

*République Algérienne démocratique et populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*  
*Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou*



*Faculté des sciences*  
*Département de chimie*  
*Mémoire de Master*  
*Spécialité : Chimie de l'environnement*  
*Année universitaire : 2019/2020*

*Thème*

*Élimination des molécules médicamenteuses*  
*Par adsorption sur le charbon actif*

*Réalisé par :*

*M<sup>elle</sup> FEDDAG Djamila*

*M<sup>elle</sup> KHERROUBA Thanina*

**Soutenu le : 28/12/2020.**

*Soutenu publiquement, devant le jury d'examen :*

*Mr KADOUCHE Slimane*

*UMMTO*

*Encadreur*

*Mr MOUSSAOUI Remdane*

*UMMTO*

*Président*

*Mr ELIAS Abd El Hamid*

*UMMTO*

*Examineur*

**Promotion 2020**

NEOSIDUS



## *Remerciement*

*Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'œuvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et sincère reconnaissance ainsi que nos vifs remerciements :*

- ❖ *A Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.*

- ❖ *Nous remercions Mr CHADUCHI.A, directeur de laboratoire de chimie de nous avoir facilité les tâches. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de nos profondes gratitude.*
- ❖ *En premier lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr KADDOUCHE SLIMANE, maître de conférences de classe A, nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.*
- ❖ *Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Monsieur MOUSSADUI REMDANE pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de ce mémoire.*
- ❖ *Nous tenons à remercier aussi Monsieur ELIAS ABD EL HAMID qui a acceptée d'examiner notre travail.*
- ❖ *Nous sommes extrêmement reconnaissantes envers MONSIEUR HOCINE GRABI, on le remercie de nous avoir constamment encouragés, pour la confiance qu'il nous a accordée, pour son soutien permanent et son aide précieuse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre respect le plus profond.*
- ❖ *Nous tenant aussi à remercier Mr TEZEKRET AMAR qui nous a fait profiter de ses compétences et ses connaissances, Pour son extrême gentillesse, pour ses qualités scientifiques et humaines.*
- ❖ *Notre sincère reconnaissance à l'ensemble des personnels de laboratoire de recherche /MOUH, MHEND, DJADUIDA, SAWSEN/ pour leurs collaborations et leurs accueils chaleureux.*
- ❖ *Nous tenons à remercier l'ingénieur du laboratoire Melle KAHINA et les autres ingénieurs pour leurs aides.*
- ❖ *Nous tenons aussi à remercier tous les enseignants du département de Chimie sans exception.*
- ❖ *Nous tenons à remercier également nous enseignants de différents niveaux d'enseignements.*

*Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.*

## Dédicaces

Avant tout, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail.

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour ;

A la mémoire de mon père

Je ne saurais exprimer mon grand chagrin en ton absence. J'aurais aimé que tu sois à mes côtés ce jour.

Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère qu'il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

A la lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue

Ma très chère mère « **Yamina** » ; « quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai point te remercier comme il se doit, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que tu as consentis pour mon instruction et mon bien être, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés à toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles ». Que ce modeste travail soit exactement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes très chers frères **RACHID, OMAR** et **KADER** ma source de joie et de bonheur.

A ma grand-mère, ma deuxième maman « je te souhaite une longue vie ».

A la mémoire de mon grand-père **BEDAD Slimane**, que dieux l'accueille dans son vaste paradis.

A mes tantes et mes oncles **fadhilazedjigaa Ghania Smail** et **Farid**, merci pour vos encouragements je vous souhaite bonheur, santé à vous et vos enfants.

A ma très chère cousine et amie « **Djouker** » « merci pour ton aide et tes encouragements ; tu resteras toujours ma meilleure amie d'enfance !! »

A tous les membres de familles **FEDDAQ** et **BEDAD**.

A mes enseignants et mes ami(e)s d'étude.

A mes très chers amis **MOULOUD HAKIM REDOUANE ELISSER LYES SONIA** et **SARA** qui m'ont toujours encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Sans oublier ma très chère amie et binôme « **THANINA** » une personne exceptionnelle : merci pour les bons moments !

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

## Dédicaces

« Que le sage écoute, il augmentera son savoir, et celui qui est intelligent acquerra de l'habileté. Écoute, mon fils, l'instruction de ton père et ne rejette pas l'enseignement de ta mère ».

Je dédie ce présent travail :

A la mémoire de mon défunt père **Belaid** qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté et l'éducation fait toujours les grands hommes et femmes, que Dieu, t'accueille dans son éternel paradis.

A ma mère **Hasiba** qui attendue avec patience le fruit de sa bonne éducation et qui m'a arroser de tendresse et d'espoirs ; aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel.

Je prie dieu le tout puissant de la protéger et de l'accorder une longue vie.

A ma sœur **Rakelje** te remercie pour ton soutien continu. Je suis chanceuse de t'avoir à mes côtés bonne chance ma meilleure.

A mon unique petit frère **Mohamed** je lui souhaite un avenir plein de bonheur de joie et de réussite

A mon très cher oncle **Farid BENYAHIA** Vous avez toujours été présent pour les bons conseils.

Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie.

A mon grand-père maternel **Mahmoud** ma grand-mère paternelle **Aziza** Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

A la mémoire de mon grand-père paternel **Mohamed** et ma grand-mère maternel **Louise** Que Dieu vous accueille dans son éternel paradis.

A ma chère tante **Liba** et son mari **Farid** qui sont présent pour moi dans le bien et le pire vous avez une place exceptionnelle dans mon cœur.

A toute la famille **Kherrouba & Benyahia** ; mes oncles et tantes, veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A mon frère et ami **Jaba** qui a était toujours là pour moi, qui m'a encouragé, je te remercie pour ton soutien inconditionnel durant ces longues années, ta grande patience, ton écoute et tes conseils pertinents m'ont beaucoup apporté.

A mes amis(es), **Locif, Massi, Sara, Siham, Samra, Meriem, Nawel, Katia, Massi, Feriel, Rosa, Sonia, Yasmine, Assia, Louis et Aghiles** je vous remercie pour votre encouragement et votre disponibilité tout au long de notre parcours scolaire et universitaire.

A toute la promotion chimie de l'environnement et chimie physique 20192020 ; A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ma formation ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer

A mon cher binôme et amie **Djamila** je ne peux trouver les mots sincères pour t'exprimer mon affection, je te souhaite une vie pleine de santé, réussite et de bonheur.

**Tharina**

# Sommaire

Introduction générale .....	1
I. Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement.....	5
I.1 Introduction .....	5
I.1.1. Les résidus de médicaments (RDM) .....	5
I.2 Consommation mondiale de médicaments :.....	6
I.2.1 Médicament à usage humain .....	6
I.2.2 Médicament à usage vétérinaire.....	7
I.3 La consommation des médicaments en Algérie.....	8
I.4 Classification des médicaments.....	9
I.4.1 Les antibiotiques.....	9
I.4.1.1 Impacts des antibiotiques sur l'environnement.....	11
I.4.1.2 Le Cefaclor .....	12
I.5 Les sources de contaminations.....	12
I.5.1 Les sources diffuses .....	12
I.5.2 Les sources ponctuelles .....	12
I.6 L'efficacité des stations d'épurations dans l'éliminer les résidus médicamenteux .....	13
II. Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux.....	15
II.1 Introduction .....	15
Les procédés biologiques.....	15
Procédés physico-chimiques.....	15
Adsorption .....	16
II.1.1 Définition et principe .....	16
II.1.2 Types d'adsorption .....	17
II.2 Le mécanisme d'adsorption.....	17
II.3 Les facteurs influençant sur l'adsorption .....	18
II.4 Adsorption par le charbon actif.....	20
II.4.1 Introduction .....	20
II.4.2 Origine du charbon actif.....	20
II.4.3 Le charbon actif comme adsorbant.....	20
II.4.4 Méthodes de synthèses du charbon actif .....	21
II.4.4.1 Procédé physique .....	21
II.4.4.2 Procédé chimique .....	21

II.4.5	Les caractéristiques du charbon actif .....	22
II.4.6	La différence entre charbon actif en grain et en poudre. ....	23
II.5	Les isothermes d'adsorption .....	23
II.5.1	Classification des isothermes d'adsorption .....	23
II.5.2	La modélisation des isothermes d'adsorption .....	25
II.6	La cinétique d'adsorption .....	29
II.6.1	Modèle de pseudo-premier ordre.....	29
II.6.2	Modèle de pseudo-deuxième ordre.....	30
II.6.3	Modèle de diffusion intra-particulaire .....	31
III.	Matériels et méthodes .....	34
III.1	Solutions et réactifs utilisés .....	34
III.2	Matériel et appareillage .....	34
III.3	Cefaclor.....	35
III.3.1	Propriétés physico –chimiques du Cefaclor .....	35
III.4	Présentation du charbon actif utilisé .....	35
III.4.1	Caractérisation du charbon actif utilisé.....	36
III.4.1.1	pH point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) .....	36
III.4.1.2	Spectroscopie infrarouge.....	36
III.5	Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible .....	37
III.6	Protocole expérimental de l'adsorption de polluant pharmaceutique .....	38
III.6.1	Courbe d'étalonnage du composé Cefaclor .....	38
III.6.2	Optimisation des conditions opératoires .....	39
III.6.2.1	Effet du pH.....	39
III.6.2.2	Effet de la masse d'adsorbant .....	40
III.6.2.3	Effet de la température sur l'efficacité de sorption d'antibiotique Cefaclor.....	40
III.7	Cinétique d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif.....	40
III.8	Calcul des quantités adsorbées .....	41
III.9	Pourcentage d'adsorption .....	41
IV.	Résultats et discussions.....	43
IV.1	Introduction .....	43
IV.2	Caractérisation de l'adsorbant .....	43
IV.2.1	pH point zéro charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).....	43
IV.2.2	Spectroscopie infrarouge.....	44

IV.3	Etude paramétrique de l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif.....	47
IV.3.1	Effet de pH initial de la solution .....	47
IV.3.2	Effet de la masse d'adsorbant .....	48
IV.3.3	Effet de la température sur l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif .....	48
IV.4	Etude de la cinétique d'adsorption .....	50
IV.4.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cefaclor .....	50
IV.4.1.1	Modèle pseudo premier ordre .....	51
IV.4.1.2	Modèle de pseudo second ordre.....	51
IV.4.1.3	Modèle intra-particulaire .....	52
IV.5	Isotherme d'adsorption .....	53
IV.5.1	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	54
IV.5.1.1	Modèles de Langmuir .....	54
IV.5.1.2	Modèle de Freundlich.....	57
IV.5.1.3	Modèle de Temkin.....	57
IV.5.1.4	Modèle de Dubinin-Raduskevich.....	58
IV.6	Etude thermodynamique.....	59
V.	Conclusion générale.....	62

## Liste des abréviations

**µg** : microgramme

**ng** : nano gramme

**RDM** : résidus de médicaments

**SIMV** : syndicat de l'industrie des médicaments et réactifs vétérinaire

**UNOP** : union nationale des opérateurs de pharmacies

**ATC** : anatomique thérapeutique et chimique.

**MNU** : médicaments non utilisés

**STEP** : station d'épuration des eaux usées.

**CAP** : charbon actif en poudre

**CAG** : charbon actif en grains

**RMSE** : erreur quadratique moyenne.

**Q<sub>ecal</sub>** : valeur théorique de la capacité d'adsorption

**FTIR** : fourrier transformation infrarouge.

**D-R** : Dubinin Raduskivich.

**k<sub>1</sub>** : Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

**K<sub>d</sub>** : constante de distribution

**Q<sub>e</sub>**: Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté / g d'adsorbant).

**Q<sub>max</sub>** : Capacité maximale d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>).

**Q<sub>t</sub>** : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g<sup>-1</sup>).

**R** : Constante des gaz parfaits

**R<sub>2</sub>** : Coefficient de corrélation.

**ΔG°** : Enthalpie libre (KJ.mol<sup>-1</sup>).

**ΔH°**: Enthalpie (KJ.mol<sup>-1</sup>).

**ΔS°**: Entropie (Joule.mol<sup>-1</sup>).

**T** : Température absolue (K).

**V** : Volume de la solution (ml).

## Liste des figures

FigureI-1: Les constituants d'un résidu médicamenteux .....	6
FigureI-2: Estimation de la consommation mondiale de médicaments a usage humain en 2015.....	7
FigureI-3:Marché mondiale des médicaments vétérinaires de 2002 à 2014.....	8
FigureII-1: Schéma représentant le phénomène d'adsorption. ....	16
FigureII-2: Mecanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne; 3-adsorption [40] .....	18
FigureII-3: Les structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif.....	22
FigureIII-1: Spectre UV/Visible du Cefaclor .....	38
FigureIII-2: Courbe d'étalonnage du composé Cefaclor .....	39
FigureIV-1: variation du pH de la solution en fonction du pH initial .....	43
FigureIV-2: Analyse par spectroscopie infrarouge (IFTR) du charbon actif.....	44
Figure IV-3: Analyse par spectroscopie infrarouge (IFTR) du charbon actif-Cefaclor .....	44
Figure IV-4: Effet de ph initial sur le taux d'élimination du Cefaclor sur le charbon actif .....	47
Figure IV-5: graphe du taux d'élimination du Cefaclor en fonction de la masse d'adsorbant .....	48
Figure IV-6: Effet de la température sur le taux d'élimination du Cefaclor sur le cap commercialisé. ....	49
Figure IV-7: Les quantités du Cefaclor éliminées en fonction du temps .....	50
Figure IV-8: Représentation linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le Cefaclor .....	51
Figure IV-9: Représentation linéaire du modèle du second ordre pour le Cefaclor.....	51
Figure IV-10: Représentation linéaire du modèle intraparticulaire pour le Cefaclor .....	52
Figure IV-11: Isotherme d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif .....	54
Figure IV-12: Isotherme du modèle de Langmuir I.....	55
Figure IV-13: Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir II .....	55
Figure IV-14: Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir III .....	56
Figure IV-15: Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir IV .....	56
Figure IV-16: Isotherme d'adsorption du modèle de Freundlich.....	57
FigureIV-17: Isotherme d'adsorption du modèle de Temkin .....	57
FigureIV-18: Isotherme d'adsorption du modèle de Dubinin-Raduskivich.....	58
Figure IV-19: la variation de $\text{Ln}k_c$ en fonction de $(1/T)$ .....	60

## Liste des tableaux

Tableau I-1: Quelques classes de médicaments. ....	9
Tableau II-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	17
Tableau II-2: Comparaison entre le CAP et CAG .....	23
Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques du Cefaclor .....	35
Tableau IV-1: Attribution des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) associés dans les spectres IFTR du CAP et CAP-Cefaclor .....	45
Tableau IV-2: Les valeurs des différentes constantes des trois modèles cinétique d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif. ....	52
Tableau IV-3: Les différentes constantes des différents modèles d'isothermes d'adsorption .....	58
Tableau IV-4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif .....	60

# Introduction générale

### Introduction générale

Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Cette pollution est due à l'activité humaine, dont la grande partie constitue les rejets industriels (métallurgie, textile, produits chimiques et produits pharmaceutiques tel que le Cefaclor.)

La production mondiale et la consommation des produits pharmaceutiques ont augmentés ces dernières années, ce qui a provoqué un impact sur l'environnement [1].

Les médicaments sont nécessaires pour soigner les êtres humains et les animaux et, d'autre part, pour prévenir les maladies. Cependant l'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde et leurs rejets dans l'environnement constituent un récent sujet de préoccupation, plus particulièrement dans le domaine de l'eau. Sans aller jusqu'à suivre la pensée de GROUCHY MARX selon laquelle "en médecine la mode change aussi souvent qu'en haute couture. Le médicament miracle d'aujourd'hui sera le poison mortel de demain " [2].

Le monde scientifique s'inquiète fortement des risques des micropolluants sur l'homme et l'environnement. La présence des résidus médicamenteux dans les eaux a été mise en évidence de manière frappante par la découverte de la féminisation de poissons mâles par des hormones synthétiques [3].

La persistance des résidus médicamenteux dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Pour réduire les effets néfastes de ces micropolluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier les techniques d'adsorption et la coagulation floculation [4].

Notre étude consiste à fixer un résidu médicamenteux Cefaclor sur le charbon actif en poudre (CAP) commercialisé.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres

### **Chapitre I :**

Ce chapitre présente une étude bibliographique qui décrit dans un premier temps le contexte général lié à la problématique de la présence des résidus médicamenteux dans l'environnement du au taux élevés de la consommation et les connaissances actuelles sur les risques éco-toxicologique associés et décrit aussi l'efficacité des stations d'épuration à éliminer les résidus médicamenteux en proposant des solutions pour limiter les quantités de ces derniers dans les milieux aquatiques.

### **Chapitre II**

Il décrit une méthode de dépollution qui est l'adsorption des résidus médicamenteux sur le charbon actif toute en appuyant sur les propriétés du charbon actif et les méthodes de synthèse et son application.

### **Chapitre III**

Cette partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de caractérisation et d'analyse chimique, le procédé d'adsorption y seront présentés.

### **Chapitre IV**

Dans ce chapitre nous avons présentés les résultats et leurs interprétations concernant l'adsorption des molécules médicamenteuses (antibiotique Cefaclor) en solutions aqueuses par le charbon actif. L'étude de l'effet de certains paramètres susceptible d'affecter le procédé à savoir ; le pH initial de la solution, la température, la masse de l'adsorbant ....La cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentés et discutés. Le manuscrit se termine par une conclusion dans laquelle une synthèse des résultats est rapportée.

Chapitre I : Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

**Chapitre I : Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement**

---

# Partie bibliographique

# Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

---

## I. Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

### I.1 Introduction

La protection de l'eau de surface comme source de production d'eau potable est devenue une question importante pour l'humanité. Récemment une attention croissante a été portée à la présence des micropolluants dans l'environnement aquatique et dans les stations d'épuration.

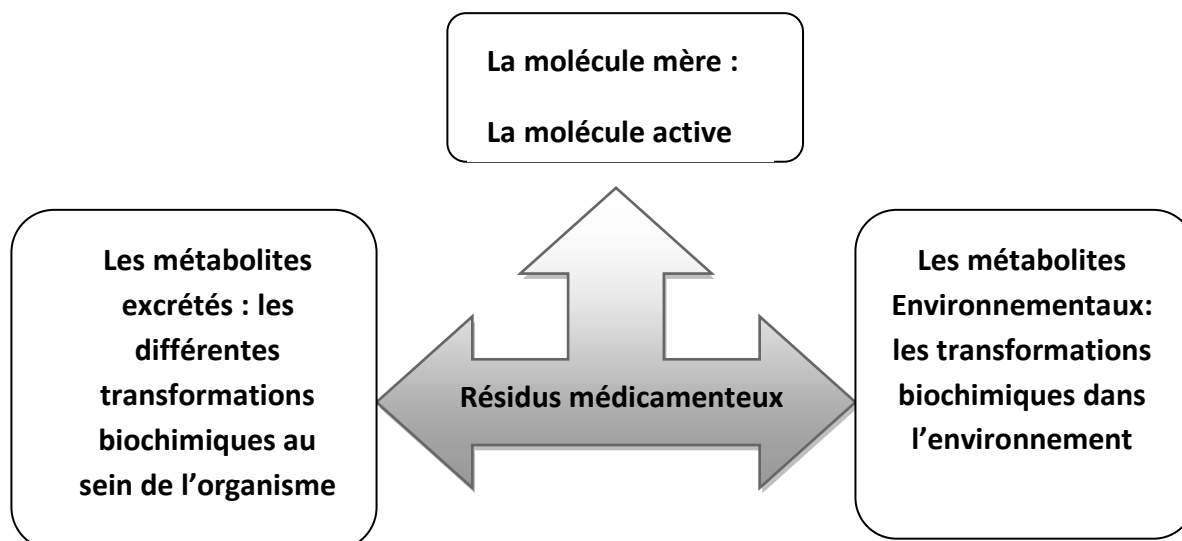
Certains résidus du médicament sont aussi considérés comme des micropolluants, susceptibles d'avoir un effet toxique sur l'environnement même à très faibles concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  voire même  $\text{ng.L}^{-1}$ ) [5].

Aujourd'hui, les procédés de traitement en station d'épuration qui sont mise en place savent éliminer beaucoup de ses micropolluants mais pas tous, certaines molécules rejoignent les milieux naturel à la sortie des stations d'épuration sans avoir été traité [6], on les retrouve dans les rivières, les lacs et par infiltration dans les nappes souterraines qui sont principalement ressource en eau potable. De ce fait, des recherches sont en cours pour étudier leurs impacts sur l'environnement et sur l'homme.

#### I.1.1. Les résidus de médicaments (RDM)

Une pollution invisible qui se retrouve sous forme de résidus dans les eaux des lacs des rivières et même dans les nappes souterraines [7].

Le terme « **résidus de médicaments** » regroupe en réalité plusieurs produits de natures diverses [8].



**FigureI-1:** Les constituants d'un résidu médicamenteux

## I.2 Consommation mondiale de médicaments :

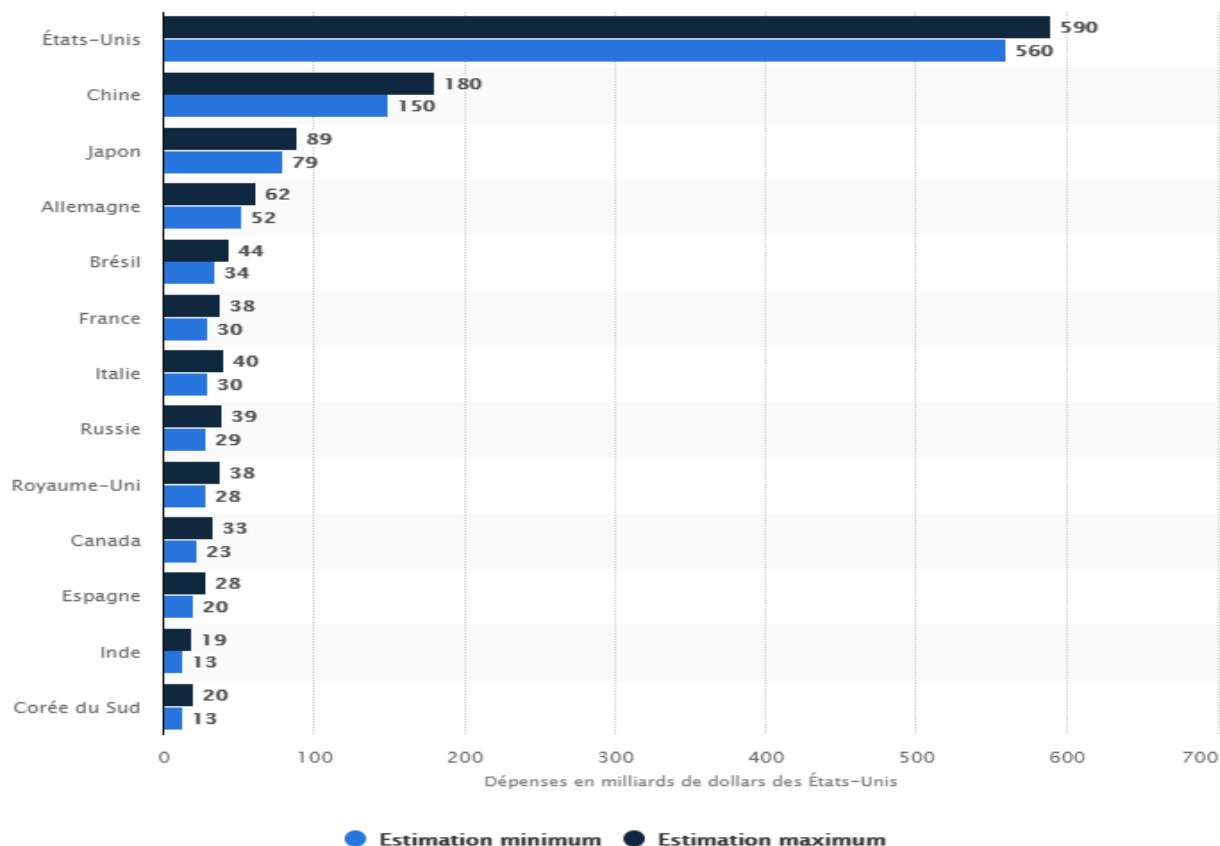
Ce sont les pays les plus industrialisés avec le niveau de vie le plus élevé qui consomment le plus de médicaments. Ces derniers concernent aussi bien les usages vétérinaires qu'humain [9].

### I.2.1 Médicament à usage humain

En 2018 les dépenses mondiales en termes de médicament se chiffrent à 928 milliards d'euros de chiffre d'affaires. Cela représente une augmentation de plus de 5 % par rapport à 2017 [10].

Les principaux pays qui ont engendré une augmentation du volume mondial de médicaments en 2015 sont représentés dans la statistique suivante [11] ::

# Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement



**FigureI-2:** Estimation de la consommation mondiale de médicaments à usage humain en 2015.

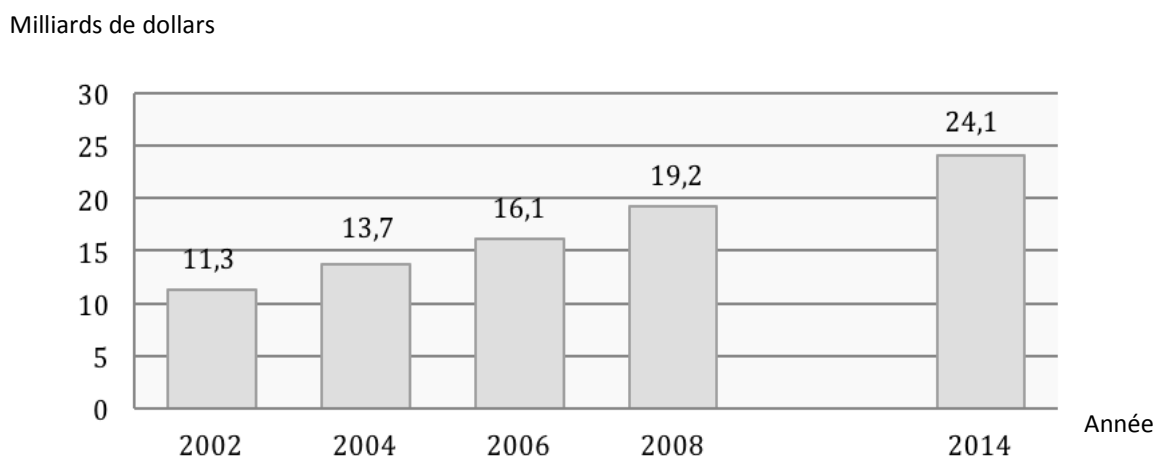
## I.2.2 Médicament à usage vétérinaire

Concernant la consommation des médicaments à usage vétérinaire, il existe très peu de chiffres fiables, cependant quelques articles scientifiques rapportent cette consommation.

Le marché mondial du médicament vétérinaire est en progression depuis 2002. Il représentait alors environ 11,3 milliards de dollars pour aller jusqu'à 24,1 milliards de dollars en 2014 (figureI-3) [12].

## Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

---



**Figure I-3:** Marché mondiale des médicaments vétérinaires de 2002 à 2014.

### I.3 La consommation des médicaments en Algérie

En Algérie, à l'instar des autres pays, la consommation de médicaments occupe une place de plus en plus importante dans les dépenses de soins [13]. 420 millions de boîtes de médicaments sont consommées annuellement en Algérie, sur un total de 730 millions de boîtes produites (6 février 2019).

Selon le président de l'union nationale des opérateurs de pharmacies (UNOP) ABDLOUAHEB KERRAR, l'Algérien consomme annuellement près de 80 dollars par personne de médicaments tandis que la moyenne mondiale est de 127 dollars [14].

# Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

---

## I.4 Classification des médicaments

La classification des médicaments est basée sur un système hétérogène de classes pharmaco thérapeutiques qui allie les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique. La plus répandue est la classification (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) ATC qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite [15].

**Tableau I-1:** Quelques classes de médicaments [15].

Classe	Exemple
<b>Analgésiques et Antalgiques</b>	Aspirine, Paracétamol, Trama dol
<b>Anti –diabétiques</b>	Metformine
<b>Antibiotiques</b>	Apramycine, Kanamycine, $\beta$ -Lactamines, Penicillines, Amoxicilline, Ampicilline, Céphalosporines, Cefaclor, Bacitracin...
<b>Les antiasthmatiques</b>	Salbutamol
<b>Antiseptiques</b>	Triclosan
<b>Anticancéreux</b>	Cyclophosphamide
<b>Anticoagulants</b>	Warfarine

### I.4.1 Les antibiotiques

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Ce sont des substances antibactériennes d'activité sélective dont l'action est bien définie avec un mécanisme précis permettant leur

## **Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement**

---

## Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

---

utilisation dans le traitement de la majorité des infections. Actuellement, il existe plus de 10000 molécules d'antibiotiques, la plupart des antibiotiques sont des molécules naturelles, ou synthétisées à partir des procaryotes, des champignons, des végétaux supérieurs, des animaux ou des lichens [16].

### I.4.1.1 Impacts des antibiotiques sur l'environnement

- **Impacts des antibiotiques sur la santé humaine**

Des études récentes ont démontré que les effets sur la santé humaine sont possibles surtout sur les fœtus et les enfants [17].

Des scientifiques ont démontré que l'exposition des cellules humaines à des produits de dégradation des résidus médicamenteux peut causer des changements de morphologie lors d'ingestion d'eau potable contaminée [18]. La présence chronique d'antibiotiques dans les rivières favorise l'apparition de bactéries résistantes à ces médicaments, [19] donc potentiellement plus dangereuses pour l'homme en cas de contamination.

- **Impacts sur les écosystèmes aquatiques et terrestres**

Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur présence et accumulation constituent un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme qui est devenue un problème écologique sérieux.

L'impact est observé sur l'organisme des poissons ; leur exposition aux hormones (estrogènes) cause une baisse de la production des gamètes de la fertilité, allant même jusqu'à la féminisation de populations de poissons mâles [20].

L'effet des antibiotiques est aussi remarquable sur les cellules procaryotes qui sont des organismes ubiquitaires présents dans les sols, les eaux, l'air et les organismes vivants ainsi

## **Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement**

---

que dans les environnements extrêmes. Parmi elles les bactéries, qui ont une importance considérable dans les cycles biogéochimiques et sont utilisées par l'homme dans l'industrie alimentaire et la santé [21].

### **I.4.1.2 Le Cefaclor**

Le Cefaclor est un antibiotique de la famille des céphalosporines [22] qui présente des impacts sur l'environnement notamment sur les communautés microbiennes.

La pollution des milieux naturels par les céphalosporines peut avoir principalement deux types d'impacts :

Le premier porte sur la composition et la structure des communautés bactériennes et peut conduire à la perturbation des cycles biogéochimiques, Le deuxième type porte sur le développement de résistances aux antibiotiques ce qui est d'autant préoccupant lorsque les bactéries résistantes sont aussi des bactéries pathogènes [23].

## **I.5 Les sources de contaminations**

### **I.5.1 Les sources diffuses**

Elles concernent Les traitements ambulatoires qui représentent la plus grande partie des médicaments rejetés par l'homme ainsi que les traitements des animaux domestiques.

On distingue trois types :

- Les résidus du métabolisme des substances médicamenteuses par les personnes traitées par différentes voies (voie pulmonaire, voie digestive et voie urinaire).
- Les excréta des métabolismes des substances médicamenteuses par les animaux traités.
- Les déchets MNU: La dispersion des médicaments au travers les déchets ménagers c'est l'une des voies d'introduction des médicaments dans l'environnement, une partie des médicaments dispensés aux patients reste inutilisée et ce, pour de multiples raisons [24].

### **I.5.2 Les sources ponctuelles**

## Production des médicaments et leurs impacts sur l'environnement

---

Les sources d'émissions ponctuelles sont liées aux :

- rejets de l'industrie chimique fine, l'industrie pharmaceutique.
- Les élevages industriels animaux.
- Les élevages industriels piscicoles.
- les épandages des boues de station d'épurations [25].

### **I.6 L'efficacité des stations d'épurations dans l'éliminer les résidus médicamenteux**

Une étude de synthèse publiée en 2012 et pourtant sur 118 molécules thérapeutiques a montré que l'efficacité des traitements secondaires traditionnels dans les stations d'épuration était très variable et souvent insuffisante pour éliminer de façon satisfaisante les résidus de médicaments [26]. Leurs efficacités varient selon les procédés de traitement employés et reste faible pour certaines substances [10].

# Chapitre II: Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

## II. Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

### II.1 Introduction

Le traitement des effluents chargés en résidus médicamenteux s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Il consiste à épurer et purifier l'eau dans le but de la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années, puisque l'eau potable est une ressource vitale.

Il existe plusieurs procédés de traitement qu'on peut classer comme suit : traitements biologiques, et traitements physico-chimiques... [27].

#### Les procédés biologiques

Ces procédés d'épuration sont rarement applicables pour le traitement des effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorable au traitement biologiques, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels.

#### Procédés physico-chimiques

Ils regroupent les procédés physiques (technologies membranaires [28], comme l'osmose inverse [29], les procédés de coagulation et floculation [30], les techniques d'adsorption [31] et les procédés chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par voie humide...).

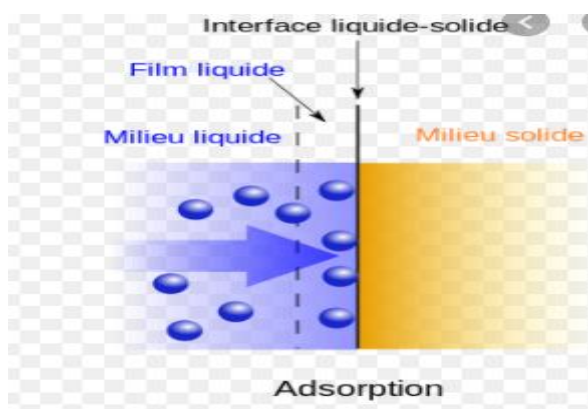
L'une des techniques de traitement les plus efficaces est l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le plus utilisé dans l'adsorption des matières organiques et inorganiques dissouts dans l'eau.

### Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques et les applications environnementales et pharmaceutiques [32].

#### II.1.1 Définition et principe

L'adsorption est un phénomène de surface dans laquelle les molécules (adsorbat) se fixent sur une surface (adsorbant) par des liaisons chimiques ou physiques, elle peut être définie comme étant un procédé de transfert de matière d'une phase à une autre [33]. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases (gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide) [34]. L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [4].



**FigureII-1:** Schéma représentant le phénomène d'adsorption [35].

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

### II.1.2 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : **adsorption physique** et **adsorption chimique**.

Le tableau suivant représente une comparaison entre les deux types d'adsorption : [34][36] [37]

**Tableau II-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Physique (Van Der Waals)	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleurs d'adsorption	Inférieur à 20 KJ.mol <sup>-1</sup>	Supérieur à 20 KJ.mol <sup>-1</sup>
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Types de formation	multicouche ou monocouche	Monocouche

### II.2 Le mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Ce processus se déroule en quatre étapes essentielles[38].

- 1. Diffusion au cœur de la solution (bulk diffusion)**
- 2. Diffusion externe (diffusion de film ou diffusion extragranulaire)**

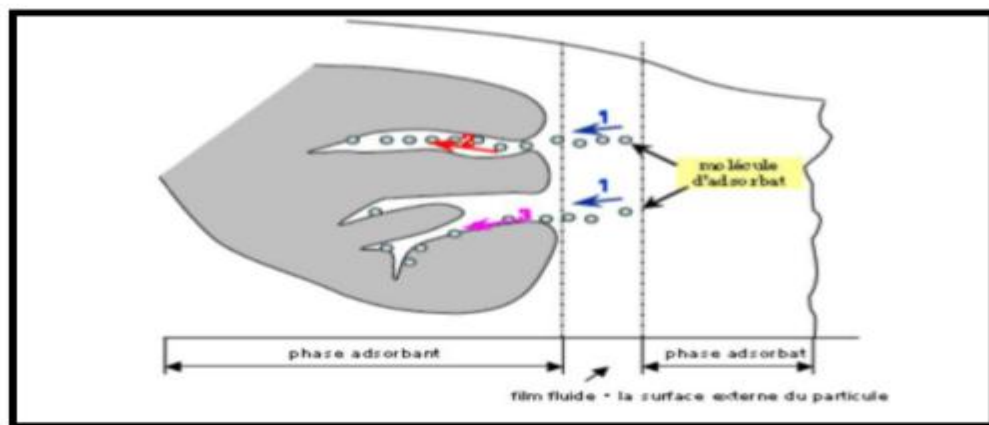
Elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

### 3. Diffusion interne (diffusion intraparticulaire ou diffusion des pores)

Les molécules se propagent de la surface des particules vers les sites actifs en diffusant à travers les pores de l'adsorbant.

### 4. Adsorption

Réaction d'adsorption se produit au contact des sites actifs, une fois adsorbées, la molécule est considérée comme immobile[39].



**FigureII-2:** Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne; 3-adsorption [40]

### II.3 Les facteurs influençant sur l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

- **La température**

Dans le cas général, l'adsorption physique s'effectue à des basses températures, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées [41]. Mais elle dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat.

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

- **pH**

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption [42]. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé [43]. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption

- **La vitesse d'agitation du milieu réactionnel**

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans ce procédé. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant [44].

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [41].

- **Surface de contact**

A chaque fois que la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est grande l'adsorption est importante.

- **La surface spécifique**

Elle est définie comme étant la surface de l'adsorbant par unité de masse (exprimée en  $m^2/g$ ), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante [46].

- **La distribution des diamètres des pores**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé [47].

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

- **La masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante jusqu'à atteindre une limite. De fait du coût élevé de certains adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [48].

### **II.4 Adsorption par le charbon actif**

#### **II.4.1 Introduction**

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en résidus médicamenteux sont développées au cours de ces dernières années. Dans notre étude on s'intéresse à un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption sur le charbon actif.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. Le charbon actif a un pouvoir adsorbant très élevé et une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

#### **II.4.2 Origine du charbon actif**

Le charbon actif est d'origine organique, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire [49].

#### **II.4.3 Le charbon actif comme adsorbant**

Le charbon actif est parmi les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [50], notamment dans le domaine de la purification de l'eau et de l'air.

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

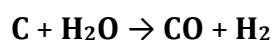
Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [51].

### II.4.4 Méthodes de synthèses du charbon actif

Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

#### II.4.4.1 Procédé physique

Le matériau brut est carbonisé à une température (par exemple à  $T=600^{\circ}\text{C}$  pendant 6 à 8h). L'activation est une oxydation ménagée à haute température ( $700$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ ) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité [52].

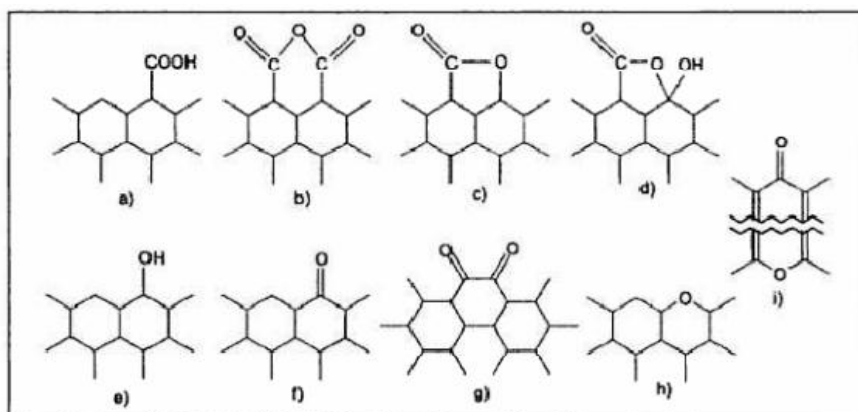
#### II.4.4.2 Procédé chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre  $400$  et  $600^{\circ}\text{C}$  en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agroalimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [53].

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

### • Chimie de surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe, soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente, ceci dépend du mode de préparation. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation. La chimie de surface donc joue un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption [54].



**FigureII-3:** Les structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif [55]

### II.4.5 Les caractéristiques du charbon actif

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres.

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

### II.4.6 La différence entre charbon actif en grain et en poudre.

**Tableau II-2: Comparaison entre le CAP et CAG [56]**

Le charbon actif en poudre CAP	Le charbon actif en grain CAG
Particules avec une taille de moins de 0,18mm.	Particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5mm.
Principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.	Utiliser pour des applications en phases liquide (le traitement des eaux) et gazeuse. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption.
2 à 3 fois moins cher que le (CAG).	

## II.5 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbat fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange [57]. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [58].

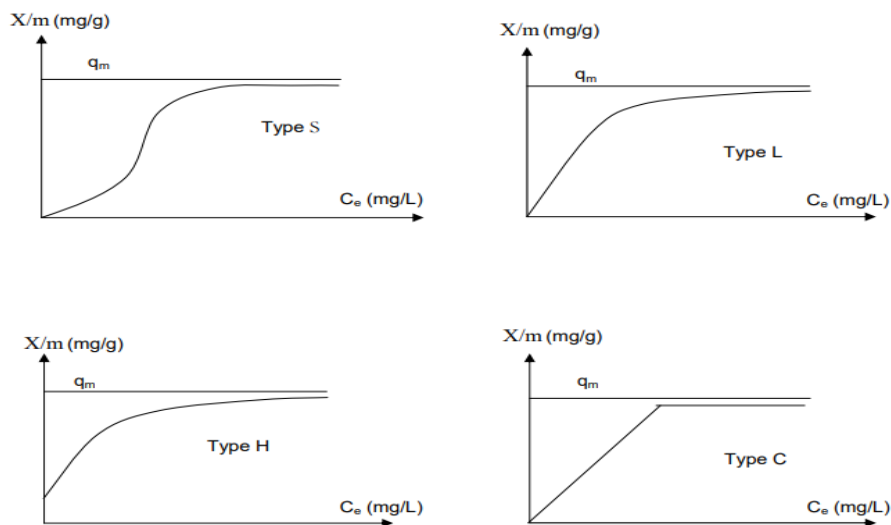
### II.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al. (1960) [59] ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme formes principales d'isothermes, ces classes sont représentées sur (la figure II-4). Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [60].

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci qui implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbé augmente.
- L'orientation des molécules à la surface, on peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S(Sigmoïde)**, **L(Langmuir)**, **H (Haute affinité)** et **C (partition Constante)**.



**Figure II-4** :Les formes de chaque type d'isothermes [59].

### Classe L : Langmuir

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

### Classe S : sigmoïde

La forme « S » dite « sigmoïdale » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Les isothermes de cette classe décrivent la plupart des temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbat-adsorbant [45].

### Classe H : haute affinité

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [54].

### La classe C : partition constante

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant solide [61].

### II.5.2 La modélisation des isothermes d'adsorption

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

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

### Isotherme d'adsorption de(LANGMUIR)

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

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption
- L'adsorption est limitée à une seule couche
- L'adsorption est réversible
- L'énergie d'adsorption est constante
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [62].

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{II-1}$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre.

$Q_m$ : Quantité maximum de substance adsorbée.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

$B$  : la constante de Langmuir.

La linéarisation de cette équation permet de déterminer graphiquement  $Q_m$  et  $b$  nous citons les quatres formes existantes.

$$\text{LANGMUIR I} \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b Q_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) \cdot C_e \quad \text{II-2}$$

$$\text{LANGMUIR II} \quad \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b Q_m C_e} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) \quad \text{II-3}$$

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

$$\text{LANGMUIR III } Q_e = Q_m - \frac{Q_e}{bC_e} \quad \text{II-4}$$

$$\text{LANGMUIR IV } \frac{Q_e}{C_e} = -BQ_e + Q_m b \quad \text{II-5}$$

### Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme : [63]

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{II-6}$$

Le modèle devient linéaire :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad \text{II-7}$$

Avec :

$k_f$  Et  $n$  sont des constantes de Freundlich

$q_e$  Et  $c_e$  étant la capacité d'adsorption et la concentration du substrat en phase liquide à

L'équilibre respectivement.

### Isotherme de Dubinin-Raduskevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Raduskevich en 1947 [64]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [65]. L'équation est exprimée comme suit :

$$Q_e = Q_m \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad \text{II-8}$$

L'équation peut être linéarisée sous forme:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{II-9}$$

Avec :

$Q_m$  : La capacité maximum théorique d'adsorbé adsorbé à la surface du solide

$\varepsilon$  : Le potentiel de Polanyi, correspondant à :

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{II-10}$$

La constante «  $\varepsilon$  » représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution.

### Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme : [64]

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad \text{II-11}$$

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \text{II-12}$$

Ou :

**b et  $A_T$**  : sont des constantes d'isothermes de Temkin

**R** : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**$C_e$**  : La concentration à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

**T** : la température absolue.

### II.6 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact [66]. L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide :

#### II.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre

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 du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (1898). La loi de vitesse s'écrit : [67]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{II-13} \quad [68]$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  et  $k_1$  [67].

Tels que :

$k_1$  : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$ : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$t$ : temps de contact (minutes).

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

Après intégration de l'équation (II-3) entre 0 et t pour les durées de contact adsorbant-adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées on aura:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{II-14}$$

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t.

### II.6.2 Modèle de pseudo-deuxième ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante : [69]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{II-15}$$

Avec  $q_t$  et  $q_e$  : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [69].

L'intégration de l'équation (VII) entre 0 et t pour les durées de contact adsorbant-adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II-16 [70]}$$

Les valeurs de  $k_2$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $(\frac{t}{q_t})$  en fonction de t.

## Les méthodes d'élimination des résidus médicamenteux

---

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation  $R^2$ . Le modèle cinétique du pseudo- second ordre nous a aussi permis de déduire la valeur théorique de la capacité d'adsorption ( $q_{e \text{ cal}}$ ) et aussi l'estimation de constante ( $k$ ) de vitesse d'adsorption.

### II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Il représente la pénétration de l'adsorbat dans la structure poreuse de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration. Elle constitue l'étape la plus lente et donc l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption.

La diffusion intra –particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de Weber et Morris suivant : [71]

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{II-17}$$

Avec :

$k_d$  Constante de diffusion intra-particulaire de Weber.

La constante  $k_d$  est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant  $t$  en fonction de  $t^{\frac{1}{2}}$  [72].

$C$ : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

La représentation de ( $q_t$ ) en fonction de ( $t^{\frac{1}{2}}$ ) permet de calculer la constante de diffusion  $k_d$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

# Partie expérimentale

Chapitre III:  
**Chapitre III:**  
Matériels et méthodes

### III. Matériels et méthodes

L'étude expérimentale de ce travail a été accomplie dans le laboratoire de recherche de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Ce chapitre est consacré à la description des méthodes, du matériel ainsi que tous les produits chimiques utilisés au cours de la réalisation de ce travail. Cette partie porte sur le protocole utilisé, et les méthodes d'analyses qui ont servis à déterminer les caractéristiques de la procédure expérimentale de l'adsorption des polluants d'origine pharmaceutique (Cefaclor) sur le charbon actif en poudre (CAP) commercialisé.

#### III.1 Solutions et réactifs utilisés

- Solution Cefaclor
- Acide chlorhydrique HCL (0.1 M)
- Hydroxyde de Sodium NaOH (0.1M)

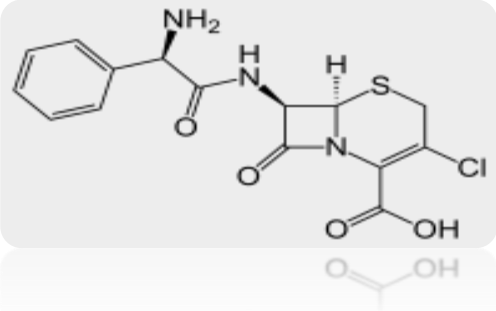
#### III.2 Matériel et appareillage

- Verrerie de laboratoire : burette, flacons en polyéthylènes, béchers, entonnoirs, tubes à essai, fioles jaugée, Papier filtre, pipette.
- Spectrophotomètre Infrarouge de marque FTIR-8400-SHIMADZU.
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque UV-1601PC-SHIMAD
- Balance de précision de marque SCOTPRO de précision 0.01g
- Agitateur va et vient KS 130.
- pH mètre de marque HANNA instrument (type: pH 211)

### III.3 Cefaclor

#### III.3.1 Propriétés physico –chimiques du Cefaclor

Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques du Cefaclor

Nom du médicament	Cefaclor
Formule brute	$C_{15}H_{14}ClN_3O_4S$
Nom IUPAC	Acide 7-[2-amino-2-phénylacétamido]-3-chloro-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo [4.2.0] oct-2-ène-2-carboxylique
Représentation chimique	 <p>The image shows the chemical structure of Cefaclor. It consists of a bicyclic core (a six-membered ring fused to a five-membered ring) with a sulfur atom at the 5-position and a nitrogen atom at the 1-position. The nitrogen atom is part of a beta-lactam ring. Attached to the bicyclic core are a phenylacetamido group at the 7-position, a chlorine atom at the 3-position, and a carboxylic acid group at the 2-position. The carboxylic acid group is shown in its zwitterionic form with a protonated nitrogen and a deprotonated oxygen.</p>
Masse molaire	$367.808g.mol^{-1}$
Solubilité	$10g.L^{-1}$
pKa (acide le plus fort)	3.03
pKa (base la plus forte)[73]	7.44

### III.4 Présentation du charbon actif utilisé

Le charbon actif en poudre commercialisé utilisé dans cette étude, nous a été fourni par le laboratoire de chimie Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, c'est un charbon actif de  $658 m^2.g^{-1}$  de surface spécifique.

### III.4.1 Caractérisation du charbon actif utilisé

#### III.4.1.1 pH point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux [74], il est défini comme étant le pH pour lequel la charge de surface est nulle, ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption

Une méthode simple et rapide est utilisée pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  [75], elle consiste à placer 50 ml de solution de NaCl 0,01 M dans des flacons fermés et ajuster le pH de chacun (à des valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution de NaOH ou de HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,05 g d'échantillon du charbon actif à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point où le courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ .

#### III.4.1.2 Spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [76]. Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ . Il peut être divisé en trois régions [77].

- Proche infrarouge : 12500  $\text{cm}^{-1}$  - 4000  $\text{cm}^{-1}$
- Infrarouge moyen : 4000  $\text{cm}^{-1}$  - 400  $\text{cm}^{-1}$
- Infrarouge lointain : 400  $\text{cm}^{-1}$  - 10  $\text{cm}^{-1}$

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à Transformée de Fourier (FTIR) de marque (Shimadzu-8300) piloté par un micro-ordinateur. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.5 Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dans laquelle des radiations lumineuses d'intensité ( $I_0$ ) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmissions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de ces radiations est absorbée par l'échantillon et une partie est transmise ( $I$ ) [78]. Pour étudier la relation entre  $I_0$  et  $I$ , on se base sur la loi de Beer – Lambert.

$$A = \epsilon lc = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{III-1}$$

$\frac{I_0}{I}$ : Transmittance de la solution.

$I_0$ : L'intensité du rayon incident.

$I$ : l'intensité du rayon transmis.

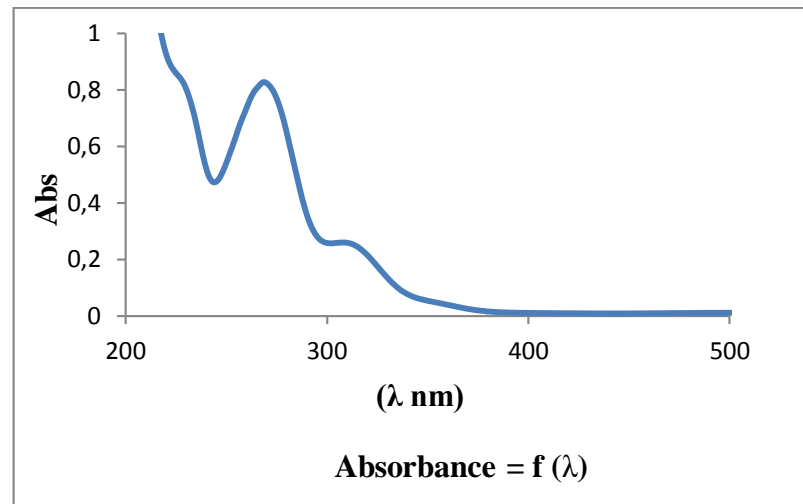
$\epsilon$  : coefficient d'absorbance ;  $c$  est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

$l$  : Epaisseur de la cuve (en cm).

$C$ : concentration du soluté (en  $mg \cdot L^{-1}$ ).

- **Analyse du Cefaclor**

Après avoir effectué un balayage au spectrophotomètre on a constaté que le Cefaclor absorbe dans le domaine de l'UV (190 à 500nm), On remarque sur la figure (III-1) que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{max}=265nm$ . A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le médicament Cefaclor. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.



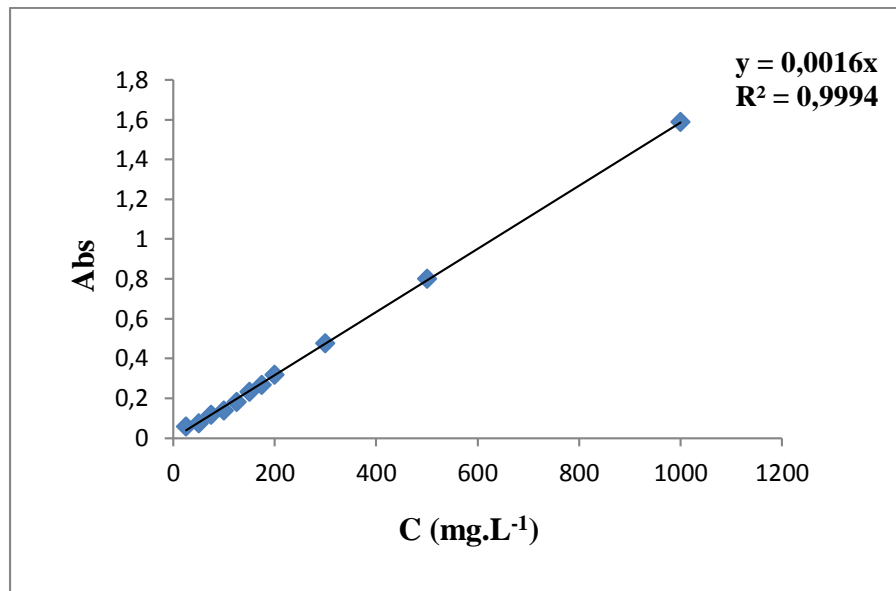
**FigureIII-1:** Spectre UV/Visible du Cefaclor

### III.6 Protocol expérimental de l'adsorption de polluant pharmaceutique

#### III.6.1 Courbe d'étalonnage du composé Cefaclor

On a la concentration de la solution mère est de ( $25\text{g.L}^{-1}$ ), pour le tracer de la courbe d'étalonnage on a préparé des solutions filles à partir de la solution mère puis on effectue des lectures des absorbances par un spectrophotomètre.

Le dosage du composé Cefaclor par la spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [79]. Pour calculer la concentration d'antibiotique après l'adsorption, on utilise la courbe d'étalonnage. On commence par établir une droite d'étalonnage (absorbance) à partir de solution de concentration connue du composé à doser obtenues par des dilutions successives. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage ( $\text{Abs} = f(C)$ ) on exploite sa concentration.



**Figure III-2:** Courbe d'étalonnage du composé Cefaclor

La figure (III-2) présente le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration, L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration est:  $Abs=0.0016C$ , tels que le Abs est l'absorbance et le C est la concentration, avec un coefficient de régression qui est égal à 0.9994. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire cette équation est utilisée pour calculer la concentration des solutions données ( $C_{eq}$  en  $mg.L^{-1}$ ).

### III.6.2 Optimisation des conditions opératoires

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur batch, une solution de Cefaclor de concentration connue ( $C=100mg.L^{-1}$ ) est mise sous agitation ( $350 tr.min^{-1}$ ) pendant 15min afin d'homogénéiser la solution.

#### III.6.2.1 Effet du pH

Le pH initial d'un antibiotique est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. L'adsorption d'antibiotique par le charbon actif a été effectuée pour des valeurs des pH allant de 2 à 10 ; l'ajout de HCl et/ou NaOH permet d'ajuster le pH. Les expériences sont réalisés dans un réacteur et les solutions de 25ml contenant l'adsorbat

( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) ont été mises en contact avec 0.05 gramme d'adsorbant et agiter pendant 2 heures à une température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ).

### III.6.2.2 Effet de la masse d'adsorbant

Afin d'évaluer l'effet de masse d'adsorbant sur l'efficacité de sorption et déterminer la masse optimal en adsorbant , la sorption d'antibiotique Cefaclor sur le charbon actif commercialisé a été réalisée en mettant en contact des solutions de (volume 25ml ,concentration de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  et de pH déjà optimisé) avec des quantités de masse d'adsorbant allant de 0.01 à 0.10g en poudre du charbon actif à  $T=25^\circ\text{C}$  pour un temps de contact de deux heures.

### III.6.2.3 Effet de la température sur l'efficacité de sorption d'antibiotique Cefaclor

L'effet de la température sur l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif a été étudié en variant la température de 25 à  $40^\circ\text{C}$ .

## III.7 Cinétique d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif

Après avoir optimisé les paramètres (le pH, la température, la masse en adsorbant) nous avons étudié la cinétique d'adsorption de l'antibiotique Cefaclor sur le CAP.

Une solution de Cefaclor de concentration connue est préparée, agiter ( $350 \text{ tr.min}^{-1}$ ) pendant 15 min, une fois que la température de la solution est stabilisée, une masse connue du CAP est introduite, la solution est mise sous agitation pendant deux heures ( $350 \text{ tr.min}^{-1}$ ) et le chronomètre est déclenché.

Des prélèvements sont faits après les 5 premières minutes de contact solution -charbon actif (CAP) puis toutes les 10,20 et 30minutes pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons sont immédiatement filtrés à l'aide d'une centrifugeuse. La courbe d'étalonnage adéquate est déterminée. La courbe est exploitée pour la détermination des concentrations résiduelles du Cefaclor.

### III.8 Calcul des quantités adsorbées

Afin de calculer la quantité adsorbée à un instant t, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad \text{III-2}$$

$Q_t$ : quantité adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

$C_0$  : concentration initiale de la solution ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_t$  : concentration résiduelle de la solution à l'instant t ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

### III.9 Pourcentage d'adsorption

L'estimation du pourcentage d'adsorption s'est faite en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_0} \quad \text{III-3}$$

# Chapitre IV: résultats et discussions

## IV. Résultats et discussions

### IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et leurs interprétations concernant l'adsorption du Cefaclor en solutions aqueuses par le charbon actif commercialisé. L'étude paramétrique (le pH, la concentration en polluant de la solution, la température ...), la cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité d'adsorbant.

### IV.2 Caractérisation de l'adsorbant

#### IV.2.1 pH point zéro charge ( $pH_{pzc}$ )

Le pH au point de charge zéro d'un matériau, est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorptions [80]. Il a été défini comme la valeur du pH à laquelle les charges de surface nettes (externes et internes) d'un adsorbant sont nulles. Essentiellement, lorsque le pH d'une solution ( $pH_{solution}$ ) dépasse le  $pH_{pzc}$ , La surface de l'adsorbant devient négativement chargée en raison de la déprotonation des groupes de surface contenant de l'oxygène (c'est-à-dire  $-COOH$  et  $-OH$ ), ce qui favorise l'adsorption des ions cationiques de la solution et lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$ , la surface de l'adsorbant devient positivement chargée en raison de la protonation des groupe de surface, ce qui favorise l'adsorption des ions anioniques de la solution.

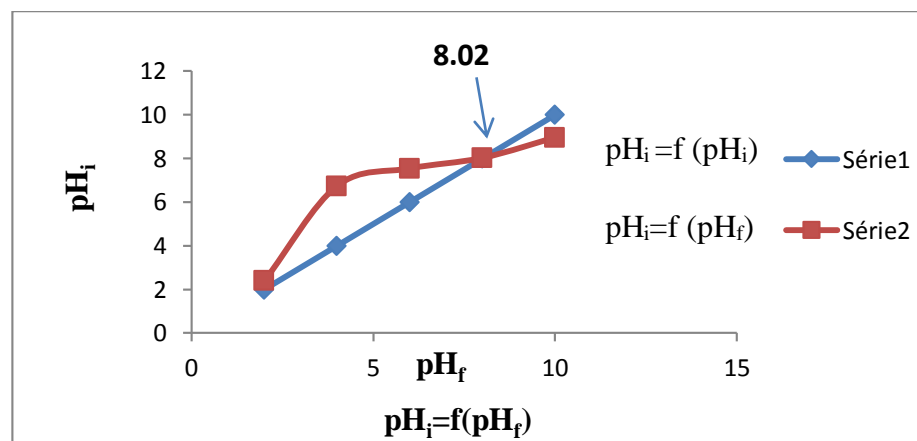
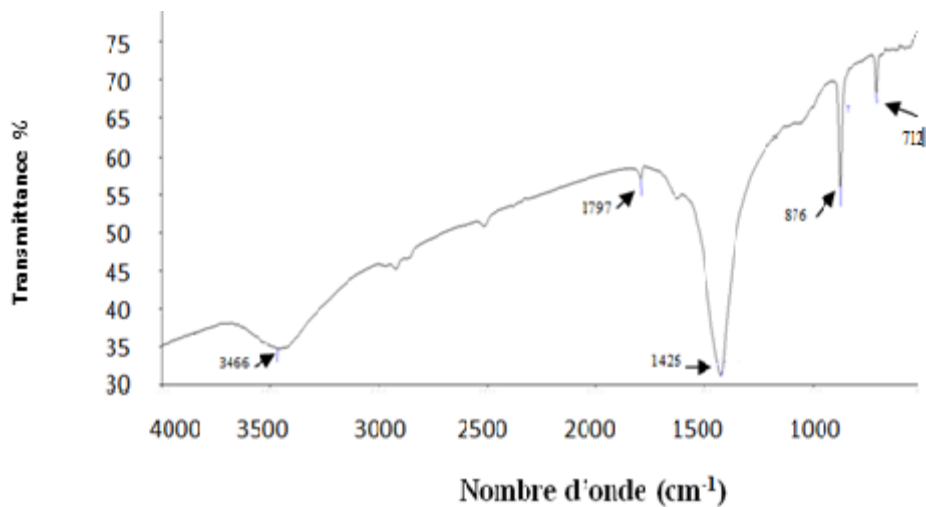


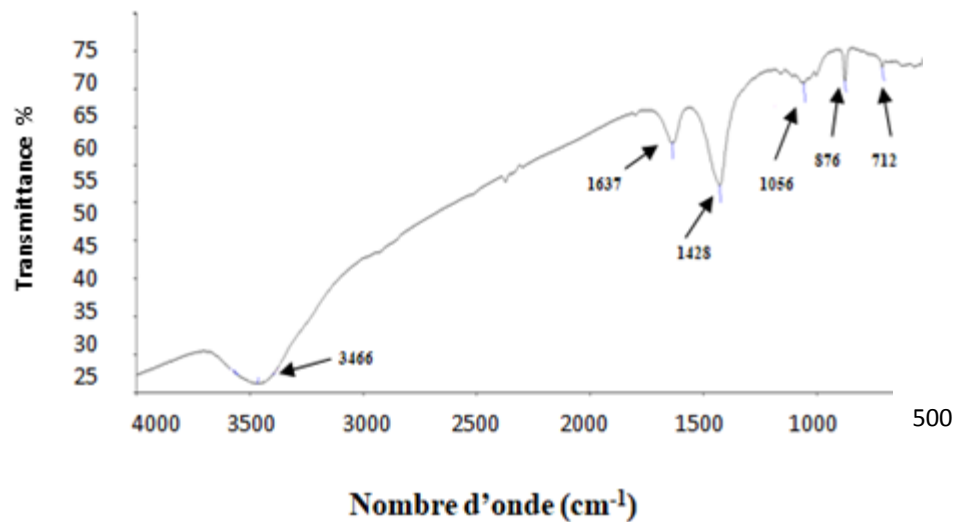
Figure IV-1: variation du pH de la solution en fonction du pH initial

### IV.2.2 Spectroscopie infrarouge

Les figures représentent les spectres IR du charbon actif brut (figure IV-2) et de charbon actif-Cefaclor (figure IV.3)



**Figure IV-2:** Analyse par spectroscopie infrarouge (IFTR) du charbon actif



**Figure IV-3:** Analyse par spectroscopie infrarouge (IFTR) du charbon actif-Cefaclor

## Résultats et discussions

Les principales bandes observées sont représentées dans le tableau suivant :

**TableauIV-1:** Attribution des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) associés dans les spectres IFTR du CAP et CAP-Cefaclor

Type de vibration	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )		Description par attribution
	Charbon actif avant adsorption du Cefaclor	Charbon actif après adsorption du Cefaclor	
al O-H et al N-H	3466	3466	Vibration d'étirement de l'hydroxyle (carboxylique acides alcool et phénols) et l'eau adsorbée. Et amine primaire et secondaire [81].
al C=O	1797	-	Liaison des halogénures Acide Anhydride [82]
Deformation N-H  al C=C aromatique  al C=O	1637	1637	Amine primaire et secondaire et cations ammonium.  Vibration d'étirement asymétrique et symétrique de C=O dans les groupes carboxyliques ioniques ( $\text{COO}^-$ )[83].

al C=O	1426	1428	La présence de groupes carboxyliques et lactoniques C=O [82].
al C-N	-	1056	Amine
al C-O			Vibration d'étirement dans les alcools et les phénols, acides [84].
Déf trans plan C-H	876	876	Composé aromatique asymétrique méta -di substitué [82].
Def trans plan C-H	712	712	C-H Vibration aromatique [85].

D'après les spectres représentés sur les figures (IV-2 et IV-3), on observe la disparition de quelques bandes d'absorption et l'apparition d'autres, ceci montre bien que l'adsorption du Cefaclor sur la surface du Cap a eu lieu.

La nouvelle bande apparue à  $1637\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-3) est due aux vibrations d'étirement asymétrique est symétrique de C=O dans les groupes carboxyliques ioniques ( $\text{COO}^-$ ) et la présence d'une amine primaire ; l'apparition de la bande  $1056\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence des vibrations d'étirement dans les alcools et Phénols et les acides.

La disparition de la bande ( $1797\text{ cm}^{-1}$ ) montre que cette fonction est adsorbée et est transformée en une nouvelle fonction.

Ces observations indiquent clairement que la modification de surface du CAP a été réalisée.

### IV.3 Etude paramétrique de l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif

#### IV.3.1 Effet de pH initial de la solution

Nous avons suivi l'effet de pH sur la gamme de 2 jusqu'à 10 pour une solution de concentration 100mg.L<sup>-1</sup>.

Les résultats (figure IV-4) représentent l'influence du pH sur l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif.

Le taux de rétention est appréciable entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 4 qui est de 99.34 %.

Pour la valeur de pH=2, on observe un taux d'élimination faible, ceci est expliqué par les forces de répulsion entre le Cefaclor et la surface du charbon actif.

Au-delà de pH 4, une diminution importante de l'efficacité a été observée, cela est dû probablement aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbé ou de compétition avec des ions OH<sup>-</sup> de l'eau ou bien formation de complexe acide et de complexe basique stable.

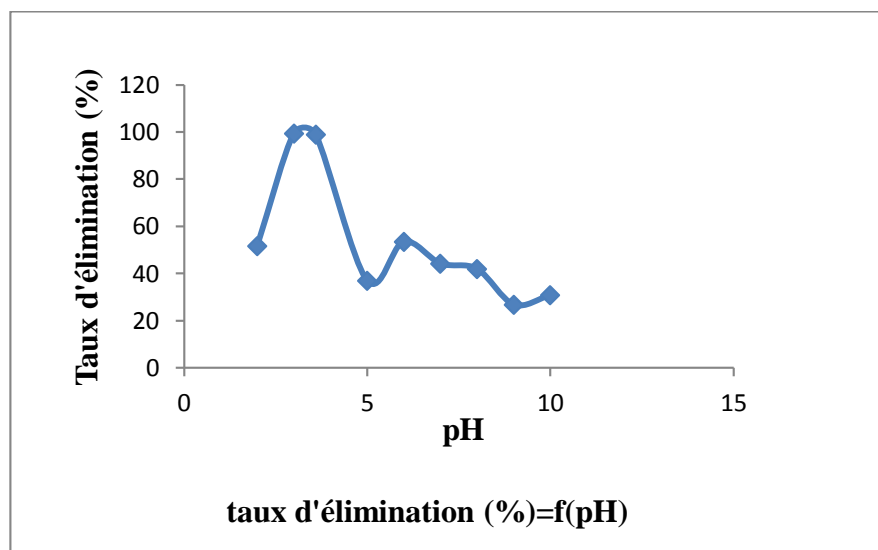


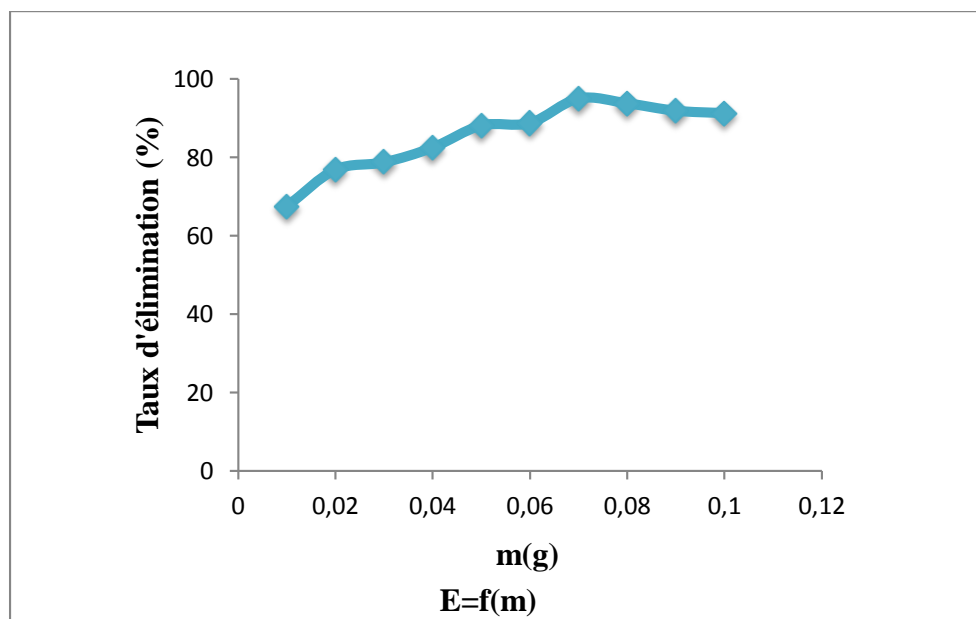
Figure IV-4: Effet de pH initial sur le taux d'élimination du Cefaclor sur le charbon actif

### IV.3.2 Effet de la masse d'adsorbant

L'évolution du taux d'adsorption en fonction de la masse du charbon actif est présentée sur la figure (IV-5).

D'après le graphe de la figure (IV-5) nous constatons que le taux d'adsorption de la solution du Cefaclor augmente avec la masse du charbon actif. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs donc l'augmentation de la surface de contact [86].

Un taux d'adsorption maximale (95%) est observé pour une masse de 0.07 g du charbon actif, au-delà de cette masse, le taux de sorption tend à se stabiliser avec l'apparition d'un palier de saturation [87].



**Figure IV-5: Graphe du taux d'élimination du Cefaclor en fonction de la masse d'adsorbant**

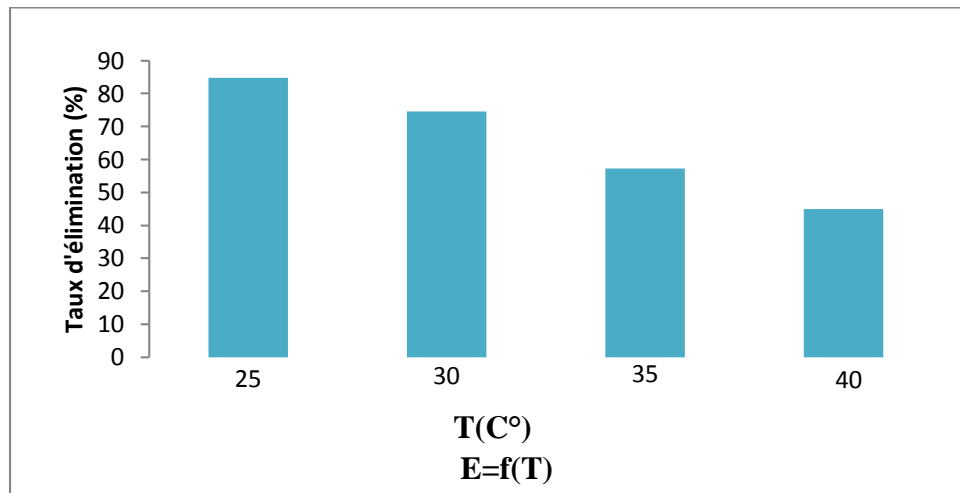
### IV.3.3 Effet de la température sur l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption d'antibiotique Cefaclor sur le CAP, nous avons étudié l'évolution du taux d'élimination de cet

## Résultats et discussions

antibiotique à différentes températures en utilisant des solutions à une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> en Cefaclor à un pH =3 et une masse de 0,07 g du CAP dans 25ml de solution.

Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à une vitesse de 350t.min<sup>-1</sup>, l'influence de la température sur la sorption d'antibiotique Cefaclor par le charbon actif est présentée sur la Figure (IV-6)



**Figure IV-6: Effet de la température sur le taux d'élimination du Cefaclor sur le cap commercialisé.**

D'après la figure (IV-6) on remarque que l'élévation de la température de la solution entraîne une diminution du taux d'adsorption. Lorsque la température augmente de 25 à 40 °C (principe de Lechatelier), le taux d'adsorption diminue de 84.78 à 44.39%. Ceci peut être expliqué par l'exothermicité du processus de sorption et par l'affaiblissement des liaisons entre le polluant et les sites actifs de l'adsorbant pour les températures les plus élevées. De plus, la solubilité d'antibiotique augmente également, entraînant une interaction plus forte entre le soluté et le solvant que celle entre le soluté et l'adsorbant. Cela rend donc plus difficile l'adsorption du soluté (l'antibiotique Cefaclor) [88].

Donc La température appropriée est la même température ambiante, qui est de 25 °C selon l'expérience.

### IV.4 Etude de la cinétique d'adsorption

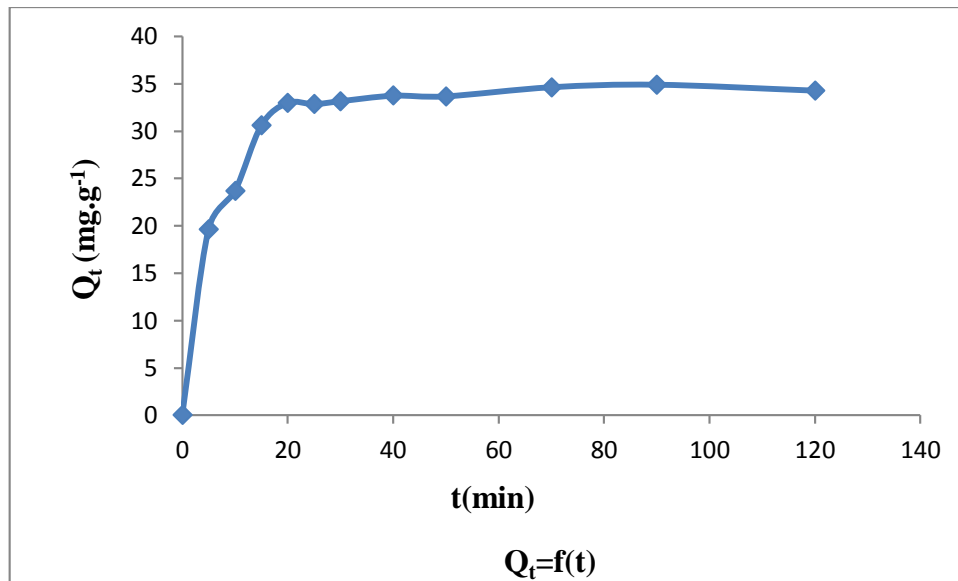


Figure IV-7: Les quantités du Cefaclor éliminées en fonction du temps

A partir de la figure (IV-7) qui montre l'évolution de la capacité de sorption du Cefaclor au cours du temps on observe que le graphe est subdivisé en deux segments :

Le premier segment : Sorption relativement rapide du Cefaclor en solution due à la vacance des sites d'adsorption situés à la surface des grains de poudre du charbon actif. C'est la partie de la courbe de 0 à 20 min représentée sur la figure (IV-7).

Le deuxième segment : Stabilité de la capacité de sorption, et équilibre du système. Dans cette étape la sorption est très limitée car tous les sites d'adsorption sont occupés. L'établissement du palier d'équilibre traduit cette étape.

#### IV.4.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cefaclor

Il est très important de prédire la vitesse au quel le polluant est éliminé pour :

➤ Quantifier les changements de l'adsorption avec le temps et également pour évaluer les paramètres de la cinétique, deux modèles ont été appliqués :

- Modèle cinétique de pseudo premier ordre.
- Modèle cinétique de pseudo second ordre.

Néanmoins, d'autres modèles sont nécessaires pour une meilleure compréhension du mécanisme, tel que celui de diffusion intra particulaire (weber et Morris).

### IV.4.1.1 Modèle pseudo premier ordre

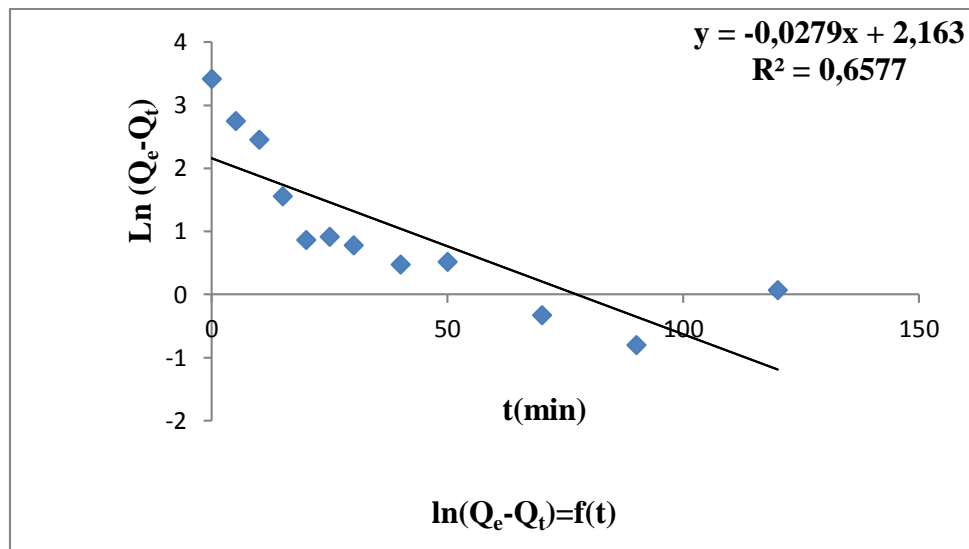


Figure IV-8: Représentation linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le Cefaclor

### IV.4.1.2 Modèle de pseudo second ordre

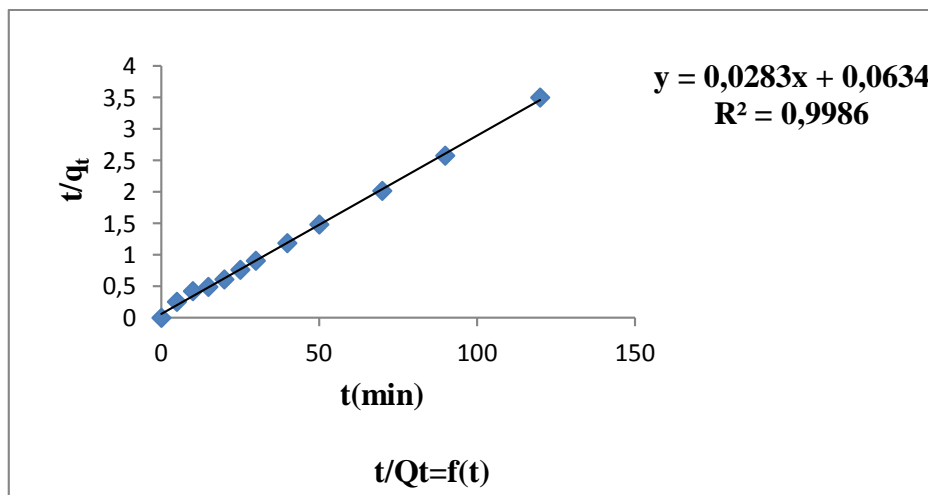


Figure IV-9: Représentation linéaire du modèle du second ordre pour le Cefaclor

IV.4.1.3 Modèle intra-particulaire

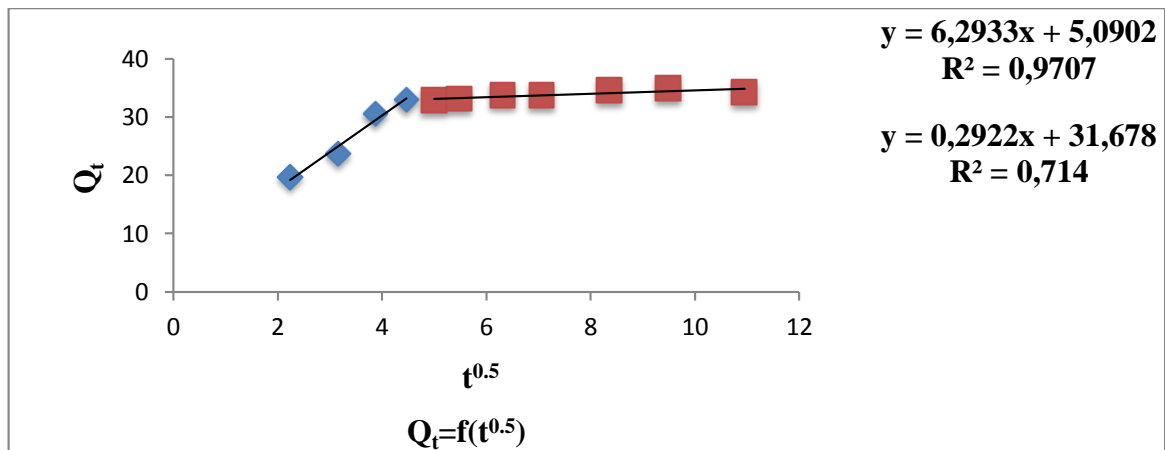


Figure IV-10: Représentation linéaire du modèle intraparticulaire pour le Cefaclor

Le résultat de calcul des différents paramètres des modèles cinétiques est représenté dans le tableau suivant :

Tableau IV-2: Les valeurs des différentes constantes des trois modèles cinétique d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif.

Modèle cinétiques	Paramètres	
Modèle pseudo premier ordre	R <sup>2</sup>	0.6577
	K <sub>1</sub>	0.0279
	Q <sub>m</sub>	8.697
Modèle pseudo second ordre	R <sup>2</sup>	0.9986
	K <sub>2</sub>	0.013
	Q <sub>m</sub>	35.33
Modèle intra-particulaire	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.9707
	K <sub>d1</sub>	6.289
	C <sub>1</sub>	2.09
	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.714
	K <sub>d2</sub>	0.29
	C	31.68

Le résultat de l'application des modèles de la cinétique d'adsorption est présenté dans les figures (pseudo premier ordre figure (IV-8) ; pseudo second ordre figure (IV-9) ; modèle intra particulaire figure (IV-10) et les résultats du calcul des différents paramètres sont présentés dans le tableau (IV-2) d'après ces résultats on a :

Le coefficient de corrélation obtenu pour le modèle de pseudo-second ordre, montre que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption d'antibiotique Cefaclor

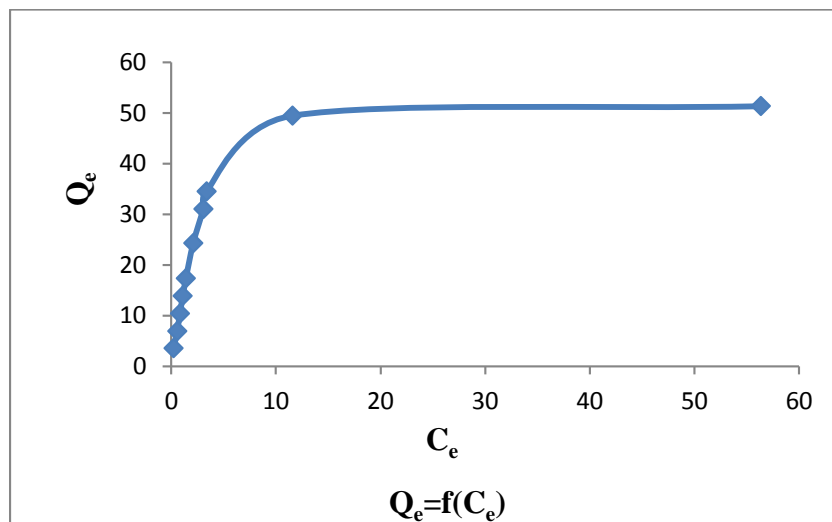
( $R^2 > 0,99$ ). Il est supérieur à celui obtenu avec le modèle de pseudo-premier ordre et la quantité adsorbée calculée par le modèle de pseudo second ordre ( $35.33\text{mg.g}^{-1}$ ) est plus proche à la quantité adsorbée expérimentalement ( $Q_{\text{exp}}=34.89\text{mg.g}^{-1}$ ).

- **L'application du modèle Weber et Morris**

La courbe ajustée ne passe pas par l'origine figure (IV-10) c'est-à-dire la diffusion intraparticulaire, elle n'est pas la seule phase limite qui décrit le processus cinétique de la fixation de Cefaclor, donc, elle s'effectue en deux étapes différentes, une diffusion à travers le film externe et la couche limite de la surface de l'adsorbant suivi par la diffusion intraparticulaire. Donc on peut suggérer que ces deux étapes peuvent être impliquées dans le mécanisme d'adsorption [89].

### **IV.5 Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [90]. Elles fournissent des informations sur l'adsorption, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption [91] et sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouche). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.



**Figure IV-11: Isotherme d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif**

L'isotherme d'adsorption que nous avons obtenu dans notre étude est représentée dans la Figure (IV-11). L'allure de la courbe obtenue est de type Langmuir d'après la classification de Gilles et al. (1960) [60]. La courbe de type L (caractéristique d'une adsorption en monocouche) indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur le CAP et qu'au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, les sites actifs libres diminuent [92].

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de Cefaclor et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de **51.30 $mg.L^{-1}$** .

### IV.5.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich.

#### IV.5.1.1 Modèles de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, il peut être décrit de plusieurs manières comme il a été indiqué dans le chapitre II. Ces modèles ont été exploités pour évaluer leurs applicabilités vis-à-vis des résultats expérimentaux.

a) Langmuir I

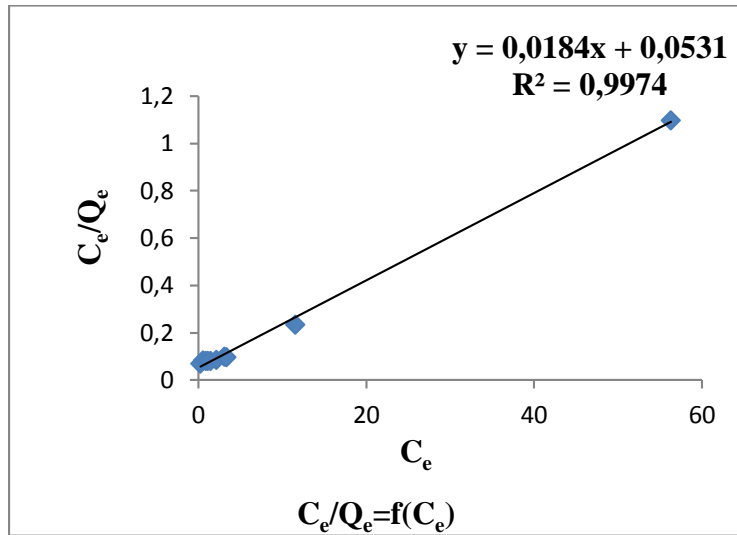


Figure IV-12: Isotherme du modèle de Langmuir I

b) Langmuir II

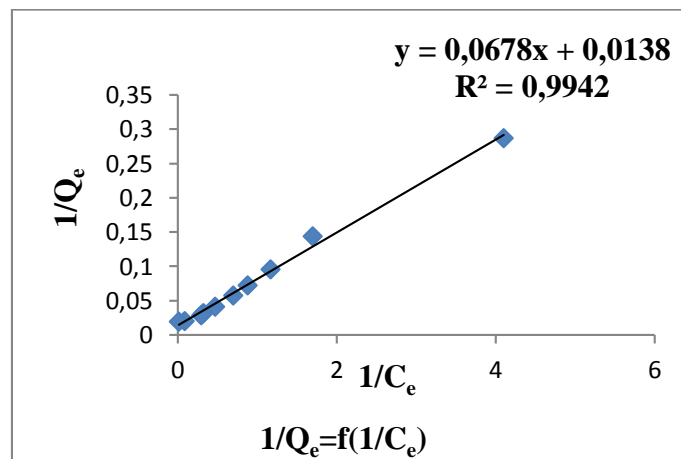


Figure IV-13: Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir II

c) Langmuir III

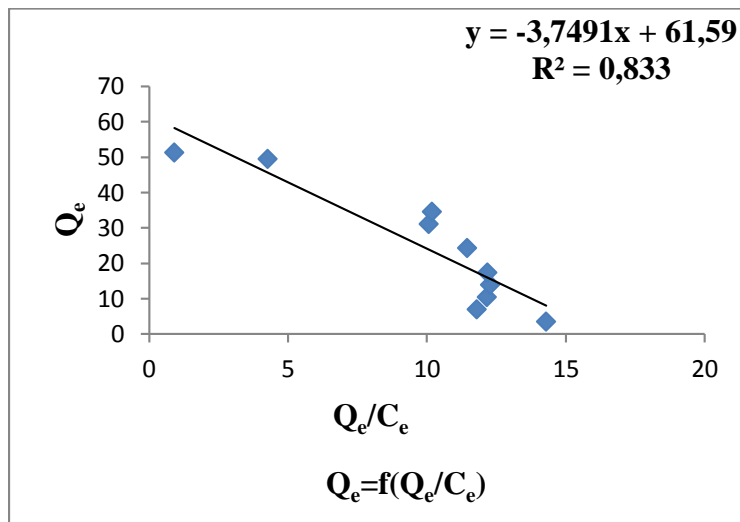


Figure IV-14: Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir III

d) Langmuir IV

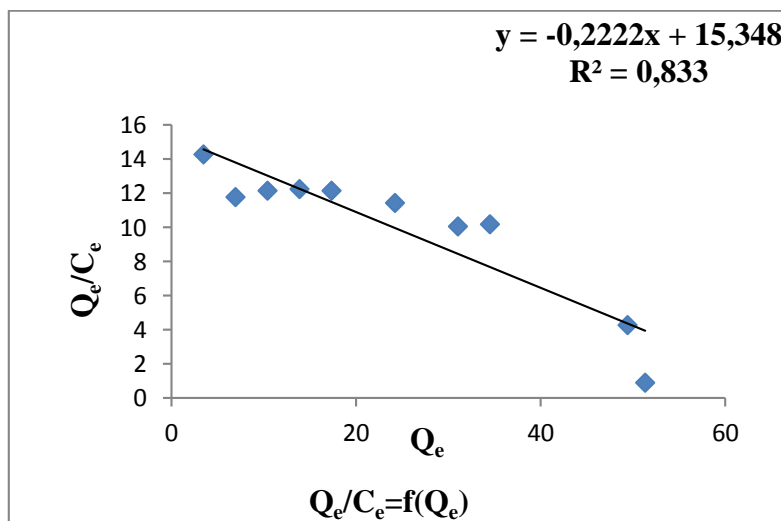


Figure IV-15: Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir IV

IV.5.1.2 Modèle de Freundlich

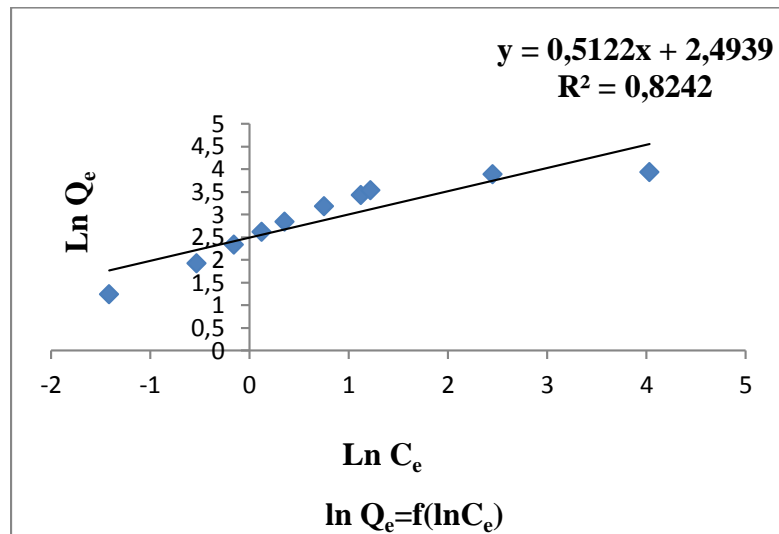


Figure IV-16: Isotherme d'adsorption du modèle de Freundlich

IV.5.1.3 Modèle de Temkin

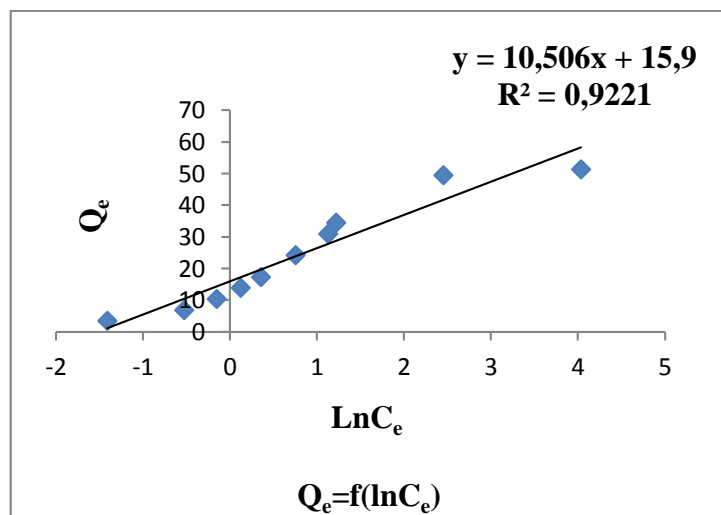
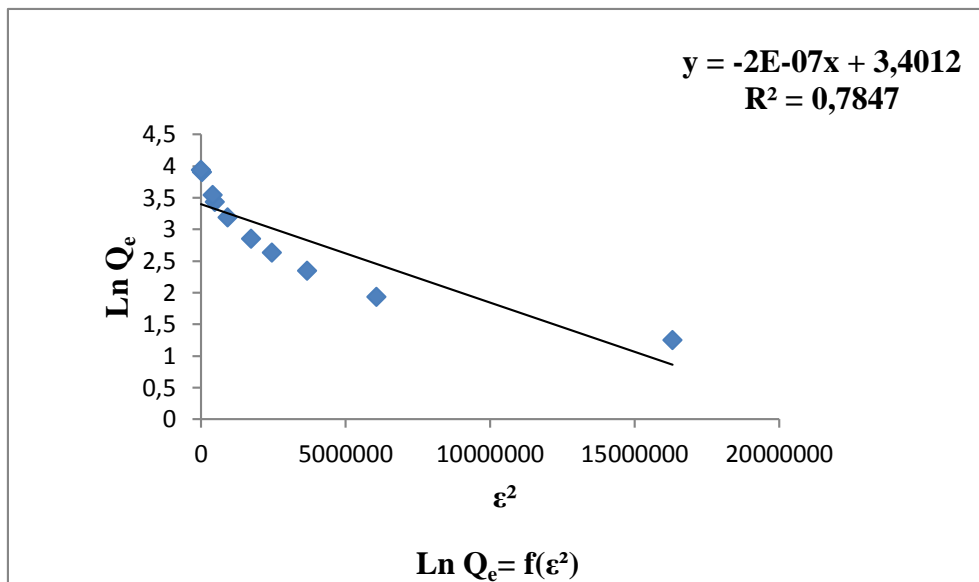


Figure IV-17: Isotherme d'adsorption du modèle de Temkin

IV.5.1.4 Modèle de Dubinin-Raduskevich



FigureIV-18: Isotherme d'adsorption du modèle de Dubinin-Raduskivich

Le résultat de calculs des différents paramètres des modèles d'isothermes est représenté dans le tableau suivant :

TableauIV-3: Les différentes constantes des différents modèles d'isothermes d'adsorption

Parameter	Langmuir I	Langmuir II	Langmuir III	Langmuir IV	
<b>R<sup>2</sup></b>	0.997	0.994	0.883	0.883	
<b>Q<sub>m</sub></b>	53.35	72.46	61.59	69.07	
<b>B</b>	0.35	0.20	0.27	0.22	
Paramètres	Freundlich	Paramètres	Temkin	Paramètres	D-R
<b>R<sup>2</sup></b>	0.842	<b>R<sup>2</sup></b>	0.922	<b>R<sup>2</sup></b>	0.785
<b>K<sub>f</sub></b>	12.11	<b>A<sub>T</sub></b>	4.54	<b>Q<sub>m</sub></b>	30
<b>N</b>	1.95	<b>β</b>	235.82	<b>β</b>	-2.10 <sup>-7</sup>

Le coefficient de détermination obtenu par la forme I de l'équation de Langmuir est très satisfaisant ( $R^2 = 0,997$ ) est proche de celui déterminé par la forme (II). D'autre part, la capacité maximale de sorption déterminée théoriquement ( $53.35\text{mg.g}^{-1}$ ) est la plus proche à celle obtenue expérimentalement ( $51.30\text{mg.g}^{-1}$ ) d'où l'adéquation du modèle de Langmuir I pour décrire l'isotherme d'adsorption.

On conclut que ce modèle décrit bien l'isotherme d'adsorption du Cefaclor sur le CAP

Les coefficients de détermination obtenus par les deux formes (Langmuir III et Langmuir IV) sont faibles d'où ces deux modèles ne sont pas adéquats pour modéliser l'isotherme d'adsorption.

Le coefficient de détermination obtenu par le modèle de Temkin est important ce qui confirme que l'isotherme d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif peut être modélisée par ce modèle.

La valeur de coefficient de détermination exprimée par le modèle de D-R est mauvaise ( $R^2=0.785$ ) et, par conséquent, ce modèle ne peut pas décrire cette l'isotherme.

✓ **Le modèle de Langmuir I décrit mieux l'isotherme d'adsorption**

### IV.6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [93] et les résultats de calculs sont représentés dans le tableau (IV-3)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{IV-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad \text{IV-2}$$

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad \text{IV-3}$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{R \times T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{IV-4}$$

Avec

$\Delta G^\circ$  : L'enthalpie libre ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$  : L'enthalpie ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )

## Résultats et discussions

$\Delta S^\circ$  : L'entropie ( $J.mol^{-1}$ )

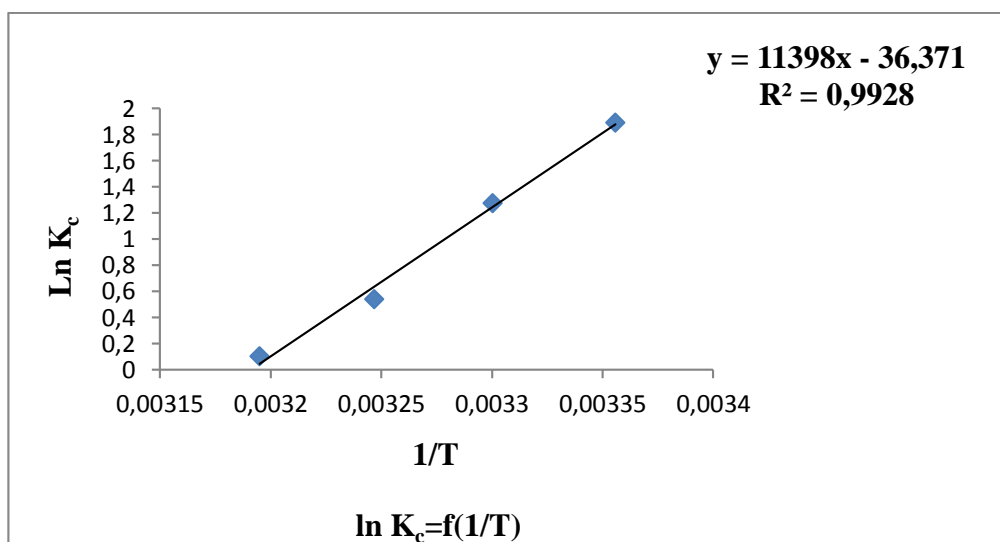
$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 KJ.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$  : température(K)

$C_a$  : concentration adsorbée du Cefaclor en solution ( $mg.L^{-1}$ )

$C_e$  : concentration résiduelle du Cefaclor en solution ( $mg.L^{-1}$ )

$K_c$  : constante d'équilibre.



**Figure IV-19:** la variation de  $\ln K_c$  en fonction de  $(1/T)$

**TABLEAU IV-4:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif

T(K)	$\Delta S^\circ$ ( $J.mol^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	$R^2$
298			-4.68	
303			-3.21	
308	-302.39	-94.76	-1.38	0.9928
313			-0.26	

## Résultats et discussions

---

Le tableau (IV-4) donne les valeurs de l'enthalpie libre, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite  $\ln K_c=f(1/T)$ . Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que la réaction est spontanée [94], la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  indique que la réaction est exothermique et la valeur négative de  $\Delta S^\circ$ , suggère une diminution du désordre à l'interface adsorbant/adsorbat pendant l'adsorption.

La valeur de l'enthalpie est supérieure à **20 KJ.mol<sup>-1</sup>**, ce qui signifie que l'adsorption du Cefaclor par le charbon actif CAP est de nature chimique [95].

### V. Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à la fixation des résidus médicamenteux en utilisant le procédé d'adsorption sur un charbon actif CAP commercialisé.

Ce travail a pour objectif d'optimiser les performances du charbon actif CAP et réduire les quantités des résidus médicamenteux émergeant à partir d'une solution aqueuse.

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur le charbon actif et la substance adsorbée qui est un antibiotique (Cefaclor), afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption complète et pour la purification de l'eau contaminée en antibiotique (Cefaclor) les résultats de ces effets sont :

- ✓ La masse idéale du charbon actif pour une meilleure adsorption est **0.07g**.
- ✓ Le temps de contact pour un meilleur taux d'absorption est de **20 minutes**.
- ✓ La température affectant l'adsorption et qui a un rôle positif est de **25°C**.
- ✓ Le pH optimal, pour des meilleurs résultats d'adsorption est **pH = 3**.

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaître les meilleurs modèles qui étaient :

- ✓ Pour le modèle pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation élevé ( **$R^2=0.998$** ) a été le meilleur pour la modélisation de la cinétique d'adsorption, les molécules du Cefaclor, sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interaction Cefaclor-Cefaclor, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du charbon actif. Par ailleurs, la diffusion intra particulaire semble d'être une étape non négligeable dans ce processus.
- ✓ Pour l'isotherme d'adsorption c'était le modèle de Langmuir I qui est le plus adéquat qui explique mieux le phénomène d'adsorption du Cefaclor sur le charbon actif CAP.
- ✓ Les valeurs négatives des trois paramètres thermodynamiques ( $\Delta G$   $\Delta H$   $\Delta S$ ) respectivement que la réaction est une chimisorption spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur le charbon actif augmente par rapport à celui dans la solution.
- ✓ Grâce à notre étude appliquée dans le laboratoire, nous avons constaté que le charbon actif est efficace dans l'adsorption des résidus médicamenteux présents

## Conclusion générale

---

dans l'environnement spécifiquement dans les eaux et considéré comme l'un des meilleurs adsorbants dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

## Références

---

### Références

- [1] KHODJA, S, Elimination d'antibiotique des eaux épurées de la steppe tiaret. Mémoire de magister. Université d'Oran : Département de chimie organique industrielle, p. 251, 2015.
- [2] ANTOINE, L, Droit pharmaceutique. Les études hospitalières. S.l. : 7ème édition, 2013.
- [3] CHEVRE, N; ERKMAN, Alerte aux micropolluants. S. [éd.] Savoir suisse. 1ère édition, p. 144. 21 décembre 2017.
- [4] HAMDOUNI, N E H et SMAILI, F, Etude expérimentale de l'élimination du bleu. Mémoire de magister. OUM EL BOUAGHI : Département de génie des procédés, 2017.
- [5] DELGADO, Z L F et ALBASI, C, Médicaments dans l'eau - Présence, risques et potentialités de traitement. Présence des médicaments dans l'environnement, 2014.
- [6] CHOUBERT, J-M, et al., Rendements d'élimination de micropolluants par les filières d'épuration conventionnelles et avancées, p. 44-62, 2011.
- [7] BERNAY, F., , Ces médicaments qui polluent les eaux du globe. <https://www.ouest-france.fr/leditiondusoir/data/23498/reader/reader.html>.
- [8] BERNARD, C, Nos médicaments peuvent-ils être dangereux? Méli Mélo - Démelons les fils de l'eau, [https://www.graie.org/eaumelimelo/IMG/pdf/medicaments\\_dans\\_l'eau\\_def\\_cle08929b.pdf](https://www.graie.org/eaumelimelo/IMG/pdf/medicaments_dans_l'eau_def_cle08929b.pdf). LGCIE/INSA, mai 2014.
- [9] HAGUENOER, J-M., , Les résidus médicamenteux présentent-ils un risque pour la santé publique. [éd.] S.F.S.P. s.l. : santé publique, Vol. 22, p. 88, mars 2010.
- [10] FRADIN, D, Résidus médicamenteux dans l'eau environnementale: le rôle du pharmacien d'officine. Thèse de doctorat, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Paris France, p. 113, 13 décembre 2019.
- [11] JULIANA, F, et al., Santé et produits pharmaceutiques. Statista research department, <https://fr.statista.com/statistiques/571654/depenses-des-pays-en-medicaments-2020>, Novembre 2015.

## Références

---

- [12] BOSSY, Marion, Lucie, Aude, l'industrie pharmaceutique vétérinaire: Etat des lieux, évolution et place des vétérinaires. Thèse de doctorat, Ecole nationale vétérinaire D'ALFORT, Créteil Paris, p. 181, 2016.
- [13] ZIANI, F et BRAHAMIA, B, Algérie , les cahiers du mecas, Vol. 12, p. 191-209,2005.
- [14] BENALI.A,la consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise,Https://wwwAlgérie-eco ,les algériens consomment 420 millions de boites par an,6 Février 2019.
- [15] DIRANY, A, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole, amoxicilline et sulfachloropyridazine en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée:mesure et suivi d'évolution de la toxicité... Thèse de Doctorat, Sciences agricoles. Université Paris-Est, Paris France,2010.
- [16] AYAD, A , étude des mécanismes de résistance aux antibiotiques chez Echerichia coli au niveau des hopitaux de l'Ouest algérien. Thèse de doctorat. Tlemcen, département de biologie, Algérie, p. 174,2016.
- [17] POMATI, F, effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells,environmental science and technology, vol 40, p 2442-2447,2006.
- [18] YARGEAU.V, impact of degradation products of sulfamethoxazole on mammalian cultured cells, environmental toxicology, vol. 23, p. 492-498,2008.
- [19] Organisation mondiale de la santé. Résistance aux antibiotiques, vol 5 ,p 25-26 , 2020.
- [20] PEPIN, J-M, impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement.thèse de Doctorat,Université De Sherbrooke , Québec Canada , p 77, 2006.
- [21] YVES. L.,inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux. Environnement, Risques & Santé,Paris Sud 11, Université Paris Sud 11, Faculté de pharmacie , vol. 5, 4, p. 261-265,2016.
- [22] ROBERT.B et GORMAN.M, Penicillins and Cephalosporins. 1st Edition Edwin H. Flynn. Chemistry and Biology. [Review]. New York : Academic Press, p. 768,1972.

## Références

---

- [23] DAVIES, J et DAVIES, D., Origins and evolution of antibiotic resistance. *Microbiol Mol Biol Rev.* [review]. New York, United States : Academic Press,. vol. 74, p. 417-433, 2010.
- [24] GRASS , E et LALANDE, F, Enquête sur le dispositif de recyclage des médicaments « Cyclamed ». S.l. : IGAS, vol 80 p. 7, 2005.
- [25] OLIVIER.T, les résidus de médicaments dans l'eau. [Http://politiquedesante.fr/medicaments/](http://politiquedesante.fr/medicaments/), 2020.
- [26] DAGOT.C, traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux. *Environnement, Risques & Santé*, vol. 17, p. 47-58, 2018.
- [27] AHMAD, D, 2010, Etude cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachlorpyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Thèse de Doctorat Université du Québec CANADA , 2010.
- [28] GOBEL, A,Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sciences of Total Environment*, Vol. 372, p. 361-371, 2007.
- [29] WATKINSON, A.J, MURBY, E.J et COSTANZO, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, Vol. 18, p. 4164-4176, 2007.
- [30] SUAREZ, S, LEMA, J.M et OMIL, F, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation flocculation and flotation. *Bioresources Technology*, Vol. 100, p. 2138-2146, 2009.
- [31] BUI, T.X et CHOI, H, Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Hazardous Materials*, Vol. 168, p. 602-608, 2009.
- [32] CASHMAN, ALLISON, L et Warshaw, Erin, M. Parabens: A Review of Epidemiology, Structure, Allergenicity, and Hormonal Properties. 2 review. Vol. 16, p. 57-62, 2005.
- [33] GUETTAF, F et KENNAS, S. Adsorption du chrome(VI) sur la cellulose modifiée. Département de chimie. [Https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/3451](https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/3451).

## Références

---

- [34] BOUGDAH, N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université Oum El Bouaghi, 2007.
- [35] PUGLIESSI, D, Mécanisme de l'absorption et de l'adsorption. Les sphères bleues sont les molécules de soluté. Fichier: Absorption et adsorption.svg,2014.
- [36] Desjardins, R, 2ème édition revue et améliorée. Le traitement des eaux - 2ème édition revue et améliorée,1990.
- [37] RACHIDI, M. H, et al, Adsorption de l'octaéthylporphyrine de nickel sur les apatites phosphocalciques.4, J. Chim. Phys, Vol. 96, p. 706-724,1999.
- [38] WEIGUANG, Y, JOAN, F et CASIMIR, C, Study of anticancer activities of muscadine grape phenolics in vitro. s.l. : Food Chem, J.Agric., Vol. 53, p. 8804-8812,2005.
- [39] MANOLE.C,Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, 2007.
- [40] YAHIAOUI, N, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister.université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2012.
- [41] MING-QIN, J, et al., et al. 2009, Hazardous Materials. Revue. Vol. 170, p. 332-339, 2009.
- [42] WARD, T.M et GETZEN, F.W, Environmental Science and Technology. Vol. 4, p. 64, 1970.
- [43] SNOEYINK, V.L, WEBER Jr, W.J et MARK, A.B., Vol. 3, p. 77,1969.
- [44] WANG, X.S, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by namordenite.Hazardous Materials, Vol. 142, p. 468-476, 2007.
- [45] YACOUBI, A, MAZET, M et DUSART, O, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols. Water Research.. Vol. 25, p. 929, 1991.
- [46] CHETOUR, C.E., Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. tome 2, 2004.

## Références

---

- [47] ROBERT, L et DARDEL, F, Adsorption. J 2730, traité de génie des procédés, 2ème édition ,France, 1988.
- [48] RIAZ, R et ABDUL, H, Astudy of adsorption of phénol by activated carbon from aqueous solutions. Turkish journal of chemistry, Vol. 26, p. 357-361,2002.
- [49] HAZOURLI, S, Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains. Thèse de doctorat, 1991.
- [50] BANSAL, R.C et DONNET, F, Stoeckli. Actif Carbon. New York , 1988.
- [51] MALIK, R, RAMTEKE, D.S et WATE, S, Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, Vol. 27, p. 1129-1138, 2007.
- [52] GREVILLOT, G, Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux. Paris, Laboratoire des sciences du génie chimique, 2004.
- [53] JOSEPH, O, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haitiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat. Lyno, 2009.
- [54] REFFAS, A, Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir d marc du café. Thèse de Doctorat, Université Oum El Bouaghi , 2010.
- [55] BOEHM, H.P, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. 5, Carbon, Vol. 32, p. 759-769, 1994.
- [56] DJIDEL, T, Etude de la preparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire de Magister, Université de Jijel, 2011.
- [57] ASTIER, C, Adsorption des éléments traces par les écorces forestiers, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. Thèse de Doctorat, Université de Metz ,2010.
- [58] BOUCIF, A et EPOUSE, A, Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre. Thèse de Magister en Chimie de l'Environnemnt, Université Diderot Paris 7, 2009.

## Références

---

- [59] TACE, E. M. , Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. Triazines en milieu aqueux par irradiation UV en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Thèse de Doctorat, université de Montpellier ,1993.
- [60] Giles, C. H et SMITH, D. 1974. Colloid Interf. Sci.activated Carbon, vol 5, p 32-33.2006.
- [61] BELMEHIDI, N, Elimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifié au fer-FHMD. Thèse de Doctorat, université de Skikda, 2014.
- [62] CHITOUR, C.E., Chimie de surface. 2, Introduction à la catalyse, Vol 6, p 102-103, 1981.
- [63] Z. Phys. Chem. FREUNDLICH, H. M, Vol. 57, p. 385-470, 1906.
- [64] KAVITHA, D et NAMASIVAYAM, C., experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. Bioresource Technology, Vol. 98, p. 14-21, 2007.
- [65] HORSFALL JN, M et SPIFF, A. equilibrium sorption study of Al<sub>3</sub><sup>+</sup>, Co<sub>2</sub><sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup> in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) waste biomass. technical paper. Vol. 52, p. 174–181, 2005.
- [66] DJEBBAR, M. Argile de maghnia, purification et adsorption de polluants. Thèse de Doctorat, université de Constantine, 2014.
- [67] BELLIR, K et al, Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. Desalination and watertreatment, Vol. 51, p. 5035-5048,2013.
- [68] LASHEEN, M.R, removal of haevy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinectics. Desalination and Water Treatment, p. 1-10.2013.
- [69] KESSOUM, M, étude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. Conservatoire National des Arts et Métiers, 2013.

## Références

---

- [70] HO, Y.S et MCKAY, G, Pseudo-order model for sorption processes. *Process Biochem.* Vol. 34, p. 451-465,1999.
- [71] MEINCK, F, les eaux résiduelles. Paris , 2ème édition,1977.
- [72] AKSAS, H, etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat, Université de Skikda, Algérie ,2013.
- [73] DRUGBANK. D , <https://go.drugbank.com/drugs/DB00833>,2005.
- [74] BELL, L.C, POSNER, A.M et QUIRK, J.P, the point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. 2, Vol. 42, p. 250-261, 1973.
- [75] LOPEZ-RAMONA, M.V, on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. 8, Vol. 37, p. 1215-1221, 1999.
- [76] WOJTKOWIAK, B et CHABANEL, M, spectrochimie moléculaire. *Technique & Documentation* , 1977.
- [77] HADIOUI, M.. Synthèse d'hydroxyapatite et de Silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat,université de Tlemcen, 2007.
- [78] ADAMSON, I.Y et BOWDEN, D, The type 2 cell as progenitor of alveolar epithelial regeneration, A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *a journal of the technical methods and pathology*, 1974.
- [79] THIEBAULT, T, l'adsorption des produits pharmaceutiques par interaction organo-minérales: Processus et applications environnementales. Thèse de Doctorat. université D'evry -Val d'essonne , p. 323,2015.
- [80] BENAMRAOUI, F, élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister.université de Skikda p. 103,2014.
- [81] LIOU, T. H, developement of misoporous structure and high adsorption capacity of biomass based activated carbon by phosphoric acid and zenc chloride activation. *Chem. Eng.* Vol. 158, p. 129-142, 2010.

## Références

---

- [82] JOHN, C, Interpretation of infrared spectra, a practical approach R.A. Meyers. USA :, Encyclopedia of analytical chemistry, p. 10815-10837,2000.
- [83] DJILANI, C, elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chem. Eng, Vol. 189, p. 203-212, 2012.
- [84] LIANG, S, isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions by  $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ -type orange peel adsorbents. Hazard Mater, Vol. 174, p. 756-762, 2010.
- [85] CENGIZ, G, et al., Removal of reactive dyes using magnetically separable trametes versicolor cells as a new composite biosorbent. Sci, Technol, Vol. 49, p. 1860-1871, 2010.
- [86] ZHI-WEI, Z, comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures, 2018.
- [87] HAN, RP , Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand . I.characterization and kinetic study, Hazard mater , Vol. 137, p. 384-395, 2017.
- [88] CONARD, K, uptake adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder,international letters of chemistry, physics and astronomy. p. 52-64, 2017.
- [89] SARKAR, M, ACHARYA, P.K et BHATTACHARYA., modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. B. 1, Colloid and interface science, Vol. 266, p. 28-32, 2003.
- [90] PENG, L, study on the adsorption onto halloysite nanotubes. Water Reserch, Vol. 44, p. 1489-1497, 2010.
- [91] QIUHONG, H, a novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. Colloid. Inter. Sci, Vol. 308, p. 191-199, 2007.
- [92] MASSON, S, étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de Doctorat, Université de Picardie jule verne amiens p. 198, 2015.
- [93] BOUBERKA, Z, sorption study of an acid dye from solution using modified days. Hazard. Mater , p. 117-124, 2005.

## Références

---

[94] KUSHWAHA, A.K, GUPTA, N et CHATTOPADHYAYA, M, removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Saudi Chemical Society, Vol. 18, p. 200-207, 2011.

[95] AHMAD, R et KUMAR, R, adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael. Appl. Surf. Sci, Vol. 257, p. 1628-1633., 2010.

## **Résumé**

L'étude de l'adsorption de la molécule principale de Cefaclor sur le charbon actif a montré que sa fixation est importante.

L'optimisation de la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température et le pH du milieu, nous ont permis de déterminer la valeur maximale d'élimination du Cefaclor.

La modélisation de la fixation adsorbant-adsorbat a permis de déterminer la nature de l'isotherme et le modèle cinétique.

Selon cette modélisation adsorbant-adsorbat, le modèle de Langmuir décrit mieux cette fixation.

En conclusion la fixation de la molécule Cefaclor sur le charbon actif pourrait ouvrir d'autres horizons.

## **Sammary**

**The study of the adsorption of the main molecule of Cefaclor on activated carbon showed that its fixation is important.**

**The optimisation of the mass of the adsorbent, the contact time, the temperature and the pH of the medium, enabled us to determine the Cefaclor maximum removal value of Cefaclor.**

**The modeling of the adsorbent-adsorbate fixation allowed us to determine the nature of the isotherm and the kinetic model.**

**According to this adsorbant-adsorbate modeling, Langmuir's model better describes this binding.**

**In conclusion, the fixation of the Cefaclor molecule on activated carbon could open up new horizons.**

**Key words: adsorption; Cefaclor; activated carbon; water pollution.**