

Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa
Faculté des Sciences et Technologies
Département de Génie des procédés

N° d'ordre :
N° de série :

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

Filière : *Génie des procédés*

Spécialité : *Génie chimique*

Par : GUIDOUM Lobna
BEN HAMOUDA Habiba

Thème

Étude expérimentale de l'élimination de l'acide clofibrique par adsorption sur les tiges de *Tamarix articulata* en milieu aqueux

Soutenu publiquement le : 03/06/2024

Devant le jury :

Dr.BEN CHADI Ouassila	Univ. Ghardaia	Présidente
Dr.MOULAI Kerroumia	Univ. Ghardaia	Examinatrice
Dr.BENCHIKH Salah Eddine	Univ. Ghardaia	Examineur
Dr.BOURAS Hadj Daoud	Univ. Ghardaia	Encadreur

Année universitaire 2023/2024

Résumé

L'objectif de cette étude était de valoriser la biomasse *Tamarix articulata* pour l'élimination de l'acide clofibrrique des solutions aqueuses. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) ont révélé la structure morphologique de cette biomasse. Les résultats ont montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit le mieux l'évolution de la quantité adsorbée de l'acide clofibrrique au fil du temps, tandis que le modèle de Langmuir correspond le mieux aux isothermes d'adsorption expérimentales.

L'étude a également évalué l'effet de divers paramètres opératoires, tels que le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du polluant et la température, sur la capacité d'adsorption de l'acide clofibrrique par la biomasse. Il a été constaté que la capacité d'adsorption maximale est obtenue à un pH = 3 et que l'augmentation de la température réduit cette capacité. L'équilibre d'adsorption est atteint après une heure de contact. Les résultats expérimentaux ont démontré que la biomasse *Tamarix articulata* possède d'excellentes propriétés d'adsorption pour l'acide clofibrrique.

Mot clés : Adsorption ; Acide clofibrrique ; *Tamarix articulata* ; Isotherme ; Cinétique.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the biomass *Tamarix articulata* for the removal of clofibric acid from aqueous solutions. Scanning electron microscopy (SEM-EDX) analyses revealed the morphological structure of this biomass. The results showed that the pseudo-second-order kinetic model best describes the evolution of the adsorbed amount of clofibric acid over time, while the Langmuir model best fits the experimental adsorption isotherms.

The study also assessed the effect of various operating parameters, such as contact time, solution pH, initial pollutant concentration, and temperature, on the adsorption capacity of clofibric acid by the biomass. It was found that the maximum adsorption capacity is achieved at a pH = 3 and that increasing the temperature decreases this capacity. The adsorption equilibrium is reached after one hour of contact. The experimental results demonstrated that the biomass *Tamarix articulata* has excellent adsorption properties for clofibric acid.

Keywords: Adsorption, Clofibric acid; *Tamarix Articulata*; Isotherm; Kinetics.

المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى تثمين ودراسة ونمذجة عملية الامتزاز للأدوية الموجودة في المحاليل المائية وذلك

باستعمال *Tamarix articulata*.

لقد تمت ملاحظة البنى الدقيقة للكتلة الحيوية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح. أظهرت النتائج أن حركية الامتزاز توافق نموذج (second order) كما تم إنشاء توازنات الامتزاز واعتبار نموذج Langmuir هو الأفضل مقارنة إلى النماذج الأخرى المستعملة. قد بينت اختبارات الامتزاز في ظل ظروف مخبرية محددة أن نسبة إزالة حمض الكلوفيريك تصل إلى 90%. بينت دراسة تأثير درجة الحرارة أن الامتزاز هو ماص للحرارة، كما لوحظ أنّ الوسط الحمضي $pH = 3$ يؤدي إلى أعلى نسبة لإزالة حمض الكلوفيريك.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، حمض الكلوفيريك، تاماريكس أرتيكولاتا، ايزوتارم، الحركية.

REMERCIEMENT

Avant tout, Nous tenons à remercier Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Nous souhaitons exprimer notre gratitude particulière à nos encadrant de mémoire, Dr Hadj Daoud Bouras, pour son amabilité, leur conseils et leur accompagnement tout au long de notre travail, en nous guidant étape par étape et son patience avec nous.

Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de jugé et évaluer ce travail Dr : BEN CHADI Ouassila, Dr : Moulai Kerroumia, Dr.BENCHIKH Salaheddin.

Nos remerciements également à Monsieur Aouf Djaber de nous avoir si bien accueillis au sein du Laboratoire de génie chimique, aussi à tous nos enseignants du département de sciences et technologie de l'Université de Ghardaïa.

Enfin, grands merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés. Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qu'ont collaborés de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Dédicace

Merci à Dieu, qui m'a aidé et m'a aidé à atteindre ce résultat après un Lang effort.

*Depuis que je suis arrivée dans cette vie, Je partage avec toi mes joies et mes peines, et mes voilà aujourd'hui, 22 ans plus tard, en train d'éprouver le premier sentiment sans toi, **ma grande mère Djedatti**.... Je ne trouve pas les mots pour exprimer, que votre âme repose en paix.*

*Pour mon premier amour, **mon Père, Djamel**, qui a fait honneur à ma vie et un grand aide pour finir ce travail.*

*Pour mon paradis, **Ma Mère Malika**, avec ses prières, et son suivi tout au long de les études.*

*À mon petit ange, **mon seul frère, Abd El Nour**.*

*Un grand merci à **Monsieur Hadj Daoud Bouras** pour leur soutien précieux et leur conseil avisés de notre travail.*

*Que Dieu t'envoie une compensation dans cette vie, **Habiba**, la personne qui m'a accompagné tout au long de ma vie et nous avons réussi ensemble, que Dieu vous protégée.*

*Pour le plus beau personne que je le connais dans ces dernières années, **Moncef**, qui ma donnée la positivité et l'encouragement pendant ces années.*

*Pour mes chères grandes mères, **Yamina, Emma Zineb**, mon grand-père **Mahmoud**.*

*Pour mes chères tantes **Dr.Moufida, Hadjira, Rachida, Habibti, Ismahane** et ses enfants (Yahia).*

À ma famille, mes proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

À Tous mes collègues de la filière Génie chimique, pour tous mes enseignants de primaire à l'université ✨

Lobna

Dédicace

Merci à Dieu, avec amour, gratitude et reconnaissance pour le début et la fin, et leur dernière invocation était que la louange soit à Allah, Seigneur des mondes. Après 05 ans de difficultés en quête de rêve et de savoir, qui ont porté en elles les souhaits des nuits, et aujourd'hui mon souci est devenu le réconfort de l'œil, me voici aujourd'hui debout sur le seuil de ma graduation, cueillant les fruits de mon labeur et levant fièrement mon chapeau, alors louange à Allah avant que tu sois satisfait, louange à toi quand tu es satisfait et louange après la satisfaction, car tu m'as accordé la réussite de ce succès et la réalisation du rêve qui semblait si lointain...

Et avec tout l'amour, je dédie ma réussite et de ma graduation à :
*Ceux que j'aurais souhaité avoir à mes côtés, aux âmes qui ont semé en moi les graines de l'espoir et de l'ambition, et par vos prières silencieuses, me voici aujourd'hui. À **mon grand-père et ma grand-mère**, que vos âmes reposent en*
paix.

Celle qui a fait du paradis un lieu sous ses pieds, qui m'a embrassé de son cœur avant ses mains et qui a facilité les difficultés par ses prières, au cœur tendre et à la bougie qui était dans les nuits sombres la source de ma force, mon paradis,
ma mère MEBARKA.

*Celui qui a orné mon nom des plus beaux titres, qui m'a soutenu sans limites et m'a donné sans contrepartie, qui m'a appris que la vie est une lutte et que son arme est le savoir et la connaissance, mon premier soutien dans tous mes parcours scolaires et même dans la vie, celui qui ne m'a jamais déçu une seule fois après Allah , **mon père SAAD**, ma fierté et mon honneur.*

*Un grand merci à **Monsieur Hadj Daoud Bouras** pour leur soutien précieux et leur conseil avisés de notre travail.*

*Celles qui ont tenu ma main lorsque la vie a cessé de tendre la sienne vers moi, qui ont été témoins des difficultés des études et des veillées nocturnes, qui ont été le meilleur soutien sur mon chemin, qui m'ont souhaité le bien en secret et ouvertement, mes chères sœurs **Fatima, Asma et Sourour**.*

*Celui qui est le soutien, le promoteur et l'épaule sur laquelle je m'appuie lorsque la vie décide de me faire pencher... mon cher frère **Younes et Mohamed**.*

*Celle qui m'a réuni avec elle par les plus belles coïncidences de la vie, qui a été pour moi une sœur et pas seulement une compagne de route, devant qui les mots d'expression restent impuissants face à son dévouement dans le don, l'amour et le soutien, **Lobna**.*

Mes chers, les enfants de ma sœur, je partage avec vous ma joie et je vous dédie mon succès. Vous êtes l'espoir et les sourires qui éclairent mon chemin :

***Mohamed, Fadila et baraa**.*

*À ma famille, mes proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.
À Tous mes collèges de la filière Génie chimique, pour tous mes enseignants de primaire à l'université ✨*

HABIBA

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les propriétés physico-chimiques de l'adsorption.....	7
Tableau II-1: Les propriétés physico-chimiques de l'acide Clofibrigue.....	16
Tableau II-2: Les principaux modèles de la cinétique d'adsorption.	20
Tableau II-3: Les principaux modèles d'isotherme d'adsorption.	23
Tableau III-4: les absorbances de l'analyse spectrométrique de la courbe d'étalonnage.....	26
Tableau III-5: Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour la biomasse étudiée.....	34
Tableau III-6 : Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de l'acide clofibrigue sur le <i>Tamarix articulata</i>	36

Lise des figures

Figure I-1: Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide.	8
Figure I-2: <i>Tamarix articulata</i>	10
Figure II-3 : UV-visible.....	18
Figure III-4 : Caractérisation par le MEB.....	25
Figure III-5: Caractérisation par EDX.....	26
Figure III-6: Courbe d'étalonnage de l'acide clofibrique	27
Figure III-7: Effet de pH de solution d'acide clofibrique sur la capacité d'adsorption d'acide clofibrique.....	28
Figure III-8: Effet de la cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique à différentes concentration sur le <i>Tamarix articulata</i>	29
Figure III-9: Effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption de l'acide clofibrique.	30
Figure III-10: Effet de température de milieux sur la capacité d'adsorption de l'acide clofibrique	31
Figure III-11: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'acide clofibrique sur le <i>Tamarix articulata</i>	32
Figure III-12: Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'acide clofibrique sur le <i>Tamarix articulata</i>	33
Figure III-13: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	35
Figure III-14: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.	36

Liste des abréviations

AC : L'Acide clofibrique.

TA : Le *Tamarix articulata*.

MEB : La microscopie électronique à balayage.

EDX : Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X.

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

C_i : La concentration initial (mg/L).

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/m).

q_t : Capacité de biosorption à l'instant t.

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption.

T° : La température.

t : Le temps.

pH : Potentiel hydrogène.

K_L : La constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (L/mg).

K_F : Constante de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

N : constante de Freundlich.

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L).

m : Masse du biosorbant (g).

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre (min^{-1}).

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ($g/mg.min^{-1}$).

Table des matières

I.	Résumé	
II.	Remerciement	
III.	Dédicace	
IV.	Liste des tableaux	
V.	Liste des figures	
VI.	Liste des abréviations	
	Introduction générale.....	1
	CHAPITRE I : SYNTHESEBIBLIOGRAPHIQUES.....	4
I	Synthèse bibliographiques.....	5
I. 1	Généralités sur l'adsorption.....	5
I. 2	Les types d'adsorption.....	5
I. 2.1	L'Adsorption chimique (ou chimisorption).....	5
I. 2.2	L'adsorption physique (ou physisorption).....	5
I. 3	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	5
I. 3.1	Nature d'adsorbant.....	5
I. 3.2	Nature d'adsorbat.....	6
I. 4	Paramètres physico-chimique.....	6
I. 4.1	Température.....	6
I. 4.2	Le pH.....	7
I. 5	Les isothermes d'adsorption.....	7
I. 6	<i>Le Tamarix articulata</i>	10
I. 6.1	Généralités.....	10
I. 7	Le genre de <i>Tamarix</i> en Algérie.....	10
I. 8	Les polluants.....	11
I. 9	La pollution de l'eau.....	11
I. 10	Les principaux types des polluants.....	11
I. 10.1	Les polluants médicamenteux.....	11
I. 11	Sources de pollution par médicaments.....	12
I. 12	L'acide clofibrique.....	13
I. 12.1	Définition.....	13
I. 12.2	Origine.....	13
I. 12.3	Impact de l'acide clofibrique sur l'Homme.....	13
	CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	14

II	Introduction.....	15
II. 1	Choix de l'adsorbant	15
II. 2	Choix du polluant.....	15
II. 3	Caractérisation de biosorbant.....	16
II. 3.1	Caractérisation texturale par microscopie électronique à balayage	16
II. 3.2	Spectrométrie de fluorescence X	16
II. 4	Mode opératoire	16
II. 4.1	Préparation de l'acide clofibrique	16
II. 4.2	Essais d'adsorption de l'AC sur les tiges de TA	17
II. 5	Étude cinétique.....	18
II. 6	Étude des isothermes	18
II. 7	Modélisation des cinétiques de biosorption.....	18
II. 7.1	Modèle Lagergren.....	18
II. 7.2	Modèle de Blanchard	19
II. 8	Modélisation des isotherme de biosorption	20
II. 8.1	Isotherme de Langmuir	20
II. 8.2	Isotherme de Freundlich	22
CHAPITRE III:RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		24
III	Introduction.....	25
III. 1	Caractérisation de biosorbant.....	25
III. 1.1	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
III. 1.2	Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X (EDX).....	26
III. 2	Courbe d'étalonnage de l'AC	26
III. 3	Essais d'adsorption d'AC par le TA	28
III. 3.1	Effet de pH initial de la solution d'AC	28
III. 3.2	Cinétique d'adsorption de l'AC à différentes concentration sur le TA	29
III. 3.3	Effet de concentration initiale d'AC par le TA.....	30
III. 3.4	Effet de température de milieux.....	30
III. 4	Modélisation des cinétique de biosorption	31
III. 4.1	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	31
III. 4.2	Modèle cinétique du pseudo- deuxième ordre.....	33
III. 5	Modélisation des isothermes de biosorption.....	34
III. 5.1	Isotherme de Langmuir	34

III. 5.2	Isothermes de Freundlich	35
	Conclusion générale	39
	Les références bibliographiques.....	41

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une priorité majeure de notre société, stimulant ainsi le développement de procédés visant à améliorer les méthodes de dépollution et à réduire les sources de pollution.

De nos jours, la contamination des ressources en eau est un problème urgent, résultant de l'utilisation répandue de polluants organiques et minéraux issus des activités agricoles, urbaines et industrielles. Parmi ces polluants, on retrouve les déchets synthétiques largement utilisés dans l'industrie textile.

Les activités agricoles et industrielles, et en particulier la production de produits chimiques et d'acides pharmaceutiques, jouent un rôle important dans la production de déchets. Dans l'industrie chimique pharmaceutique, des produits chimiques tels que des solvants, des adjuvants et diverses matières premières sont utilisés pour synthétiser des composés pharmaceutiques. La variété des processus chimiques impliqués dans la production de produits pharmaceutiques peut entraîner la création de résidus et de déchets chimiques. Ces déchets peuvent être contaminés et contenir des substances toxiques et polluantes pour l'environnement.

La croissance démographique, le développement humain et les activités agro-industrielles exercent une pression croissante sur les ressources en eau. Parallèlement, l'impact de ces polluants sur la santé et sur l'environnement nécessite le développement de méthodes plus efficaces pour dégrader les polluants résistants aux méthodes traditionnelles [1].

Diverses techniques ont été utilisées pour éliminer les effluents contaminés, telles que l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges ioniques, l'extraction liquide-liquide et la filtration membranaire [2].

L'adsorption est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour éliminer les polluants organiques et inorganiques. La performance de cette technique dépend en grande partie du support adsorbant utilisé, notamment son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. Cela a conduit à des recherches orientées vers des procédés d'adsorption utilisant des matériaux naturels moins coûteux et plus largement disponibles [3].

Dans notre étude, nous sommes concentrés sur l'élimination de l'acide clofibrique, (un déchet médical dangereux) de l'eau par une plante le *Tamarix articulata* via la technologie

d'adsorption. Cependant, l'élimination incorrecte de cet acide peut représenter un risque important pour l'environnement et la santé publique. C'est pourquoi le *Tamarix articulata* a été choisi comme moyen naturel et écologique d'éliminer l'acide clofibrique ; Plusieurs facteurs affectant l'efficacité du processus d'absorption par le *Tamarix articulata* ont été étudiés. Ces paramètres ont été collectés et analysés à l'aide de méthodes statistiques appropriées afin de parvenir à des conclusions sur les conditions optimales du processus d'adsorption utilisant le *Tamarix*.

Ce travail est structuré en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre se divise en trois sections distinctes. La première section offre une synthèse bibliographique des aspects essentiels de l'adsorption, les principes fondamentaux, les mécanismes de réaction et les applications courantes. La deuxième section se concentre sur l'origine et les propriétés physicochimiques du biosorbant utilisé, fournissant une analyse détaillée de sa composition, de sa structure et de son efficacité en tant qu'agent adsorbant. La troisième section explore l'acide clofibrique, ses caractéristiques chimiques, son utilisation, et son impact environnemental, soulignant les préoccupations liées à sa présence dans les écosystèmes aquatiques.

Le deuxième chapitre est dédié aux méthodes expérimentales et aux matériels utilisés dans cette étude. Il décrit en détail les protocoles expérimentaux, les conditions opératoires, les instruments et techniques de mesure, ainsi que les procédures de traitement et d'analyse des données. Cette section vise à fournir une compréhension claire et exhaustive des approches méthodologiques adoptées pour mener à bien la recherche.

Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus concernant la dégradation de l'acide clofibrique. Il met en lumière les principaux paramètres influençant ce processus, tels que la concentration initiale, le temps de contact, la température, et le pH. Les résultats expérimentaux sont analysés et interprétés en profondeur, permettant d'identifier les conditions optimales pour l'adsorption efficace de l'acide clofibrique et de comprendre les mécanismes sous-jacents.

Pour conclure, une synthèse générale des résultats obtenus est fournie, offrant une vue d'ensemble des principales découvertes de notre étude. Cette conclusion résume les contributions majeures de la recherche, discute des implications pratiques des résultats, et

Introduction générale

propose des perspectives pour des travaux futurs, visant à approfondir la compréhension des phénomènes étudiés et à développer des applications concrètes dans le domaine de la dépollution environnementale.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES

I Synthèse bibliographiques

I. 1 Généralités sur l'adsorption

Ce processus spontané émerge de l'existence de forces non équilibrées à la surface du solide, qu'elles soient d'origine physique ou chimique. Ces forces donnent lieu à deux formes distinctes d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [4].

I. 2 Les types d'adsorption

I. 2.1 L'Adsorption chimique (ou chimisorption)

Cela signifie que le soluté et le solide établissent une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques. En général, cette réaction est permanente et provoque une modification des molécules capturées. Il est impossible de superposer des couches adsorbées, se restreignant à une seule monocouche [5]. Ce processus ne touche que les molécules en contact direct avec le solide. La quantité de chaleur émise lors de cette interaction est assez importante, allant de 20 à 200 kcal/mol. Il y a une étroite proximité entre la surface et la molécule adsorbée par rapport à l'adsorption physique.

I. 2.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique implique des interactions minuscules entre les molécules, telles que les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques résultant de la polarisation. Ce processus est réversible et non spécifique, et il se caractérise par une vitesse rapide, généralement restreinte par des phénomènes de diffusion [7].

I. 3 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs facteurs vont influencer sur ce phénomène dont les principaux sont [8]:

I. 3.1 Nature d'adsorbant

I.3.1.1 Surface spécifique

L'action des adsorbants commence principalement à partir de leur surface externe lorsqu'ils sont immergés dans un liquide. Pour favoriser une adsorption rapide des gaz, il est essentiel que leur surface interne soit accessible via des pores ou des capillaires de diamètre supérieur. Une surface spécifique plus étendue conduit à une adsorption améliorée.

I.3.1.2 La porosité

Lorsque les pores ont une taille inférieure à celle des molécules d'un composant de la solution, cet élément est adsorbé en une seule couche.

I.3.1.3 La polarité

Les solides polarisés ont une tendance particulière à attirer les substances également polarisées, tandis que les solides non polaires ont tendance à attirer les substances de même nature non polaire.

I.3.1.4 La masse

À mesure que la quantité d'adsorbant dans la solution augmente jusqu'à saturation, sa capacité d'adsorption augmente également.

I. 3.2 Nature d'adsorbat**I.3.2.1 Solubilité**

Lorsque la solubilité est élevée, l'adsorption est moindre, ou faible. Ainsi, on constate une relation inverse entre les capacités d'adsorption et les solubilités.

I.3.2.2 La masse moléculaire d'adsorbat

Les particules de faible masse moléculaire sont plus légères et se déplacent à une vitesse plus élevée que celles de masse moléculaire élevée, augmentant ainsi leur probabilité d'adsorption.

I. 4 Paramètres physico-chimique

Les paramètres physico-chimiques sont déterminants et jouent un rôle primordial lors de l'adsorption sur une la surface solide de l'adsorbant [9].

I. 4.1 Température

La physisorption libère de la chaleur et est plus efficace à des températures basses, tandis que la chimisorption absorbe de la chaleur et est plus efficace à des températures élevées.

I. 4.2 Le pH

Parfois, le pH peut influencer de manière significative les propriétés de l'adsorption. Généralement, les résultats optimaux sont obtenus à des valeurs de pH plus basses. Cette observation est particulièrement pertinente pour l'adsorption de substances acides.

Tableau I-1: Les propriétés physico-chimiques de l'adsorption [10].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type des liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	faible	Plus élevée
Cinétique	Rapide	Très lente
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche
Chaleur d'adsorption	de (10 kcal/mol) au maximum	De (20 à 100 kcal/mol)

I. 5 Les isothermes d'adsorption

L'adsorption à l'interface liquide/solide se produit lorsque des molécules de soluté passent de la phase liquide à la surface du solide [11]. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la concentration de l'adsorbat dans la solution atteigne un équilibre dynamique avec celle présente à la surface de l'adsorbant. On parle alors d'équilibre d'adsorption. Cette situation est représentée par une quantité q_e qui correspond à la quantité d'adsorbat (mesurée en milligrammes) fixée par unité de masse d'adsorbant. Dans l'étude de ce phénomène, la forme la plus couramment utilisée consiste à représenter q_e en fonction de la concentration résiduelle en adsorbat dans la solution (notée C_e , en milligrammes par litre) à une température donnée. Cette courbe est appelée isotherme d'adsorption [12].

On peut distinguer 4 classes : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure présente cette classification [13] :

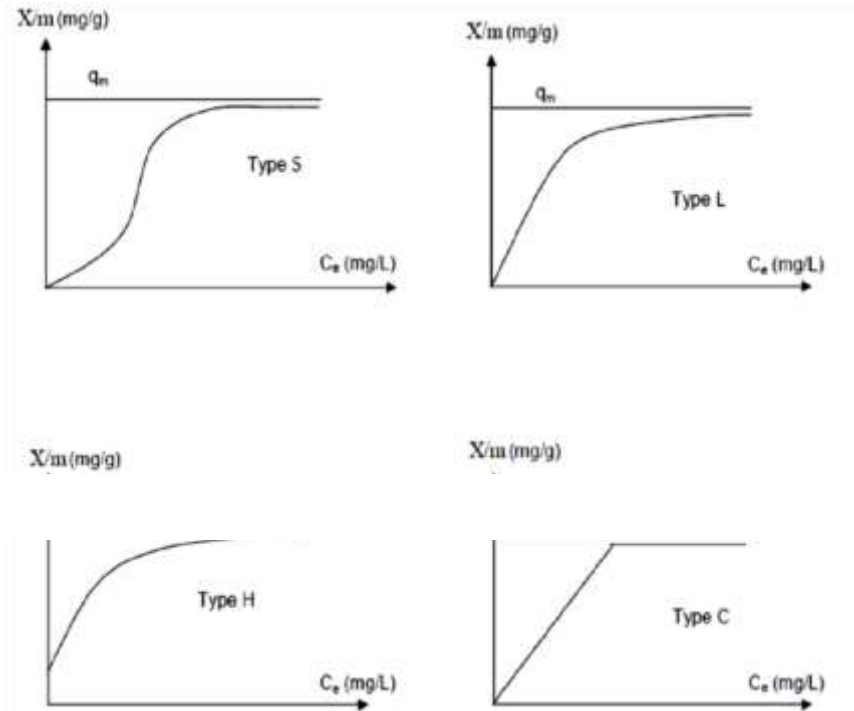


Figure I-1: Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide [12].

Type S : La forme "S" se caractérise par un point d'inflexion qui révèle au moins deux mécanismes d'adsorption. Un exemple courant est lorsqu'une première couche de soluté est d'abord adsorbée, puis l'adsorption de couches supplémentaires devient favorisée. Ce phénomène peut être observé dans des systèmes où l'adsorption est complexe et implique des interactions multiples entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Type L : La forme "L" est généralement associée aux faibles concentrations de soluté dans l'eau. L'isotherme présente une courbure convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Lorsque la concentration résiduelle en adsorbat (notée C_e) tend vers zéro, la pente de l'isotherme reste constante.

Type H : La forme "H" est en réalité un cas particulier de la forme "L". Dans ce scénario, la pente initiale de la courbe est très élevée. Ce phénomène se produit lorsque le soluté présente une forte affinité pour le solide.

Type C : La forme “C” se caractérise par une droite qui passe par zéro dans un graphique de la concentration d’un soluté C_e en fonction de la quantité de soluté extraite q_e . Ce comportement n’implique que le rapport q_e / C_e .

I. 6 *Le Tamarix articulata*

I. 6.1 Généralités

Le Tamarix articulata (TA), également connu sous le nom de "Tamaris" ou "Athal" dans la région arabe, est une plante halophyte médicinale importante appartenant à la famille des Tamaricacées. Elle est originaire des régions désertiques d'Arabie saoudite, où elle pousse dans des conditions environnementales extrêmement difficiles. Les parties de TA, telles que les feuilles fraîches et sèches, la tige et les racines [14].

I. 7 Le genre de *Tamarix* en Algérie

Le genre *Tamarix* est largement présent en Algérie, de la côte maritime jusqu'au cœur du Sahara, bien que son étude approfondie reste limitée. La brève période de floraison et les similitudes entre les espèces rendent souvent difficile leur identification précise, expliquant en partie pourquoi certaines espèces sont encore méconnues [15]. Selon Quezel et Santa (1963), dix espèces de *Tamarix* sont recensées en Algérie, telles que *Tamarix aphylla* et *Tamarix gallica*, particulièrement répandues dans le Sahara septentrional et désignées en arabe par "Thlaia" (ou "Ethel") et "Fersig" (ou "L'Arich") respectivement [16].



Figure I-2: *Tamarix articulata*.

I. 8 Les polluants

Le terme "pollution" englobe toute action qui volontairement, accidentellement ou naturellement, introduit dans l'environnement un agent externe, pouvant être un sous-produit de l'activité humaine, modifiant ainsi les critères de la constitution physico-chimique du milieu naturel, et l'abondance des espèces vivantes. Ces altérations peuvent avoir un impact direct sur les êtres humains ou indirectement à travers les ressources agricoles, hydriques et biologique les polluants, qui rendent ce milieu malsain et dangereux pour la santé humaine. Elle peut avoir des effets importants sur la santé et la biosphère. Où la pollution est divisée en types : pollution de sol, pollution d'air, pollution d'eau [17].

I. 9 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau se caractérise par toute modification de sa qualité et de ses propriétés, la rendant inapte à un usage sûr et perturbant l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Elle peut impacter tant les eaux de surface, comme les rivières et les lacs, que les eaux souterraines. Ses origines principales résident dans les activités humaines, les industries, l'agriculture, le rejet de déchets domestiques et industriels qui dissoute dans l'eau [18].

I. 10 Les principaux types des polluants

Les substances solubles organiques et inorganiques sont identifiées comme l'une des principales causes de pollution dans les sources d'eau naturelles consommées par les humains. Elles proviennent principalement les résidus industriels, notamment des produits chimiques comme les médicaments qui dissoute d'une façon rapide. Ces substances altèrent les propriétés physiques et chimiques de l'eau, posant ainsi un risque pour la santé humaine [19].

I. 10.1 Les polluants médicamenteux

I.10.1.1 Les déchets médicamenteux

Comprennent les médicaments non utilisés, les médicaments périmés et tout contenant ayant contenu des médicaments. Ils peuvent se présenter sous forme de boîtes de médicaments partiellement utilisées ou périmées, ainsi que de comprimés, poudres, sirops, aérosols et sprays inhalateurs... La vie d'un médicament ne prend pas fin après sa consommation, mais il est souvent rejeté dans l'environnement, que ce soit directement, comme lorsqu'il est jeté dans des décharges sauvages, contaminant ainsi les eaux, les sols et les sédiments, ou indirectement,

lorsque les résidus sont éliminés dans les eaux usées après avoir été consommés par les patients, et atteignent ensuite les stations d'épuration [20].

I. 11 Sources de pollution par médicaments

Il existe différentes sources de déchets médicamenteux, comme les déchets hospitaliers et les systèmes d'égouts qui transportent les excréments des patients. En outre, les laboratoires pharmaceutiques continuent de rejeter des résidus de synthèse comme des solvants. De plus, le fumier est directement pollué par les produits pharmaceutiques vétérinaires, ainsi que les eaux de surface et souterraines par le ruissellement des champs. Il arrive fréquemment qu'elles circulent dans l'environnement sans être purifiées, ce qui rend leur suivi difficile [20].

I. 12 L'acide clofibrrique

I. 12.1 Définition

L'acide clofibrrique est le métabolite actif des régulateurs lipidiques tels que le clofibrate, l'étofibrate et l'étofyllinclofibrate. Ce médicament présente une résistance à la biodégradation et persiste longtemps dans l'environnement. L'AC (acide clofibrrique) est l'un des métabolites médicaments les plus fréquemment détectés dans les eaux ouvertes. La présence de composés pharmaceutiquement actifs et de leurs métabolites dans les systèmes aquatiques suscite des inquiétudes en raison de leur persistance et de leur ubiquité. Cependant, la biodégradabilité et l'écotoxicité de nombreux de ces composés restent encore inconnues. L'AC a été identifié dans la plupart des systèmes aquatiques, notamment les rivières, où les contaminants pharmaceutiques ont été surveillés [21].

I. 12.2 Origine

Le composé le plus souvent voire systématiquement retrouvé dans les eaux usées, l'eau de surface, l'eau souterraine et l'eau potable c'est l'acide clofibrrique [22].

Plus de 80 composés pharmaceutiquement actifs (PhAC), appartenant à différentes classes de médicaments, ont été identifiés à des concentrations allant jusqu'à $\mu\text{g/l}$ dans les eaux usées, les eaux de surface et les eaux souterraines. Ces composés posent des défis environnementaux et nécessitent une surveillance continue pour évaluer leur impact sur les écosystèmes aquatiques [23].

I. 12.3 Impact de l'acide clofibrrique sur l'Homme

L'utilisation de ces médicaments peut entraîner des troubles gastro-intestinaux tels que des vomissements et de la diarrhée. Il existe de rares cas de perte de cheveux, de dysfonction érectile et de douleurs musculaires. Des pathologies peuvent apparaître après un traitement prolongé avec des médicaments régulant les lipides sanguins. Chez l'homme, le rhabdomyolyse est l'effet secondaire le plus grave signalé, cependant, il n'existe pas de données concernant les effets sur les animaux à des niveaux environnementaux [22].

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II Introduction

Dans cette section, nous aborderons les approches analytiques et les outils nécessaires à leur application. Nous explorerons les méthodes d'analyse des tiges de *Tamarix articulata*, ainsi que les tests réalisés avec l'acide clofibrrique (AC) en tant que polluant. Cela inclura les expériences d'adsorption sur les tiges de *Tamarix articulata*. Nous discuterons également de l'échantillonnage et de la préparation du matériau pour l'analyse, ainsi que de la caractérisation de sa texture afin d'évaluer ses propriétés adsorptives. Enfin, nous décrirons les propriétés physico-chimiques de l'AC et la méthodologie pour son analyse par spectrophotométrie UV. Enfin, nous exposerons le protocole suivi pour les expériences de l'adsorption du polluant sur les tiges de *Tamarix articulata*.

II.1 Choix de l'adsorbant

Nous avons opté pour les tiges de *Tamarix articulata* dans notre étude après une recherche approfondie. Cette espèce végétale présente un manque notable de travaux scientifiques, et son caractère endémique a été un facteur déterminant dans notre choix.

II.2 Choix du polluant

Depuis les années 1980, des résidus de médicaments ont été détectés dans les eaux traitées par les stations d'épuration et dans les écosystèmes aquatiques naturels. Ces substances, conçues pour avoir un impact biologique sur les organismes, sont considérées comme des contaminants microscopiques en raison de leur potentiel nuisible pour l'environnement et la santé humaine. Parmi ces substances, l'acide clofibrrique (AC), un produit de dégradation du médicament hypolipémiant clofibrate, est fréquemment observé dans les effluents des stations d'épuration. Sa persistance dans l'eau est telle qu'il est présent dans tous les rejets aquatiques. Le tableau (II-1) présente les principaux aspects physico-chimiques de l'acide clofibrrique.

Tableau II-2 : Les propriétés physico-chimiques de l'AC [22].

Nom	-(4-chlorophenoxy)-2-methyl propionic acid
Structure	$C_{10}H_{11}ClO_3$
pH	4,5
PKa	3,6
La longueur d'onde (nm)	229
La masse molaire (g/mol)	214.6
Solubilité dans l'eau (mg/L)	583
Solubilité dans méthanol (mg/L)	1-5
Point de fusion (°C)	120-122

II. 3 Caractérisation de biosorbant

Afin d'étudier les propriétés du biosorbant examiné dans ce projet et d'approfondir notre compréhension des mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, nous avons réalisé une analyse physico-chimique.

II. 3.1 Caractérisation texturale par microscopie électronique à balayage

Pour analyser les surfaces des échantillons, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) en mode d'électrons rétrodiffusés avec un microscope Zeiss Supra 55, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie. (Quorum Q150R ES).

II. 3.2 Spectrométrie de fluorescence X

Nous avons analysé la composition élémentaire du catalyseur en utilisant la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon à l'échelle microscopique.

II. 4 Mode opératoire

II. 4.1 Préparation de l'acide clofibrique

Pour préparer une solution mère d'acide clofibrique (AC) à 10 mg/L, on dissout la quantité appropriée d'AC dans de l'eau distillée. Ensuite, on obtient des solutions filles de différentes concentrations en diluant cette solution mère.

II. 4.2 Essais d'adsorption de l'AC sur les tiges de TA

Pour les essais d'adsorption, nous avons préparé des tiges de *Tamarix articulata* (TA) en les broyant et en les tamisant à un diamètre de 0,5 mm pour optimiser leur capacité d'adsorption. Ensuite, nous avons placé 10 g de ces tiges dans une série de béchers de 250 mL contenant une solution d'acide clofibrigue (AC) avec des concentrations variant de 2,5 à 10 mg/L. Après chaque intervalle de temps fixé à température constante, nous avons filtré les échantillons et mesuré les concentrations résiduelles d'AC à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible (type SECOMAM, modèle Uviline 9400C) à une longueur d'onde de 229 nm.



Figure II-3 : UV-visible.

Pour optimiser l'adsorption, l'influence de divers paramètres a été étudiée, notamment le temps de contact, la concentration initiale, le pH (de 1 à 10) et la température (de 20 à 50 °C).

La quantité de produit adsorbé est exprimée en mg de soluté par gramme de solide biosorbant est donnée par la relation (II-1).

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

La quantité de polluant adsorbée à l'équilibre donne La relation (II-2) :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m}$$

Où :

q_t : Capacité de biosorption à l'instant t .

q_e : Capacité de biosorption à l'équilibre.

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L).

m : Masse du biosorbant (g).

II. 5 Étude cinétique

Une quantité de 0,1 g de chaque biomasse a été mise en contact avec 100 mL, rapport de 1 g/L, de solution contenant 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 mg/L pour l'AC. Les concentrations ont été sélectionnées après quelques tests d'adsorption. Les échantillons ont été agités pendant 1 heure.

II. 6 Étude des isothermes

Dans notre étude, nous avons examiné comment la concentration initiale de l'acide clofibrique (AC) affecte le biosorbant TA. Nous avons varié la concentration initiale de l'AC de 2,5 à 10 mg/L. Les rapports solide-liquide utilisés sont les mêmes que ceux indiqués précédemment. Le temps de contact a été déterminé par la cinétique d'adsorption jusqu'à atteindre l'équilibre.

II. 7 Modélisation des cinétiques de biosorption

La cinétique d'adsorption est un aspect crucial pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant. Elle permet de comprendre comment la quantité de polluant adsorbée varie au fil du temps et fournit des informations sur les mécanismes et les transferts de solutés. En général, les vitesses d'adsorption sont plus lentes en phase liquide, ce qui entraîne des délais pour atteindre l'équilibre. Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés, notamment le modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre) et le modèle de Blanchard (pseudo-second ordre).

II. 7.1 Modèle Lagergren

Le modèle de Lagergren [24] est une expression de pseudo-premier ordre utilisée pour décrire l'adsorption liquide-solide. Il s'applique à l'adsorption de solutés sur des surfaces solides hétérogènes. La vitesse d'adsorption dépend de la quantité adsorbée, notée (q_t). elle est représentée de la manière suivante (II-3) :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

L'intégration de l'équation (II-3) donne [25] :

$$\ln(q_e - q_t) = -\frac{K_1}{2.303} t + \ln q_e$$

Nous établissons des graphiques de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour chaque concentration étudiée. Cette démarche nous permet de déterminer les constantes K_1 ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Où :

q_e et q_t : sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , respectivement (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : Temps (min) [25].

II. 7.2 Modèle de Blanchard

Le modèle de Blanchard [26], linéarisé par Ho [27], est utilisé pour analyser la cinétique de sorption. Ce modèle correspond à un modèle de pseudo-second ordre. Il suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la quantité adsorbée. S'écrit par la relation (II-5) :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation (II-5) donne la relation (II-6) [28] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2}$$

D'une même façon on tracer des graphiques de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de temps pour chaque concentration étudiée. Nous permet de déterminer les constantes K_2 ainsi que q_e .

Où :

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ($g/mg.min^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

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

t : Temps (min) [28].

Tableau II-3 : Les principaux modèles de la cinétique d'adsorption.

Modèle	Expression mathématique	Tracé
pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k}{2.303} t$	$\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t
pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{qt}$ en fonction de t

II. 8 Modélisation des isotherme de biosorption

II. 8.1 Isotherme de Langmuir

Ce modèle empirique est couramment utilisé pour analyser les résultats de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Il suppose que le solide possède une capacité d'adsorption maximale q_{max} due à un nombre limité de sites d'adsorption formant une couche monomoléculaire. À température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale q_{max} , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K_L par une équation spécifique, donné par la relation suivante (II-7) [29] :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Des développements de l'équation (II-7) ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées [28] :

Langmuir I :

Ce modèle est donné par la formule linéaire suivante (II-8) :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \frac{1}{K_L q_m C_e}$$

On trace la droite de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{c_e}$ nous permet de déterminer la constante de Langmuir K_L et la capacité d'adsorption maximale déterminée par ce modèle q_m [28].

Langmuir II :

Ce modèle est donné par la formule linéaire suivante (II-9) :

$$\frac{c_e}{q_e} = c_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$

On trace la droite de $\frac{c_e}{q_e}$ en fonction de c_e nous permet de déterminer la constante de Langmuir k_L et q_m .

Avec :

q_e : La quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g).

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

q_m : La capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

K_L : La constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (L/mg).

On trace la droite de $\frac{c_e}{q_e}$ en fonction de c_e nous permet de déterminer la constante de Langmuir k_L et q_m [28]

L'équation de Langmuir, théoriquement fondée, est couramment utilisée pour modéliser l'équilibre d'adsorption. Elle est appréciée pour sa simplicité et la signification physique de ses paramètres q_m et K_L représente la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface solide, tandis que q_m correspond à la quantité de soluté adsorbée par gramme de solide, formant une couche monomoléculaire. Cette simplicité découle des hypothèses que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que l'énergie d'adsorption est indépendante de la couverture de surface, excluant ainsi les interactions entre espèces adjacentes adsorbées. Un autre aspect clé est le facteur de séparation R_L , qui aide à prédire si un système d'adsorption est favorable ou non [27], donné par la relation suivante (II-10).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable, lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

II. 8.2 Isotherme de Freundlich

Cette équation, fréquemment utilisée pour modéliser l'équilibre d'adsorption entre un soluté et une surface solide, est formulée comme suit **(II-11)** [30] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

La linéarisation de cette équation (II-11) donne la relation suivante **(II-12)** [31] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

On trace la droite de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ nous permet de déterminer la constante de K_F et n .

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/m).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K_F et $\frac{1}{n}$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné [31].

Les paramètres de Freundlich, constants pour un couple adsorbant-adsorbat, sont déterminés expérimentalement à une température spécifique. Ce modèle, applicable aux milieux dilués, ne suppose pas de capacité maximale d'adsorption et considère les interactions adsorbant-adsorbat. Le paramètre K_F représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre, tandis que $1/n$ mesure l'intensité d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface.

Tableau II-4 : Les principaux modèles d'isotherme d'adsorption.

L'isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$
Langmuir I	$\frac{q}{q_m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{c_e}$
Langmuir II		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III Introduction

Dans ce chapitre, nous examinons les résultats de notre travail sur l'élimination de l'acide clofibrigue par adsorption sur les tiges du *Tamarix articulata*, où nous avons fait des analyses sur divers facteurs influents sur ce processus. En suite évaluant la cinétique par deux modèles (Lagergren et Blanchard) et l'isotherme par les modèles de Langmuir et Freundlich pour interpréter nos observations.

III. 1 Caractérisation de biosorbant

III. 1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) (acquises par diffusion des électrons secondaires à une échelle d'environ 10 μm) des surfaces des échantillons préparés, figure (III-4), révèlent une structure poreuse. En revanche, l'image MEB de TA exhibe une morphologie de surface à la fois hétérogène et lisse.

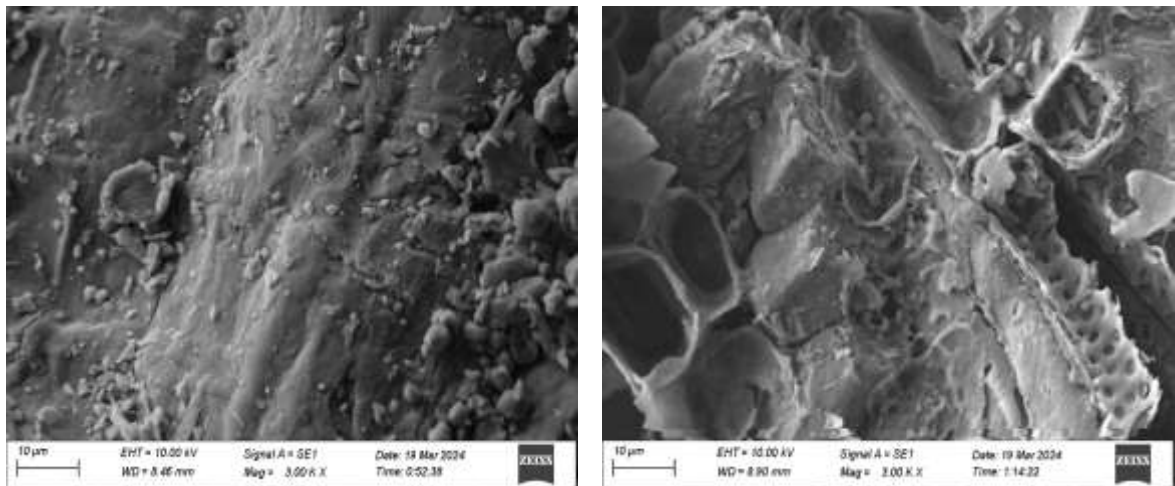


Figure III-4 : Caractérisation par le MEB.

III. 1.2 Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Les compositions élémentaires qualitatives des tiges de *Tamarix articulata* ont été étudiées par microanalyse X figures (III-5).

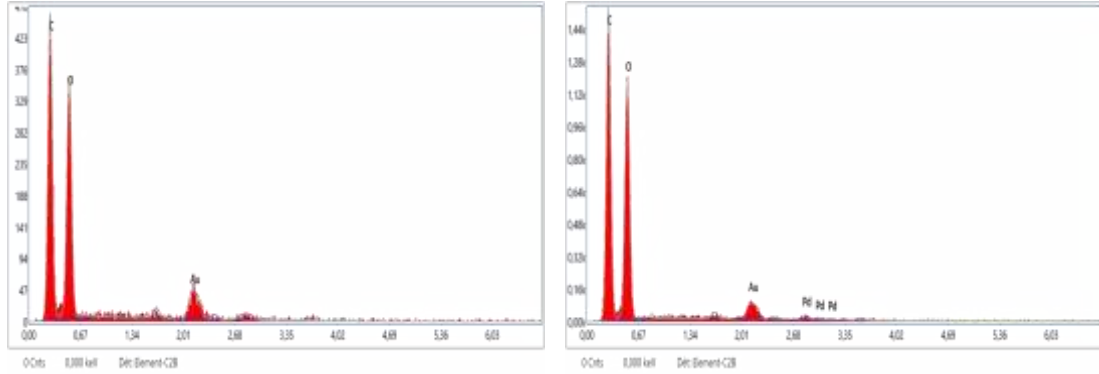


Figure III-5 : Caractérisation par EDX.

La microanalyse à dispersion d'énergie (MEB/EDX) du TA indique la présence du carbone et de certains hétéroatomes, tels que O et Pd originaires des protéines et enzymes présents dans la paroi cellulaire de la tige.

III. 2 Courbe d'étalonnage de l'AC

Nous avons effectué des essais pour calibrer le polluant en utilisant des solutions diluées à une longueur d'onde de 224 nm. Les résultats ont montré une corrélation linéaire satisfaisante, validant cette méthode pour l'analyse du polluant. Les absorbances des solutions ont été mesurées avec un spectrophotomètre UV-Vis. Le tableau ci-dessous présente les résultats de ces mesures, qui ont servi à tracer la courbe d'étalonnage illustrée dans la figure (III-6).

Tableau III-5 : les absorbances de l'analyse spectrométrique de la courbe d'étalonnage.

C (mg/L)	0	2,5	5	7,5	10
A	0	0,157	0,305	0,491	0,574

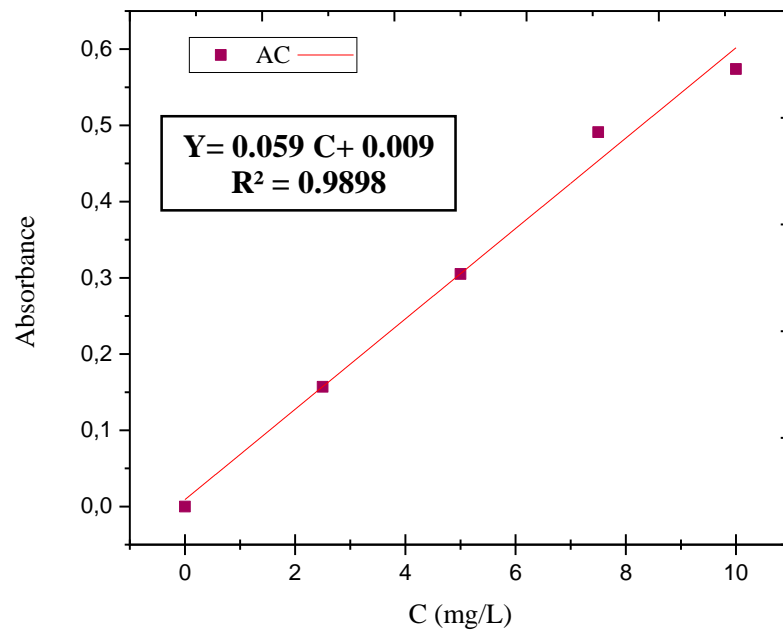


Figure III-6 : Courbe d'étalonnage de l'AC.

On observe que la courbe produit une équation linéaire $A = 0,0593 \times C$, représentant l'absorbance en fonction de la concentration de l'AC, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9898$, indiquant un ajustement linéaire de qualité. Cette équation est utilisée pour déterminer la concentration d'une solution spécifique.

III. 3 Essais d'adsorption d'AC par le TA

III. 3.1 Effet de pH initial de la solution d'AC

La figure III- 7 présente l'effet de pH initial sur la capacité d'adsorption d'AC par le TA :

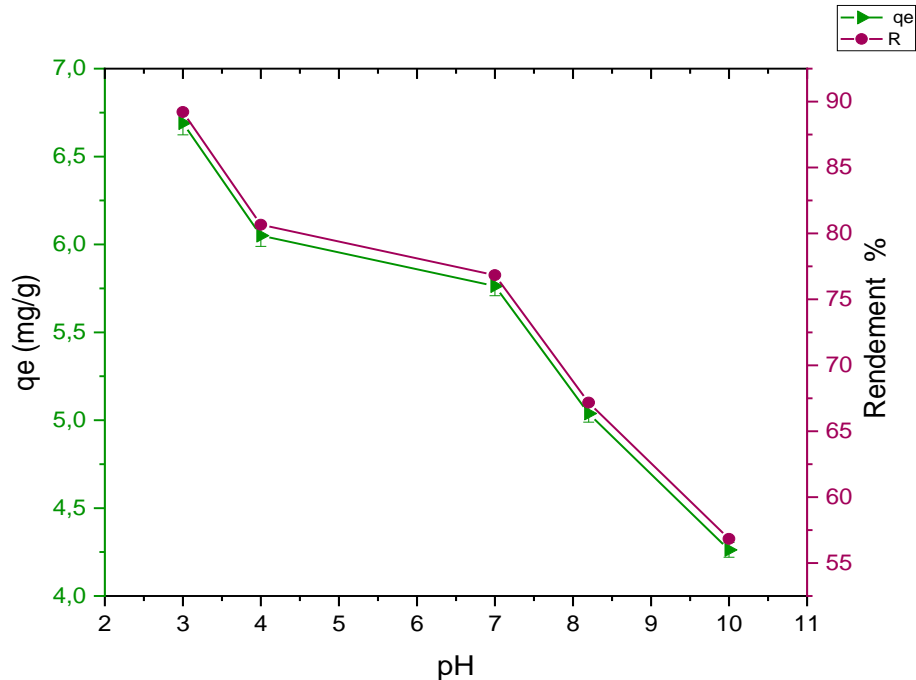


Figure III-7 : Effet de pH de solution d'AC sur la capacité d'adsorption d'AC

(T = 25 °C ; C = 7, 5 mg/L ; temps = 60 min).

Selon la figure III-7, nous observons que l'adsorption atteint son niveau maximum, avec un rendement de 90 %, au début du processus à pH de 3, Ensuite diminue progressivement jusqu'à atteindre un rendement de 55 % pH de 10. À un pH élevé les espèces anioniques de l'AC libèrent des ions OH^- pour occuper les sites actifs du TA, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption de l'AC.

En revanche, à des pH acides, l'adsorption de l'AC atteint son maximum en raison de la réduction de la charge des groupes acides de l'AC.

III. 3.2 Cinétique d'adsorption de l'AC à différentes concentration sur le TA

La figure III- 8 présente l'effet de la cinétique d'adsorption de l'AC à différentes concentration sur le TA :

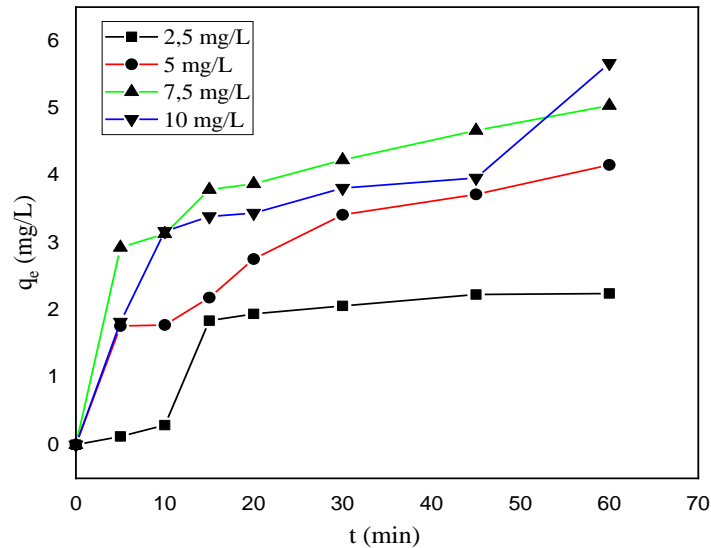


Figure III-8 : Effet de la cinétique d'adsorption de l'AC à différentes concentration sur le TA ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4, 5$, temps = 60 min).

L'observation des courbes révèle un processus d'adsorption en deux phases distinctes : une première phase rapide, observée dans les premières minutes, suivie d'une deuxième phase plus lente où aucun site d'adsorption n'est plus disponible pour les solutés.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans l'adsorption de l'AC est d'environ 60 minutes de contact.

III. 3.3 Effet de concentration initiale d'AC par le TA

Nous avons calculés les quantités adsorbées de l'acide clofibrique en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre à la température 25 °C. La figure III-9 présente l'effet d'isotherme d'adsorption de ce composé sur le biosorbant TA.

L'isotherme monte initialement avec une forte inclinaison à faible concentration de C_e , et les valeurs de Q_e indiquent que de nombreux sites d'adsorption sont facilement accessibles au début. Par la suite, la courbe atteint un plateau, signalant que l'adsorbant est saturé à ce point. Selon la classification de Giles et al [32], L'adsorption de l'acide clofibrique sur le TA est de type L, indiquant une grande affinité entre l'acide clofibrique et le TA.

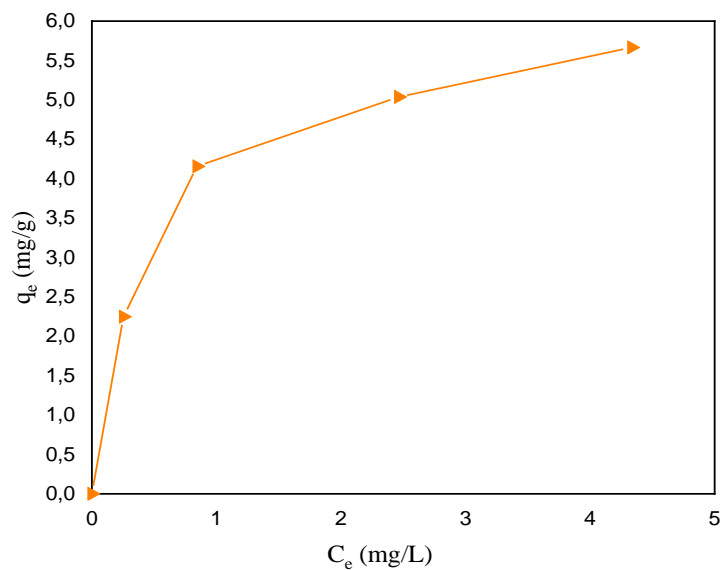


Figure III-9 : Effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption de l'AC (pH = 4, 5, $T^\circ = 25$ °C, t = 60 min).

III. 3.4 Effet de température de milieux

La température est un facteur crucial, influençant le transport, l'adsorption et la fixation de l'adsorbat sur les parois des pores. La figure III-10 illustre l'adsorption de l'acide clofibrique sur le *Tamarix articulata* à des températures de 20, 30, 40 et 50 °C.

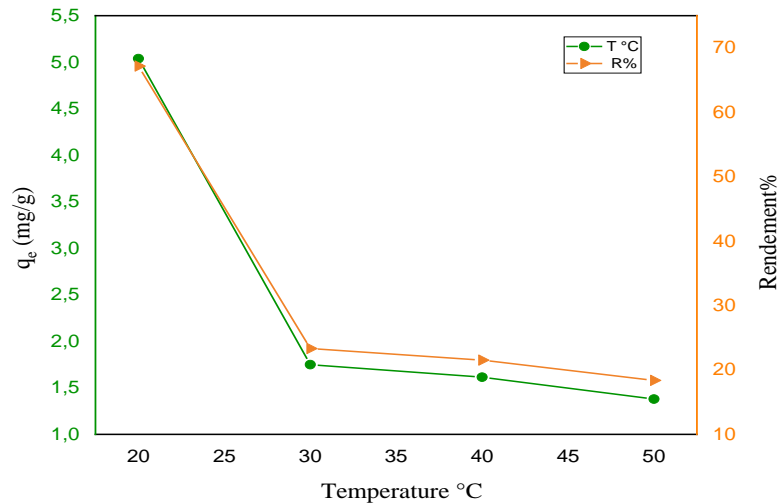


Figure III-10 : Effet de température de milieu sur la capacité d'adsorption de l'AC (pH = 4, 5, t = 60 min).

On observe une diminution progressive de l'efficacité d'élimination de l'AC par le TA, passant de 70 % à 20 % avec l'augmentation de la température de 20 à 50 °C. Ce phénomène s'explique par le caractère exothermique du processus d'adsorption et par l'affaiblissement des liaisons entre l'AC et les sites actifs de la biomasse à des températures plus élevées.

III. 4 Modélisation des cinétique de biosorption

La détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption de l'AC par l'adsorbant TA a été faite en appliquant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren), et le pseudo-deuxième ordre (modèle de Blanchard).

III. 4.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

La figure III-11 présente l'application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de L'AC par TA à différentes concentration initiales de l'AC :

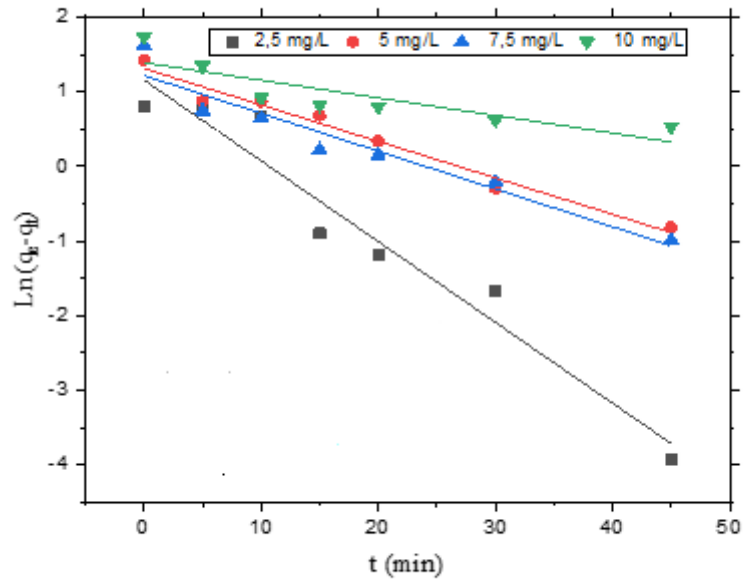


Figure III-11 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'AC sur le TA.

Ce modèle postule que la vitesse cinétique est proportionnelle à la concentration résiduelle du soluté dans la phase liquide. Le graphique des représentations linéaires de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour l'adsorption de l'acide clofibrique, illustré à la figure (III-11), a permis de déterminer les paramètres de vitesse (k_1) ainsi que les coefficients de détermination, comme indiqué dans le tableau (III-6).

III. 4.2 Modèle cinétique du pseudo- deuxième ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre stipule que la vitesse de disparition d'un soluté en phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration. La figure (III-12) montre les graphiques linéaires de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de l'acide clofibrique sur la biomasse TA. Les paramètres K_2 , q_e et les coefficients de détermination ont été calculés à partir de ces graphes et sont présentés dans le tableau (III-6).

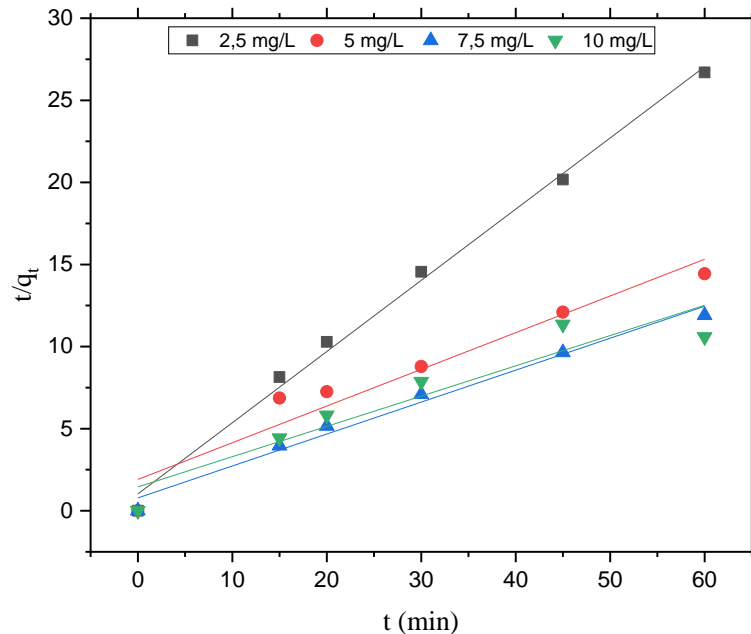


Figure III-12 : Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'AC sur le TA.

Le tableau (III-5) présente les constantes de vitesse pour les deux modèles cinétiques, ainsi que les quantités adsorbées à l'équilibre, théoriques ($q_{e, cal}$) et expérimentales ($q_{e, exp}$), pour la biomasse étudiée. La validité des modèles est jugée à partir des valeurs du coefficient de régression linéaire R^2 , également listées dans le tableau. Les coefficients de détermination pour le modèle de pseudo-premier ordre sont inférieurs à ceux du modèle de pseudo-second ordre, avec des quantités d'adsorption calculées plus proches des valeurs expérimentales. D'autres études confirment que l'équation de vitesse de pseudo-second ordre modélise efficacement l'adsorption de l'AC [28].

Tableau III-6 : Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour la biomasse étudiée.

Adsorbat	TA			
C_0 of AC (mg/L)	2,5	5	7,5	10
q_{eq} (exp) (mg/g)	02,25	04,16	05,04	05,67
Pseudo-premier ordre				
K_1 (min ⁻¹)	$1,08 \times 10^{-1}$	$5,26 \times 10^{-2}$	$5,49 \times 10^{-2}$	$3,49 \times 10^{-2}$
q_1 (cal) (mg/g)	03,18	03,86	03,53	04,51
R^2	0,948	0,957	0,868	0,815
Pseudo-second ordre				
K_2 (g/mg.min)	$1,83 \times 10^{-1}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$4,83 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-2}$
q_2 (cal) (mg/g)	02,30	04,47	05,14	05,42
R^2	0,995	0,937	0,984	0,891

III. 5 Modélisation des isothermes de biosorption

Pour analyser les isothermes d'adsorption de l'acide clofibrrique sur le *Tamarix articulata*, nous avons utilisé les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles nous ont permis de déterminer les capacités maximales d'adsorption du biosorbant pour la molécule étudiée.

III. 5.1 Isotherme de Langmuir

La figure III-13 montre la transformation linéaire du modèle de Langmuir. À partir des valeurs expérimentales de C_e et q_e , nous avons utilisé la régression linéaire pour calculer les constantes K_L et q_{max} .

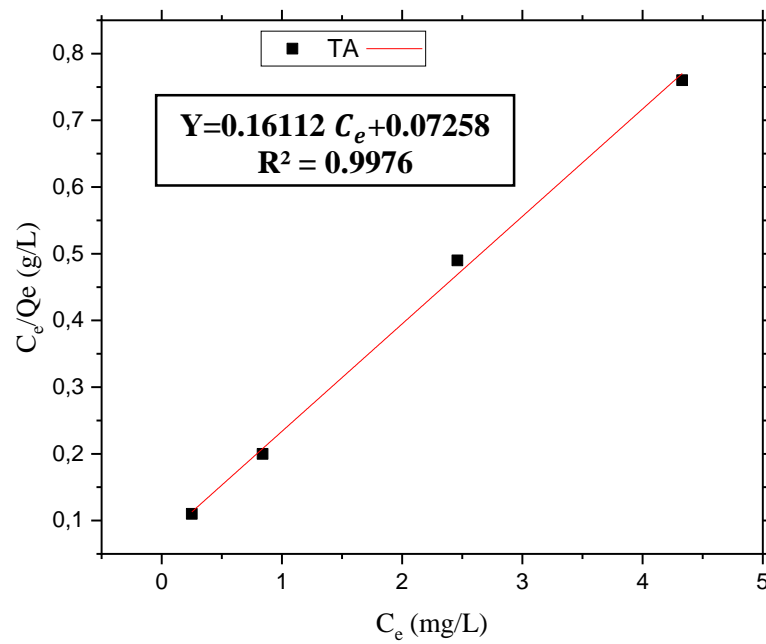


Figure III-13 : Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

III. 5.2 Isothermes de Freundlich

La figure III-14 représente la transformée linéaire de Freundlich, à partir des valeurs expérimentales de C_e et q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire, K_F et n .

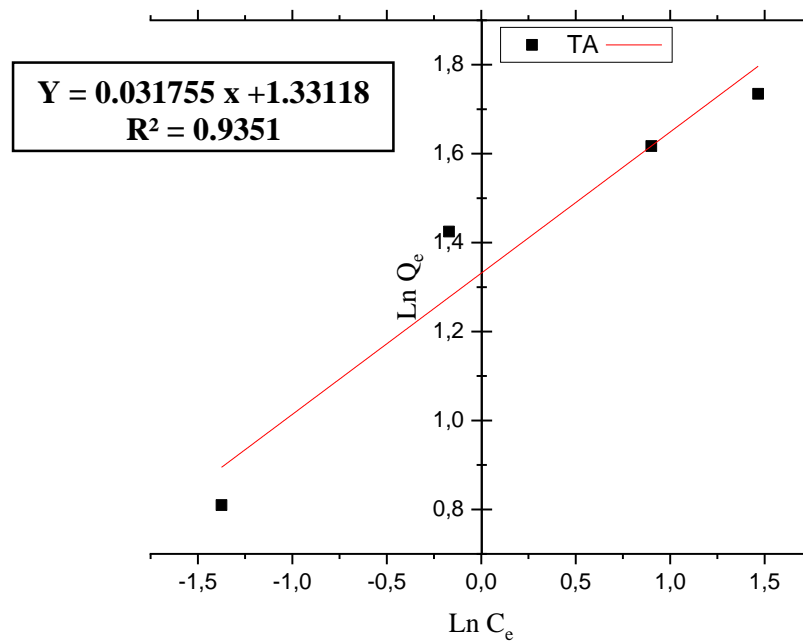


Figure III-14 : Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

Tableau III-7 : Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de l'acide clofibrique sur le *Tamarix articulata*.

Adsorbant	
TA	
Langmuir	
q_m (mg/g)	06,20
b (L/mg)	2,19
R_L	0,084
R^2	0,998
Freundlich	
K_F (mg/g) (mg/L) ^{1/n}	03,79
N	3,15
R^2	0,935

Le tableau (III-7) présente les constantes des modèles mathématiques et le coefficient de détermination (R^2), qui évalue la précision de la correspondance entre la fonction et sa variable. L'adsorption de l'AC sur la biomasse suit un comportement similaire, avec une bonne corrélation pour le modèle de Langmuir ($R^2 > 0,99$). Cela indique des sites d'adsorption homogènes énergétiquement et une adsorption en monocouche. Selon ce modèle, la capacité maximale de biosorption du TA (q_{max}) est de 6,20 mg/g. La valeur de R_L (pour une concentration initiale de 5 mg/L et à 20 °C) est de 0,084, indiquant une adsorption favorable ($0 < R_L < 1$). Le tableau (III-7) montre également que la valeur de n est supérieure à 1 ($n \geq 2,20$), confirmant l'adsorption favorable de l'AC par le TA. Le paramètre $1/n$ du modèle de Freundlich, qui varie entre 0 et 1, suggère une surface de l'adsorbant de plus en plus hétérogène [33]. En comparant les modèles, Langmuir offre la meilleure corrélation selon le coefficient de détermination R^2 .

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'industrie textile est responsable de la pollution de l'eau en raison de la présence des plusieurs polluants toxiques. L'adsorption sur les tiges de *Tamarix* s'est avéré une méthode efficace pour traiter cette pollution.

Cette étude a permis de caractériser les propriétés physico-chimiques de la biomasse *Tamarix articulata* et les interactions de surface en fonction de divers paramètres expérimentaux.

- ✓ Les images MEB ont montré une surface hétérogène, irrégulière et poreuse.
- ✓ La composition élémentaire de cette biomasse a révélé la présence de carbone et d'hétéroatomes comme O, Nb, et Pd, liés aux protéines et enzymes de la paroi cellulaire.
- ✓ Les expériences de biosorption ont montré une relation entre la quantité adsorbée du polluant AC, pour des concentrations initiales de 2,5 à 10 mg/L, avec des taux de biosorption variant de 89,9 % à 56,7 %.
- ✓ L'adsorption est optimale à pH = 3.
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale du polluant entraîne une hausse de la capacité d'adsorption de 2,25 à 5,67 mg/g.
- ✓ La température croissante réduit cette capacité de biosorption.
- ✓ Les résultats expérimentaux, corrélés avec divers modèles cinétiques et isothermes, montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique par le TA, tandis que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'adsorption.
- ✓ La capacité maximale d'adsorption obtenue pour l'AC par TA est de 6,20 mg/g.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ce matériau, suggérant une application potentielle à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels.

L'adsorption d'acide clofibrique par les tiges de TA a été modélisée par deux isothermes telles que : Langmuir, Freundlich, L'ajustement des résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption de l'AC par le modèle de Langmuir est plus approprié que les autres modèles.

La caractérisation de TA par le MEB et l'EDX nous a montré la répartition de l'AC sur les tiges de TA.

Enfin, nous pouvons conclure, que les tiges de la plante *Tamarix articulata* peuvent être utilisées efficacement comme adsorbant, sans aucun traitement, pour l'élimination d'AC à partir de solution aqueuse, cet adsorbant est disponible et bon marché.

Les références bibliographiques

- [1] A.BEN MESSAOUD; Application de l'adsorption et la photocatalyse pour la dégradation du Rouge Congo; Chardaia: Université Ghardaia.
- [2] H.D.BOURAS, N. H. M ; The use of an agricultural waste material from Ziziphus jujuba as a novel adsorbent for aqueous solution. Molecular liquids; 1036-1046.
- [3] B.E. TASTAN, S. E ; Effective bioremoval of reactive dye and heavy metals by *Aspergillus versicolor*; Bioresource Technology; 101 (3), 870–876.
- [4] O.BEN HOUIT, D; Élimination d'un colorant cationique par bio sorption en milieu aqueux en utilisant une biomasse , végétale; Ghardaïa: Université de Ghardaïa.
- [5] M .CHAOUCH, H; Adsorption d'un colorant sur la perlite ;Bordj Bou Arreridj : Université de Bordj Bou Arreridj .
- [6] H.N.SALAH; Étude de la dégradation photo catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane en suspension aqueuse et en lit fixe;constantine: Université Mentouri constantine.
- [7] S .OUIKIEN, N; Étude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive; Tizi ouzo: Université de Tizi ouzo.
- [8] A.GUEDIRI; Optimisation de la synthèse de nouveaux matériaux : application à l'élimination des polluants organiques; Setif: Université Farhat Abbas Setif 1.
- [9] I.HARIZI; Synthèses et caractérisation des matériaux à base de zéolithe et d'hydroxydes doubles lamellaires : Application à l'élimination des colorants; Setif: Université Farhat Abbas Setif 1.
- [10] F.SADOUKI ; B. TOUIL ; Elimination du bleu mythylène par adsorption sur charbon actif ; Mémoire de fin d'étude de master académique ; Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem.

- [11] A.HANECHÉ; Évaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale; Oum El Bouaghi: université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.
- [12] B.BESTANI; Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques; Sidi bel Abbes : Université de Sidi bel Abbes .
- [13] F. AL MARDINI, A; Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; université de Poitiers .
- [14] M. ALNUQAYDAN; *Tamarix articulata* Extracts Exhibit Antioxidant Activity and Offer Protection against Hydrogen Peroxide-Mediated Toxicity to Human Skin Fibroblasts; science médicale, biotechnologie médicale, 3295-3306.
- [15] Battandier, M.A. (1907) 'Revision de *Tamarix* algériens et description de deux espèces nouvelles', Bulletin de la Société Botanique de France, 54(5), pp. 252–257. doi:10.1080/00378941.1907.10831266.
- [16] Elamin, M. M. (2017). Phytochemical and Ethnobotanical Study about Tamarisk Gallica in a North Africa South-West of Algeria. Global Journal of Medical Research, 2(BD), Volume XVII, Issue 1, Version I, Year 2017.
- [17] A.SELLAL; Étude de la pollution de Oued K'sob (région de Bordj Bou Arreridj) et de l'effet phyto-accumulateur de *Phragmites australis*; Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif.
- [18] H. Ben MANSOURA, O. B; Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ; Water Science, 209-238.
- [19] F.BEN SAID, D; Gestion des déchets médicamenteux de la commune de Tizi-Ouzou : Enquête auprès des ménages et des officines; TIZI-OUZOU : Université de MOULOUD MAMMARI TIZI-OUZOU .
- [20] F. BOUBIDI, C. Z; Test de cytotoxicité d'un principe actif le citrate de clomifène sur un modèle cellulaire ciliée d'eau douce *Paramecium* sp; Jijel: Université Mohamed El Sedik Ben Yahia Jijel.

- [21] R.SALGADO, A.OEHMEN, G.GARVALHO, & J.p.NORANHO; Biodegradation of clofibrac acid and identification of its metabolites. *Hazardous Materials* , 182-189.
- [22] D. ABBAS, & D.MAKHLOUFI; Valorisation de déchets textiles en vue de l'élimination d'un composé d'origine pharmaceutique (Acide Clofibrac) par adsorption ;Bejaia: Université de Bejaia.
- [23] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *K sven. Vetenskapsak. Handl.*, 24 (1898) 1-39.A.
- [24] B. THOURAYA, A. O; Évaluation d'un charbon actif élaboré à partir de noyaux d'olives utilisé comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds des phases aqueuses; *Science*, 88-99.
- [25] G. Blanchard, M. Maunay, G. Martin Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.*, 18 (1984) 1501-1507.
- [26] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, 76 (1998) 822-827.
- [27] H.DAHMANI, I; Élimination des cyanures par adsorption sur alumine activée; Boumerdes: Université M'hamed Bougara Boumerdes.
- [28] T.CHOUCHANE, S. A; Élimination du manganèse en solution par le Kaolin Étude cinétique et thermodynamique; *Science* , 313-335.
- [29] L.NAIDJA; Élimination du colorants orange en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption; Constantine: Université de Constantine.
- [30] H.M.F. Freundlich, « Over the adsorption in solution », *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 385-471.
- [31] R. BOUDIA; Étude comparative de l'élimination de colorant textile par deux adsorbant naturel et active; Sidi Bel Abbes: Université Djilali Ali Liabes, Université de Sidi Bel Abbes.
- [32] S.LEMOUEDDA ; I. MADOUI ; Élimination du Bleu de Méthylène par adsorption sur les Coquilles de noix ; constantine 03 : universite salah boubnider.

[33] A. AZI ; A. IDDOU et M. SAID OUALI ; Hg(II) Sorption from Aqueous Solution by Blast-furnace Slag ; J.Canada 2007. Volume 42, No.1.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique
Faculté des sciences et
Technologie
Département génie
Des procédés
Années universitaire
2023/2024

جامعة غرداية



Université de Ghardaïa

كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	BENCHADI Wassila	
Examineur 1	MOULAI Keroumia	
Examineur 2	BENCHEIKH Salaheddine	
Encadrant	BOURAS Hadj Daoud	

Soussigne Dr : BENCHADI Wassila
Présidente de jury des étudiante (s)

- GUIDOUM Lobna
- Ben HAMOUDA Habiba

Filière : Génie des procédés; Spécialité :Génie chimique

Thème : Étude expérimentale de l'élimination de l'acide clofibrrique par adsorption sur les tiges de *Tamarix articulata* en milieu aqueux

Autorise-le (s) étudiante (s) mentionnée (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaia le: 30/06/2024

Le président de jury
BENCHADI Wassila

Le chef de département

