico-chimiques de ce composé. [52]

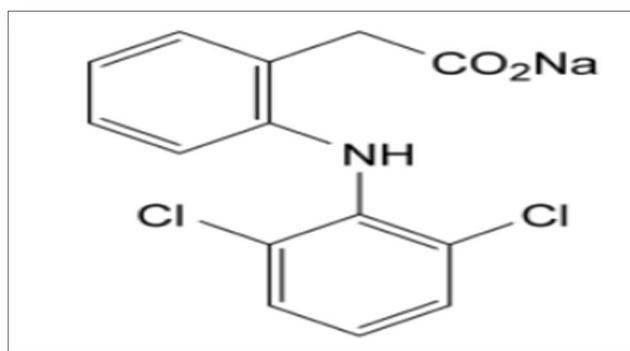


Figure (II-4): Structure chimique du diclofenac de sodium [52]

Tableau (II-3): Propriétés physico-chimiques du diclofenac de sodium [52]

Formule brute	C₁₄H₁₀Cl₂NO₂Na
Poids moléculaire (g/mol)	318.1
Solubilité dans l'eau (mg/l)	5000
pKa	4.15
Log K_{ow}	1.56

c) Préparation des solutions :

Dans cette étude nous avons utilisé le paracétamol (500mg fabriqué par SAIDAL) et le diclofenac de sodium (50mg fabriqué par le laboratoire BIOPHARM). La préparation des solutions a été effectuée par dissolution de 1g du polluant considéré dans 1L d'eau distillée (1000 mg/L pour les deux composés). Les solutions mères ont été conservées à l'abri de la

lumière, ensuite des solutions filles ont été obtenues par dilution et utilisées dans le cadre des essais.

II-3) Essais d'adsorption

L'étude de l'adsorption des deux polluants a été effectuée en batch.

- Les essais d'élimination de paracétamol et de diclofénac du sodium ont été réalisés sur un agitateur magnétique par mise en contact d'une solution synthétique de polluant avec une masse de l'adsorbant (c'est-à-dire fixer le rapport solide-liquide) ;
- La vitesse d'agitation magnétique pendant tout le temps de contact choisi est constante à une température fixe ;
- La séparation solide-liquide a été réalisée par filtration à l'aide d'un filtre millipore 0.45 μ m-SARTORIUS MINISART SRP15, puis la solution est analysée afin de déterminer la concentration résiduelle du polluant.

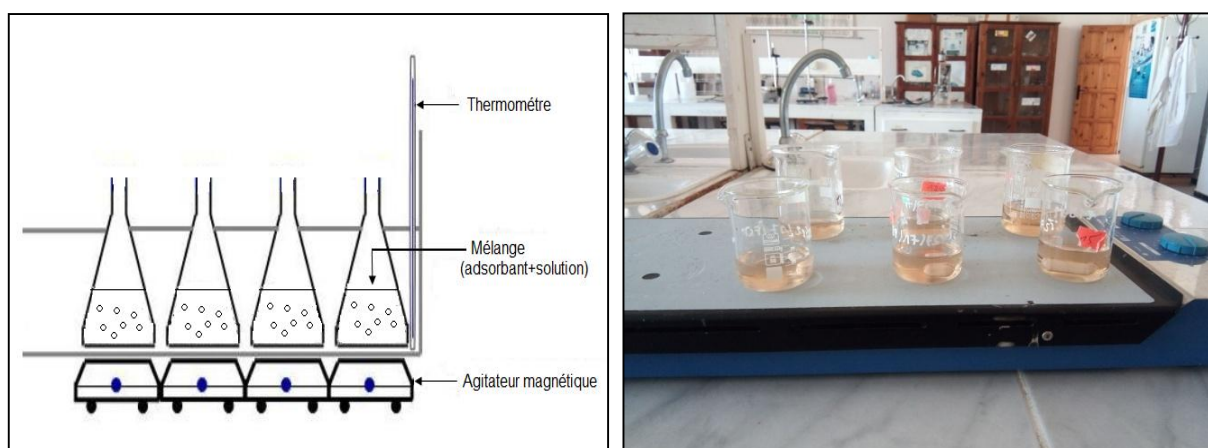


Figure (II-5) : Essais d'adsorption

II-4) Dosage des polluants :

La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour le dosage du paracétamol et du diclofénac sodique.

II-4-1) Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution grâce à l'interaction matière et rayonnement électromagnétique, l'énergie du rayonnement va

faire passer des électrons de valences de la molécule à d'autres niveaux énergétiques. Cette énergie sera absorbée et le rayonnement sera en partie stoppé, on parle d'absorbance.

L'absorbance A se calcule grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon l C$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité).

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : concentration de la solution à analyser.

Pour que la mesure soit efficace, il faut effectuer un balayage sur toutes les longueurs d'ondes avec une solution contenant l'espèce chimique à analyser. On se placera à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale pour effectuer la mesure. [53]

Dans cette étude, l'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre **SHIMADZU 1601**.



Figure (II-6) : Spectrophotomètre SHIMADZU 1601.

II-4-2) Spectres UV-visible du paracétamol et le diclofénac sodique

Les spectres UV-visible des deux composés (Figure (II-7) et Figure (II-8)) présentent une bande d'absorption maximale à **244nm** et **274nm** respectivement pour le paracétamol et le diclofénac sodique. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature.

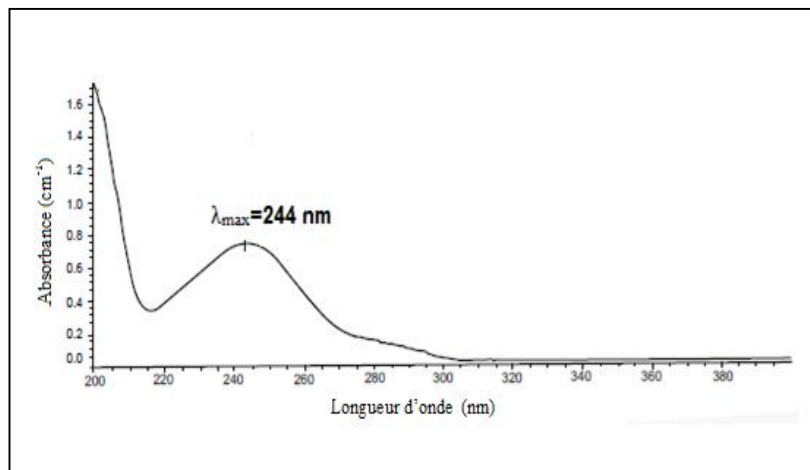


Figure (II-7): Spectre UV-visible du paracétamol

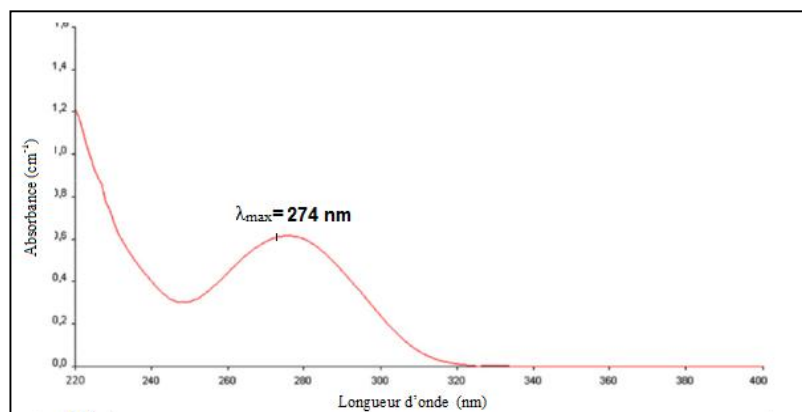


Figure (II-8): Spectre UV-visible du diclofénac de sodium

II-4-3) Détermination des courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage du paracétamol et le diclofénac sodique ont été obtenues en utilisant des solutions de concentrations comprises entre **2** et **40 mg/L** à pH libre. Les données expérimentales, reportées sur les figures (II-9) et (II-10), indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration. Les deux droites montrent bien une bonne linéarité avec un coefficient de régression R^2 proche de l'unité, ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

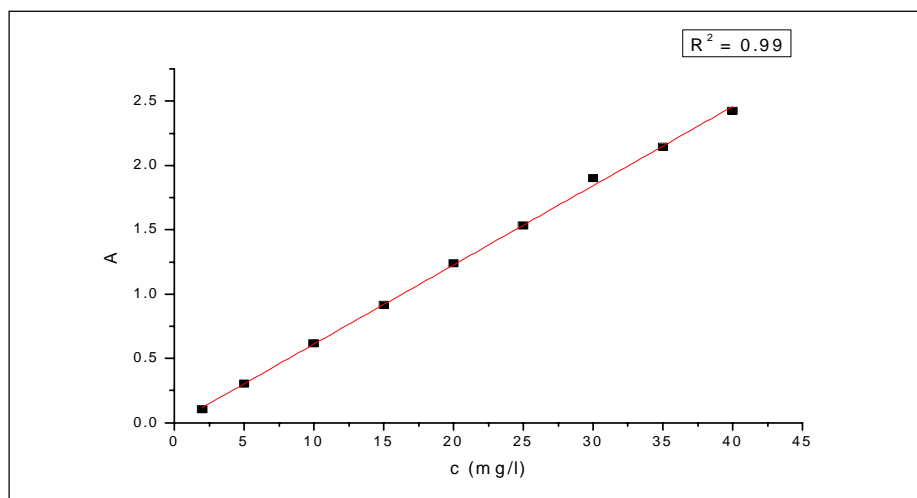


Figure (II-9): Courbe d'étalonnage du paracétamol

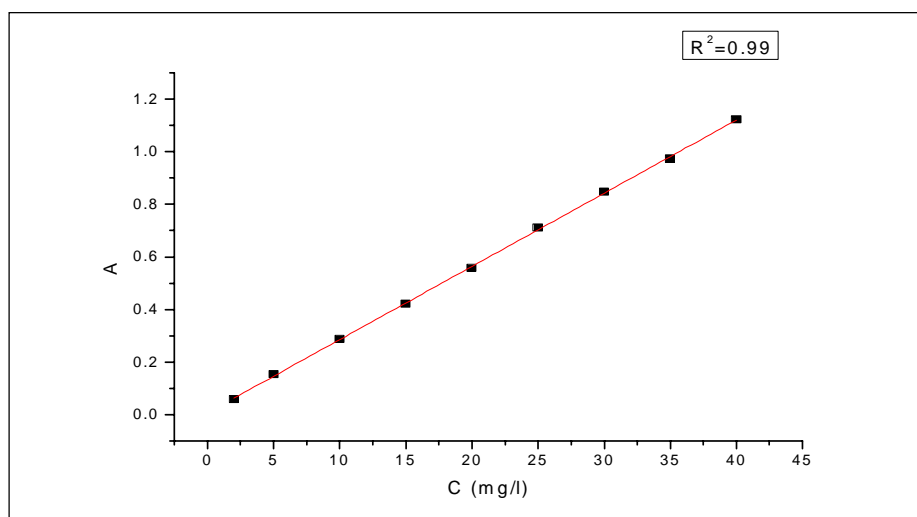


Figure (II-10) : Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Introduction :

Cette partie du travail traite les essais d'adsorption du paracétamol et du diclofénac sodique sur l'oxyde métallique ZnFe_2O_4 et l'adsorption du paracétamol sur un charbon actif que nous avons préparé à partir des noyaux de datte.

La cinétique d'adsorption des polluants a été mise en évidence et modélisée grâce à l'exploitation de six modèles empiriques: le modèle de PS1, le modèle de PS2, le modèle d'Elovich modèle et les modèles de diffusion que nous avons présentés au chapitre I (modèle de diffusion externe, modèle de diffusion intra-particulaire, le modèle de diffusion dans le film liquide).

De plus, l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur ZnFe_2O_4 a été étudiée. Afin de modéliser cette isotherme, quatre modèles ont été exploités : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et celui de Dubinin-Radushkevich.

III-1) Cinétique d'adsorption du paracétamol et du diclofénac sodique sur ZnFe_2O_4

La cinétique d'adsorption constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption.

Les cinétiques ont été suivies en traçant en fonction du temps l'évolution de la capacité d'adsorption. Les figures (III-1), (III-2) représentent la variation de la capacité d'adsorption du paracétamol et du diclofénac sodique en fonction temps respectivement. Les courbes obtenues présentent la même allure ; la capacité d'adsorption augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur constante qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase solide et la phase liquide. Au début du phénomène d'adsorption, les sites actifs de l'adsorbant sont accessibles et prêts à accueillir l'adsorbat, cependant au fur et à mesure, ces sites se saturent et la surface de ZnFe_2O_4 se recouvre par les molécules du polluant considéré, ce qui ralentit le processus et crée un équilibre entre les molécules de l'adsorbât retenues par le ZnFe_2O_4 et celles qui se trouvent au sein de la solution. [54]

Pour le paracétamol, nous avons enregistré dans les premières minutes (**20 min**) un taux d'élimination de **38.4%** et à partir de **30min**, l'équilibre est atteint avec un taux de rétention de **57.97%** et une capacité d'adsorption de **4.83 mg/g (31.94 $\mu\text{mol/g}$)**. Par ailleurs, la rétention du diclofénac sodique sur ZnFe_2O_4 est moins rapide, au bout des premières minutes seulement **25.58%** du composé a été adsorbé, puis ce taux augmente avec le

temps jusqu'à atteindre l'équilibre, après 90 min, avec un taux de **37.81%** et une capacité d'adsorption de **3.151mg/g(9.90 $\mu\text{mol/g}$)**

Notre support présente donc une meilleure affinité pour le paracétamol, ce résultat est attribué d'une part à la nature et la taille des molécules étudiées et d'autre part au pH du milieu et la charge à la surface de l'adsorbant (pH_{PZC}).

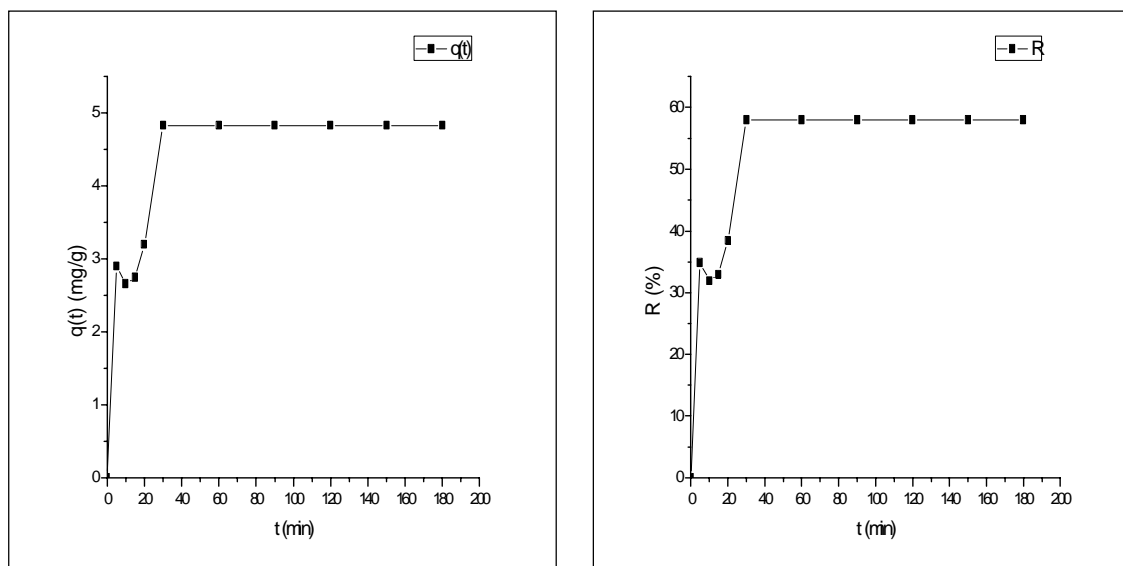


Figure (III-1) : Effet du temps de contact sur la rétention du paracétamol sur ZnFe_2O_4

Conditions : $C_0 = 25\text{mg/l}$, $r = 3\text{g/l}$, $\text{pH} = 7.03$, $T = 20^\circ\text{C}$

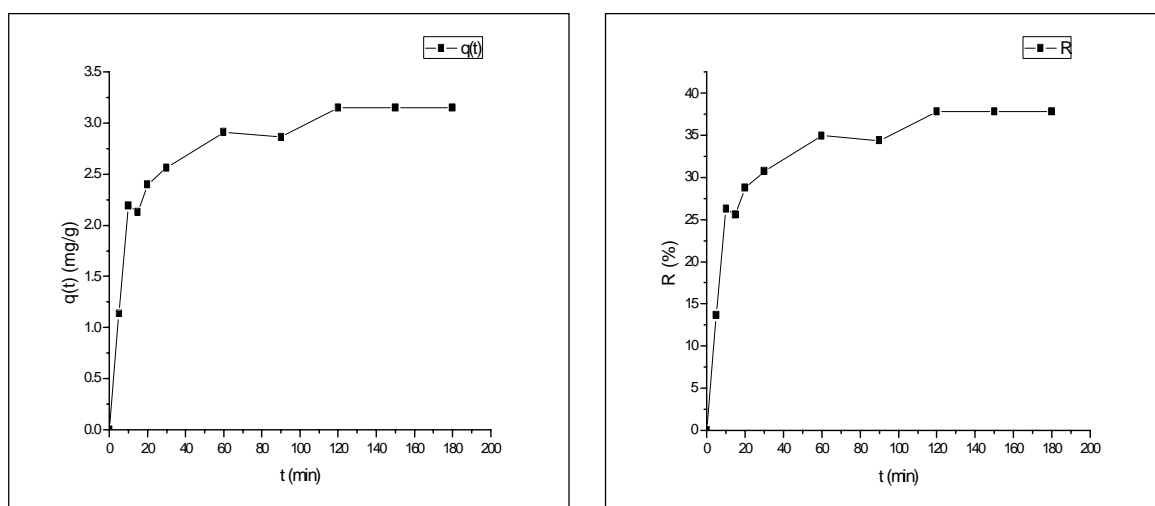


Figure (III-2) : Effet du temps de contact sur la rétention du diclofénac de sodium sur ZnFe_2O_4

Conditions $C_0 = 25\text{mg/l}$, $r = 3\text{g/l}$, $\text{pH} = 6.59$, $T = 20^\circ\text{C}$

Modélisation des cinétiques d'adsorption:

Les cinétiques d'adsorption du paracétamol et du diclofénac de sodium ont été modélisées par les modèles de réaction de surface, le modèle d'Elovich ainsi que les modèles de diffusion dans le but de déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption. Les résultats sont présentés dans les figures suivantes :

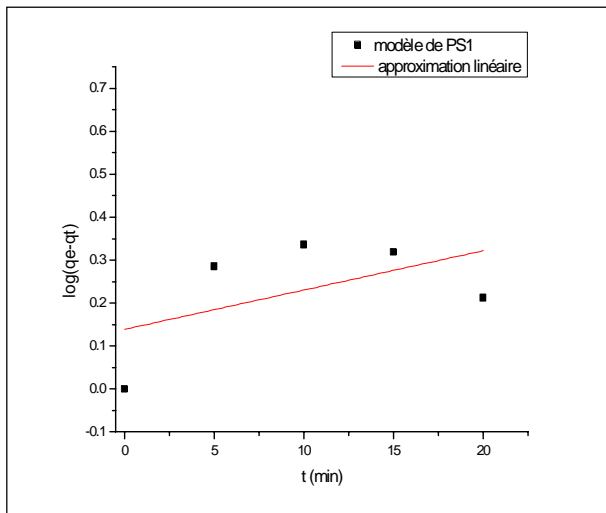


Figure (III-3): Modèle de PS1 de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

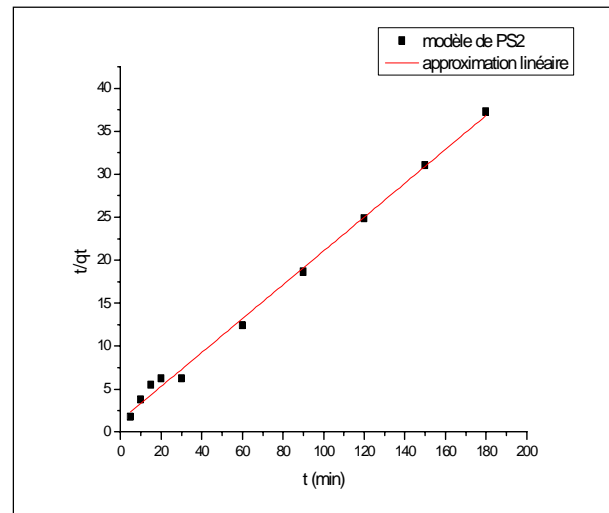


Figure (III-4): Modèle de PS2 de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

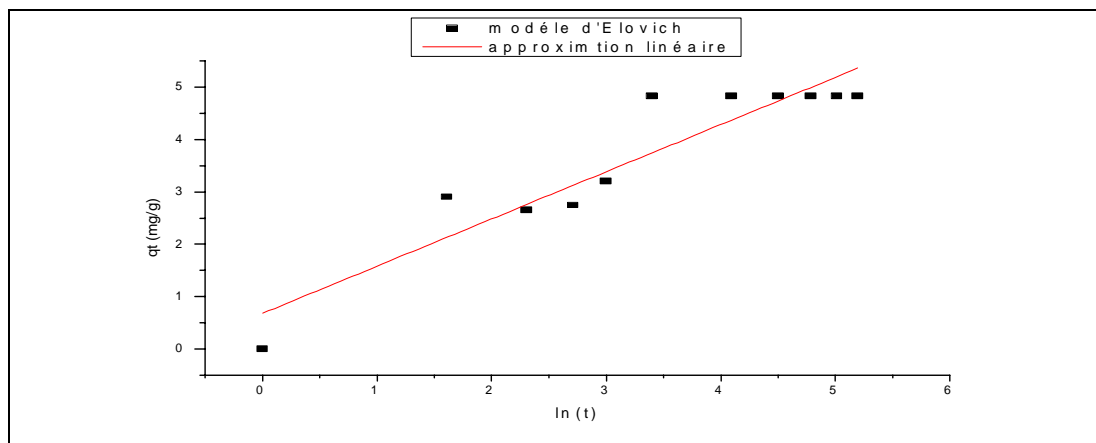


Figure (III-5) : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

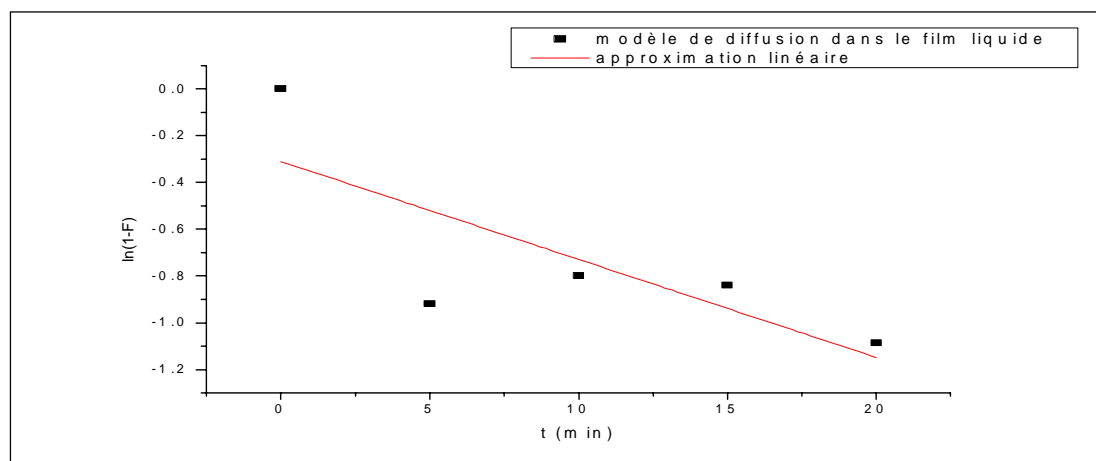


Figure (III-6) : Modèle de diffusion dans le film liquide de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

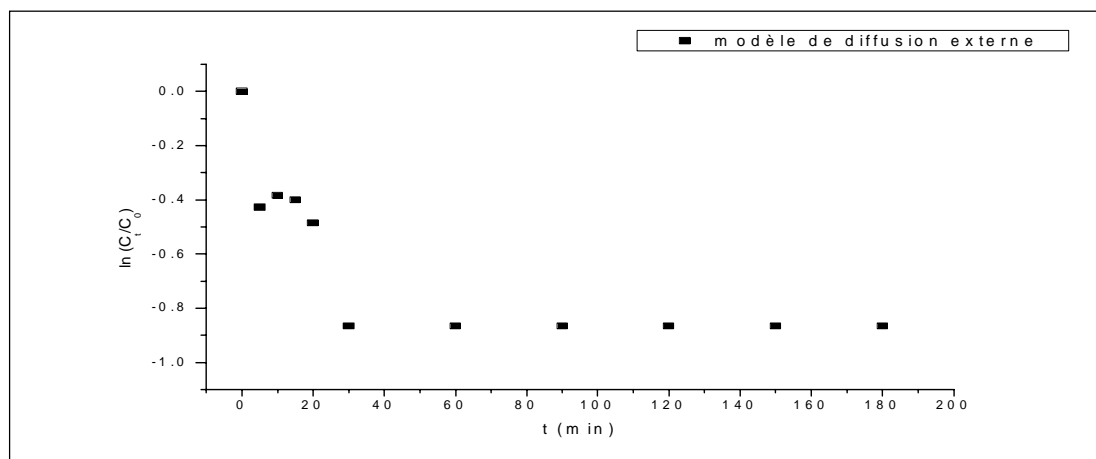


Figure (III-7) : Modèle de diffusion externe de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

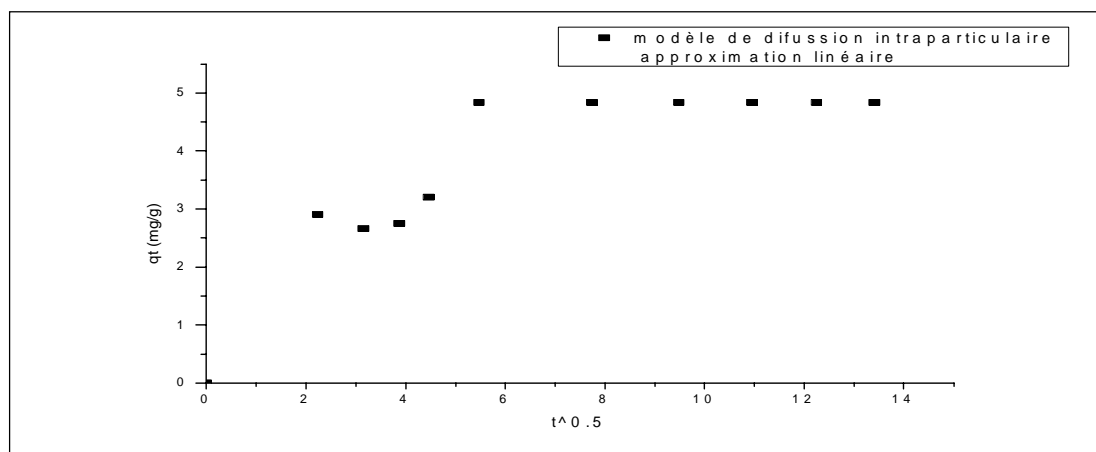


Figure (III-8) : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

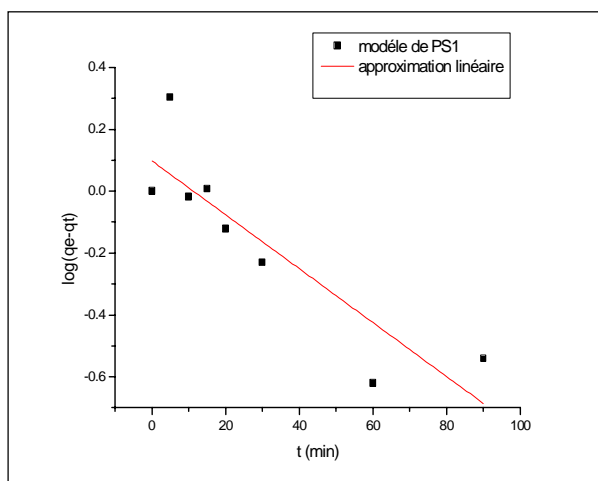


Figure (III-9) : Modèle de PS1 de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$

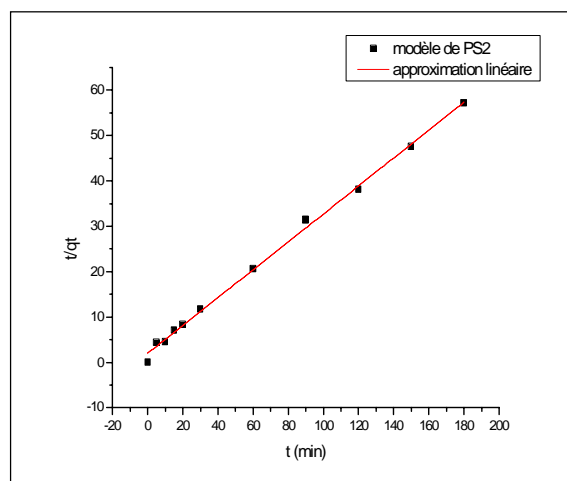


Figure (III-10): Modèle de PS2 de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$

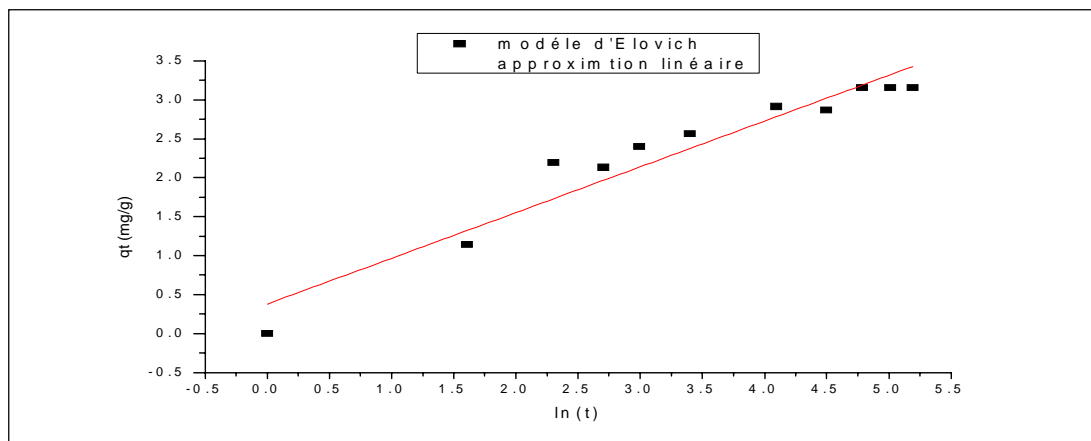


Figure (III-11) : Modèle d'Elovich de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$

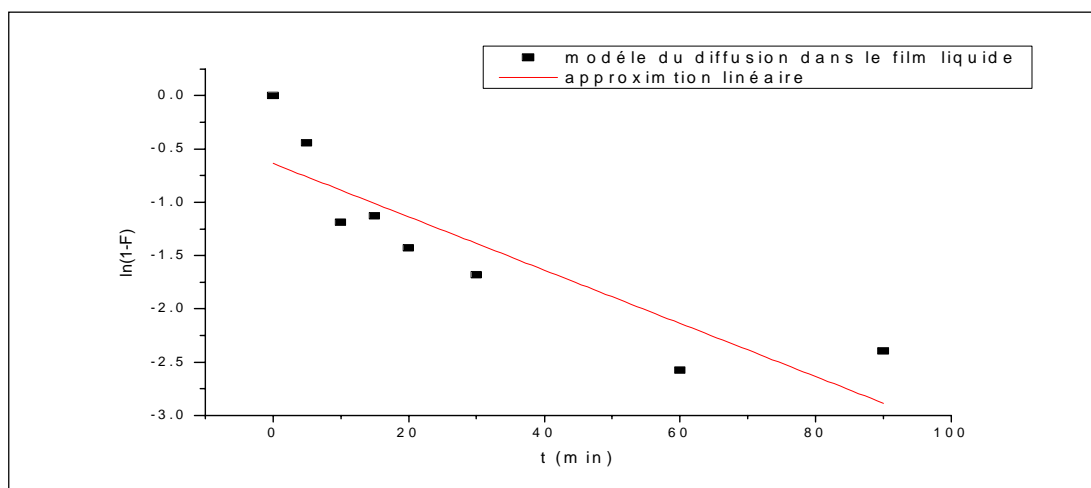


Figure (III-12) Modèle de diffusion dans le film liquide de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$

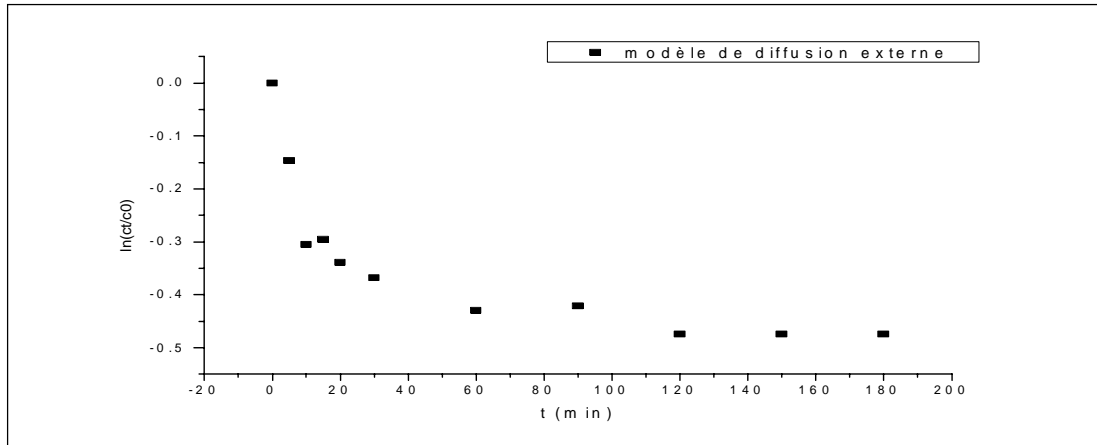


Figure (III-13) : Modèle de diffusion externe de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$

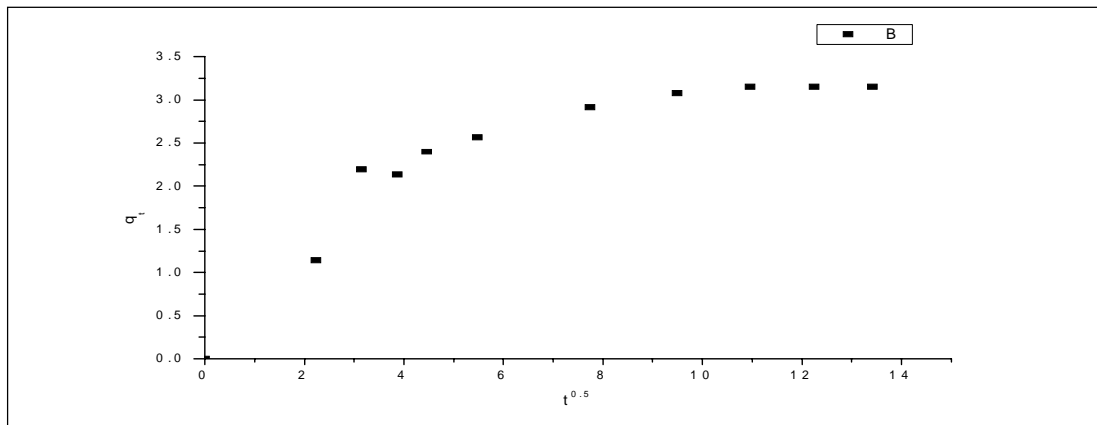


Figure (III-14) : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$

Les paramètres calculés pour les différents modèles sont illustrés dans les tableaux

(III-1), (III-2) :

Tableau (III-1): Paramètres calculés des modèles cinétiques de l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$

Modèles	Paramètres				R ²
Modèle de PS1	na				
Modèle de PS2	k ₂ (g/mg.min)	q _{e.exp} (mg/g)	q _{e.cal} (mg/g)	h(g/mg.min)	0.995
	0.035	4.830	5.02	0.882	
modèle de diffusion externe	na				
modèle de diffusion intraparticulaire	k _{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	C (mg/g)		0.972	
	1.333	-2.547			
modèle d'Elovich	α(g/mg.min)	β (g/mg)		0.853	
	3.407	1.108			
Modèle de diffusion dans le film liquide	K _{fd} (ml/min)				0.487
	0.042				

Tableau (III-2): Paramètres calculés des modèles cinétiques de l'adsorption du diclofénac de sodium sur $ZnFe_2O_4$

Modèles	Paramètres				R ²
Modèle de PS1	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e.exp} (mg/g)	q _{e.cal} (mg/g)		0.749
	0.018	3.151	0.812		
Modèle de PS2	k ₂ (g/mg.min)	q _{e.exp} (mg/g)	q _{e.cal} (mg/g)	h(g/mg.min)	0.997
	0.048	3.151	3.2	0.49	
modèle de diffusion externe	na				
modèle de diffusion intra-particulaire	k _{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	C (mg/g)		0.968	
	0.119	1.909			
modèle d'Elovich	α(g/mg.min)	β (g/mg)		0.922	
	1.119	1.706			
Modèle de diffusion dans le film liquide	K _{fd} (ml/min)				0.737
	0.025				

na: non applicable

Compte tenu des coefficients de corrélation, le modèle de pseudo- premier ordre présente une mauvaise description de la cinétique d'adsorption du paracétamol et du diclofénac de sodium sur le **ZnFe₂O₄**.

Par ailleurs, la cinétique d'adsorption du paracétamol et du diclofénac de sodium sur **ZnFe₂O₄** est bien décrite par le modèle de pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.99$. Cette validité est confirmée par la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée ($q_{e.cal}$) qui est de **5.02mg/g (33.2 μ mol/g)** pour le paracétamol et **3.2mg/g (10.06 μ mol/g)** pour le diclofénac ; valeurs très proches à celle expérimentales (**4.83** et **3.151 mg/g** respectivement pour le paracétamol et le diclofénac). L'application de ce modèle signifie l'existence d'une chimisorption entre les molécules des polluants et le support [14].

Le modèle d'Elovich suppose que les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont hétérogènes et que l'adsorption est de nature chimique.[18] L'application de ce modèle à l'adsorption du diclofénac sodique montre une linéarité avec un coefficient de corrélation égale à **0.922**, cependant la valeur de la constante de désorption β prévoit une désorption facile des molécules de ce composé, ce qui montre que le modèle d'Elovich ne décrit pas convenablement l'adsorption du diclofénac sur notre support.

Concernant les modèles de diffusion, les résultats obtenus ont abouti aux conclusions suivantes :

- Le modèle de diffusion externe ne s'applique pas à l'adsorption des deux composés ce qui était prévisible compte tenu de l'agitation appliquée aux cours des expériences [18].
- L'adsorption du paracétamol et du diclofénac sodique sur **ZnFe₂O₄** n'est pas gouvernée par la diffusion dans le film liquide.
- L'application du modèle de Weber et Morris montre que l'adsorption du diclofénac sodique sur **ZnFe₂O₄** est influencée par la diffusion intra-particulaire. :

Le tracé de la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas linéaire et met en évidence la présence de trois étapes successives. La première étape est attribuée à l'adsorption à la surface externe du solide (diffusion externe), la seconde est attribuée à la diffusion intra-particulaire (diffusion dans les pores) et la dernière étape correspond à un état d'équilibre : la diffusion dans les pores commence à ralentir conduisant à un maximum d'adsorption et une diminution de la concentration du soluté dans la solution.

En outre, le taux d'adsorption est contrôlée par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. Si la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant l'adsorption, la représentation graphique $q_t = f(t^{1/2})$ de cette étape doit être une droite ne passant pas par l'origine. La diffusion intra-particulaire du diclofénac sodique est caractérisée par une droite ne passant pas par l'origine, ce qui signifie que si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus cinétique, elle ne constitue pas l'étape limitant l'adsorption [18].

La pente de cette droite a permis de déterminer la vitesse de diffusion intra-particulaire k_{id} alors que l'ordonnée à l'origine nous donne l'épaisseur de la couche limite (l'adhérence de surface). Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus la contribution de la diffusion externe (l'adhérence de surface) dans l'étape limitant l'adsorption est grande. A cet effet, nous pouvons conclure que l'adsorption du diclofénac sur $ZnFe_2O_4$ peut être contrôlée par la diffusion externe et la diffusion dans les pores. Ces résultats sont en accord avec l'étude des modèles de réaction de surface montrant que le modèle de pseudo-second ordre PS2 décrit bien la cinétique d'adsorption du diclofénac (plus d'une étape peut être impliquée dans le processus d'adsorption).

III-2) Etude de l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le ZnFe_2O_4

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). La Figure (III-17) représente l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le ZnFe_2O_4 à $T = 22^\circ\text{C}$, pour des concentrations allant de 5 à 35 mg/l.

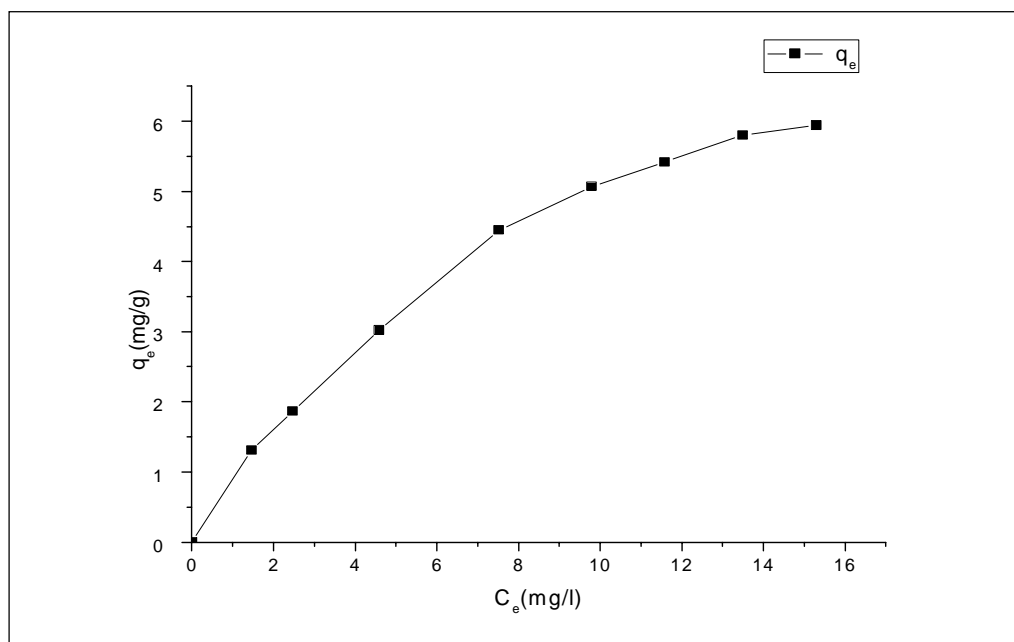


Figure (III-15) : Isotherme d'adsorption du paracétamol sur le ZnFe_2O_4 à $T=22^\circ\text{C}$

D'après le tracé de la figure(III-15), l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le ZnFe_2O_4 est de type L dans la classification de Giles et al avec une capacité maximale d'adsorption égale à **5.94mg/g (39.3 $\mu\text{mol/g}$)**.

L'équilibre d'adsorption du paracétamol sur Znfe_2O_4 a été modélisé par différents modèles à 02 paramètres :

- les modèles de Langmuir et Freundlich (par linéarisation et par la méthode non linéaire),
- le modèle d'Elovich,
- le modèle de Temkin et celui de Dubinin-Radushkevich (D-R).

Les représentations graphiques des valeurs expérimentales selon ces modèles sont reportées sur les figures suivantes :

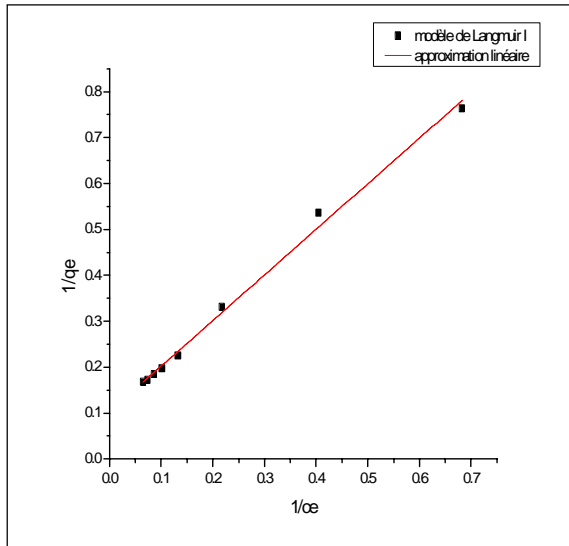


Figure (III-16) : Linéarisation du modèle de Langmuir I

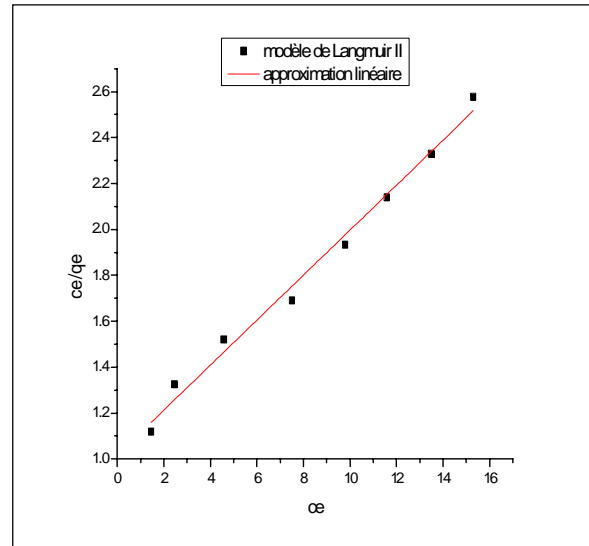


Figure (III-17) : Linéarisation du modèle de de Langmuir II

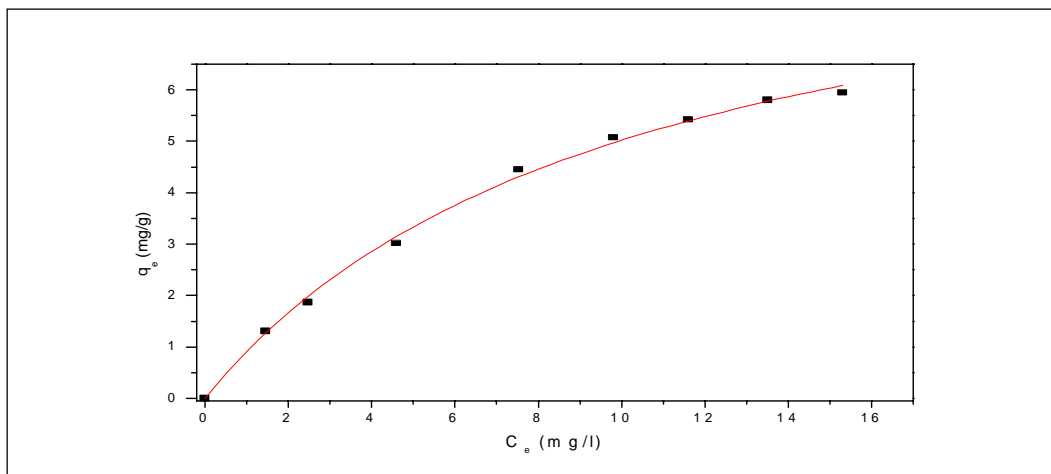


Figure (III-18) : Modèle de Langmuir obtenu par la méthode non linéaire

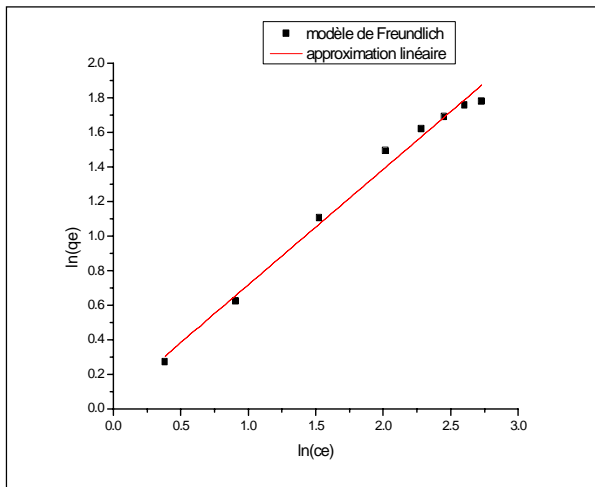


Figure (III-19) : Linéarisation du modèle de Freundlich

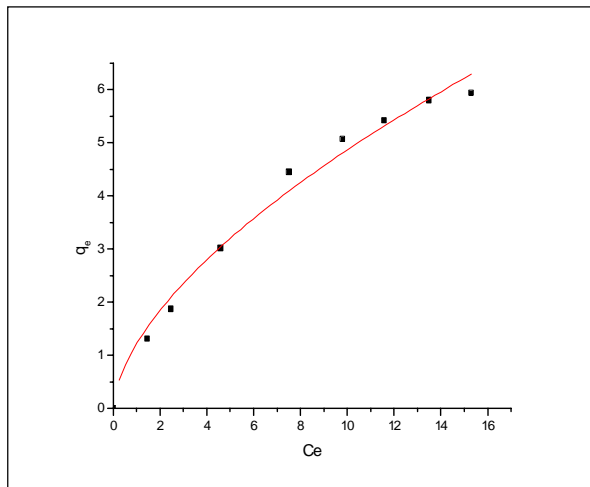


Figure (III-20) : Modèle de Freundlich obtenu par la méthode non linéaire

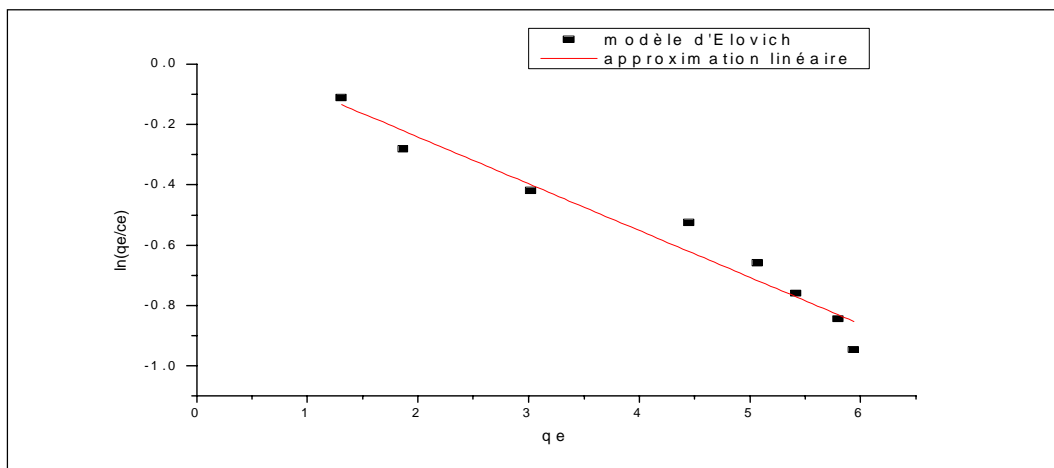


Figure (III-21) : Linéarisation du modèle d'Elovich

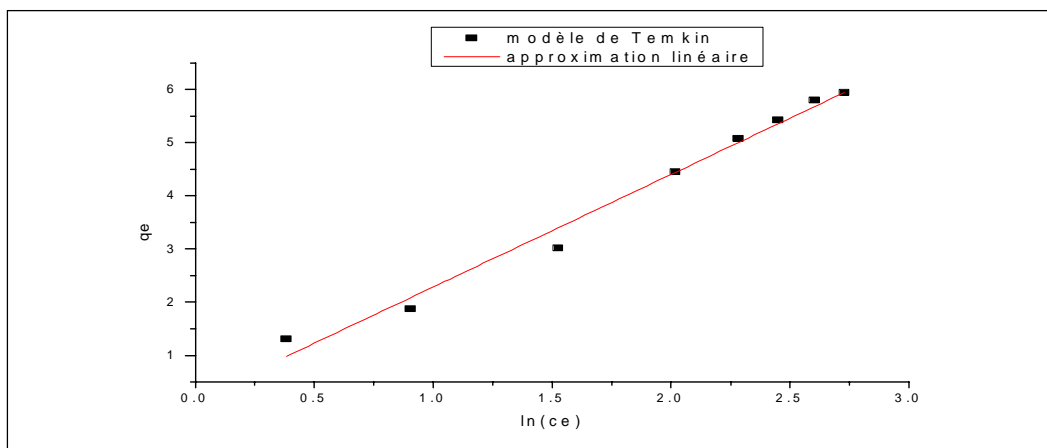


Figure (III-22) : Linéarisation du modèle de Temkin

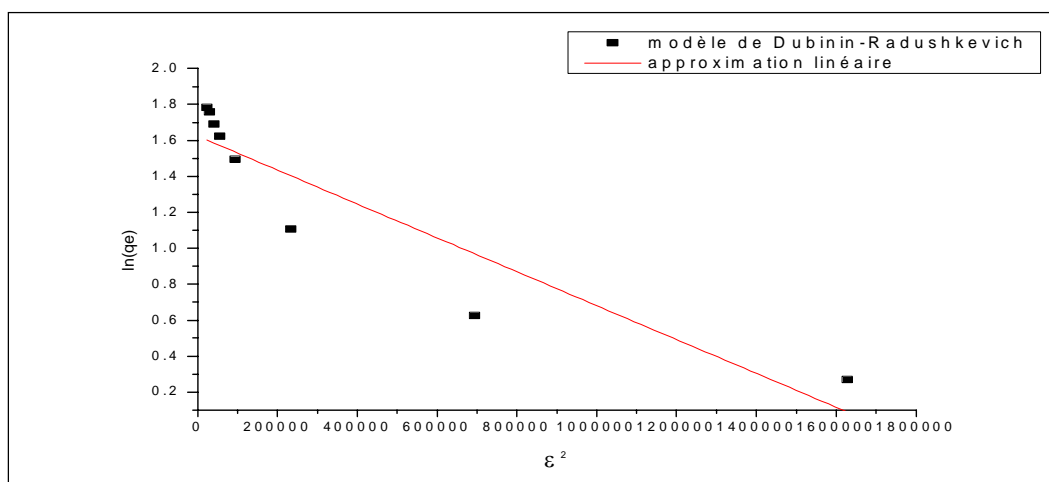


Figure (III-23) : Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III-3) :

Tableau (III-3): Constantes des isothermes d'adsorption du paracétamol sur le $ZnFe_2O_4$

Modèles	Paramètres		R ²
Langmuir I	q_m (mg/g)= 9.7	b (ml/ μ g)= 0.10	0.994
Langmuir II	q_m (mg/g)=10.2	b (ml/ μ g)=0.096	0.987
Langmuir (méthode non linéaire)	q_m (mg/g)=10.1	b (ml/ μ g)=0.009	0.998
Freundlich	K_F (mg/g)= 1.048	$n=1.49$	0.987
Freundlich (méthode non linéaire)	K_F (mg/g)= 1.212	$n=1.65$	0.982
Elovich	q_m (mg/g)=6.4	K_E (l/mg)=0.16	0.947
Temkin	a_t (l/g)= 1.08	b_t (K _J /mol)=1.159	0.983
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)=5.06	$K_{D-R}= 9.42 \times 10^{-7}$ (mol ² /J ²)	0.839

La modélisation des isothermes d'adsorption est basée sur des hypothèses non vérifiables ou empiriques, mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'information sur le mécanisme d'adsorption.

D'après les résultats regroupés dans le Tableau (III-3), il est constaté que les coefficients de corrélation du modèle de Langmuir sont très proches de l'unité. Généralement, l'isotherme de Langmuir est caractérisée par un facteur adimensionnel « R_L » : [18]

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (\text{III} - 1)$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale et b : la constante de Langmuir.

Si :

$R_L=0$, le processus est irréversible,

$0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable,

$R_L=1$, l'adsorption est linéaire,

$R_L > 1$ l'adsorption est défavorable.

Bien que les valeurs de R_L calculées varient entre **0.2** et **0.6 en plus des coefficients de corrélation très proches de l'unité**, le modèle de Langmuir ne décrit pas convenablement l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_4$ étant donné que les valeurs de la capacité d'adsorption maximal q_m calculées sont différentes de celles de q_m expérimentales.

En revanche, le modèle de Freundlich semble bien décrire l'adsorption du paracétamol sur le $ZnFe_2O_4$ avec un coefficient de corrélation égale à **0.994**, ce qui indique une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène. Il s'agit d'une adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées. [55]

La constante n obtenue par le modèle de Freundlich renseigne sur la nature de l'adsorption : [18]

- Si $n < 1$: l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.
- Si $1 < n < 10$: l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Si $n=1$: l'adsorption est linéaire c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Les valeurs de n sont supérieures à 1 ; cela signifie que l'adsorption est favorable et la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

D'après Halsey, n est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption tel que : [18]

$$n = Q_0 / RT \quad (\text{III} - 2)$$

Où :

R : la constante des gaz parfaits.

T : la température ($^{\circ}\text{K}$).

Q_0 : la constante énergétique de distribution numérique des sites.

En utilisant l'équation (III-2) la constante énergétique de distribution numérique des sites d'adsorption du paracétamol sur ZnFe_2O_4 est de **3.654 kJ/g**.

Hasley propose de calculer la capacité maximale de Freundlich en utilisant l'équation (III-3) [18]

$$K_f = q_m / C_0^{1/n} \quad (\text{III} - 3)$$

C_0 est la concentration initiale moyenne.

La capacité d'adsorption maximale calculée pour le modèle de Freundlich est estimée à **7.8 mg/g (51.59 $\mu\text{mol/g}$) et 8.79 mg/g (58.13 $\mu\text{mol/g}$)** respectivement pour la modélisation linéaire et non linéaire. L'écart entre q_m calculée et q_m expérimentale est par conséquent moins important que celui trouvé par application du modèle de Langmuir.

En outre, Le modèle d'Elovich est adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le ZnFe_2O_4 avec un coefficient de corrélation de **0.947**. Il suppose que le nombre de sites d'adsorption augmente de façon exponentielle avec la sorption [14] ce qui implique une adsorption en multicouches. D'une autre part, la valeur expérimentale de la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre est très proche de la valeur calculée (**6.4 mg/g (42.3 $\mu\text{mol/g}$)**) ce qui confirme la validité du modèle d'Elovich.

Le coefficient de corrélation obtenu par le modèle de Temkin est important (**0.983**) ce qui confirme que l'isotherme l'adsorption du paracétamol sur le ZnFe_2O_4 est réalisée avec succès

par l'isotherme de Temkin. C'est un modèle applicable aux surfaces hétérogènes et permet de déterminer la chaleur d'adsorption $\Delta H^\circ = -\Delta Q^\circ$ en utilisant l'équation suivante : [18]

$$B_T = q_m RT / \Delta Q^\circ \quad (\text{III} - 4)$$

R : la constante des gaz parfaits.

T : la température (K).

q_m: capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Généralement, la valeur de **q_m** utilisée pour le calcul de l'énergie d'adsorption à partir de l'isotherme de Temkin est celle obtenue par l'application des autres modèles (Langmuir, Freundlich et Elovich) [18]. En utilisant la valeur **q_m** obtenue par le modèle d'Elovich, la valeur de l'énergie d'adsorption ΔQ° déduite de l'équation (III-4) est égale **7.418 kJ/mol**, ce qui indique que le processus est exothermique ($\Delta H^\circ = -7.418 \text{ kJ/mol}$) mais aussi de nature physique.

La valeur de coefficient de corrélation du modèle de Dubinin-Radushkevich est faible, par conséquent ce modèle ne peut pas décrire l'isotherme de l'adsorption du paracétamol sur le **ZnFe₂O₄**.

En conclusion, l'application de ces modèles à l'isotherme d'adsorption du paracétamol sur **ZnFe₂O₄** plaide en faveur d'une adsorption en multicouches sur des surfaces hétérogènes.

III-3) Etude cinétique de l'adsorption du paracétamol sur le charbon actif

Dans ce travail, nous avons testé le charbon actif que nous avons préparé pour l'élimination du paracétamol. Les essais ont été effectués à une température égale à 25°C et une concentration initiale de 25mg/l à pH libre.

L'évolution de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination en fonction du temps sont illustrés sur la figure (III-24).

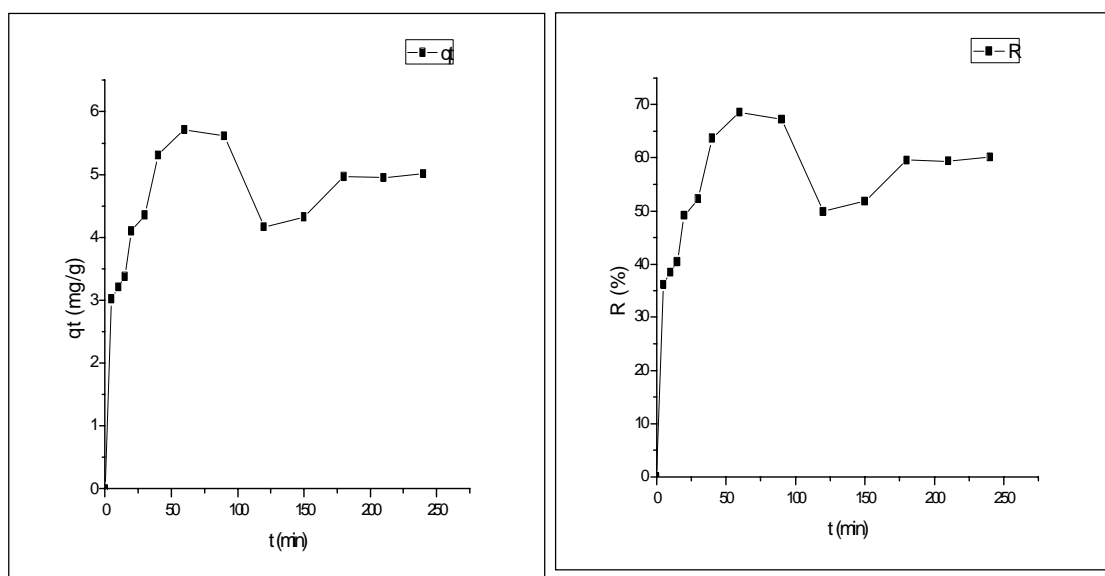


Figure (III-24) : Effet du temps de contact sur la rétention du paracétamol sur le CA

Conditions $C_0 = 25\text{mg/l}$, $r = 3\text{g/l}$, $\text{pH} = 7.8$, $T = 25^{\circ}\text{C}$

Les résultats montrent qu'au bout des **20** premières minutes **49.12%** du paracétamol a été éliminé. Après une heure de contact entre le paracétamol et le CA, nous avons enregistré un taux d'adsorption de **68.52 %** ensuite un phénomène de désorption a été observé, puis l'adsorption prend place jusqu'à l'atteinte de l'équilibre à **180min (03h)** avec un pourcentage de rétention de **59.55%** et une capacité d'adsorption de **4.946 mg/g (32.71 $\mu\text{mol/g}$)**.

Pour décrire la dynamique d'adsorption du paracétamol sur le CA, les modèles de PS1 et PS2, le modèle de diffusion dans le film liquide, le modèle de Weber et Morris et le modèle d'Elovich ont été testés. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau (III-4).

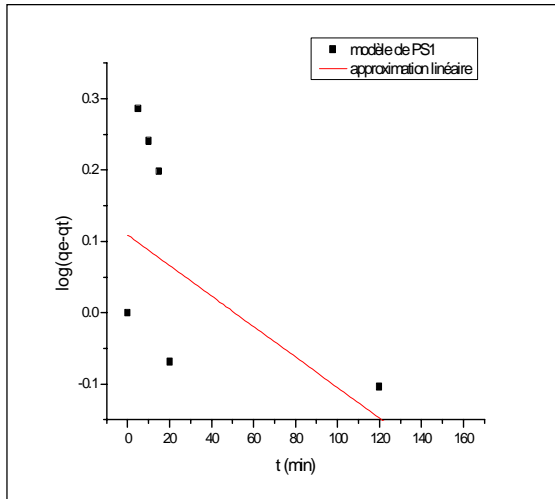


Figure (III-25): *Modèle de PS1 de l'adsorption du paracétamol sur le CA*

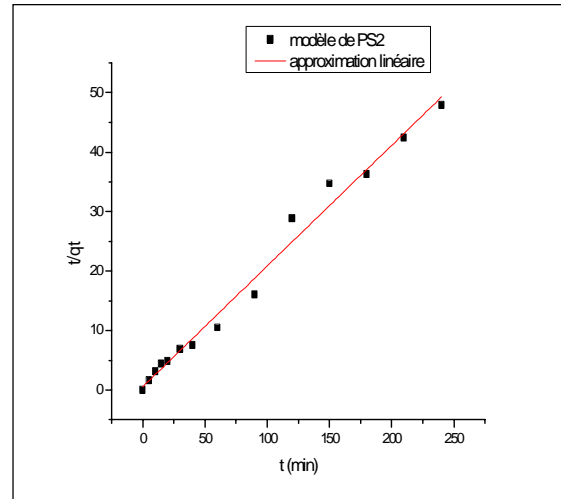


Figure (III-26): *Modèle de PS2 de l'adsorption du paracétamol sur le CA*

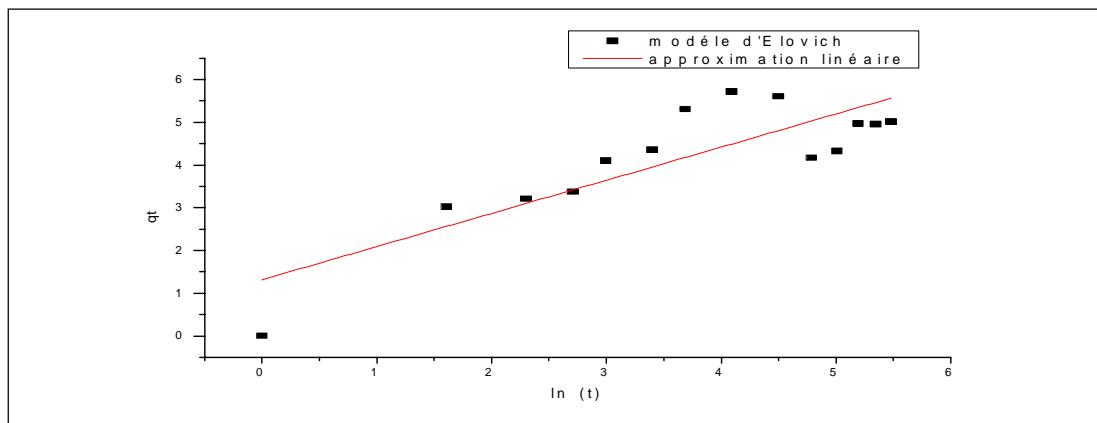


Figure (III-27) : *Modèle d'Elovich de l'adsorption du paracétamol sur le CA*

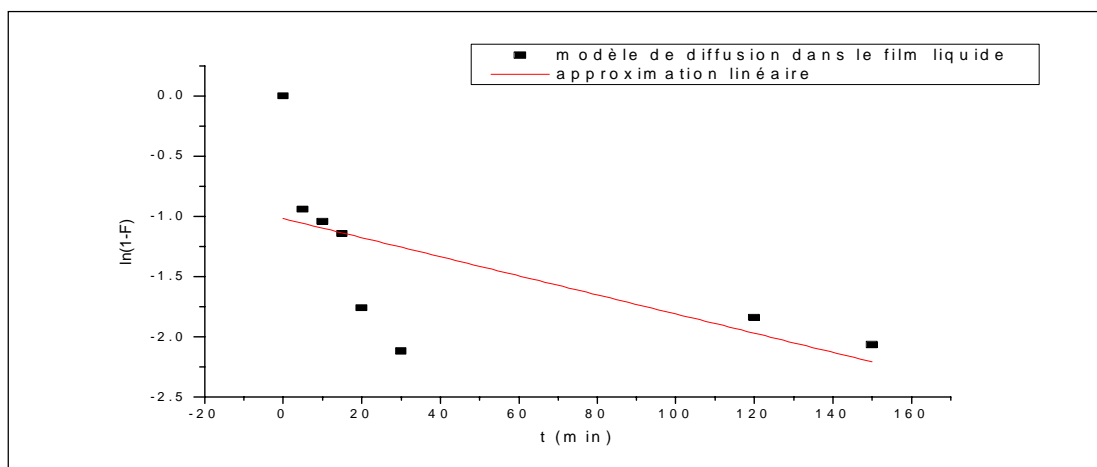


Figure (III-28) : *Modèle de diffusion dans le film liquide de l'adsorption du paracétamol sur le CA*

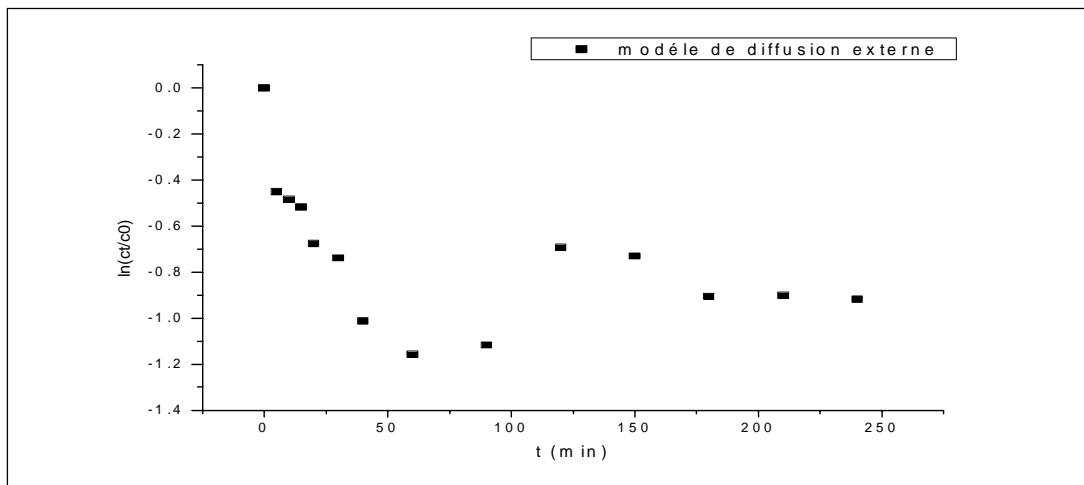


Figure (III-29) : Modèle de diffusion externe de l'adsorption du paracétamol sur le CA

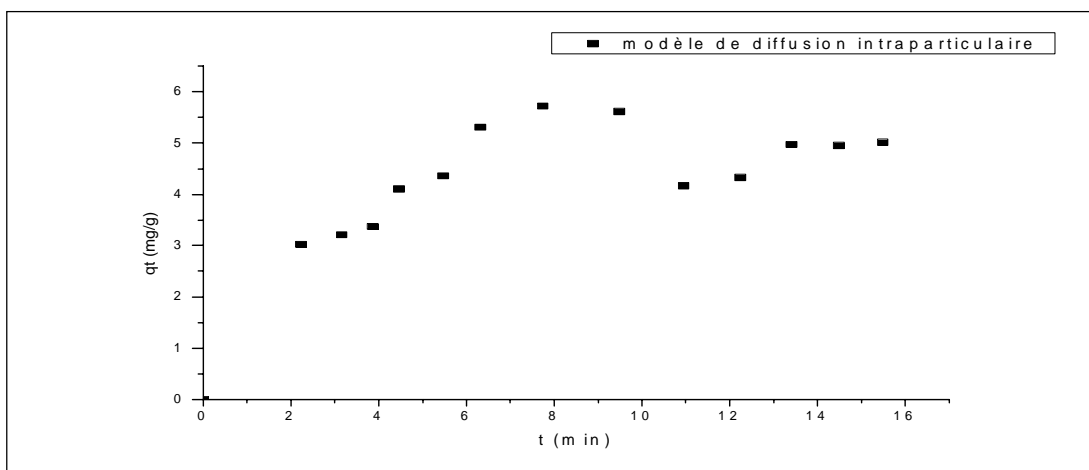


Figure (III-30) : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du paracétamol sur le CA

Tableau (III-4) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du paracétamol sur le CA

Modèles	Paramètres				R ²
Modèle de PS1	K ₁ (min ⁻¹)	q _{e.exp} (mg/g)	q _{e.cal} (mg/g)		0.260
	0.004	4.946	1.28		
Modèle de PS2	K ₂ (g/mg.min)	q _{e.exp} (mg/g)	q _{e.cal} (mg/g)	h(g/mg.min)	0.986
	0.073	4.946	4.950	1.79	
modèle de diffusion externe	na				
modèle de diffusion intra-particulaire	k _{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	C (mg/g)			0.745
	0.322	0.546			
modèle d'Elovich	α(g/mg.min)	β (g/mg)			0.691
	1.396	1.290			
Modèle de diffusion dans le film liquide	K _{fd} (ml/min)				0.302
	0.007				

Les résultats représentés dans le tableau (III-4) montrent que les modèles de diffusion testés s'avèrent non applicable dans le cas de l'adsorption du paracétamol sur le CA. Pour le modèle de diffusion intra-particulaire, nous attribuons au phénomène de désorption du composé qui a été observé pendant **01h** avant d'atteindre le palier d'équilibre.

De plus, le modèle d'Elovich, qui prévoit un phénomène de chimisorption sur une surface hétérogène, ne décrit pas la cinétique d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif.

Par ailleurs, cette cinétique est bien présentée par le modèle de PS2. La validité de ce modèle est également confirmé par une comparaison des valeurs de **q_{e,exp}** et **q_{e,cal}** (très voisines), la vitesse d'adsorption initiale **h** indique que le processus d'adsorption est rapide au début du phénomène.[18]

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Cette étude a été consacrée au traitement de polluants émergents de type pharmaceutiques par adsorption. Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour l'homme, la faune et la flore à long terme.

Notre partie expérimentale a porté sur l'adsorption du paracétamol et le diclofénac de sodium sur deux supports que nous avons préparés : ZnFe_2O_4 et un charbon actif issu des noyaux de datte.

L'ensemble des résultats obtenus ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'étude cinétique de l'adsorption des deux polluants a montré que le ZnFe_2O_4 adsorbe **57.97%** du paracétamol contre **37.81%** du diclofénac sodique à pH libre.
- La cinétique d'adsorption du paracétamol sur ZnFe_2O_4 est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre. Pour le diclofénac sodique, en plus du modèle de pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intra-particulaire a été bien appliqué, ce qui nous a permis de mettre en évidence la nature poreuse du matériau.
- L'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le **ZnFe_2O_4** a été étudiée ; elle est décrite par les modèles de Freundlich, Temkin et Elovich, ce qui suggère une adsorption en multicouche sur une surface hétérogène de nature physique.
- Le charbon actif a été testé pour l'adsorption du paracétamol. Dans les conditions opératoires choisies et à pH libre, **59.55%** du paracétamol ont été éliminés. De plus, la cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo-second ordre.

Vu les conditions sanitaires liées à la pandémie COVID-19, notre travail n'a pas été achevé. Pour appréhender le mécanisme d'adsorption des deux polluants étudiés sur nos supports, il serait nécessaire de :

- Déterminer les propriétés structurales et texturales des matériaux par différentes techniques à savoir : la DRX (pour le support ZnFe_2O_4), la spectroscopie FTIR, la microscopie électronique à balayage (MEB), la méthode BET etc.

- Etudier l'influence du pH sur l'adsorption des polluants et déterminer le point de charge nul pH_{PZC} des adsorbants.
- Etudier l'effet d'autres paramètres pouvant influencer le processus d'adsorption tel que : la concentration initiale, le rapport solide/liquide et la granulométrie.
- Faire une étude thermodynamique du phénomène.

Bibliographie

- [1] **V. M. Mboula**, *Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers (2012).
- [2] **N. Boukhalfa**, *Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac*, Mémoire de Magister, Université de Setif (2014).
- [3] **H. Benchaabane, S. Chadouli**, *Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et de la minéralisation de l'amoxicilline par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL Medéa)*, Mémoire de Master, Université de Khemis Miliana (2019).
- [4] **J.Bedia et al**, A Review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water, *Journal of carbon research* 4(4) (2018) 63.
- [5] **A.Khalifaoui**, *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane*, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2012).
- [6] **F. Bouazza**, *Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées*, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2012).
- [7] **N. Bouchelkia**, *Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube*, Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2015).
- [8] **T. Chouchane**, *Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques*, Thèse de doctorat, Université Annaba(2009).
- [9] **S. Arar**, *Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux*, Mémoire de Master, Université Oum El Bouaghi (2016).
- [10] **N. Bounaidja**, *Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût*, Mémoire de Master, Université de Annaba(2018).
- [11] **A.Khoualdi, A. Medjani**, *Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile*, mémoire de master, Université Eloued (2017).
- [12] **D. Agnane, M. Founas**, *Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile)*, Mémoire de Master, université de Bejaia (2012).
- [13] **A.Arfae et al**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium) , *J. Mater. Environ*, 5 (6) (2014) 1927-193.
- [14] **N. Gherbi**, *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2008).

- [15] **T. Chouchane et al**, Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables* ,2 (2013) 313 – 335.
- [16] **G.Rivard**, *Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines*, Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en sciences des pâtes et papiers, Université du Québec (2012).
- [17] **A.Aloui, A. Zertal**, Etude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux, Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016, (2016) 30-31
- [18] **K. Rouibah**, *Valorisation de supports solides naturels : application à l'élimination par adsorption de polluants organiques et minéraux dans les effluents liquides*, thèse de Doctorat, Université de Jijel (2013).
- [19] **S. Masson**, *Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé*, Thèse de Doctorat, Université Grenoble alpes (2017).
- [20] **R. Ghemit**, *Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires*, Thèse de Doctorat, Université de Setif (2018).
- [21] **J. Avom et al**, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African Journal of Science and Technology*, 2 (2001) 1-7
- [22] **R. Farouq, N. S. Yousef**, Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent ; *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(5) (2015)319-324.
- [23] **A.O Dada et al**, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *Journal of Applied Chemistry*, 3(2012) 38-45
- [24] **Y. Boulkroune, Y. Khalfi**, *Etude de la biosorption du zinc sur l'inule visqueuse (Dittrichia Viscosa)*, Mémoire de Master, Université de Jijel (2017).
- [25] **N. G. Nche et al**, Removal of Paracetamol from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Rice Husk, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 9(3) (2017)56-68.
- [26] **V. Bernal et al**, Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons, *Jornal of Molecules*,22(7) (2017) 1032.
- [27] **A. Verónica et al**, Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media, *Electronic Journal of Biotechnology*, 14 (6) (2011).
- [28] **S.Mestre et al**, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 8253-8260.

- [29] **P. ValériaViotti et al**, Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study, *Journal of Cleaner Production*, 219 (2019) 809-817.
- [30] **M. Bernardo et al**, High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste, Original paper, *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 13 (2016) 1989–2000.
- [31] **S. Larous et al**, Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones, *Journal international de l'énergie hydrogène*, 41 (24) (2016) 10380-1039029.
- [32] **F. Sarifah et al**, Removal of paracetamol from aqueous solution by dried cellulose and activated carbon, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10 (20) (2015) 9544-9548.
- [33] **J.L. Sotelo et al**, Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2012) 967-974.
- [34] **L. Limousy et al**, Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, *Environ Sci Pollut Res*, 24 (2017) 9993–10004.
- [35] **M. Andrea Espina de Franco et al**, Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling, *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 947-956.
- [36] **H.R. Pouretedal et al**, Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, 1 (2014) 64-73.
- [37] **L. Rafati et al**, Removal of ibuprofen from aqueous solution by functionalized strong nano-clay composite adsorbent: kinetic and equilibrium isotherm studies, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15 (2018) 513–524.
- [38] **H. Khazri et al**, Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study, *Appl Water Sci*, (2017) 7 (3031–3040).
- [39] **M. Mucha et al**, Ibuprofen and acetylsalicylic acid biosorption on the leaves of the knotweed *Fallopia x bohemica*, *New Journal of Chemistry* (2017), 7953-7959
- [40] **A.S. Mestre et al**, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon*, 45 (2007) 1979-1988.
- [41] **A. Habibi et al**, Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 268 (2018) 293-302.
- [42] **H. Azarpira et al**, Rice husk as a biosorbent for antibiotic Metronidazole removal: Isotherm studies and model validation, *International Journal of ChemTech Research*, 9 (2016) 566-573.
- [43] **N. Aarab et al**, Elimination d'un médicament, le métronidazole, par adsorption sur la polyaniline (Elimination of a medicament, the metronidazol, by adsorption on the polyaniline), *J. Mater. Environ. Sci*, 6 (5) (2015) 1234-1242

- [44] **E. Çalışkan et al** , Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon , *Journal Separation Science and Technology* , 45 (2010) 244-255.
- [45] **H. Nourmoradi et al**, Removal of *Penicillin G* from aqueous solutions by a cationic surfactant modified montmorillonite, *MethodsX*, 6(2019) 1967-1973.
- [46] **J.A.Muthanna** , Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review, *Environmental Toxicology and Pharmacology* , 50 (2017) 1-10.
- [47] **D. Balarak et al**, Experimental and Kinetic Studies on Penicillin G Adsorption by *Lemna minor*, *British Journal of Pharmaceutical Research*, 9 (5) (2016) 1-10,.
- [48] **Z.Aksu,Ö.Tunç**, Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, *Process Biochemistry* , 40 (2005) 831-847.
- [49] **I.MOOG**, *Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées*, thèse de Doctorat , Université BORDEAUX 1, (2009)
- [50] **R. LAIDI, Y. BOUKHELF**, *Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du Nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution à la conversion catalytique des hydrocarbures)*, mémoire de master en chimie, université de Bouira-Algérie,(2018)
- [51] **F. MEDJDOUB**, *Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels*, thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement, Université de BOUMERDES (2018).
- [52] **M.Mohamed Mhidi, K.Kheireddine Amazigh** , *Etude des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta* ,Mémoire de Master en Chimie Inorganique et Environnement; Université de Saida, Algérie (2017) .
- [53] **I.Guennoun**, *Dosage d'un principe actif dans un médicament par techniques chromatographique (HPLC) et spectroscopique (uv-visible)*, Mémoire de master ,Université de Tlemcen, Algérie(2017).
- [54] **F.ARKAM , N.KALEM** , *Modélisation du procédé d'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon actif via les plans d'expériences*, Mémoire de MASTER en Génie chimique, Université A. M. OULHADJ – Bouira,Algerie(2018).
- [55] **F.CHELGHOU**M, *Etude comparative entre différents adsorbants a base de ferrite magnétique. application a l'élimination du Diclofenac de sodium à partir des eaux polluée* ,Mémoire de MASTER EN GENIE DES PROCÉDES, Université de Blida,Algerie(2017).