

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Ben bouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par

**DJELLOULI DELLA Kheira**

Thème :

---

### **Application d'un Procédé Adsorption- Electrochimique d'oxydation avancée au Traitement des Polluants Complexes**

---

Soutenue le. 14/04/2025, devant le jury composé de :

|                           |            |                          |                       |
|---------------------------|------------|--------------------------|-----------------------|
| TAHRAOUI DOUMA Naima      | Professeur | Université UHB de Chlef  | Présidente            |
| HENINI Ghania             | Professeur | Université UHB de Chlef  | Directrice de thèse   |
| LAIDANI Ykhlef            | Professeur | Université UHB de Chlef  | Co-directeur de thèse |
| BELHAKEM Ahmed            | Professeur | Université de Mostaganem | Examineur             |
| BELOUATEK Aissa           | Professeur | Université de Mostaganem | Examineur             |
| BENMALTI Mohamed El Amine | Professeur | Université de Mostaganem | Examineur             |



*À la mémoire de mes très chers parents*

*A mon cher mari*

*A mes chers enfants Anes, Farah et Basma*

*A toute ma famille*

## Remerciements

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Génie des procédés (LGE), du Département de Génie des Procédés de l'Université Hassiba Ben Bouali Chlef et au Laboratoire d'Hydrogéologie du département de Science de la Terre et de l'Univers (STU) du centre Universitaire Ali Kafi Tindouf.*

*Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens à remercier vivement ma directrice de thèse Madame **HENINI Ghania**, Professeur à l'Université Hassiba Ben Bouali –Chlef, d'avoir accepté de diriger ce travail, pour m'avoir constamment encouragé, pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour son soutien permanent et son aide précieuse, pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et de m'avoir orientée vers le chemin de la recherche scientifique. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de mon respect le plus profond.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **LAIDANI Ykhlef**, Professeur à l'Université Hassiba Ben Bouali –Chlef, pour avoir co-diriger ce travail de thèse. Je le remercie de m'avoir fait profiter de ses compétences et ses connaissances, pour ses critiques constructives et ses conseils éclairés, ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma reconnaissance infini.*

*J'adresse mes remerciements les plus cordiaux à Madame **TAHRAOUI DOUMA Naima**, Maître de Conférence à l'Université UHB de Chlef, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.*

*Je suis très honoré que, Monsieur **BELHAKEM Ahmed**, Monsieur **BELOUATEK Aissa** et Monsieur **BENMALTI Mohamed El Amine**, professeurs à l'Université **ADBELHAMID IBN BADIS** Mostaganem, aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils ont porté.*

*Un grand merci à ma petite famille qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles.*

*Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes vifs remerciements à toutes les personnes qui, de diverses façons et à différents moments, m'ont apporté leur aide et leur soutien.*

## ملخص

الهدف من هذا البحث هو تطوير طريقة تجمع بين الامتزاز والأكسدة باستخدام تقنية Electro-Fenton لإزالة الأموكسيسيلين (AMX) والباراسيتامول (PCM) من المحاليل الاصطناعية. تم استخدام المادة الماصة الحيوية المستخلصة من ألياف أوراق نخيل براهيا إدليس (FBE Brahea Edulis) كعامل ماص في المرحلة الأولى لمعالجة الملوثين بشكل منفصل في المحلول. تم توصيف FBE باستخدام تقنيات مثل IRTF، MEB، BET و DRX، حيث أظهرت المادة تركيباً سطحياً غير منتظم وخشن مع هيكل مسامي جيد التكوين، و سطح محدد يبلغ 124 م<sup>2</sup>/غ. تم تحديد الظروف المثلى لامتصاص الأموكسيسيلين (AMX) عند درجة حموضة 6 وتركيز 6 جرام/لتر من FBE، مع تركيز ابتدائي للملوث قدره 50 ملغ/لتر، ومدة امتصاص بلغت 90 دقيقة، حيث وصلت فعالية الإزالة إلى 58%. أما بالنسبة للباراسيتامول (PCM)، فقد تجاوزت فعالية الإزالة عن طريق الامتزاز 89%. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز للأموكسيسيلين (AMX) هي عملية تلقائية وماصة للحرارة بإنثالي تفاعل قدره 37,155 كيلوجول/مول، بينما كانت عملية الامتزاز للباراسيتامول (PCM) تلقائية وطاردة للحرارة بإنثالي قدره 17,085 كيلوجول/مول. أظهرت نتائج دراسة الحركية أن عملية الامتصاص تتبع نموذج الترتيب الثاني. أما نمذجة الأيزوثيرمات للامتزاز فقد أظهرت أن نموذج Langmuir هو الأنسب لوصف عملية الامتزاز، مقارنة بنماذج Temkin و Freundlich بالنسبة للأموكسيسيلين والباراسيتامول.

في الجزء الثاني من هذه الدراسة، تم تقييم فعالية تطبيق عملية Electro-Fenton لمعالجة مركبي AMX و PCM في محلول مائي. تم تحديد الظروف المثلى للتفاعل باستخدام أنود من البلاتين وكاثود من لباد الكربون، حيث شمل ذلك تركيز الحديد الثنائي بمقدار 0,1 مللي مول، وشدة تيار 300 مللي أمبير، ودرجة حموضة 3 pH، مع تركيز 0,13 مللي مول من AMX و 0,33 مللي مول من PCM. تحت هذه الظروف المثلى، تم تحقيق نسب تحلل بلغت 96% و 94% للمركبين AMX و PCM على التوالي، مع استهلاك طاقة قدره 8,25 كيلوواط ساعة/كجم لـ AMX و 8,42 كيلوواط ساعة/كجم لـ PCM.

في الجزء الأخير من الدراسة، تم تقييم معالجة هذه الملوثات باستخدام عملية Electro-Fenton تليها ترشيح بواسطة FBE. تم تحقيق تحلل بنسبة 96% لمركب AMX و 94% لمركب PCM باستخدام القيم المحسنة لعملية Electro-Fenton. أظهرت نتائج تحليل SEM لـ FBE بعد ترشيح المحاليل المؤكسدة أن الحديد كان ممتصاً في مسام الـ FBE. ويشير وجود الحديد في المسام إلى أن الـ FBE يمكن استخدامه كمتز لإزالة الحديد المتبقي الناتج عن عملية Electro-Fenton.

**الكلمات المفتاحية:** ألياف أوراق نخيل Brahea Edulis، أموكسيسيلين، باراسيتامول؛ الامتزاز، النمذجة الحركية والديناميكية الحرارية، Electro-Fenton؛ أنود بلاتيني، اقتران الامتزاز - EF.

## Abstract

The objective of this study is to develop a combined method of adsorption and Electro-Fenton oxidation for the removal of Amoxicillin (AMX) and Paracetamol (PCM) from synthetically prepared solutions. The biosorbent, derived from *Brahea Edulis* palm leaf fibers (FBE), was employed as an adsorbent agent in the first stage of treatment for each pollutant individually. The FBE biosorbent was characterized using FTIR, SEM, BET, and XRD, revealing an irregular, rough surface morphology with a well-formed porous structure and a specific surface area of 124 m<sup>2</sup>/g. The optimal conditions for the adsorption of AMX were found to be at pH 6, with an FBE concentration of 6 g/L, an initial adsorbate concentration of 50 mg/L, and a contact time of 90 minutes, achieving a removal efficiency of approximately 58%. In contrast, the removal rate for PCM by adsorption reached over 89%. Thermodynamic analysis indicated that the adsorption of AMX is spontaneous and endothermic, with a reaction enthalpy of 37.155 kJ/mol, while the adsorption of PCM is spontaneous and exothermic, with an enthalpy of 17.085 kJ/mol. The kinetic study showed that the adsorption process of both pharmaceutical pollutants follows a second-order model. Additionally, the adsorption isotherm modeling demonstrated that the Langmuir model best describes the adsorption process for both AMX and PCM, compared to the Freundlich and Temkin models.

In the second part of this study, the feasibility of applying the Electro-Fenton process for treating AMX and PCM in an aqueous solution was assessed. The optimal conditions for the Electro-Fenton reaction, using a platinum anode and a carbon felt cathode, were determined as follows: a ferrous iron concentration of 0.1 mM, a current intensity of 300 mA, and a pH of 3, with an initial concentration of 0.13 mM for AMX and 0.33 mM for PCM. Under these optimal conditions, the degradation rates reached 96% for AMX and 94% for PCM, with energy consumptions of 8.25 kWh/kg for AMX and 8.42 kWh/kg for PCM.

In the final part of the study, the treatment of these pollutants using the Electro-Fenton process followed by FBE filtration was evaluated. The degradation efficiencies achieved by the Electro-Fenton process were 96% for AMX and 94% for PCM. SEM analysis of the FBE after filtering the oxidized solutions revealed that iron had been adsorbed into the pores of the FBE. The presence of iron in the adsorbent pores indicates that FBE can be effectively used as an adsorbent to remove the residual iron generated by the Electro-Fenton process.

**Keywords:** Fibers from *Brahea Edulis* palm leaves, Amoxicillin, Paracetamol; Adsorption, kinetic and thermodynamic modeling, Electro-Fenton; Platinum anode, Adsorption-EF coupling.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer une méthode combinant l'adsorption et l'oxydation Electro-Fento pour éliminer l'Amoxicilline (AMX) et le paracétamol(PCM) à partir des solutions préparées synthétiquement. Le biosorbant préparé à partir des fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis* (FBE) a été utilisé comme agent adsorbant dans la première pour traiter les deux polluants étudiés séparément de la solution. Le biosorbant FBE a été caractérisé par IRTF, MEB, BET et DRX. Il présente une morphologie de surface irrégulière et rugueuse, dotée d'une structure poreuse bien formée avec une surface spécifique de 124 m<sup>2</sup>/g. Les conditions optimales pour l'adsorption de l'Amoxicilline (AMX) ont été observées à un pH 6 et une concentration de FBE 6g/L, une concentration initiale en adsorbat 50 mg/L, dans une durée de 90 minutes. L'efficacité d'élimination s'est approchée de 58% dans ce cas. Alors que pour le Paracétamol (PCM), le taux d'élimination par adsorption a dépassé 89%. L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de l'AMX est spontané et endothermique avec une enthalpie de réaction de 37,155 kJ/mol, et l'adsorption du PCM est spontanée et exothermique avec une enthalpie de 17,085kJ/mol. L'étude de la cinétique a montré que le processus d'adsorption des deux polluants pharmaceutiques suit le modèle du deuxième ordre. L'application des modèles mathématiques non linéaire des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est plus adéquat à la description du phénomène d'adsorption que les modèles de Freundlich et Temkin pour l'AMX et PCM.

Dans la deuxième partie de cette étude, la faisabilité de l'application du procédé Electro-Fenton pour le traitement de l'AMX et du PCM dans une solution aqueuse a été évaluée. Les conditions optimales déterminées pour la réaction Electro-Fenton, avec une cellule électrochimique équipée d'une anode en platine et d'une cathode en feutre de carbone, une concentration en ions ferreux Fe<sup>2+</sup> de 0,1 mmol/L, une densité de courant de 300 mA, un pH de 3 et des concentrations initiales en AMX et PCM de 0,13 mmol/L et 0,33 mmol/L respectivement. En utilisant ces paramètres optimaux, la dégradation a atteint 96 % pour l'AMX et 94 % pour le PCM simultanément, avec une consommation d'énergie de 8,25 kWh/kg pour l'AMX et 8,42 kWh/kg pour le PCM.

La dernière partie de l'étude a évalué le traitement de ces polluants par le procédé Electro-Fenton, suivi d'une filtration sur FBE. En utilisant les valeurs optimisées de dégradation par le procédé Electro-Fenton, qui ont permis une élimination de 96 % pour l'AMX et de 94 % pour le PCM, les résultats de l'analyse MEB du FBE après filtration des solutions oxydées ont montré que le fer était adsorbé dans les pores du FBE. La présence de fer dans les pores de l'adsorbant indique que le FBE peut être utilisé efficacement pour éliminer le fer résiduel généré par le procédé Electro-Fenton.

**Mots clé:** Fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis*, Amoxicilline, Paracétamol; Adsorption, modélisation cinétique et thermodynamique, Electro-Fenton; anode en Platine, couplage Adsorption-EF.

# Table de matières

|                              |      |
|------------------------------|------|
| Dédicaces                    |      |
| Remerciements                |      |
| Résumé .....                 | I    |
| Table de matières .....      | IV   |
| Liste des abréviations ..... | VIII |
| Liste des figures .....      | IX   |
| Liste des tableaux.....      | XII  |
| Introduction générale .....  | 1    |
| Références.....              | 5    |

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

|  |    |
|--|----|
| I.1. Introduction .....  | 8  |
| I.2. Pollution des eaux par les produits pharmaceutiques .....                           | 8  |
| I.2.1. Dénomination de substance pharmaceutique .....                                    | 8  |
| I.2.2. Origines de contamination environnementale par les produits pharmaceutiques ..... | 9  |
| I.2.3.. Substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement.....                  | 10 |
| I.2.4. Substances pharmaceutiques étudiées .....   | 12 |
| I.2.4.1. L'Amoxicilline.....   | 12 |
| I.2.4.2 Le paracétamol.....  | 15 |
| I.3. Techniques de traitement des eaux.....  | 18 |
| I.4 Adsorption.....  | 19 |
| I.4.1 Définition.....  | 19 |
| I.4.2. Facteurs influençant l'adsorption .....   | 19 |
| I.4.2.1. Facteurs liés à l'adsorbant.....  | 20 |
| I.4.2.2. Facteurs liés à l'adsorbat.....   | 20 |
| I.4.2.3. Facteurs liés aux conditions opératoires .....                                  | 20 |
| I.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide .....                   | 20 |
| I.4.3.1. Capacité d'adsorption .....   | 20 |
| I.4.3.2. Isothermes d'adsorption.....  | 21 |
| a. Isotherme de Langmuir .....   | 21 |
| b. Isotherme de Freundlich.....  | 22 |
| c. Isotherme de Temkin.....  | 22 |

|   |    |
|---|----|
| I.4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....                                  | 22 |
| I.4.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....   | 23 |
| I.4.4.2. Modèle pseudo-second ordre .....   | 23 |
| I.4.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....                                   | 24 |
| I.4.5. Aspect énergétique de l'adsorption .....   | 24 |
| I.5. Biosorption et Biosorbants .....   | 25 |
| I.5.1 Biosorption .....   | 25 |
| I.5.2 Biosorbants .....   | 25 |
| I.5.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants .....           | 25 |
| I.5.3.1. Cellulose .....  | 26 |
| I.5.3.2. Hémicellulose .....  | 27 |
| I.5.3.3 Lignine .....   | 28 |
| I.5.4. Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels.....                      | 28 |
| I.6. Procédés d'oxydation Avancée .....   | 29 |
| I.7. Procédé Electro-Fenton .....   | 30 |
| I.7.1. Principe de la réaction Fenton .....   | 30 |
| I.7.2. Mécanisme du procédé Electro-Fenton .....  | 32 |
| I.7.3. Paramètres influençant l'efficacité du procédé électro-Fenton .....              | 33 |
| I.7.3.1. Types d'électrodes .....   | 33 |
| I.7.3.2. Écart entre les électrodes .....   | 33 |
| I.7.3.3. L'intensité du courant.....  | 34 |
| I.7.3.4. Types d'électrolytes .....   | 34 |
| I.8. Etat de l'art des travaux réalisés sur le couplage de l'adsorption et les POA..... | 35 |
| I. 9. Conclusion.....   | 36 |
| Références bibliographiques.....  | 37 |

## ***Chapitre II : Techniques et méthodologie expérimentales***

|  |    |
|--|----|
| II.1. Introduction.....  | 47 |
| II.2. Réactifs et produits chimiques .....   | 47 |
| II.3. Polluants étudiés .....  | 47 |
| II.4. Méthodes de préparation de l'adsorbant à partir des feuilles du palmier <i>Brahea Edulis</i> ..... | 49 |
| II.5. Caractérisation du biomatériau FBE préparé.....  | 51 |

|   |    |
|---|----|
| II.5.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 51 |
| II.5.2. Diffraction des rayons X.....                                 | 52 |
| II.5.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....                | 53 |
| II.5.4. Surface spécifique (BET).....                                 | 53 |
| II.5.5. PH au point zéro charge $pH_{PZC}$ .....                      | 55 |
| II.5.6. Caractérisation physico-chimique du biomatériau FBE.....      | 55 |
| II.5.6.1. Taux d'humidité.....  | 55 |
| II.5.6.2. Taux des cendres.....                                       | 56 |
| II.5.6.3. Masse volumique.....  | 56 |
| II.5.6.4. Porosité.....   | 56 |
| II.6. Méthodes d'analyses des solutions liquides.....                 | 57 |
| II.6.1. Spectroscopie UV- Visible.....                                | 57 |
| II.6.2 Potentiel Hydrogène.....                                       | 57 |
| II.7. Etude expérimentale.....  | 58 |
| II.7.1. Etude expérimentale de l'adsorption.....                      | 58 |
| II.7.1.1. Mode opératoire.....  | 58 |
| II.7.2 Etude expérimentale du procédé Electro-Fenton.....             | 60 |
| II.7.2.1 Electrodes utilisées.....                                    | 60 |
| a. Electrode de Platine.....  | 60 |
| b. Electrode de feutre de carbone (FC).....                           | 61 |
| II.7.2.2. Mode opératoire.....  | 62 |
| II.7.3. Couplage Adsorption –Electro-Fenton.....                      | 63 |
| II.8. conclusion.....   | 64 |
| Références bibliographiques.....                                      | 64 |

### ***Chapitre III : Résultats et discussions***

|   |    |
|---|----|
| III.1. Introduction.....  | 67 |
| III.2. Caractérisation de l'adsorbant FBE.....                      | 67 |
| III.2.1. Caractérisation physico-chimiques.....                     | 67 |
| III.2.2. Caractérisation morphologique et structurale.....          | 68 |
| III.2.2.1. Diffractomètre à rayons X.....                           | 68 |
| III.2.2.2. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)..... | 69 |
| III.2.2.3. Analyse par Spectroscopie IRTF.....                      | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| III.2.3. Détermination de la surface spécifique $S_{BET}$ .....                           | 71  |
| III.2.4. Détermination du point pH de charge nulle (pHpzc).....                           | 72  |
| III.3. Etude de l'adsorption des deux polluants Amoxicilline et Paracétamol sur FBE ..... | 73  |
| III.3.1 Effet de la masse du biosorbant (FBE) .....                                       | 73  |
| III.3.2. Effet du temps de contact.....   | 73  |
| III.3.3. Effet du pH.....   | 74  |
| III.3.4. Effet de la concentration initiale d'AMX et PCM .....                            | 75  |
| III.3.5. Isothermes d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE.....                             | 76  |
| III.3.6. Cinétique d'adsorption.....  | 79  |
| III.3.7. Effet de la température.....   | 83  |
| III.3.8. Étude thermodynamique .....  | 84  |
| III.4. Etude expérimentale du procédé Electro-Fenton (EF) .....                           | 86  |
| III.4.1. Effet de la concentration initiale de l'AMX et PCM.....                          | 87  |
| III.4.2. Effet de l'intensité du courant appliqué.....                                    | 91  |
| III.4.3. Effet de la concentration initiale de $Fe^{2+}$ .....                            | 95  |
| III.4.4. Effet de la température.....   | 97  |
| II.5. Couplage Adsorption –Electro-Fenton .....   | 101 |
| II.5.1 Performance du système Electro-Fenton avec les paramètres optimaux .....           | 101 |
| III.5.2 Adsorption .....  | 101 |
| III.5.3. Caractérisation du FBE après la filtration.....                                  | 102 |
| III.6. Conclusion.....  | 103 |
| Références bibliographiques.....  | 104 |
| Conclusion générale .....   | 106 |
| Annexes .....   | 109 |

## Liste des Abréviations

|                                   |   |                      |
|-----------------------------------|---|----------------------|
| <b>FBE</b>                        | Fibres des feuilles du palmier <i>Brahea Edulis</i>         |                      |
| <b>AMX</b>                        | Amoxicilline  |                      |
| <b>PCM</b>                        | Paracétamol   |                      |
| <b>STEP</b>                       | Station de traitement des eaux polluées                     |                      |
| <b>IUPAC</b>                      | Union internationale de la chimie pure et appliqué          |                      |
| <b>CI</b>                         | L'indice de cristallinité                                   |                      |
| <b>DRX</b>                        | Diffraction des rayons X                                    |                      |
| <b>MEB</b>                        | Microscope Electronique à Balayage                          |                      |
| <b>IRTF</b>                       | Spectroscopie infra rouge à Transformé de Fourier           |                      |
| <b>pH<sub>PZC</sub></b>           | pH du point zéro charge                                     |                      |
| <b>OMS</b>                        | Organisation mondiale de la santé                           |                      |
| <b>POA</b>                        | Procédé d'oxydation avancée                                 |                      |
| <b>EF</b>                         | Procédé Electro-Fenton                                      |                      |
| <b>EPt</b>                        | Electrode en Platine  |                      |
| <b>EFC</b>                        | Electrode en Feutre de carbone                              |                      |
| <b>HO<sup>•</sup></b>             | Radical hydroxyle   |                      |
| <b>HO<sub>2</sub><sup>•</sup></b> | Radical hydroperoxyde                                       |                      |
| <b>R<sup>2</sup></b>              | Coefficient de corrélation                                  |                      |
| <b>Mm</b>                         | Milli Mole par Litre  |                      |
| <b>mA</b>                         | Milli Ampère  |                      |
| <b>k<sub>D</sub></b>              | Constante d'équilibre thermodynamique                       |                      |
| <b>q<sub>e</sub></b>              | Capacité d'adsorption                                       | (mg/g)               |
| <b>S<sub>BET</sub></b>            | Surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller | (m <sup>2</sup> /g)  |
| <b>k<sub>app</sub></b>            | Constante de vitesse de dégradation                         | (min <sup>-1</sup> ) |
| <b>CEE</b>                        | Consommation énergétique d'élimination                      | (kWh/ kg)            |

### Lettres grecques

|                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| <b>χ<sup>2</sup></b>   | Chi-square test          |
| <b>λ<sub>max</sub></b> | Longueur d'onde maximale |
| <b>ε</b>               | Porosité                 |

## Liste des Figures

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1:</b> Modes d'introduction des substances pharmaceutiques dans les environnements aquatiques.....   | 9  |
| <b>Figure I.2:</b> Technologies d'élimination et dégradation des produits pharmaceutiques.   | 18 |
| <b>Figure I.3:</b> Chaînes de cellulose entourées d'hémicellulose et de lignine .....  | 26 |
| <b>Figure I.4:</b> (a) Schéma de l'unité répétitive de cellulose avec la liaison $\beta$ -(1,4)-glycosidique, les lignes pointillées indiquent une liaison hydrogène intramoléculaire ;(b) configuration hypothétique de régions ordonnées (cristallines) et désordonnées dans les microfibrilles de cellulose ..... | 27 |
| <b>Figure I.5:</b> Polymère en hémicellulose (arabinoxylane) .....   | 27 |
| <b>Figure I.6:</b> Structure de la lignine composée des trois monolignols.....   | 28 |
| <b>Figure I.7:</b> Classification des différents Procédés d'Oxydation Avancée .....  | 29 |
| <b>Figure I.8:</b> réactions simplifiées du système Fenton en milieu acide.....  | 31 |
| <b>Figure I.9:</b> Schéma de production des radicaux hydroxyles sur les électrodes d'une cellule électrochimique Electro-Fenton. ....  | 32 |

### *Chapitre II : Techniques et méthodologie expérimentales*

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.1:</b> Palmier Brehea Edulis .....   | 49 |
| <b>Figure II.2:</b> Etapes de traitement du biosorbant FBE.....                           | 50 |
| <b>Figure II.3:</b> Broyeur type FRITSCH pulverisette-2. ....                             | 51 |
| <b>Figure II.4:</b> Appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR BRUKER Tenson 27 51 |    |
| <b>Figure II.5:</b> Diffractomètre a rayons-X type RIGAKU Miniflex 600 X-Ray .....        | 52 |
| <b>Figure II.6:</b> Microscope HITACHI S-4700 Type II FE SEM .....                        | 53 |
| <b>Figure II.7:</b> spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 1800.....                       | 57 |
| <b>Figure II.8:</b> Centrifugeuse .....   | 59 |
| <b>Figure II.9:</b> Electrode de platine (Pt).....  | 60 |
| <b>Figure II.10:</b> Electrode en feutre de carbone (FC). ....                            | 61 |
| <b>Figure II.11:</b> Montage expérimentale : Electro-Fenton.....                          | 63 |

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III.1:</b> Spectre des rayons X de FBE: pic 1: $2\theta=17.6^\circ$ , pic 2: $2\theta=22^\circ$ .....  | 69 |
| <b>Figure III.2:</b> Images MEB de fibres de Brahea Edulis.....  | 70 |
| <b>Figure III.3:</b> spectre IRTF de la poudre des fibres de Brahea Edulis .....   | 71 |
| <b>Figure III.4:</b> Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur FBE.....  | 72 |
| <b>Figure III.5:</b> Détermination du point pH de charge nulle pour le FBE .....   | 72 |
| <b>Figure III.6:</b> Effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE : $dp=60\mu\text{m}$ ; $C_0(\text{AMX, PCM}) = 50 \text{ mg/L}$ ; $T=298\text{K}$ , $V=250 \text{ ml}$ . .... | 73 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III.7:</b> Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE, $dp = 60 \mu\text{m}$ , $T = 298\text{K}$ , $m = 1,5 \text{ g}$ et $V = 250 \text{ ml}$ .   | 74 |
| <b>Figure III.8:</b> Effet du pH sur le taux d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE, $dp = 60 \mu\text{m}$ , $T = 298 \text{ K}$ ; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ , $m = 1,5 \text{ g}$ et $V = 250 \text{ ml}$ .   | 75 |
| <b>Figure III.9:</b> Effet de la concentration initiale d'AMX et PCM sur le taux d'adsorption d'AMX et PCM par FBE. $dp = 60 \mu\text{m}$ , $m = 1,5\text{g}$ et $V = 250 \text{ ml}$ .  | 76 |
| <b>Figure III.10:</b> Isothermes d'adsorption de l'Amoxicilline sur le FBE   | 77 |
| <b>Figure III.11:</b> Isothermes d'adsorption du Paracétamol sur le FBE  | 78 |
| <b>Figure III.12:</b> Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre et pseudo second ordre du paracétamol sur FBE.  | 80 |
| <b>Figure III.13:</b> Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre et pseudo second ordre de l'Amoxicilline sur FBE.   | 80 |
| <b>Figure III.14:</b> Cinétique d'adsorption de l'Amoxicilline suivant le modèle de diffusion intra particulaire sur FBE   | 82 |
| <b>Figure III.15:</b> Cinétique d'adsorption du Paracétamol suivant le modèle de diffusion intra particulaire sur FBE  | 82 |
| <b>Figure III.16:</b> Effet de la température sur le taux d'adsorption de l'AMX et du PCM par BEF $dp = 60\mu\text{m}$ ; $m = 1,5\text{g}$ et $V = 250 \text{ ml}$ .   | 84 |
| <b>Figure III.17:</b> Relation entre la constante d'équilibre ( $\ln K_D$ ) et la température d'adsorption du Paracétamol sur FBE.   | 84 |
| <b>Figure III.18:</b> Relation entre la constante d'équilibre ( $\ln K_D$ ) et la température d'adsorption de l'Amoxicilline sur FBE   | 85 |
| <b>Figure III.19:</b> Effet de la concentration initiale de l'AMX sur sa dégradation par procédé EF, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , $V = 0,25 \text{ L}$ . | 87 |
| <b>Figure III.20:</b> Effet de la concentration initiale du PCM sur sa dégradation par procédé EF, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , $V = 0,25 \text{ L}$     | 88 |
| <b>Figure III.21:</b> Constante cinétique du pseudo-premier ordre de la dégradation de l'Amoxicilline par EF.  | 90 |
| <b>Figure III.22:</b> Constante cinétique du pseudo-premier ordre de la dégradation du Paracétamol par EF.   | 90 |
| <b>Figure III.23:</b> Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'AMX par EF, $[\text{AMX}]_0 = 0,13 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ , $T = 25^\circ\text{C}$ .          | 92 |
| <b>Figure III.24:</b> Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation du PCM par EF, $[\text{PCM}]_0 = 0,2 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ , $T = 25^\circ\text{C}$ .             | 93 |
| <b>Figure III.25:</b> Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de l'EF et la CEE pour la dégradation de l'AMX  | 94 |
| <b>Figure III.26:</b> Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de l'EF et la CEE pour la dégradation du PCM.   | 94 |
| <b>Figure III.27:</b> Effet de la concentration initiale de $\text{Fe}^{2+}$ sur la dégradation de l'AMX par procédé EF, $[\text{AMX}]_0 = 0,13 \text{ mM}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $T =$  |    |

|  |     |
|--|-----|
| 25°C, V= 0,25L.....  | 96  |
| <b>Figure III.28:</b> Effet de la concentration initiale de $\text{Fe}^{2+}$ sur la dégradation du PCM par procédé EF, $[\text{PCM}]_0 = 0,13 \text{ mM}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ .....     | 96  |
| <b>Figure III.29:</b> Effet de la température sur la dégradation de l'AMX par procédé EF, $[\text{AMX}]_0 = 0,13 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ . ..... | 98  |
| <b>Figure III.30:</b> Effet de la température sur la dégradation du PCM par procédé EF, $[\text{PCM}]_0 = 0,33 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 3$ . .....   | 98  |
| <b>Figure III.31:</b> Tracé de $\ln k_{\text{app}}$ en fonction de $(1/T)$ pour la dégradation de la AMX par procédé électro-Fenton.....   | 99  |
| <b>Figure III.32:</b> Tracé de $\ln k_{\text{app}}$ en fonction de $(1/T)$ pour la dégradation du PCM par procédé électro-Fenton.....  | 100 |
| <b>Figure III.33:</b> Solutions oxydées avant filtration sur FBE (a) et après filtration (b). ..   | 102 |
| <b>Figure III.34:</b> Images du FBE après l'adsorption à différentes résolutions .....   | 103 |

## Liste des tableaux

### *Chapitre I: Synthèse bibliographique*

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1:</b> Produits pharmaceutiques couramment détecté dans les plans d'eau .....    | 11 |
| <b>Tableau I.2:</b> Aptitude des multiples adsorbants pour l'élimination de l'Amoxicilline... | 13 |
| <b>Tableau I.3:</b> Aptitude des multiple POA pour l'irradiation de l'Amoxicilline.....       | 14 |
| <b>Tableau I.4:</b> Aptitude des multiple adsorbants pour l'élimination du Paracétamol.....   | 16 |
| <b>Tableau I.5:</b> Aptitude des multiple POA pour l'irradiation du Paracétamol . .....       | 17 |

### *Chapitre II : Techniques et méthodologie expérimentales*

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II.1 :</b> Réactifs et produits chimiques utilisés avec leurs caractéristiques. .... | 47 |
| <b>Tableau II.2:</b> Propriétés physico-chimiques du Paracétamol et de l'Amoxicilline .....     | 48 |

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau III.1:</b> Propriétés physico-chimiques du biomatériau préparé FBE .....   | 68  |
| <b>Tableau III.2:</b> Constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du PCM et de l'AMX sur FBE. ....         | 79  |
| <b>Tableau III.3:</b> Constantes cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'Amoxicilline et du Paracétamol ..... | 81  |
| <b>Tableau III.4:</b> Constantes cinétiques de diffusion intra particulaire .....   | 83  |
| <b>Tableau III.5:</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'AMX et du PCM sur FBE .....  | 85  |
| <b>Tableau III.6:</b> Constantes de vitesses apparentes pour la dégradation de l'AMX et du PCM. par Electro-Fenton .....                                  | 91  |
| <b>Tableau III.7:</b> Constantes $k_{app}$ et $\ln(k_{app})$ de la dégradation de l'AMX et du PCM par Electro-Fenton.....                                 | 100 |

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

L'eau est sans conteste la denrée alimentaire la plus indispensable à la vie. Sa disponibilité et sa qualité sont essentielles non seulement pour la santé humaine mais aussi pour la survie sur terre. Il est crucial de prendre conscience des menaces qui pèsent sur cette ressource vitale et d'adopter des pratiques durables pour préserver l'eau pour les générations futures. La sensibilisation à l'importance de l'eau et une gestion responsable sont essentielles pour garantir que cette ressource reste accessible à tous avec une bonne qualité. Diverses activités humaines et industrielles contribuent à la pollution des ressources en eau douce. Les ressources sur notre planète sont limitées et en petites quantités. Pour protéger l'environnement, il faut prendre des mesures préventives et développer de nouvelles technologies efficaces, économiques et écologiques. Étant donné qu'une grande quantité de pollution est difficile à gérer et à contrôler, le suivi et la prévention de la pollution à la source est la méthode la plus efficace et la plus facile à mettre en œuvre.

Ces polluants organiques complexes issues de l'industrie pharmaceutiques, persistent dans les eaux traitées et retrouvés en micro et nano-grammes dans les eaux souterraines et douces d'après des recherches menées dans le monde <sup>[1-3]</sup>. Bien que les résidus pharmaceutiques présents dans les eaux de surface soient faibles, leur présence et leur persistance menacent la vie aquatique et terrestre, et leurs effets ne doivent pas être ignorés. Cependant, l'évaluation des effets sur le long terme est extrêmement complexe<sup>[4,5]</sup>.

De ce fait, plusieurs recherches ont proposé des méthodes tertiaires permettant d'éliminer efficacement les substances pharmaceutiques des eaux usées. La nanofiltration<sup>[6,7]</sup> et l'osmose inverse<sup>[8]</sup>, les procédés d'oxydation avancée<sup>[9]</sup>, l'ozonation<sup>[10]</sup>, ainsi que l'adsorption<sup>[11]</sup> ont été des techniques évaluées. Parmi ces méthodes de traitement, l'adsorption demeure la méthode la plus explorée et souvent utilisée dans les stations de traitement des eaux en utilisant des adsorbants naturels et économiques à faibles coûts.

Aussi, des alternatives efficaces et économiques sont proposées, notamment les procédés d'oxydation avancée électrochimique. Ces méthodes reposent sur la génération d'entités chimiques hautement réactives qui décomposent ces molécules complexes résistantes en entités biodégradables ou minérales, sous forme de dioxyde de carbone et d'eau. <sup>[12]</sup>. L'électrochimie est une excellente méthode pour générer des radicaux hydroxyles. Ces radicaux libres peuvent être générés en produisant du peroxyde

d'hydrogène et des ions ferreux à la cathode, l'oxygène de l'air servant de seul réactif chimique et une quantité catalytique de fer. Ce procédé, nommé Electro-Fenton, permet de produire des entités radicalaires oxydantes et non sélectives, telles que les radicaux hydroxyles, grâce à l'utilisation de réactifs de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) [12].

Ce travail se distingue par la combinaison de deux méthodes de traitement l'Electro-Fenton et l'adsorption, pour l'élimination et la dégradation des polluants pharmaceutiques, L'amoxicilline et le paracétamol, deux des médicaments les plus couramment prescrits et utilisés dans le monde, ont été détectés dans les eaux naturelles, tant de surface que souterraines. [13]. Ce couplage produit un effet synergique qui mènera à une dégradation complète du carbone organique. L'approche que nous étudierons est un outil favorisé pour préserver l'environnement et valoriser un déchet agricole à savoir les fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis* largement cultivé et abondant en Algérie. Ainsi, ce projet de recherche vise à éliminer ces polluants complexes, en utilisant une méthode combinée d'adsorption-Electro-Fenton.

Cette thèse qui rend compte de l'ensemble des tâches accomplies du travail s'articule en trois chapitres

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur la pollution des eaux par les molécules pharmaceutiques complexes et persistantes, ainsi que sur les techniques de traitement de l'eau. Il explore en profondeur le mécanisme d'adsorption et les principes qui y sont associés. Ce chapitre présente également les procédés d'oxydation avancée, particulièrement le procédé **Electro-Fenton**. Il détaille les mécanismes d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles, les réactions dominantes avec le réactif Fenton, et dans les procédés d'oxydation électrochimique. Aussi, il présente les travaux réalisés sur le couplage entre l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée.

Le deuxième, porte sur les techniques et la méthodologie mises en œuvre pour atteindre les mesures et le calcul des résultats.

Quant au troisième chapitre, il est consacré à la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux, qui sont répartis en trois parties distinctes.

- Dans la première partie, les caractérisations physico-chimique, morphologique et structurale de l'adsorbant fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis* sont présentées. Afin de valoriser son efficacité en tant que biosorbant, une étude préliminaire suivie de l'optimisation des paramètres opératoires du procédé d'adsorption statique des deux polluants

pharmaceutiques, l'Amoxicilline et le Paracétamol, sur le FBE a été réalisée. L'étude thermodynamique, l'analyse du mécanisme cinétique d'adsorption, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption ont été menées pour mieux comprendre ce phénomène de traitement.

- Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié la dégradation de l'amoxicilline et du paracétamol par voie électrochimique, en utilisant le procédé électro-Fenton. Une cellule électrochimique munie d'une anode en platine et d'une cathode en feutre de carbone a été employée. Différents paramètres expérimentaux ont été testés afin de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir le meilleur rendement de dégradation.
- Dans la troisième partie, nous évaluons la performance d'un système couplé en combinant l'oxydation avancée par Electro-Fenton et l'adsorption pour la dégradation et l'élimination de polluants pharmaceutiques en solution aqueuse. Cette étude est basée sur les résultats acquis lors du traitement par Electro-Fenton et adsorption. Des expériences ont été menées avec les paramètres opératoires optimaux du traitement Electro-Fenton pour la dégradation des deux molécules pharmaceutiques. Une fois la réaction terminée, la solution a été filtrée sous vide, le filtre étant rempli de 5 g d'adsorbant de FBE synthétisé pour éliminer le fer résiduel présent dans la solution minérale.

Le manuscrit se conclut par une synthèse globale mettant en lumière les résultats majeurs obtenus dans cette thèse et les perspectives qui pourraient être envisageables dans le futur.

## Références bibliographiques

1. Gottschall, N., Topp, E., Metcalfe, C., Edwards, M., Payne, M., Kleywegt, S., ... & Lapen, DR (2012). Produits pharmaceutiques et de soins personnels dans les eaux souterraines, le drainage souterrain, le sol et les grains de blé, après une seule application élevée de biosolides municipaux dans un champ. *Chemosphere* , 87 (2), 194-203.
2. Gibs, J., Heckathorn, HA, Meyer, MT, Klapinski, FR, Alebus, M., & Lippincott, RL (2013). Occurrence et répartition des composés antibiotiques trouvés dans la colonne d'eau et les sédiments du fond d'un ruisseau recevant les effluents de deux usines de traitement des eaux usées dans le nord du New Jersey. *Science of the total environment* ,107-116.
3. Luo, Y., Guo, W., Ngo, HH, Nghiem, LD, Hai, FI, Zhang, J., ... & Wang, XC (2014). Une revue de la présence de micropolluants dans le milieu aquatique et de leur devenir et élimination lors du traitement des eaux usées. *Science de l'environnement total*, 619-641.
4. Asghar, MA, Zhu, Q., Sun, S., & Shuai, Q. (2018). Dépistage de suspects et quantification ciblée de résidus pharmaceutiques humains dans les eaux de surface de Wuhan, Chine, à l'aide de l'UHPLC-Q-Orbitrap HRMS. *Science de l'environnement total* , 635 , 828-837.
5. Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M., & Fanelli, R. (2010). Source, présence et devenir des antibiotiques dans le milieu aquatique italien. *Journal of dangerous materials* , 179 (1-3), 1042-1048.
6. Garcia-Ivars, J., Martella, L., Massella, M., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, MI, & Iborra-Clar, MI (2017). La nanofiltration comme méthode de traitement tertiaire pour éliminer les traces de composés pharmaceutiquement actifs dans les eaux usées des stations d'épuration. *Water Research* , 125 , 360-373.
7. Kamrani, M., & Akbari, A. (2018). Membrane de nanofiltration acrylique modifiée au chitosane pour l'élimination efficace des composés pharmaceutiques. *Journal of environmental chemical engineering* , 6 (1), 583-587.
8. Licon, KPM, Geaquinto, LDO, Nicolini, JV, Figueiredo, NG, Chiapetta, SC, Habert, AC, & Yokoyama, L. (2018). Évaluation du potentiel de la nanofiltration et de l'osmose inverse pour l'élimination des produits pharmaceutiques toxiques de l'eau. *Journal of Water Process Engineering* , 25 , 195-204.
9. Feng, L., van Hullebusch, ED, Rodrigo, MA, Esposito, G., & Oturan, MA (2013). Élimination des résidus pharmaceutiques anti-inflammatoires et analgésiques des systèmes aqueux par des procédés d'oxydation électrochimique avancée. Une revue. *Chemical Engineering Journal* , 228 , 944-964.
10. Wang, J., & Bai, Z. (2017). Catalyseurs à base de fer pour l'ozonation catalytique hétérogène des contaminants émergents dans l'eau et les eaux usées. *Chemical Engineering Journal* , 312 , 79-98.
11. Quesada, HB, Baptista, ATA, Cusioli, LF, Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., & Bergamasco, R. (2019). Pollution des eaux de surface par les produits pharmaceutiques

- et une alternative d'élimination par des adsorbants à faible coût : une revue. *Chemosphere* , 222 , 766-780.
12. Liu, X., Zhou, Y., Zhang, J., Luo, L., Yang, Y., Huang, H., ... & Mu, Y. (2018). Aperçu de l'électro-Fenton et du photo-Fenton pour la dégradation des antibiotiques : étude du mécanisme et lacunes de la recherche. *Chemical Engineering Journal* , 347 , 379-397.
13. Demirezen, DA, Yıldız, Y. Ş., & Yılmaz, DD (2019). Dégradation de l'amoxicilline à l'aide de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées vertes : analyse cinétique et mécanisme. *Nanotechnologie environnementale, surveillance et gestion* , 11 , 100219.

# *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

## **Plan**

Pollution des eaux par les produits pharmaceutiques

Substances pharmaceutiques étudiées

Techniques de traitement des eaux

Adsorption, Biosorption et Biosorbants

Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels

Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Procédé Electro-Fenton (EF)

Etat de l'art des travaux réalisés sur le couplage d'adsorption-POA

Conclusion

## I.1. Introduction

Les molécules pharmaceutiques sont des composés employés pour induire un effet biologique souhaité sur la santé humaine ou animale. L'usage intensif de ces substances a entraîné une contamination répandue des écosystèmes marins par un vaste éventail de polluants.. En raison de leur rejet continu dans l'environnement et leurs propriétés spécifiques, ces substances peuvent être considérées comme des polluants complexes. En outre, bien qu'il soit complexe de définir avec précision le danger présent pour l'être humain et son environnement, des recherches indiquent que certaines de ces substances peuvent entraîner des conséquences négatives sur les écosystèmes. Au cours de la dernière décennie, le nombre d'études menées sur la pollution des milieux aquatiques par des composés pharmaceutiques n'a cessé d'augmenter.

Suite à la consommation mondiale progressive des médicaments, la détection des produits pharmaceutiques dans les eaux, depuis les années quatre-vingt par les pays anglo-saxons <sup>[1]</sup>, constitue une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques<sup>[2]</sup>. La persistance de ces micropolluants dans l'environnement souligne la nécessité de mettre en œuvre des procédés de traitement performants pour assurer une meilleure qualité des eaux.

## I.2. Pollution des eaux par les substances pharmaceutiques

### I.2.1. Dénomination des substances pharmaceutiques

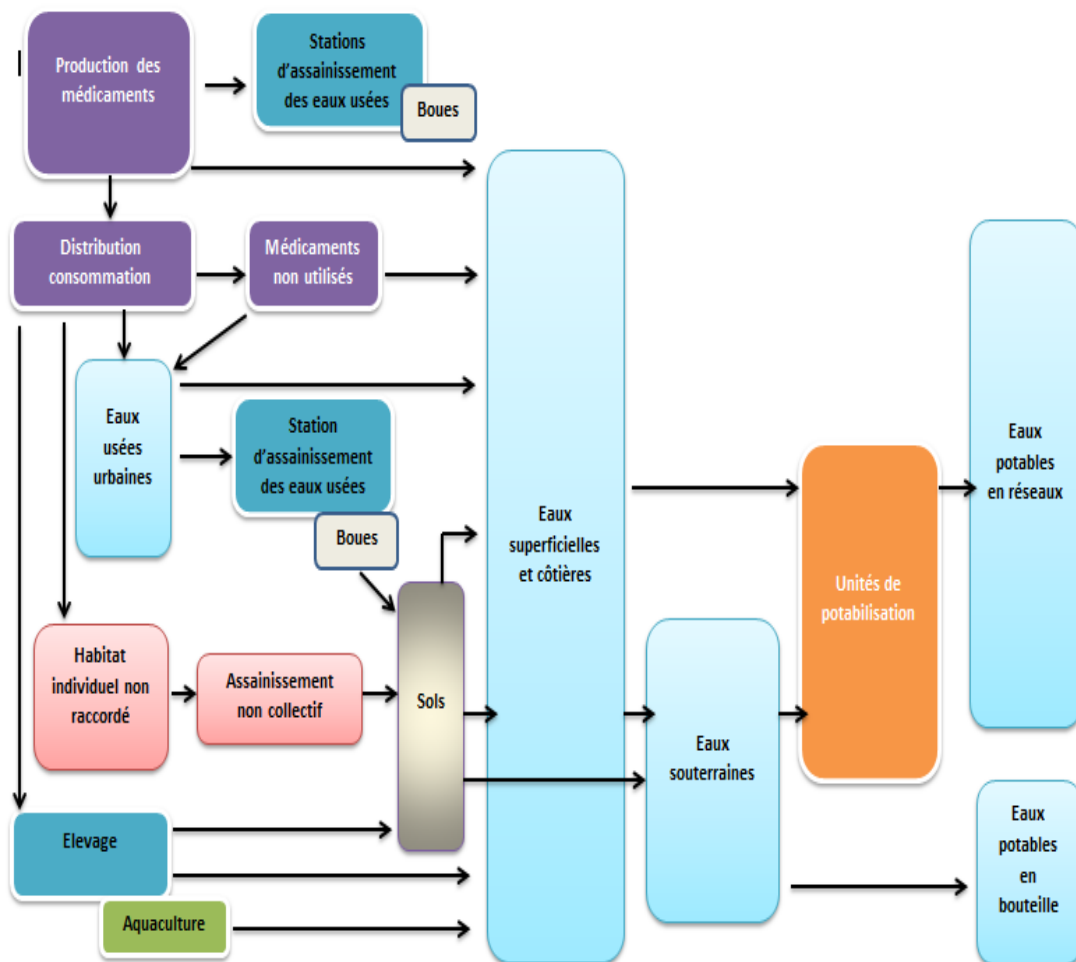
Généralement appelés « médicaments », sont des molécules qui produisent des effets thérapeutiques, préventifs ou diagnostiques. Leur classification s'effectue selon plusieurs critères, tels que leur composition, leur mode d'action ou leur usage médical spécifique. L'usage auquel sont destinées, comme les antibiotiques, les analgésiques, etc.

- Leur composition chimique (y compris les antibiotiques tels que les quinolones et les céphalosporines),
- leur mécanisme d'action (comme les antimétabolites ou les agents alkylants)<sup>[3]</sup>.

Leurs caractéristiques physicochimiques leur permettent de traverser les membranes biologiques <sup>[4]</sup>. En raison de l'attention croissante qu'elles reçoivent, ces substances sont communément reconnues comme des polluants émergents et sont fréquemment regroupées sous le terme de « micropolluants », car leurs concentrations dans les masses d'eau sont mesurées en nanogrammes ou en microgrammes par litre <sup>[5,6]</sup>.

### I.2.2. Origine de contamination environnementale par les produits pharmaceutiques

La protection de la santé humaine et animale est le facteur prépondérant à l'origine de cette contamination. Cela consiste en l'administration de traitement dans le but de provoquer une réponse thérapeutique chez l'organisme visé. Comme loi générale, il est difficile de fournir la dose exacte nécessaire pour atteindre l'effet souhaité en raison des voies d'administration traditionnelles (orale, injection, etc.). Cela conduit souvent à un surdosage, entraînant une élimination des substances par les excréctions des organismes, voire par leur corps en cas d'effet létal. Cette situation impose une pression environnementale due à l'élimination des déchets ou des organismes, ce qui entraîne l'introduction de produits pharmaceutiques dans l'écosystème. Les procédés utilisés à cette fin sont illustrés dans **la Figure I.1** ci-dessous.



**Figure I.1:** Modes d'introduction des substances pharmaceutiques dans les environnements aquatiques <sup>[7-9]</sup>

Il est crucial de distinguer :

- ✓ L'origine principale de l'émission provient du principal émetteur qui constitue la source. .;
- ✓ Les phases de gestion englobent la collecte (réseaux d'eaux usées, ramassage des déchets, etc.) ainsi que le traitement (stations de traitement des eaux, épandage agricole, etc.). Ces activités sont considérées comme des facteurs de pression, car elles contribuent à augmenter le risque de pollution dans les milieux naturels.
- ✓ Le déversement final dans l'environnement (sortie stations, sous-sol).

Comme illustré dans la **Figure I.1**, La source majeure de pollution des écosystèmes aquatiques par les médicaments dédiés à l'usage humain est attribuée aux déversements d'eaux usées dans les environnements récepteurs. Ces rejets renferment les substances ayant survécu au métabolisme dans l'organisme, ainsi que celles provenant des réseaux de collecte et des stations d'épuration <sup>[10]</sup>. Ces substances proviennent d'individus malades qui agissent comme des micro-sources ponctuelles. Néanmoins, on peut considérer la contamination comme diffuse, car les effluents des individus malades et en bonne santé sont mélangés dans le même système de canalisation. Hormis les rejets d'eaux usées, les substances pharmaceutiques utilisées chez l'homme peuvent pénétrer dans les milieux aquatiques par diverses voies. À cet égard, on peut citer :

- ✓ Les décharges ainsi que la réutilisation des effluents provenant des stations de traitement, comprenant les médicaments non utilisés éliminés dans les éviers ou les toilettes, constituent environ 10 % <sup>[11]</sup>.
- ✓ Les médicaments vétérinaires, après avoir été métabolisés et excrétés par les animaux, pénètrent dans l'environnement de manière directe, notamment par le traitement des animaux et leurs déjections, ou de manière indirecte par l'épandage de fumier et de lisier. Qui sont entraînés par les eaux de ruissellement et d'infiltration vers les cours d'eau et les nappes phréatiques, contaminant ainsi les écosystèmes aquatiques
- ✓ L'industrie pharmaceutique est soumise à un contrôle rigoureux de ses effluents après traitement dans les pays développés. En revanche, cette réglementation n'est pas encore appliquée dans les pays émergents, où de nombreux génériques sont fabriqués.

### **I.2.3. Substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement**

Depuis lors, des centaines d'études ont été consacrées à cette problématique. En analysant plus de 1000 publications internationales provenant de 71 pays à travers le monde, des traces de produits pharmaceutiques ont été identifiées.

Ces substances ont été détectées dans les eaux de surface, les effluents des stations d'épuration et même dans les eaux souterraines, témoignant d'une contamination diffuse des milieux aquatiques. Plus de 600 composés pharmaceutiques actifs, y compris leurs métabolites et produits de dégradation, ont été répertoriés, couvrant diverses catégories thérapeutiques<sup>[12]</sup>.

A ce jour, plusieurs études rapportent la présence de substances pharmaceutiques dites polluants émergents vue leur résistance à la dégradation et au traitement. Soit dans l'eau brute, soit dans l'eau du robinet a finalité de consommation<sup>[13-15]</sup>. Le **Tableau I.1**, Propose une synthèse basée sur les publications récentes concernant les différentes molécules identifiées, classées par catégories thérapeutiques.

**Tableau I.1** : Produits pharmaceutiques couramment détecté dans les plans d'eau.<sup>[16,17]</sup>

| Catégories   | Famille  | Exemple représentatif   |
|--|--|---|
| <b>Produits pharmaceutiques</b>                    | Antibiotiques antibactériens                   | Tétracycline, Amoxicilline, sulfaméthoxazole, ofloxacine  |
|  | stéroïdes                                      | 17β-estradiol, testostérone   |
|  | β-bloquant                                     | propranolol, salbutamol, aténolol   |
|  | Anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS)       | ibuprofène, naproxène, kétoprofène, diclofénac  |
|  | Antiépileptique anticonvulsivant               | Gabapentine, carbamazépine  |
|  | antidépresseur                                 | diazépam hypnotique, venlafaxine, amitriptyline, méprobanate  |
|  | Analgésique hypertension Régulation lipidique, | Morphine, antipyrine, Paracétamol, valsartabezafibrate, simvastatine  |
| <b>Stimulant et Drogues généralement illégales</b> | Hallucinogène                                  | 3,4-méthylènedioxyamphétamine<br>3,4-méthylènediox-N-éthylamphétamine<br>3,4-méthylènedioxyamphétamine                  |
|  | Stimulant indicateur humain                    | Amphétamine, cocaïne, Benzylpipérazine caféine, nicotine  |
| <b>Produits de soins personnels</b>                | Protecteur solaire                             | Méthylparabène, propylparabène, benzophénone, homosalate  |
|  | désinfectants / antiseptiques                  | Chloramines, chlore, dioxyde de chlore, digluconate de chlorhexidine, triclosan   |
| <b>Pesticides/ herbicides</b>                      | composés organo-halogénésnitrogène, Contenant  | Dichlorodiphényltrichloroéthane, lindane, vinclozoline, clopyralidne simazine, phenylurea, atrazine, glyphosate, diuron |
| <b>Plastifiants [18]</b>                           | à usage général                                | Phtalates   |
|  | à faible volatilité                            | Trimétallites   |
|  | résistant aux flammes                          | Epoxydes  |

À l'échelle mondiale, la contamination des eaux de rivières présente des similitudes notables, et les contaminants les plus fréquemment détectés sont ceux qui sont à la fois les plus utilisés et les plus résistants. Les molécules fréquemment détectées et mesurées dans ces eaux incluent : le paracétamol (10-100 ng/L), divers antibiotiques (10-1000 ng/L), ainsi que des anti-inflammatoires non stéroïdiens tels que l'ibuprofène (100-10 000 ng/L) [19]. Les eaux souterraines affichent, en moyenne, des concentrations plus faibles, car elles sont situées en profondeur et protégées des pollutions intenses. Cependant, la variété des molécules retrouvées reste considérable. Les études les plus fréquentes ont été effectuées en Allemagne, révélant que presque toutes les catégories de médicaments sont détectables à des concentrations variable [20, 21].

#### I.2.4. Substances pharmaceutiques étudiées

La présente étude est consacrée aux deux polluants organiques et persistants, couramment détectés dans les réseaux aqueux. Un antibiotique: l'*Amoxicilline* (AMX), et un analgésique: *le paracétamol* (PCM).

##### I.2.4.1. L'Amoxicilline

Appartenant à la famille des  $\beta$ -lactame, L'amoxicilline est un antibiotique à large spectre faisant partie de la classe des pénicillines, et figure parmi les plus prescrits au niveau mondial. Elle est largement utilisée en médecine humaine et vétérinaire pour traiter diverses maladies et infections [22]. Raison pour laquelle L'amoxicilline devrait être primordialisée dans la gestion des systèmes environnementaux au niveau mondial en raison de sa forte consommation. Les  $\beta$ -lactames représentent 65% du marché mondial des antibiotiques [23]. Les concentrations de ces composés ont été rapportées être de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  dans les systèmes aqueux [24].

Plusieurs recherches ont été réalisées sur l'élimination et la décoction des antibiotiques spécifiquement l'amoxicilline des milieux aquatiques par plusieurs procédés, tels que :

- L'adsorption qui désigne un phénomène au cours duquel les molécules d'un fluide, qu'il soit gazeux ou liquide, s'adhèrent sur la surface d'un solide, nommé adsorbant [25-27]. De nombreux adsorbants ont été appliqués pour éliminer l'Amoxicilline de l'eau et des eaux usées (**Tableau I.2**). Citons : grain de blé et grain modifié [28], cendres de coquille d'amande [29], perles de chitosan [30], échangeurs de composites [31]; oxydes de graphène et d'oxydes magnétiques de graphène [32].

**Tableau I.2:** Aptitude des multiples adsorbants pour l'élimination de l'Amoxicilline.

| Adsorbant  | modèle Isotherme | modèle cinétique | q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | Réf  |
|--|------------------|------------------|--------------------------------------|------|
| Grains de blé modifiés à l'acide tartrique                         | T                | Ps2              | 31,25                                | [36] |
| Cendres de coquilles d'amandes                                     | L                | Ps2              | 2.5–3.6                              | [29] |
| Perles de chitosane  | L                | –                | 8.71                                 | [30] |
| Charbon actif de noyaux d'olive                                    | S                | Ps2              | 67.71 (S)                            | [37] |
| oxyde de Graphène  | L                | Ps2              | 280.8                                | [32] |
| oxyde de graphène Magnétique                                       | L                | Ps2              | 372.4                                | [32] |
| Nanotubes de carbone multiparois                                   | L                | Ps2              | 131.6–159.4                          | [38] |
| Phosphate naturel (francolite)                                     | L                | Ps1              | 23.3                                 | [39] |
| Poudre d'hydroxyapatite convertie de phosphate naturel             | L                | Ps1              | 23.8                                 | [40] |
| Déchets de purin de raisin (traité par l'acide)                    | F                | Ps2              | 2.28                                 | [40] |
| Déchets de purin de raisin (traité par une base)                   | L                | Ps2              | 1.51                                 | [40] |
| Nanoparticules de CA de bois de vigne                              | L                | Ps2              | 2.69                                 | [41] |
| Bentonite modifiée par hexadécyl triméthylammonium                 | L, F             | Ps2              | 26.18–30.12                          | [42] |
| Magnetic activated carbon using solution of oxalate of cobalt(II)/ | Liu              | //               | 339.4–444.2                          | [43] |
| Adsorbant magnétique issu par ultrasons de noyaux d'olive          | L                | Ps2              | 238.1                                | [44] |
| Charbon actif de graines de GUAVA                                  | RP               | Ps2              | 570.48                               | [45] |

- Les procédés d'oxydation avancée sont largement reconnus comme l'une des méthodes les plus performantes pour éliminer les polluants organiques persistants, réfractaires et non biodégradables. Certains auteurs sont arrivés à une dégradation rapide et efficace de l'AMX tout en appliquant une variété de POA. **Le Tableau I.3** présente l'efficacité d'élimination de l'amoxicilline et de sa minéralisation par différents POA. Parmi les différents processus, l'oxydation électrochimique s'est avéré très efficace dans la dégradation et la minéralisation de la plupart des polluants dans les eaux usées, y compris les composés antibiotiques<sup>[33-35]</sup>.

**Tableau I.3 :** Aptitude des multiple POA pour l'irradiation de l'Amoxicilline

| Procédé  | Paramètres<br>Expérimentaux   | Temps de<br>réaction (min) | Dégradation<br>AMX % | Minéralisation<br>%       | Réf  |
|--|---|----------------------------|----------------------|---------------------------|------|
| Photo-Fenton   | AMX <sub>0</sub> = 104 mg L <sup>-1</sup><br>pH 3<br>UV-A(365 nm)   | 50                         | 100                  | 58.4                      | [46] |
| Fenton   | AMX <sub>0</sub> = 105 mg L <sup>-1</sup><br>Fe <sup>2+</sup> = 25 mg L <sup>-1</sup>   | 15                         | 100                  | 37                        | [47] |
| O <sub>3</sub>   | AMX <sub>0</sub> = 5.0×10 <sup>-4</sup> M<br>Flux d'Oxygène = 36 L<br>h <sup>-1</sup>   | 20                         | >90                  | 18.2                      | [48] |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/<br>TiO <sub>2</sub> | AMX <sub>0</sub> = 104 mg L <sup>-1</sup><br>TiO <sub>2</sub> = 1 g L <sup>-1</sup><br>radiation UV-A (365 nm)                      | 30                         | 100                  | <10                       | [49] |
| Fenton   | AMX <sub>0</sub> = 450 µg L <sup>-1</sup><br>pH = 3.5<br>T = 20–30°C  | 30                         | 100                  | –                         | [50] |
| ZnO/UV   | AMX <sub>0</sub> = 104 mg L <sup>-1</sup><br>ZnO = 0.5 g L <sup>-1</sup> pH = 11<br>UV-A (365 nm) = 6 W                             | 18                         | 100                  | COT = 97 et<br>DOC = 23.9 | [51] |
| Photo-fenton   | AMX <sub>0</sub> = 10–50 mg L <sup>-1</sup><br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 120 mg L <sup>-1</sup><br>pH = 2.5–2.8<br>UV <290 nm | 240                        | 100                  | 73                        | [52] |
| UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                       | AMX <sub>0</sub> = 100 µM,<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10 mM<br>pH = 7   | 80                         | 100                  | 50                        | [53] |
| O <sub>3</sub> /Fenton                                 | AMX <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup><br>Fe <sup>2+</sup> = 0.6 mM<br>800 tpm pH = 3  | 120                        | 100                  | 65                        | [54] |

#### **I.2.4.2 Le paracétamol :**

La présence du paracétamol ou acétaminophène dans les différentes matrices environnementales est inévitable, car il est l'antalgique-antipyrétique le plus consommé au monde. De nombreux travaux ont mis en évidence sa forte concentration observée dans l'environnement aqueux <sup>[55]</sup>, soit dans les effluents des stations d'épuration urbaines ou aux amants des STEP, les concentrations vont de 32 ng/L à 150 µg/L <sup>[56]</sup>. Aussi retrouvé dans les eaux de surface et souterraines à des concentrations allant de 148,2 jusqu'à 15700 ng/L <sup>[57-60]</sup>.

L'oxydation du paracétamol par des espèces réactives de l'oxygène conduit à la formation de métabolites toxiques, ce qui le classe comme un polluant prioritaire en raison de ses impacts néfastes sur l'environnement <sup>[61]</sup>. Ces recherches soulignent la capacité de l'acétaminophène à perturber les fonctions biologiques des organismes aquatiques, ce qui peut avoir des conséquences significatives sur l'écosystème aquatique <sup>[62-63]</sup>. **Le Tableau I.4** résume les travaux de recherches réalisés sur l'élimination du PCM par adsorption sur différents matériaux et **le Tableau I.5** Les recherches menées sur l'élimination et la minéralisation du PCM par divers agents oxydants avancés (POA).

**Figure I.4:** Aptitude de multiples adsorbants pour l'irradiation du Paracétamol

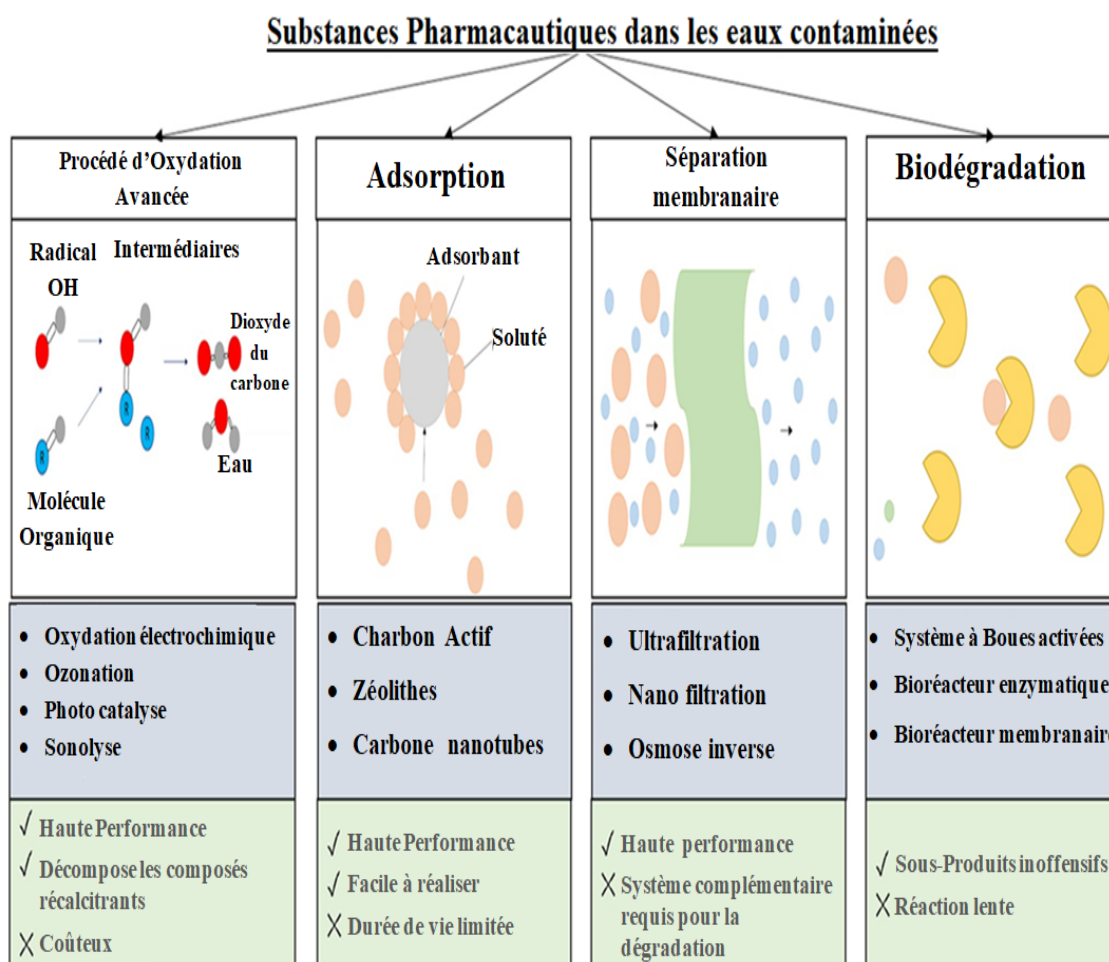
| Adsorbant  | modèle Isotherme | modèle cinétique | $q_m$ (mg g <sup>-1</sup> ) | Référence |
|--|------------------|------------------|-----------------------------|-----------|
| Bambou   | L                | –                | 35.92                       | [64]      |
| Coquille de noix de coco   | T                | Ps2              | 31.25                       | [64]      |
| Pelures de grenade   | L                | Ps2              | 189,6                       | [65]      |
| Coquille de noix du Brésil   | Liu              | –                | 411                         | [66]      |
| Rogne de raisin IN   | S                | Ps2              | 67.71                       | [67]      |
| Écorce de Yohimbe  | L                | Ps2              | 265.2                       | [67]      |
| Déchets solides municipaux   | L                | Ps2              | 47.3715                     | [68]      |
| Charbon actif préparé à partir des balles de riz (activation chimique par NaOH)                  | L                | --               | 20,964                      | [69]      |
| Zéolite naturelle jordanienne  | L                | Ps2              | 56,5                        | [70]      |
| Déchets de coquilles de noix de coco (traité par NaOH, HNO <sub>3</sub> , ozone et/ou chitosane) | TY-N             | --               | 38,2                        | [71]      |
| Nanoplaquettes de graphène (à base de carbone)   | --               | Ps2              | 18,07                       | [72]      |
| Carbone nanotubes a base de Fe/N-CNTs-β-CD   | L                | Ps2              | 75,2                        | [73]      |
| Zéolite de type MFI ZSM-5  | L                | Ps2              | 250 μmol/g                  | [74]      |
| Charbon super actif issu de déchets de biomasse  | Liu              | Ps2              | 356,22                      | [75]      |
| Charbon actif (activation par NH <sub>4</sub> Cl)  | L                | Ps2              | 233                         | [76]      |
| Charbon Actif Modifié (CAM-2)  | L                | --               | 300                         | [77]      |
| CAM-1  | Liu              | --               | 175                         | [77]      |
| Ecorces d'orange   | L                | --               | 28,08                       | [78]      |
| Biochar d'Eucalyptus   | L                | --               | 98                          | [79]      |
| Noix de coco du Babassu  | L                | --               | 71,39                       | [80]      |

**Tableau I.5 :** Aptitude de multiples POA pour l'irradiation du Paracétamol.

| Procédé   | Paramètres Expérimentaux  | Temps de réaction (min) | Dégradation PCM % | Minéralisation % | Réf  |
|---|---|-------------------------|-------------------|------------------|------|
| Photocatalyse/<br>Structure Métallo-organique mixte<br>Ti-Zr                              | PCM <sub>0</sub> = 5 mg/L<br>pH 6,9 T=25°C<br>Irradiation solaire<br>600 W·m <sup>-2</sup>  | 180                     | 90                | --               | [81] |
| Photocatalyse/TiO <sub>2</sub><br>nanostructure   | PCM <sub>0</sub> = 15-75 mg/L<br>PH= 3-9<br>UV  | 120                     | 100               | --               | [82] |
| nanoparticules de<br>TiO <sub>2</sub><br>et des fibres<br>TiO <sub>2</sub> /cellulosiques | PCM <sub>0</sub> = 2,65×10 <sup>-4</sup> M<br>irradiation UV et solaire<br>pH = 9   | 150                     | 90                | --               | [83] |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV   | PCM <sub>0</sub> = 1,5 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,02 mmol/L<br>pH = 5,5<br>irradiation UV (254 nm)  | 1                       | >90               | 40 (après 4min)  | [84] |
| Photo-Fenton  | PCM <sub>0</sub> = 15 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =5 mM<br>Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> =0,2 Mm<br>pH= 2,5<br>irradiation solaire                    | 1                       | 98                | -                | [85] |
| TiO <sub>2</sub> -Photo-Electro<br>dégradation  | PCM <sub>0</sub> = 40 mg/L<br>[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,1mol/L<br>UV (14 W)  | 180                     | 79,72             | TOC = 59,3       | [86] |
| Fenton  | PCM <sub>0</sub> = 5 mmol/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =25mmol/L<br>pH = 3<br>Fe <sup>2+</sup> = 0,1mmol/L  | 40                      | 99                | 34               | [87] |
| Sonolyse/UV   | PCM <sub>0</sub> = 25mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =700mg/L<br>f = 574 kHz<br>PUS = 32 W  | 240                     | 95                | --               | [88] |
| CuO/TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>UV (365nm)                      | PCM <sub>0</sub> = 96 mg/L<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,01M,<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0,5M,<br>pH = 5,0, UV (365nm)<br>lampe à mercure 3,3KW.   | 60                      | 96                | --               | [89] |
| Ozonation O <sub>3</sub>  | PCM <sub>0</sub> = 800 mg/L<br>Flux d'oxygène 36L/h<br>T = 25°C<br>PH= 7  | 20                      | 100               | 30               | [90] |
| TiO <sub>2</sub> /UV /O <sub>2</sub>  | PCM <sub>0</sub> = 50 mg/L<br>TiO <sub>2</sub> = 2 g/L<br>pH = 7,9, T= 25°C,<br>4 lampes (15 W),<br>Balayage d'Oxygène avec un<br>débit de 100 mL/mn.<br>UV (365nm) | 240                     | 100               | 72               | [91] |

### I.3. Techniques de traitement des eaux

Au long des trois décennies achevées, l'établissement de nouveaux systèmes de traitement des eaux s'est avéré essentiel. Un large éventail de technologies de traitement est mis en œuvre pour éliminer ces contaminants, parmi lesquelles on retrouve l'adsorption sur charbon actif, la floculation par ajout de coagulants, la précipitation chimique, l'osmose inverse, l'incinération et les procédés d'oxydation avancée tels que l'ozone, les rayons UV et les procédés de Fenton. Différentes approches sont utilisées pour retirer les substances pharmaceutiques et leurs métabolites des eaux. Parmi ces techniques, quatre d'entre elles sont particulièrement répandues dans le traitement des eaux polluées : les procédés d'oxydation avancée POA, l'adsorption, les procédés membranaires [92] et la biodégradation. La Figure I.2 illustre les technologies d'élimination et dégradation des produits pharmaceutiques avec leurs avantages et leurs limites [93].



**Figure I.2:** Technologies d'élimination et dégradation des produits pharmaceutiques [93].

## I.4 Adsorption

### I.4.1 Définition

C'est un phénomène de surface où les adsorbats se fixent à la surface d'un solide par diverses interactions. À l'inverse, la désorption est le processus par lequel les adsorbats se détachent de l'adsorbant. Globalement, le processus d'adsorption implique le transfert de matière d'une phase gazeuse ou liquide vers la surface d'un solide. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes en jeu :

➤ **La physisorption**

Ce type d'adsorption résulte de l'attraction électrostatique entre un soluté et une surface polarisée, visant à maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaison sont faibles, dominées par les forces de Van der Waals. Les molécules d'eau associées à ces espèces sont retenues par celles qui sont adsorbées. Il est possible de déposer plusieurs couches d'atomes ou de molécules de cette façon. En règle générale, l'adsorption physique est réversible sans grande difficulté <sup>[94]</sup>. L'adsorption physique d'un matériau sur des cations est appelée capacité d'échange cationique (C.E.C.)

▪ **La chimisorption**

Dans cette configuration, la molécule se fixe à la surface par des liaisons ioniques et covalentes. Ce phénomène est habituellement non réversible et conduit à la création d'une couche mono-moléculaire. Les autres couches, lorsqu'elles existent, sont retenues par un processus de physisorption. La spécificité de cette liaison réside dans le fait qu'elle n'est réalisable qu'entre des éléments ayant une configuration électronique appropriée <sup>[94]</sup>. La complexation à la surface se manifeste lorsque des ions cationiques réagissent avec des groupements anioniques qui jouent le rôle des ligands inorganiques (tels que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) consiste à former des liaisons chimiques avec les ions dissous dans la solution. Ces ligands agissent sur les sites de surface, facilitant ainsi l'interaction et la fixation des ions présents dans le milieu environnant.

### I.4.2. Facteurs influençant l'adsorption

les principaux facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption, c'est-à-dire la fixation de molécules (adsorbats) à la surface d'un solide (adsorbant). Ces facteurs sont regroupés en trois catégories liés à :

#### I.4.2.1. L'adsorbant

- Ces caractéristiques intrinsèques du matériau solide influencent directement la capacité d'adsorption et la sélectivité envers différents adsorbats selon la nature des groupements fonctionnels; la surface spécifique; et les diamètres des pores.

#### I.4.2.2 L'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat dans le milieu; La polarité de l'adsorbat détermine le type d'interactions qu'il peut établir avec l'adsorbant. La polarité de l'adsorbat, qui détermine le type d'interactions qu'il peut établir avec l'adsorbant.

#### I.4.2.3 Conditions opératoires

- Le pH de la solution; le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ; La température, le pré-traitement de l'adsorbant.

### I.4.3. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être illustré à l'aide d'une isotherme d'adsorption, qui, à température constante, établit la relation entre les concentrations d'adsorbat à l'équilibre et la quantité adsorbée sur la surface. Les isothermes d'adsorption des composés purs sont utilisées pour quantifier la quantité de produit adsorbé et pour déterminer la sélectivité d'un solide vis-à-vis de l'adsorbat.

#### I.4.3.1. Capacité d'adsorption

Définie par la quantité de soluté fixée par unité de poids de l'adsorbant, notée  $q_e$ . Elle dépend des caractéristiques spécifiques de l'adsorbant. En général, elle peut être formulée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (I.1)$$

Avec :

$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L),

$C_e$  : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L),

$m$  : la masse de l'adsorbant (g) dans un volume (V) de la solution à traiter

### I.4.3.2. Isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption implique la description des résultats expérimentaux en utilisant des équations mathématiques théoriques ou semi-empiriques. Son objectif est de comparer les performances d'adsorption de différents matériaux et de quantifier l'efficacité d'adsorption. Elles servent principalement à identifier le taux de recouvrement d'une surface par un substrat, Cela aide à déterminer le type d'adsorption qui pourrait se produire et à choisir l'adsorbant le plus adéquat pour immobiliser l'adsorbant.

#### a. Isotherme de Langmuir

Langmuir a été pionnier dans la formulation d'une relation qui relie la quantité de gaz adsorbé à sa pression d'équilibre. Il a caractérisé l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique, dans lequel les molécules adhèrent à la surface tout en se libérant en même temps<sup>[95]</sup>. L'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{I.2})$$

La linéarisation de cette équation est:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad (\text{I.3})$$

Les attributs clés d'une isotherme de Langmuir peuvent être définis par un facteur constant qui n'a pas de dimension, connu sous le nom de paramètre d'équilibre  $R_L$ . Ce facteur est employé pour évaluer si un système d'adsorption est considéré comme "favorable" ou "défavorable". Il se définit par l'équation suivante<sup>[96]</sup> :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.4})$$

On considère l'équilibre comme favorable si  $0 < R_L < 1$ , et défavorable à  $R_L > 1$ , linéaire à une valeur de 1 et irréversible si  $R_L$  est nulle.

**b. Isotherme de Freundlich**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été présentée en 1909. Il est décrit par l'équation empirique suivante [97] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{I.5}$$

La linéarisation de l'équation (I.5) s'écrit de la forme :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \tag{I.6}$$

$K_F$  : La constante de Freundlich

Une valeur élevée de  $K_F$  indique une augmentation de la capacité d'adsorption.

$n$ : constante qui indique l'intensité de l'adsorption.

**c. Isotherme de Temkin**

Il est souvent utilisé pour modéliser l'adsorption chimique, est un modèle semi-empirique qui prend en compte l'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Il suggère que la chaleur d'adsorption baisse linéairement à mesure que le taux de recouvrement augmente [98]. Le modèle mathématique est :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(K_T \cdot C_e) \tag{I.7}$$

Où :  $B_T = \frac{RT}{b_T}$

$B_T$  : chaleur d'adsorption (kJ/mol),

$K_T$ : Constante de Temkin (L/mg) ;.

$C_e$ : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;

**I.4.4. Modèles mathématiques de la cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption est d'une importance cruciale, elle correspond à la vitesse d'adsorption. Afin d'analyser les données expérimentales, il est primordial de déterminer le mécanisme qui régit le phénomène d'adsorption [99]. Elle peut être définie comme un enchaînement de démarches, à savoir :

1. L'adsorbat est transporté depuis le fluide jusqu'au côté externe de l'adsorbant.
2. L'adsorbat transporté de la solution à travers les pores de l'adsorbant.
3. La réaction de l'adsorption sur la surface.

Les modèles cinétiques d'adsorption les plus couramment utilisés pour analyser les données expérimentales incluent le modèle de Lagergren, qui définit une cinétique du premier ordre, le modèle de Ho et McKay, caractérisé par une cinétique de deuxième ordre. Aussi, le modèle de Weber et Morris se concentre sur la diffusion intra-particulaire [100].

#### I.4.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre:

Ce modèle suppose que le processus d'adsorption soit régulé par les liaisons créées entre l'adsorbant et l'adsorbant [101], sa loi s'écrit:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (\text{I.8})$$

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{I.9})$$

Avec:

$q_t$  et  $q_e$  correspondent respectivement à la capacité d'adsorption à l'équilibre (exprimée en mg/g) et à celle mesurée dans le temps  $t$ ;  $k_1$  est la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette expression donne :

$$\text{Log}(q_{eq} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{I.10})$$

Le tracé de la courbe  $\log(q_e - q_t)$  La dépendance par rapport à  $t$  permet d'établir la constante  $k_1$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

#### I.4.4.2. Modèle pseudo-second ordre:

Ce modèle est exprimé par la formule suivante [101]:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (\text{I.11})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{eq}^2 t}{1 + k_2 q_{eq} t} \quad (\text{I.12})$$

Où :

$k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-seconde ordre, g/mg.min.

Intégrant l'équation (I.11) nous obtenons :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.13})$$

Le tracé de la courbe  $t/q_t$  la dépendance par rapport à  $t$  permet d'établir la constante  $k_2$  et la quantité d'adsorbant à l'équilibre.

### I.4.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle mathématique basé sur la diffusion intra particulaire, est décrit par l'équation suivante [101]:

$$q_t = k_{diff}t^{0.5} + z \quad (I.14)$$

$k_{diff}$ : constante de vitesse de diffusion;

$z$ : l'épaisseur de la couche limite [102].

### I.4.5. Aspect énergétique de l'adsorption

En général, Chaque transduction d'un système implique une modification de son énergie libre. Pour une interaction d'adsorption moléculaire, cette variation d'énergie libre globale peut être représentée par l'équation suivante [103]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (I.15)$$

Avec :

$\Delta G^{\circ}_{ads}$  : représente l'énergie de Gibbs,

$\Delta H^{\circ}_{ads}$  : désigne les énergies d'interaction entre les molécules et l'adsorbant. ;

$\Delta S^{\circ}_{ads}$  : fait référence à la modification et à la réorganisation des molécules d'adsorbat à la surface d'adsorbant.

La spontanéité et le changement de chaleur sont des paramètres essentiels pour évaluer le processus d'adsorption. Il est possible d'utiliser la constante d'équilibre afin d'évaluer les paramètres thermodynamiques [104]. La formule de Van't Hoff est utilisée pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction des variations de température. Cette relation thermodynamique établit un lien entre la constante d'équilibre et l'énergie impliquée dans la réaction, Elle est représentée comme suit :

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (I.16)$$

$K_D$  : Ce terme désigne la constante de distribution ;

$T$  : est la température (K).

Le calcul du coefficient de distribution  $K_D$  s'effectue selon l'équation suivante [105]:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (I.17)$$

## I.5. Biosorption et Biosorbants

### I.5.1 Biosorption

La biosorption désigne l'utilisation de matériaux d'origine naturelle, qu'ils soient biologiques ou végétaux, pour l'adsorption des polluants complexes. L'objectif de l'évaluation du potentiel de ces biomatériaux est de les proposer comme alternative ou complément aux méthodes classiques, généralement onéreuses, destinées au traitement des effluents contenant des micropolluants persistants et non biodégradables. En effet, plusieurs recherches documentées dans la littérature indiquent que bon nombre de ces biomatériaux, qui sont largement disponibles à un coût abordable, en particulier dans les zones tropicales et subtropicales, présentent d'excellentes capacités d'adsorption pour ces polluants <sup>[106]</sup>.

### I.5.2 Biosorbants

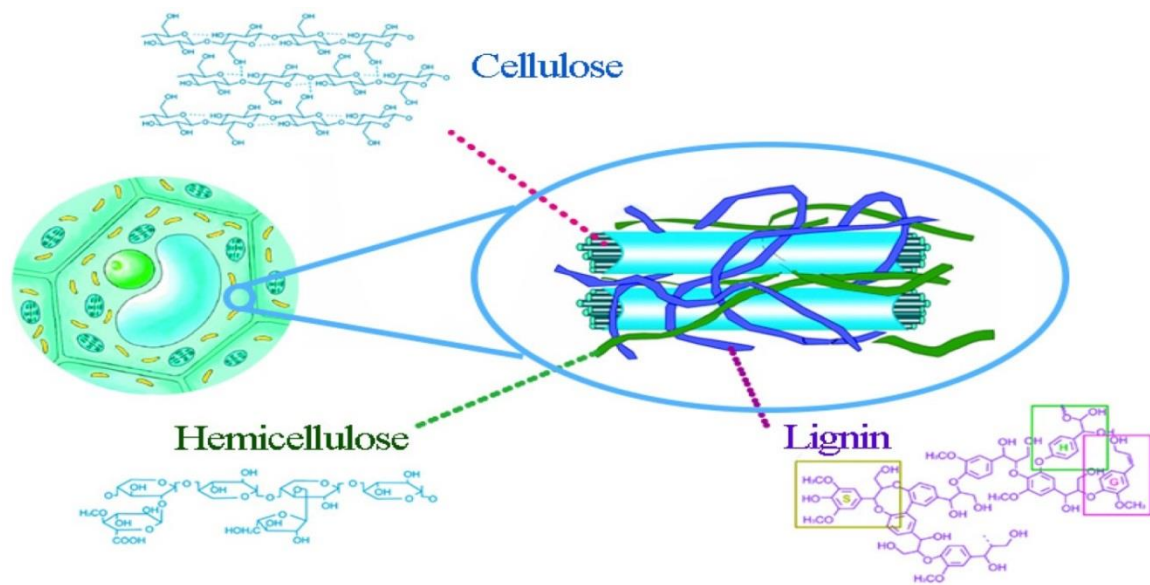
Les biosorbants sont fréquemment disponibles dans les exploitations agricoles ainsi que dans diverses industries, telles que l'agroalimentaire, la sylviculture, et la pêche. <sup>[106]</sup>. Ces biosorbants sont classés en deux classifications <sup>[107]</sup>:

- ✚ **Biosorbants d'origine aquatique** désignés par 'la biomasse', formés à la fois d'espèces végétales et animales ; tels que les algues, les levures et les champignons.

- ✚ **Biosorbants d'origine agro-industrielle**, ces matériaux comprennent surtout des déchets d'origine agricole et végétale, tels que les feuilles de palmier, les écorces de pin, d'orange, de banane etc...

### I.5.3. Principaux constituants des biosorbants

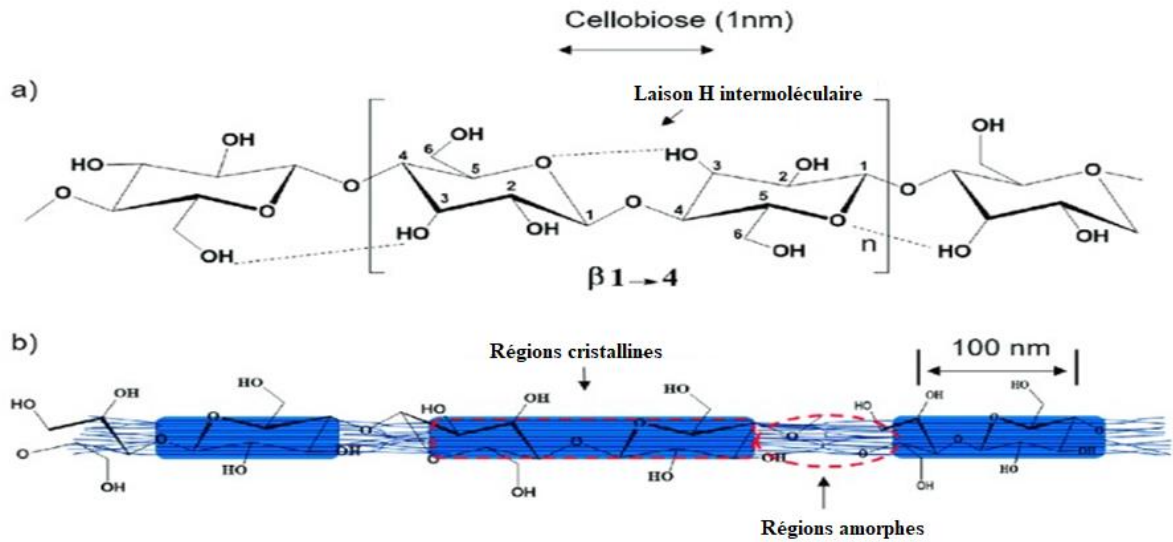
La partie pariétale d'un biosorbant est principalement constituée de cellulose, hémicellulose et lignine, qui sont insolubles dans l'eau. Les fibres végétales constituées de microfibrilles de cellulose (constitués de chaînes de polymères organisées contenant des régions cristallines très denses) sont insérées dans une matrice de lignine et d'hémicellulose, comme illustré dans la **Figure I.3** <sup>[108]</sup>.



**Figure I.3** : Chaînes de cellulose entourées d'hémicellulose et de lignine <sup>[108]</sup>.

### I.5.3.1 Cellulose

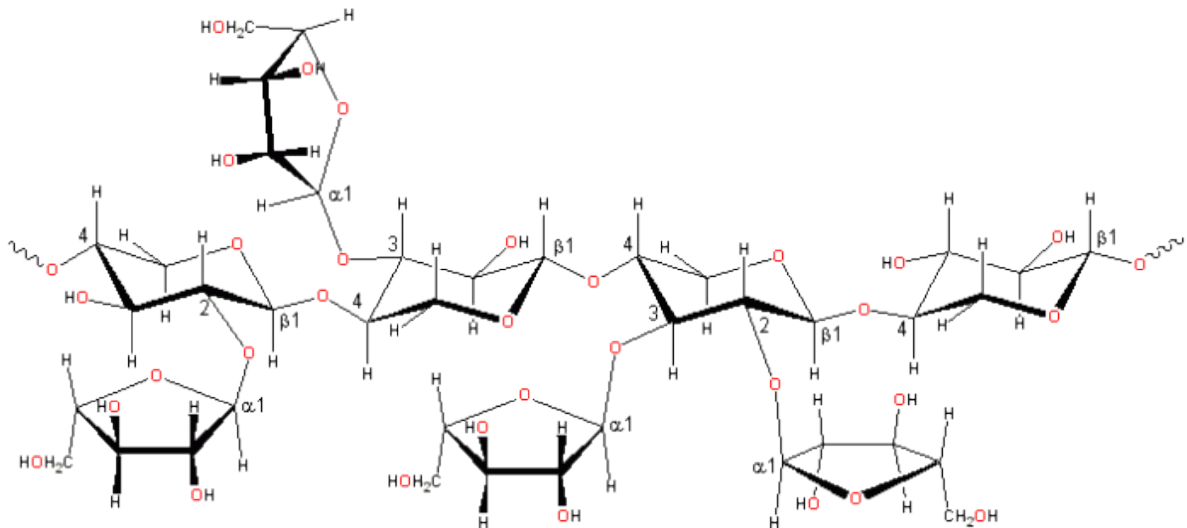
La cellulose, un polymère de glucose ayant pour formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (où  $n$  varie entre 200 et 14 000), est la molécule organique la plus répandue sur Terre et représente le composant principal des plantes <sup>[109]</sup>. Ce polysaccharide est constitué d'une série de cycles de glucopyranoses unis par des liaisons glycosidiques de type ( $\beta$ ) entre  $C_1$  et  $C_4$ . Les molécules de cellulose sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, et ne sont donc pas isolées. Les groupes hydroxyles de chaque unité de glucose sont plus que suffisants pour former des liaisons hydrogène interchaines et intrachaines, stabiliser la structure moléculaire elle-même, et se connecter avec des molécules adjacentes afin de former des microfibrilles. La **Figure I.4** représente un schéma de l'unité répétitive de cellulose avec la liaison  $\beta$ -(1,4)-glycosidique.



**Figure 1.4 :** (a) Schéma de l'unité répétitive de cellulose avec la liaison  $\beta$ -(1,4)-glycosidique, les lignes pointillées indiquent une liaison hydrogène intramolécule ; (b) configuration hypothétique de régions ordonnées (cristallines) et désordonnées (amorphes) dans les microfibrilles de cellulose <sup>[109]</sup>.

### 1.5.3.2 Hémicellulose

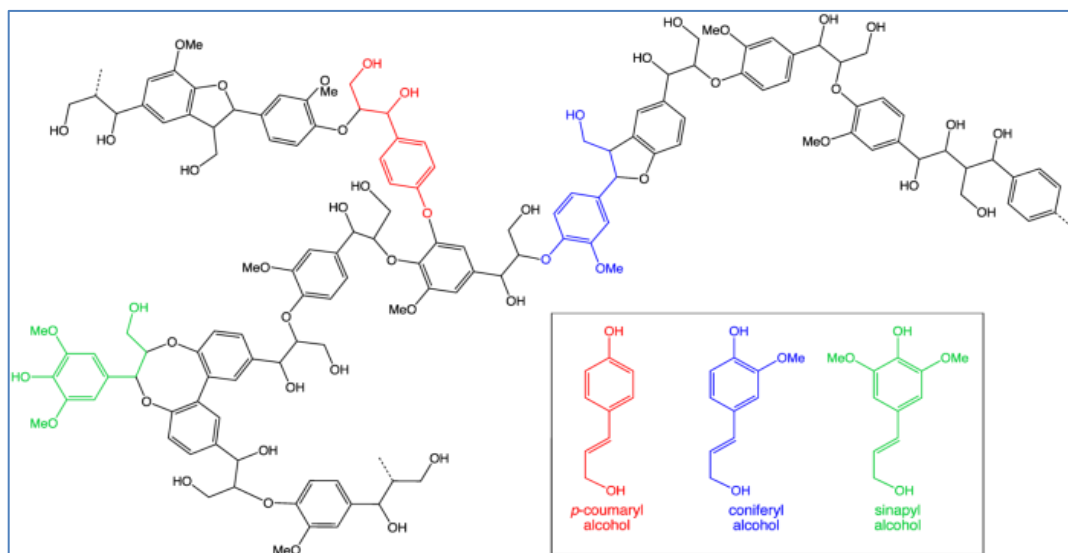
L'hémicellulose est un hétéropolymère. Il a une structure aléatoire, amorphe peu rigide. Il a plusieurs unités de sucre au lieu de la seule unité de glucose dans la cellulose. Les unités monomères comprennent la xylose, le mannose, le galactose et la rhamnose <sup>[111]</sup>. La **Figure 1.5** représente un exemple de polymères en hémicellulose (arabinoxylane).



**Figure 1.5:** Polymère en hémicellulose (arabinoxylane) <sup>[110]</sup>

### 1.5.3.3 Lignine

La lignine est produite par les végétaux à base de la phénylalanine, un acide aminé dérivé de la cellulose. Elle existe principalement sous trois formes de monomères reposant sur la structure du 4-hydroxy phénylpropane (cycle de 6 carbones associé à une chaîne de 3 carbones), comme illustré dans la **Figure I.6**.



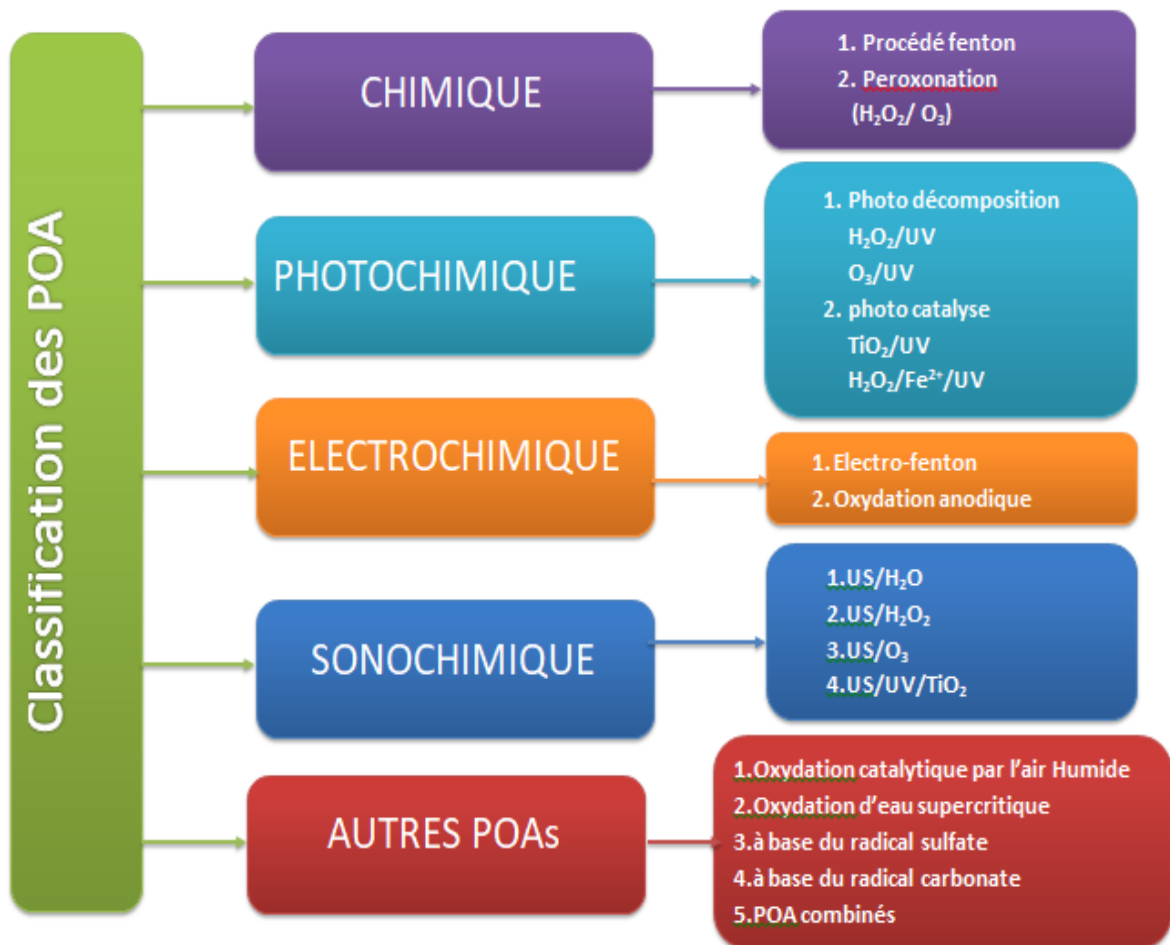
**Figure I.6:** Structure de la lignine composée des trois monolignols <sup>[111]</sup>.

### 1.5.4. Mécanismes de biosorption des déchets agroindustriels

L'efficacité d'adsorption des matériaux obtenus à partir de déchets végétaux est principalement liée à leur contenu en protéines, polysaccharides et composés phénoliques. Ces biopolymères comportent des groupes fonctionnels, notamment carboxyles, sulfates, phosphates, amines et hydroxyles, qui favorisent la fixation des ions <sup>[112]</sup>. De nombreuses études publiées indiquent que la capture des polluants pourrait s'expliquer par une adsorption à la surface ou à l'intérieur du réseau poreux, mais également par des processus de complexation ou d'échange <sup>[113]</sup>. Les études ont révélé que la fixation des métaux lourds (nickel, cuivre, plomb) sur la pulpe de betterave est principalement due à des échanges d'ions. Ces mécanismes sont hautement spécifiques, dépendant à la fois de la nature des ions métalliques et des groupes fonctionnels, notamment les carboxyliques, présents sur le biosorbant. <sup>[114]</sup>. D'autres chercheurs ont également souligné l'importance cruciale des groupements fonctionnels acides de surface dans leurs travaux sur l'adsorption du colorant AR27 par la fibre de noix de coco. Bien que sa structure poreuse soit peu développée, la fibre de noix de coco brute s'est révélée plus performante que la fibre carbonisée <sup>[106]</sup>.

## I.6. Procédés d'Oxydation Avancée

L'objectif des POA pour traiter les eaux usées est de produire, *in situ*, des radicaux très réactifs, particulièrement le radical hydroxyle (OH•). [115]. Ces techniques avancées ont été désignées comme des traitements du 21e siècle, car elles peuvent potentiellement éliminer les composés organiques réfractaires. Leurs diversités découlent de la diversité des méthodes de production des radicaux hydroxyles [116]. Le choix et l'application des procédés d'oxydation avancée s'effectuent selon les besoins spécifiques de chaque eau usée. Ces procédés varient en fonction du type d'oxydant employé (comme l'ozone et/ou le peroxyde d'hydrogène), de la présence d'un catalyseur (comme l'ion fer (II) ou un catalyseur hétérogène tel que le dioxyde de titane) et de l'utilisation éventuelle d'une source d'énergie (comme les rayons ultraviolets, les ultrasons ou l'énergie électrique). La **Figure I.7** illustre la diversité des méthodes POA déjà appliquées aux produits pharmaceutiques [117]



**Figure I.7** : Classification des différentes techniques POA [117].

Les procédés d'oxydation avancée se distinguent par la variété des technologies employées, ainsi que par leur efficacité à éliminer des polluants organiques récalcitrants aux compositions très diverses. Leur performance est influencée par plusieurs facteurs, tels que la concentration d'oxydant, l'intensité du courant, le pH, la température, entre autres.

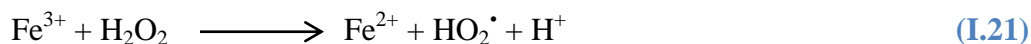
## I.7 Procédé Electro-Fenton

Le mécanisme électro-Fenton repose sur un principe simple mais efficace : la génération in situ de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) à la surface de la cathode selon les réactions ((I.18) et (I.19)). Ces deux espèces réagissent alors entre elles, selon la réaction de Fenton, pour produire des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) hautement oxydants. Cette production continue de radicaux  $\bullet\text{OH}$ , sans ajout de réactifs externes, confère au procédé électro-Fenton une grande efficacité pour l'oxydation des composés organiques <sup>[118]</sup>.

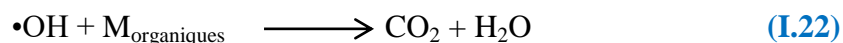


### I.7.1 Principe de la réaction Fenton

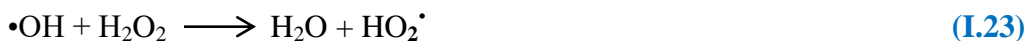
En 1894, Fenton a mis en évidence le rôle catalytique du fer dans la dégradation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide<sup>[119]</sup>. Plus tard, Haber et Weiss ont précisé que cette réaction impliquait la formation de radicaux hydroxyles, des espèces très oxydantes générées par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux. Ces radicaux sont responsables de l'oxydation rapide de nombreux composés organiques, conformément aux réactions (I.20) et (I.21).



Les radicaux  $\text{HO}\bullet$  résultants vont décortiquer les molécules organiques suivant la réaction (I.22)

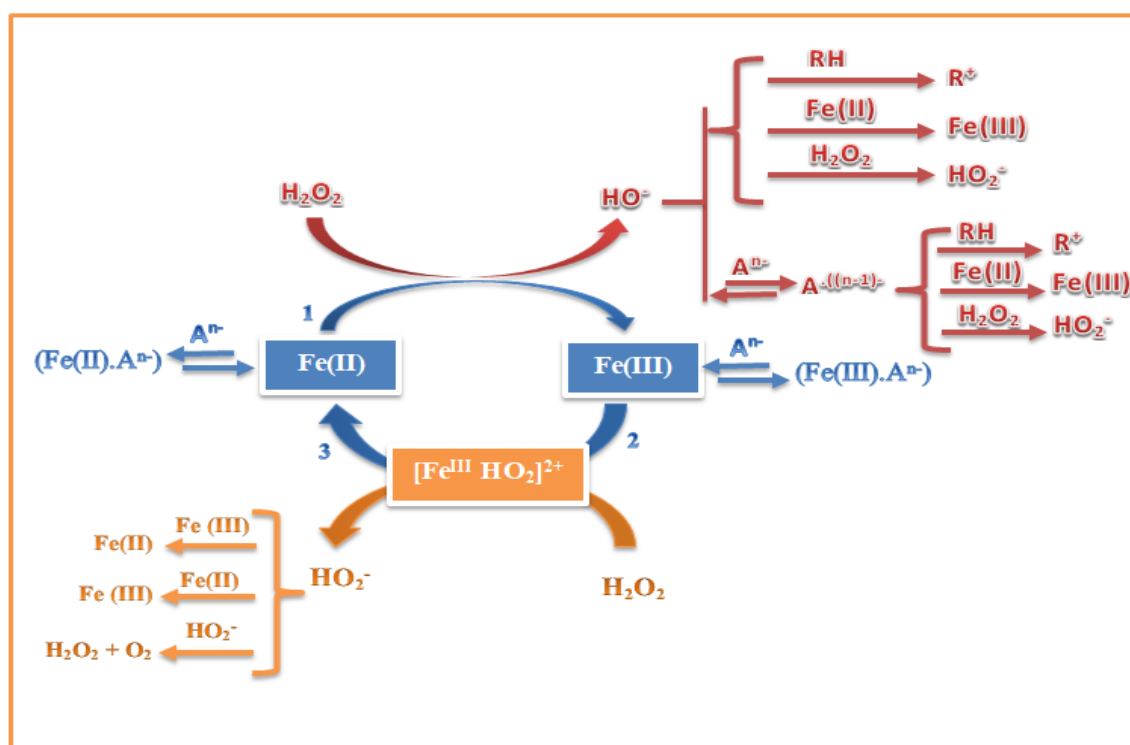


En absence de composés organiques, les radicaux  $\bullet\text{OH}$  résultants réagissent à faible vitesse avec le peroxyde d'hydrogène selon la réaction (I. 23)



L'efficacité du réactif Fenton dépend fortement du pH. La dégradation optimale des polluants organiques est généralement observée avec un pH proche de 3 [120]. Lorsque le pH dépasse 4, les ions ferriques se transforment en précipités d'hydroxyde de fer,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce qui réduit l'efficacité du processus. En effet, les complexes ferreux réduisent l'efficacité du réactif de Fenton. En milieu très acide, l'équilibre de complexation entre les ions fer et le peroxyde d'hydrogène est fortement déplacé vers la formation des complexes, réduisant ainsi la disponibilité des ions fer libres pour la réaction de Fenton.

La Figure I.8 représente le cycle catalytique de la réaction de Fenton (étape 1). Les ions fer oscillent entre les états d'oxydation II et III (étape 3), permettant ainsi une production continue de radicaux hydroxyles. Ces derniers, extrêmement réactifs, oxydent les polluants présents dans le milieu réactionnel. Parallèlement, la formation de radicaux hydroperoxydes ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) à partir du complexe ferrique ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{HO}_2$ )<sup>2+</sup> est observée (étape 2), mais leur contribution à l'oxydation globale est généralement moins importante. [121].

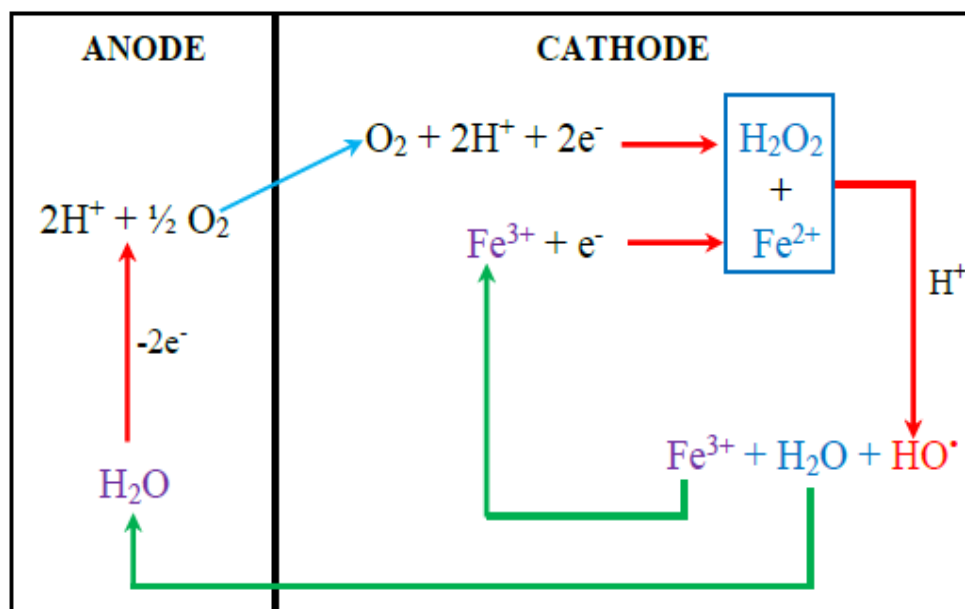


**Figure I.8:** réactions simplifiées du système Fenton en milieu acide  $A^{n-}$  : anion minéral ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc...),  $\text{RH}$  : polluant organique [121].

La réaction de Fenton, bien que largement utilisée pour le traitement des eaux, présente plusieurs limitations. La cinétique de la réaction est souvent lente, nécessitant l'utilisation de quantités importantes de réactifs. De plus, la formation de boues ferriques lors de la neutralisation complique le traitement des effluents. Enfin, les conditions opératoires acides et la sensibilité aux sels restreignent son application à certaines matrices. Ces contraintes ont conduit au développement de variantes de la réaction de Fenton, telles que le procédé Electro-Fenton en régénérant in situ le  $\text{Fe}^{2+}$ , par réduction électrochimique du  $\text{Fe}^{3+}$ , visant à améliorer l'efficacité et à élargir le champ d'application de cette technologie <sup>[122]</sup>.

### I.7.2 Mécanisme du procédé Electro-Fenton

La réaction de Fenton électrochimique offre une alternative intéressante aux méthodes classiques. En produisant les réactifs in situ, cette méthode permet de réduire la quantité de produits chimiques ajoutés et d'optimiser le processus. De plus, l'utilisation d'un potentiel contrôlé permet une meilleure maîtrise de la réaction, voir la **Figure I.9**. Pour ce faire, il faut appliquer un potentiel optimal <sup>[123]</sup> à la cathode de la cellule électrochimique après saturation de la solution à traiter par l'oxygène d'air afin de former du peroxyde d'hydrogène, et y ajouter une quantité catalytique minimale ( $\leq 1 \text{ mM}$ ) d'un sel de fer.



**Figure I.9:** Schéma de production des radicaux hydroxyles sur les électrodes d'une cellule électrochimique Electro-Fenton. <sup>[124]</sup>

### I.7.3. Paramètres influençant l'efficacité du procédé Electro-Fenton

La performance d'un traitement Electro-Fenton des eaux usées est influencée par divers facteurs.

#### I.7.3.1 types d'électrodes

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte. La stabilité chimique de certains matériaux en contact avec des environnements corrosifs peut entraver le transfert de masse et affecter les performances des procédés électrochimiques. C'est pourquoi le choix des électrodes est crucial. De nombreuses études scientifiques sur la dégradation des substances organiques par électro-Fenton se concentrent sur les différents types de matériaux utilisés pour les anodes et les cathodes [125].

- **L'anode**

Il est essentiel que l'anode présente un potentiel d'évolution de l'oxygène suffisamment élevé (avec une forte surtension en oxygène) pour garantir la production d'une concentration significative de radicaux hydroxyles [126]. À cet égard, le platine est l'un des matériaux les plus utilisés depuis longtemps en tant qu'anode, en raison de sa stabilité chimique à haut potentiel et de sa conductivité élevée, même dans des milieux très corrosifs. Par ailleurs, ce choix de matériau a conduit à de nombreuses études portant sur la dégradation des polluants via le procédé Electro-Fenton [127-132].

- **La cathode**

La performance du procédé électro-Fenton est étroitement liée à l'efficacité de la cathode. Plusieurs matériaux, comme le mercure, l'or et le carbone, sont capables de réaliser efficacement la réduction cathodique de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène d'un point de vue électrique. Néanmoins, en raison de la nature toxique du mercure, son utilisation a été évitée.

Les matériaux carbonés possèdent également des groupes fonctionnels d'oxygène à leur surface qui sont cruciales pour faciliter l'échange d'électrons avec des substances organiques. La configuration déployée de l'électrode permet d'optimiser le coefficient de transfert de masse, en favorisant les échanges entre l'électrolyte et la surface électroactive, et ainsi d'augmenter la vitesse de réaction.

### I.7.3.2. Écart entre les électrodes

En matière de traitement des eaux usées, le choix de la distance entre les électrodes joue un rôle crucial. En se référant à la loi d'Ohm, équation (I.24) :

$$U = R \times I \quad (\text{I.24})$$

On peut observer que lorsque la distance inter-électrodes augmente, la résistance (R) augmente également, en supposant une intensité de courant (I) constante. En conséquence, la tension (U) entre les électrodes augmente également. Afin de minimiser le coût du traitement, qui est directement lié au voltage, il est nécessaire de maintenir une distance minimale entre les électrodes, mais adéquate pour éviter les courts circuits.

### I.7.3.3. L'intensité du courant

Plus le courant d'électrolyse est intense, plus le pouvoir de dégradation des composés organiques est élevé [133]. La dégradation accélérée liée à l'augmentation du courant est due à une augmentation de la production de peroxyde d'hydrogène et à une élévation de la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui entraîne une production accrue de radicaux  $\text{HO}\cdot$ . Toutefois, d'autres recherches ont indiqué que lorsque le courant appliqué dépasse un seuil donné, toute augmentation du courant est inutile et entraîne une surconsommation d'énergie électrique. De plus, toute surcharge de courant favorise le dégagement d'hydrogène et, par conséquent, réduit l'efficacité du courant [134]. Par conséquent, certaines recherches ont suggéré que la densité du courant ne devrait pas dépasser  $6 \text{ A/m}^2$ .

### I.7.3.4. Types d'électrolytes

La performance d'un procédé électrochimique dépend en grande partie du type d'électrolyte choisi. Plusieurs sels, tels que le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le  $\text{NaCl}$ , et le  $\text{NaNO}_3$ , peuvent être utilisés. L'augmentation de la concentration de ces électrolytes améliore la conductivité de la solution, réduit la tension et favorise la formation d'oxydants efficaces pour la dégradation des composés organiques [135]. Zhou et al. [136] ont constaté qu'une concentration élevée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  favorise l'élévation de la densité du courant, ce qui entraîne une production plus rapide et plus importante de peroxyde d'hydrogène. Cependant, Diagne et al. [137] ont observé que le méthyl-parathion se dégrade plus rapidement en présence de  $\text{NO}_3^-$  par rapport aux ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## I.8. Etat de l'art des travaux dans le couplage d'adsorption et les POA

De nombreuses études ont montré l'efficacité des procédés de combinaison de l'adsorption/POA, citons quelques recherches faites sur le couplage de ces méthodes :

- **Sirtori, C. et al. (2009)** <sup>[138]</sup>, ont étudié le traitement combiné d'une véritable eau usée pharmaceutique contenant 775 mg de carbone organique dissous par litre par un procédé photo-Fenton/biotraitement solaire. Le produit chimique le plus important présent dans ces eaux usées était l'acide nalidixique (45 mg/L), un antibiotique appartenant au groupe des quinolones. Dans l'étude cinétique, l'acide nalidixique a complètement disparu après 190 minutes. Les bioessais de biodégradabilité et de toxicité ont montré que le photo-Fenton devait être réalisé jusqu'à dégradation totale de l'acide nalidixique avant de coupler un traitement biologique. L'efficacité globale de dégradation du DOC du traitement combiné photo-Fenton et biologique était supérieure à 95 %, dont 33 % correspondent au processus photochimique solaire et 62 % au traitement biologique.
- **Akhtar, J. et al (2011)** <sup>[139]</sup>, ont travaillé sur le traitement du sulfaméthoxazole (SMX) en termes de carbone organique total (COT) par la combinaison de l'adsorption et l'ozonation catalytique sur le charbon actif commercial et le charbon actif chargé en  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ . Cette étude a montré que le SMX a été éliminé avec succès en utilisant le couplage ozonation catalytique/adsorption sur le charbon actif chargé en  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  à 2g/L, pendant 50 minutes.
- **Salgado, R. et al (2012)** <sup>[140]</sup>, ont étudié l'élimination de dix-huit médicaments ayant un taux d'élimination biologique dans une usine à boues activées à grande échelle combinée à la photolyse UV. Ils ont montré que jusqu'à 75 % de l'élimination était généralement observée pour 17 des 18 micropolluants pharmaceutiques les plus fréquemment détectés, à l'exception du diclofénac, qui a souvent démontré des valeurs négatives pour le taux d'élimination biologique dans la boue activée et a été dégradé principalement par la photolyse UV.
- **Wang, X et al. (2016)** <sup>[141]</sup>, ont étudié l'efficacité des procédés combinés d'adsorption/photocatalyse de deux produits pharmaceutiques, à savoir l'acétaminophène (ACTP) et l'hydroxyphénylactéric-acide (p-HPA) par les nanosphères de  $\text{BiOCl}_x\text{I}_y$  en solution aqueuse. La dégradation photocatalytique de la p-HPA et de ACTP a été étudiée sous irradiation solaire et visible simulée à l'aide de  $\text{BiOCl}_x\text{I}_y$  catalyseur pour la première fois. La combinaison de  $\text{BiOCl}$  et  $\text{BiOI}$  dans une

certaine mesure a largement amélioré l'efficacité d'élimination, et  $\text{BiOCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}$  était le catalyseur optimal avec une élimination de près de 100 % du p-HPA et une élimination de 80 % de l'ACTP sous lumière solaire pendant 3 h.

- **Mojiri, A. et al (2019)<sup>[142]</sup>**, ont montré que l'application d'un procédé combiné d'ozone et d'adsorption (chitosan/bentonite lié à l'intersection) pour le traitement de solutions contenant de l'acétaminophène (ACT) et l'amoxicilline (AMX) a été très efficace. La recherche comprenait deux étapes, le traitement à l'ozone (première étape) et la technique d'adsorption (deuxième étape). Environ 0,17 mg/L (84,8 %) d'ACT et 0,16 mg/L (82,7 %) d'AMX ont été éliminés à la concentration initiale de 0,2 mg/L et à la dose d'ozone de 15 mg/L. Après traitement par réacteur à l'ozone, l'eau a été soumise au passage à travers le chitosane/bentonite réticulé sous forme de colonne à lit fixe, pour une deuxième étape. ACT et AMX n'ont pas été détectés après l'étape 2.
- **Brienza et al. (2019),<sup>[143]</sup>** ont utilisé des méthodes de sorption combinée de micelles-glace à photo-Fenton solaire pour différents produits pharmaceutiques dans près de 13 médicaments: Sulfaméthasine, Caffeine, Tamoxifène, Ketoprofène, Sulfaméthoxazole, Mepanypirim, Diclofenac, Chlotianidine, Amoxicilline, Venlafaxine, Acide phénofibrique, Carbamazépine, et Atenolol. L'adsorption a été réalisée par une séquence de deux filtres à colonne, le premier rempli de charbon actif granulaire (CAG) et le second de nano-composite granulé de micelle-montmorillonite mélangé à du sable. Le procédé d'oxydation avancée solaire appliqué était la photocatalyse homogène de photo-Fenton utilisant du peroxymonosulfate comme agent oxydant. Le plus faible pourcentage d'élimination a été le tamoxifène avec 37,71%, contrairement à d'autres qui étaient presque complètement dégradés.

## I.9. Conclusion

Après une introduction générale sur la contamination de l'eau, on a exposé les diverses méthodes employées pour traiter les eaux usées, telles que l'adsorption et les procédés d'oxydation avancés. En réalité, une méthode de traitement efficace et économique implique d'éliminer voire dégrader les composés organiques.

Le procédé Electro-Fenton se distingue parmi ces méthodes d'oxydation avancée en raison de ses performances remarquables, de sa simplicité technique et de la toxicité réduite de ses réactifs <sup>[144]</sup>. Il est impératif, afin d'assurer la rentabilité et l'efficacité, le combiner avec une technologie reconnue pour l'élimination des composés organiques,

comme l'adsorption sur des biomatériaux, tels que les fibres de palmier *Brahea Edulis*, un résidu largement disponible en Algérie.

Des recherches récentes ont mis en évidence que les techniques d'oxydation avancées peuvent s'améliorer lorsqu'elles sont associées à des procédés d'adsorption pour traiter les polluants organiques complexes. Dans ce contexte, nous avons choisi l'Adsorption et le procédé Electro-Fenton qui ont révélé leur performance dans la dépollution des eaux chargées en composés organiques.

## Références bibliographiques

1. Hignite, C., & Azarnoff, DL (1977). Médicaments et métabolites de médicaments comme contaminants environnementaux : chlorophénoxyisobutyrate et acide salicylique dans les effluents d'eaux usées. *Life Sciences* , 20 (2), 337-341.
2. Schwarzenbach, RP, Escher, BI, Fenner, K., Hofstetter, TB, Johnson, CA, Von Gunten, U. et Wehrli, B. (2006). Le défi des micropolluants dans les systèmes aquatiques. *Sciences* , 313 (5790), 1072-1077.
3. Nationale de Pharmacie, A. (2008). Médicaments et environnement. Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie Septembre.
4. Gros, M., Petrović, M., & Barceló, D. (2006). Méthodes d'analyse multi-résidus utilisant la LC-tandem MS pour la détermination des produits pharmaceutiques dans les échantillons environnementaux et d'eaux usées : une revue. *Chimie analytique et bioanalytique*, 386, 941-952.
5. Kim, SD, Cho, J., Kim, IS, Vanderford, BJ, & Snyder, SA (2007). Présence et élimination de produits pharmaceutiques et de perturbateurs endocriniens dans les eaux de surface, les eaux potables et les eaux usées de Corée du Sud. *Water research* ,
6. Besse, J. P. (2010). *Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur: évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce* (Doctoral dissertation, Doctorat Toxicologie de l'Environnement, Université de Metz).
7. Bocaly M, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques - Synthèse documentaire, AgroParisTech, ENGREF, 2010.
8. Heberer, T. (2002). Présence, devenir et élimination des résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique : revue des données de recherche récentes. *Toxicology letters* , 131 (1-2), 5-17.
9. Halling-Sørensen, BNNS, Nielsen, SN, Lanzky, PF, Ingerslev, F., Lützhøft, HH et Jørgensen, SE (1998). Occurrence, devenir et effets des substances pharmaceutiques dans l'environnement - Une revue. *Chemosphère* , 36 (2), 357-393.
10. Besse, J. P. (2010). *Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur: évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce* (Doctoral dissertation, Doctorat Toxicologie de l'Environnement, Université de Metz).
11. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Polluants émergents dans les eaux usées : revue de la littérature. *Revue internationale d'hygiène et de santé environnementale* , 214 (6), 442-448.
12. Hughes, SR, Kay, P., & Brown, LE (2013). Synthèse globale et évaluation critique des ensembles de données pharmaceutiques collectées dans les systèmes fluviaux. *Environmental science & technology* , 47 (2), 661-677.
13. Ding, S., Chu, W., Bond, T., Wang, Q., Gao, N., Xu, B., & Du, E. (2018). Formation et toxicité estimée des trihalométhanés, des haloacétonitriles et des haloacétamides issus de la chloration (am)ination de l'acétaminophène. *Journal of dangerous materials* , 341 , 112-119.
14. Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B., & Wolfaardt, G. M. (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, 174, 437-446.

15. Ebele, A. J., Abdallah, M. A. E., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging contaminants*, 3(1), 1-16.
16. Freyria, F. S., Geobaldo, F., & Bonelli, B. (2018). Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater. *Applied Sciences*, 8(2), 170.
17. Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total environment*, 225(1-2), 109-118.
18. Krauskopf, L. G. (1993). Plasticizer structure/performance relationships. *Journal of Vinyl Technology*, 15(3), 140-147..
19. Capdeville, M. J. (2011). *Etudes des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits «émergents» dans les systèmes aquatiques* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1)..
20. Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of hydrology*, 266(3-4), 175-189.;
21. Sacher, F., Lange, F. T., Brauch, H. J., & Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of chromatography A*, 938(1-2), 199-210.,
22. Gozlan, I., Rotstein, A., & Avisar, D. (2013). Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. *Chemosphere*, 91(7), 985-992.
23. Mojiri, A., Vakili, M., Farraji, H., & Aziz, S. Q. (2019). Combined ozone oxidation process and adsorption methods for the removal of acetaminophen and amoxicillin from aqueous solution; kinetic and optimisation. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100404.
24. Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., & SanJuan-Reyes, N. (2016). Amoxicillin in the aquatic environment, its fate and environmental risk. *Environmental health risk-hazardous factors to living species*, 1, 247-267.
25. Soufan, M. (2011). *Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques* (Doctoral dissertation, Poitiers).
26. Yahiaoui, I. (2013). Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. *chez Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia*.
27. Mansour, D. (2015). *Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné électro-Fenton: traitement biologique: application à la dépollution des effluents industriels* (Doctoral dissertation, Rennes 1).
28. Boukhelkhal, A., Benkortbi, O., Hamadache, M., Ghalem, N., Hanini, S., & Amrane, A. (2016). Adsorptive removal of amoxicillin from wastewater using wheat grains: equilibrium, kinetic, thermodynamic studies and mass transfer. *Desalination and Water Treatment*, 57(56), 27035-27047.
29. Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2010). Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes. *International journal of environmental and analytical chemistry*, 90(14-15), 1063-1084.
30. Adriano, W. S., Veredas, V., Santana, C. C., & Gonçalves, L. B. (2005). Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical engineering journal*, 27(2), 132-137.
31. Nimisha, K. V., & Janardanan, C. (2017). Adsorptive removal of amoxicillin antibiotic from aqueous solution using Pectin-Tin (IV) molybdosilicate composite cation exchanger. *Int J ChemTech Res*, 10, 400-9.
32. Moradi, S. E. (2015). Highly efficient removal of amoxicillin from water by magnetic graphene oxide adsorbent. *Chemical Bulletin of 'Politehnica'University of Timisoara, ROMANIA Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 60(74), 41-48.
33. Lee, Y., Kovalova, L., McArdeell, C. S., & von Gunten, U. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water research*, 64, 134-148..

34. Márquez, G., Rodríguez, E. M., Beltrán, F. J., & Álvarez, P. M. (2014). Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water. *Chemosphere*, *113*, 71-78..
35. Rodríguez, E. M., Márquez, G., León, E. A., Álvarez, P. M., Amat, A. M., & Beltrán, F. J. (2013). Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *Journal of environmental management*, *127*, 114-124.
36. Boukhelkhal, A., Benkortbi, O., Hamadache, M., Ghalem, N., Hanini, S., & Amrane, A. (2016). Adsorptive removal of amoxicillin from wastewater using wheat grains: equilibrium, kinetic, thermodynamic studies and mass transfer. *Desalination and Water Treatment*, *57*(56), 27035-27047.
37. Limousy, L., Ghouma, I., Ouederni, A., & Jeguirim, M. (2017). Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. *Environmental science and pollution research*, *24*, 9993-10004..
38. Balarak, D., Mostafapour, F., Bazrafshan, E., & Saleh, T. A. (2017). Studies on the adsorption of amoxicillin on multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Technology*, *75*(7), 1599-1606.
39. Bouyarmane, H., El Hanbali, I., El Karbane, M., Rami, A., Saoiabi, A., Saoiabi, S., ... & Laghzizil, A. (2015). Parameters influencing ciprofloxacin, ofloxacin, amoxicillin and sulfamethoxazole retention by natural and converted calcium phosphates. *Journal of Hazardous Materials*, *291*, 38-44.
40. Chitongo, R., Opeolu, B. O., & Olatunji, O. S. (2019). Abatement of amoxicillin, ampicillin, and chloramphenicol from aqueous solutions using activated carbon prepared from grape slurry. *CLEAN–Soil, Air, Water*, *47*(2), 1800077.
41. Pouredal, H. R., & Sadegh, N. (2014). Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, *1*, 64-73.
42. xing Zha, S., Zhou, Y., Jin, X., & Chen, Z. (2013). The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *Journal of Environmental Management*, *129*, 569-576.
43. Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E. C., Dos Reis, G. S., & de Brum, I. A. (2017). Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, *24*, 5918-5932.
44. Jafari, K., Heidari, M., & Rahmanian, O. (2018). Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. *Ultrasonics Sonochemistry*, *45*, 248-256.
45. Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. S., Martins, A. C., Silva, T. L., ... & Almeida, V. C. (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *288*, 778-788..
46. Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2009). Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of hazardous materials*, *172*(2-3), 1476-1481..
47. Ay, F., & Kargi, F. (2010). Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of hazardous materials*, *179*(1-3), 622-627.
48. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., & Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*, *122*(3), 243-250.
49. Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2010). Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of hazardous materials*, *173*(1-3), 445-449.
50. Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2010). Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the total environment*, *408*(24), 6272-6280.
51. Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2010). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Desalination*, *252*(1-3), 46-52.

52. Trovo, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., & Malato, S. (2011). Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment. *Water research*, 45(3), 1394-1402.
53. Jung, Y. J., Kim, W. G., Yoon, Y., Hwang, T. M., & Kang, J. W. (2012). pH effect on ozonation of ampicillin: kinetic study and toxicity assessment. *Ozone: Science & Engineering*, 34(3), 156-162.
54. Li, M., Zeng, Z., Li, Y., Arowo, M., Chen, J., Meng, H., & Shao, L. (2015). Treatment of amoxicillin by O<sub>3</sub>/Fenton process in a rotating packed bed. *Journal of environmental management*, 150, 404-411.
55. Cahill, J. D., Furlong, E. T., Burkhardt, M. R., Kolpin, D., & Anderson, L. G. (2004). Determination of pharmaceutical compounds in surface-and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography—electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041(1-2), 171-180.
56. Van Hoi, B. U. I. (2013). *Contribution à l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques* (Doctoral dissertation, Université Bordeaux).
57. Van Hoi, B. U. I. (2013). *Contribution à l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques* (Doctoral dissertation, Université Bordeaux).
58. Nödler, K., Licha, T., Bester, K., & Sauter, M. (2010). Development of a multi-residue analytical method, based on liquid chromatography—tandem mass spectrometry, for the simultaneous determination of 46 micro-contaminants in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(42), 6511-6521.
59. Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., ... & Wanke, A. (2004). Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere*, 57(2), 107-126.
60. Cahill, J. D., Furlong, E. T., Burkhardt, M. R., Kolpin, D., & Anderson, L. G. (2004). Determination of pharmaceutical compounds in surface-and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography—electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041(1-2), 171-180.
61. Murray, L., Halligan, S., & Cooper, P. (2010). Effects of postnatal depression on mother—infant interactions and child development. *The Wiley-Blackwell handbook of infant development*, 2, 192-220.
62. López Zavala, M. Á., & Espinoza Estrada, E. (2016). Degradation of acetaminophen and its transformation products in aqueous solutions by using an electrochemical oxidation cell with stainless steel electrodes. *Water*, 8(9), 383.
63. Medjdoub, F., Louhab, K., & Hamouche, A. (2018). Comparative study of the adsorption of paracetamol from aqueous solution on olive stones and date pits. *Desalination and Water Treatment*, 104, 225-233.
64. Solanki, A., & Boyer, T. H. (2017). Pharmaceutical removal in synthetic human urine using biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(3), 553-565.
65. Manel, Z. A. R. R. O. U. G., Foo, K. Y., Souissi, S. N., & Ouederni, A. B. D. E. L. M. O. T. T. A. L. E. B. (2017). Preparation of pomegranate peels derived activated carbons by chemical and physio-chemical activation for the successive treatment of hazardous acetaminophen. In *E-Proceedings of the 37th IAHR World Congress*.
66. Lima, D. R., Hosseini-Bandegharaei, A., Thue, P. S., Lima, E. C., de Albuquerque, Y. R., dos Reis, G. S., ... & Tran, H. N. (2019). Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123966.
67. Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., & Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270(1-3), 135-142.
68. Sumalinog, D. A. G., Capareda, S. C., & de Luna, M. D. G. (2018). Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. *Journal of environmental management*, 210, 255-262.

69. Nche, N. A. G., Bopda, A., Tchuifon, D. R. T., Ngakou, C. S., Kuete, I. H. T., & Gabche, A. S. (2017). Removal of paracetamol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from rice husk. *J Chem Pharm Res*, 9(3), 56-68.
70. Al-rimawi, F., Daana, M., Khamis, M., Karaman, R., Houry, H., & Qurie, M. (2019). Removal of selected pharmaceuticals from aqueous solutions using natural Jordanian zeolite. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 209-215.
71. Yanyan, L., Kurniawan, T. A., Zhu, M., Ouyang, T., Avtar, R., Othman, M. H. D., ... & Albadarin, A. B. (2018). Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH, HNO<sub>3</sub>, ozone, and/or chitosan. *Journal of environmental management*, 226, 365-376.
72. Al-Khateeb, L. A., Almotiry, S., & Salam, M. A. (2014). Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, 248, 191-199.
73. Mphahlele, K., Onyango, M. S., & Mhlanga, S. D. (2015). Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ $\beta$ -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2619-2630.
74. Tortet, L., Ligner, E., Blanluet, W., Noguez, P., Marichal, C., Schäf, O., & Paillaud, J. L. (2017). Adsorptive elimination of paracetamol from physiological solutions: interaction with MFI-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 188-196.
75. Spessato, L., Bedin, K. C., Cazetta, A. L., Souza, I. P., Duarte, V. A., Crespo, L. H., ... & Almeida, V. C. (2019). KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. *Journal of hazardous materials*, 371, 499-505.
76. Mashayekh-Salehi, A., & Moussavi, G. (2016). Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH<sub>4</sub>Cl. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12861-12873.
77. Sellaoui, L., Lima, E. C., Dotto, G. L., & Lamine, A. B. (2017). Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies. *Journal of Molecular Liquids*, 234, 375-381.
78. Afolabi, I. C., Popoola, S. I., & Bello, O. S. (2020). Machine learning approach for prediction of paracetamol adsorption efficiency on chemically modified orange peel. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 243, 118769.
79. Fuentes, A. B., Canevesi, R. L. S., Gadonneix, P., Mathieu, S., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. *Industrial Crops and Products*, 155, 112740.
80. Shaheen, T. I., El-Shahat, M., & Abdelhameed, R. M. (2022). Size-tunable effect of CaCO<sub>3</sub>/nanocellulose hybrid composites on the removal of paracetamol from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(28), 43287-43299.
81. Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Bedia, J., Dionysiou, D. D., Rodríguez, J. J., & Belver, C. (2019). Mixed Ti-Zr metal-organic-frameworks for the photodegradation of acetaminophen under solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 253-262.
82. Borràs-Ferrís, J., Sánchez-Tovar, R., Blasco-Tamarit, E., Muñoz-Portero, M. J., Fernández-Domene, R. M., & García-Antón, J. (2019). TiO<sub>2</sub> nanostructures for photoelectrocatalytic degradation of acetaminophen. *Nanomaterials*, 9(4), 583..
83. Jallouli, N., Elghniji, K., Trabelsi, H., & Ksibi, M. (2017). Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arabian journal of Chemistry*, 10, S3640-S3645..
84. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., & Vogna, D. (2003). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water research*, 37(5), 993-1004.
85. Trovó, A. G., Melo, S. A. S., & Nogueira, R. F. P. (2008). Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198(2-3), 215-220.

86. Xie, G., Chang, X., Adhikari, B. R., Thind, S. S., & Chen, A. (2016). Photoelectrochemical degradation of acetaminophen and valacyclovir using nanoporous titanium dioxide. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(7), 1062-1069.
87. Su, C. C., Bellotindos, L. M., Chang, A. T., & Lu, M. C. (2013). Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 310-316.
88. Isariebel, Q. P., Carine, J. L., Ulises-Javier, J. H., Anne-Marie, W., & Henri, D. (2009). Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(5), 610-616.
89. Valdez, H. A., Jiménez, G. G., Granados, S. G., & de León, C. P. (2012). Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO<sub>2</sub> and CuO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemosphere*, 89(10), 1195-1201.
90. Andrezzi, R., Caprio, V., Marotta, R., & Vogna, D. (2003). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water research*, 37(5), 993-1004.
91. Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of hazardous materials*, 243, 130-138.
92. Khalil, A., Aboamara, N. M., Nasser, W. S., Mahmoud, W. H., & Mohamed, G. G. (2019). Photodegradation of organic dyes by PAN/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> nanofiber membrane under visible light. *Separation and Purification Technology*, 224, 509-514.
93. Lee, W. J., Goh, P. S., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2020). Removal of pharmaceutical contaminants from aqueous medium: a state-of-the-art review based on paracetamol. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45, 7109-7135.
94. Koller, E. (2009). Sédimentation et décantation. *Aide-mémoire Génie Chimique*, 3e Edition. Dunod, L'usine Nouvelle, Paris, 71-98.
95. Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)* (Vol. 2). World Scientific.
96. Kumar, K. V., Sivanesan, S., & Ramamurthi, V. (2005). Adsorption of malachite green onto Pithophora sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modelling. *Process biochemistry*, 40(8), 2865-2872.
97. Freundlich, H. (1906). Über die adsorption in losungen, zeitschrift fur physikalische chemie. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 62(5), 121-125.
98. Bhattacharyya, K. G., & Sarma, A. (2003). Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and pigments*, 57(3), 211-222.
99. Qiao, X. Q., Hu, F. C., Tian, F. Y., Hou, D. F., & Li, D. S. (2016). Equilibrium and kinetic studies on MB adsorption by ultrathin 2D MoS<sub>2</sub> 2 nanosheets. *Rsc Advances*, 6(14), 11631-11636.
100. Gandhi, N., Sirisha, D., & Sekhar, K. C. (2016). Adsorption of Fluoride (F<sup>-</sup>) from aqueous solution by using pineapple (ananas comosus) peel and orange (citrus sinensis) peel powders. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 4(2), 55-67.
101. Slejko, F. L. (1985). Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. (No Title).
102. Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 51(1), 25-40.
103. Romero-Gonzalez, J., Peralta-Videa, J. R., Rodriguez, E., Delgado, M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2006). Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies. *Bioresource technology*, 97(1), 178-182.
104. Smith, J. M. (1950). Introduction to chemical engineering thermodynamics.
105. Ji, L., Chen, W., Duan, L., & Zhu, D. (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental science & technology*, 43(7), 2322-2327.
106. Joseph, O. (2009). *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués* (Doctoral dissertation, INSA LYON).

107. Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
108. Wu, W., Li, P., Huang, L., Wei, Y., Li, J., Zhang, L., & Jin, Y. (2023). The role of lignin structure on cellulase adsorption and enzymatic hydrolysis. *Biomass*, 3(1), 96-107.
109. Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials—Binding properties and applications: A review. *Molecules*, 23(10), 2684.
110. Okonsky, S. T., Hogan, N. R., & Toraman, H. E. (2024). Effect of pyrolysis operating conditions on the catalytic co-pyrolysis of low-density polyethylene and polyethylene terephthalate with zeolite catalysts. *AIChE Journal*, e18548.
111. Rauber, D., Conrad, M., Huwer, J., Natter, H., & Hempelmann, R. (2017). Demonstrating sustainable biomass utilization and processing using ionic liquids—an introduction to undergraduate Chemistry Laboratories. *World Journal of Chemical Education*, 5(5), 158-163.
112. Al-Asheh, S., & Duvnjak, Z. (1997). Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of hazardous materials*, 56(1-2), 35-51.
113. Bouraoui, S., & Zazoua, A. R. (2018). *Élaboration, étude et développement de capteurs (bio) chimiques à base de substances actives de plantes pour la détect ion sélective de quelques polluants dans les milieux hydriques* (Doctoral dissertation).
114. Gérente, C., Du Mesnil, P. C., Andrès, Y., Thibault, J. F., & Le Cloirec, P. (2000). Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: sorption mechanism approach. *Reactive and Functional Polymers*, 46(2), 135-144.
115. Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
116. Goi, D., Tubaro, F., Barbone, F., Dolcetti, G., & Bontempelli, G. (2005). Evaluation of Chlorinated By-Products in Drinking Waters of Clentral Friuli (Italy). *Annali di Chimica: Journal of Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*, 95(9-10), 617-627.
117. Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, 100122.
118. Brillas, E., Banos, M. A., & Garrido, J. A. (2003). Mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 48(12), 1697-1705.
119. Guivarch, E. (2004). *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques* (Doctoral dissertation, Marne-la-Vallée).
120. Brillas, E., Banos, M. A., & Garrido, J. A. (2003). Mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 48(12), 1697-1705.
121. De Laat, J., Le, G. T., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 55(5), 715-723.
122. Ambuludi, S. L. (2012). *Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes: étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
123. Qiang, Z., Chang, J. H., & Huang, C. P. (2003). Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Research*, 37(6), 1308-1319.
124. Lounis, M., Samar, M. E., & Hamdaoui, O. (2016). Sono-electrochemical degradation of Orange G in pure water, natural water, and seawater: effect of operating parameters. *Desalination and Water Treatment*, 57(47), 22533-22542.
125. Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299, 1-15.
126. Samet, Y., Elaoud, S. C., Ammar, S., & Abdelhedi, R. (2006). Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO<sub>2</sub> anodes. *Journal of hazardous materials*, 138(3), 614-619.

127. Li, J., Ai, Z., & Zhang, L. (2009). Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF composite cathode for wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 18-25.
128. Khataee, A. R., Vatanpour, V., & Ghadim, A. A. (2009). Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 1225-1233.
129. Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A. V., & Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1-2), 93-104.
130. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 718-727..
131. Edelahi, M. C., Oturan, N., Oturan, M. A., Padellec, Y., Bermond, A., & El Kacemi, K. (2003). Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1, 233-236.
132. Sires, I., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Brillas, E., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2007). Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(3-4), 382-394.
133. Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 199-206.
134. Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 199-206..
135. Jardak, K. (2015). *Développement d'un Procédé D'oxydation Électro-Catalytique pour la Dégradation de L'éthylène Glycol* (Master's thesis, Institut National de la Recherche Scientifique (Canada)).
136. Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M., & Ouyang, W. (2019). Procédés d'oxydation avancée (AOP) à base de persulfate pour la remédiation des sols contaminés par des matières organiques : une revue. *Chemical Engineering Journal* , 372 , 836-851.
137. Naidja, L., & Malouki, A. M. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.
138. Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., & Malato, S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water research*, 43(3), 661-668.
139. Akhtar, J., Amin, N. S., & Aris, A. (2011). Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 136-144..
140. Salgado, R., Marques, R., Noronha, J. P., Carvalho, G., Oehmen, A., & Reis, M. A. M. (2012). Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1818-1827.
141. Wang, X., Bi, W., Zhai, P., Wang, X., Li, H., Mailhot, G., & Dong, W. (2016). Adsorption and photocatalytic degradation of pharmaceuticals by BiOCl<sub>x</sub>I<sub>y</sub> nanospheres in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 360, 240-251..
142. Mojiri, A., Vakili, M., Farraji, H., & Aziz, S. Q. (2019). Combined ozone oxidation process and adsorption methods for the removal of acetaminophen and amoxicillin from aqueous solution; kinetic and optimisation. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100404.

143. Brienza, M., Nir, S., Plantard, G., Goetz, V., & Chiron, S. (2019). Combining micelle-clay sorption to solar photo-Fenton processes for domestic wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 18971-18978.
144. Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N., & Ksibi, M. (2021). Élimination des produits pharmaceutiques de l'eau par adsorption et procédés d'oxydation avancés : état de l'art et tendances. *Sciences appliquées*, 11 (14), 6659.

## ***Chapitre II: Techniques et méthodologie expérimentales***

### **Plan**

Réactifs et produits chimiques

Polluants étudiés

Méthodes de préparation de l'adsorbant à partir des feuilles  
du palmier *Brahea Edulis*

Caractérisation du biomatériau FBE préparé

Méthodes d'analyses des solutions liquides

Etude expérimentale de l'adsorption

Etude expérimentale de l'oxydation avancée 'ElectroFenton'

Couplage Adsorption –Electro-fenton

Conclusion

## II.1. Introduction

Le présent chapitre a pour objectif de décrire la méthodologie expérimentale. Nous y détaillons les matériaux (produits chimiques, polluants et biosorbant), les dispositifs et les procédures analytiques utilisés pour mener à bien cette étude.

## II.2. Réactifs et produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour cette étude sont répertoriés dans le **Tableau II.1**. Ces produits, de qualité analytique, n'ont subi aucune purification supplémentaire avant utilisation. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée, afin de minimiser les interférences potentielles liées à la présence d'impuretés.

**Tableau II.1** : Réactifs et produits chimiques utilisés.

| Réactifs                | Formule chimique           |                     |
|-------------------------|----------------------------|---------------------|
| amoxicilline            | $C_{12}H_{19}N_3O_5S$      | Saïdal              |
| paracétamol             | $C_8H_9NO_2$               | Saïdal              |
| hydroxyde de Sodium     | NaOH ; 99%                 | Biochem Chemopharma |
| Hypochlorite de Sodium  | NaClO                      | Sigma-Aldrich       |
| Sulfate ferreux         | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; 99% | Sigma-Aldrich       |
| Acide sulfurique        | $H_2SO_4$ ; 96-98 %        | Biochem Chemopharma |
| Sulfate de sodium       | $Na_2SO_4$ ; 99 %          | Riedel de Haën      |
| Peroxyde d'hydrogène    | $H_2O_2$ ; 50%             | Merck.              |
| Dichromate de potassium | $K_2Cr_2O_7$ ; 99,5 %      | Fluka               |
| Acétone                 | $C_3H_6O$                  | Fluka               |
| Acide chlorhydrique     | HCl ; 98%                  | Fluka               |

## II.3. Polluants étudiés

Nous avons opté à l'étude des deux polluants organiques : l'Amoxicilline et le Paracétamol.

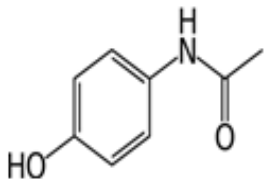
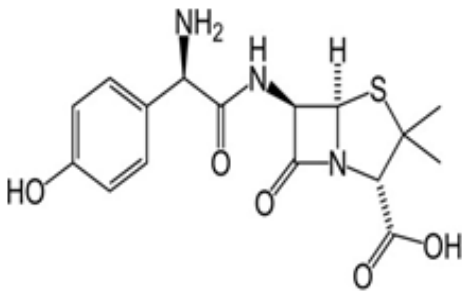
- **L'Amoxicilline** est un antibiotique largement utilisé dans le domaine médical, appartenant à la famille des  $\beta$ -lactamines de groupe des pénicillines. Il combat de nombreuses infections bactériennes grâce à son activité antimicrobienne étendue et sa faible toxicité <sup>[1,2]</sup>. Les groupes ionisables présents dans la molécule, sont : le

groupe acide carboxylique (-COOH), le groupe hydroxyle (-OH) et le groupe amine [3,4].

- **Le paracétamol** qui figure parmi les médicaments les plus utilisés à l'échelle mondiale. Il s'agit d'un composé chimique qui sert à atténuer la douleur et à lutter contre la fièvre. Recommandé pour le traitement des symptômes de faible à modérée intensité [5].

Le **tableau II.2** présente un résumé des principales caractéristiques physico-chimiques des polluants pharmaceutiques étudiés.

**Tableau II.2:** Propriétés physico-chimiques du Paracétamol et de l'Amoxicilline

|                                    | Paracétamol  | Amoxicilline  |
|------------------------------------|--|---|
| Structure chimique                 |  |  |
| Nom chimique                       | N-(4-hydroxyphénol) acétamide  | Acide 7-, amino-3,3-diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo, heptane-4-carboxylique      |
| Formule brute                      | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>                                      | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S                     |
| Solubilité dans l'eau (g/L à 20°C) | 14   | 3,430   |
| Température de fusion (°C)         | 170  | 194   |
| Masse molaire (g/mol)              | 151,2  | 365,4   |
| PK <sub>a</sub>                    | 9,5 [6]  | 2,4 (carboxyle); 7,4 (amine); 9,6 (phénol)[3,4]                                     |
| Dimensions (Å <sup>3</sup> )       | 8,4 × 4,6 × 1,8[7]   | 12,4 × 5,6 × 4,6[8]   |

#### II.4. Méthodes de préparation de l'adsorbant à partir des feuilles du palmier *Brahea Edulis*

Le *Brahea Edulis* est un magnifique palmier ornemental, peu exigeant en culture raison de son abondance dans notre pays. Les adsorbants naturels constituent une alternative écologique et durable pour dépolluer l'eau et protéger les écosystèmes, particulièrement dans les industries fortement impactantes comme celles du pétrole et de la chimie. Dès l'apparition des matériaux adsorbants à la fin du XVIIIe siècle, la préparation et l'emploi de ces biomatériaux dans différents secteurs n'ont cessé d'évoluer. De nos jours, l'environnement, qui constitue le cadre de vie de la population, suscite une attention croissante. Par conséquent, l'accent est mis non seulement sur l'élimination des déchets d'origines diverses, mais aussi sur leur valorisation, afin de rendre leur recyclage à la fois pertinent, rentable et économique.

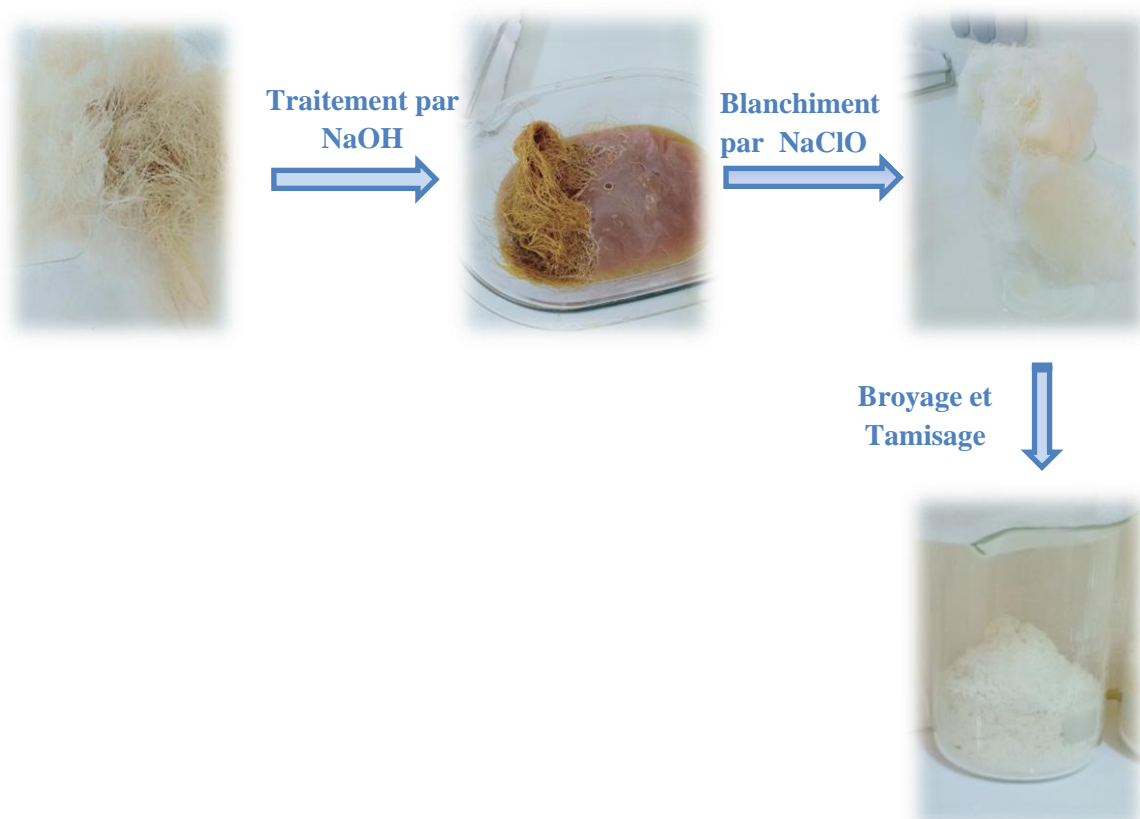
Les fibres du *Brahea Edulis* ont été récoltées naturellement des grandes feuilles du palmier *Brahea Edulis* cultivé à Chlef en Algérie (**figure II.1**). Les traitements de lavage des fibres du palmier sont destinés à éliminer les impuretés et les matières non cellulosiques, aussi pour améliorer sa capacité d'élimination et augmenter sa porosité en favorisant une bonne adsorption des polluants.



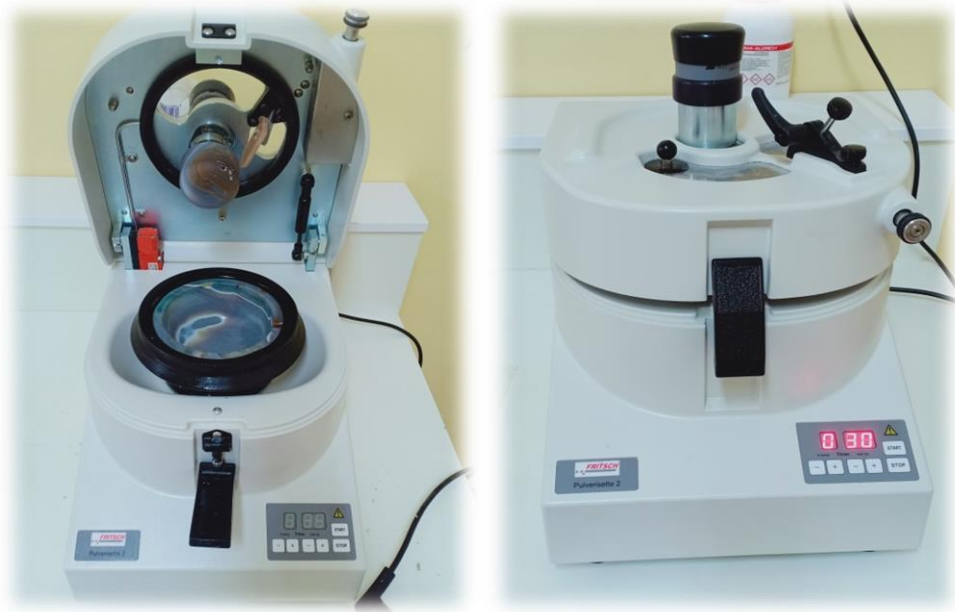
**Figure II.1** : Palmier *Brehea Edulis*

- Les fibres ont été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée porter jusqu'à ébullition pendant 15 min pour éliminer les particules de saleté, séchée à 80 ° C pendant 24 h,
- Après séchage les fibres sont traitées par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 12%,
- Suivi d'un blanchiment à l'hypochlorite de sodium 12%,
- Ensuite, un rinçage abondant à l'eau distillée chaude,
- Le séchage final se fait à 105°C.
- Broyée dans un broyeur type FRITSCH pulverisette-2 (voir *figure II.3*) et tamisée pour obtenir une taille moyenne des particules d'environ 65 µm.
- Le biosorbant en poudre a été stocké dans un récipient hermétique jusqu'à son utilisation.

Le traitement des fibres par les solutions alcalines a pour but de dissoudre la lignine, l'hémicellulose, les résines et les colorants naturels. L'hémicellulose de faible résistance chimique est facilement hydrolysée par les alcalins, elle passe en solution. Les fibres jaunâtres passent au blanc clair, l'eau distillée chaude élimine le chlore et les acides<sup>[8]</sup>.



**Figure II.2** : Etapes de préparation du biosorbant FBE.



**Figure II.3:** Broyeur type FRITSCH pulverisette-2.

## II.5. Caractérisation du biomatériau FBE préparé

### II.5.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin de déterminer de manière exhaustive les principales fonctions chimiques présentes à la surface du biomatériau, l'analyse par spectroscopie infrarouge IRTF a été effectuée au Laboratoire de recherche Eau-Environnement à l'Université de Chlef. Cette analyse a été faite par un appareil type FTIR BRUKER Tenson 27 représenté dans la **Figure II.4**. La plage de longueur d'ondes étudiée s'étend de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.4 :** Appareil de spectroscopie infrarouge

L'utilisation de cette méthode est essentielle pour identifier les groupes fonctionnels à la surface du biomatériau [9]. Ces groupes sont la cause principale des interactions entre les adsorbants et les adsorbats.

### **II.5.2. Diffraction des rayons X**

Les phases présentes dans un échantillon en poudre peuvent être identifiées grâce à la technique de diffraction des rayons X avec le solide, non destructive.

En 1895, Röntgen a fait la découverte des rayons X ; leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec les premières expériences menées par Von Laue. En 1916, Debye et Scherrer développent la technique de diffraction par les poudres [10]. Dans le principe, on utilise un rayonnement X pour irradier un échantillon et on évalue l'intensité des rayonnements en diffraction à une position angulaire  $\theta$  par rapport au faisceau incident. Une analyse des angles est ensuite réalisée. Dans une position angulaire  $\theta$ , une famille est associée.

La DRX est faite par un diffractomètre à rayons-X type RIGAKU Miniflex 600 X-Ray au laboratoire de recherche de Mécanique et Energétique à l'université de Chlef. L'équipement utilisé pour ces mesures est représenté dans la figure suivante.



***Figure II.5*** : Diffractomètre à rayons-X type RIGAKU Miniflex 600 X-Ray

### II.5.3. Microscopie Electronique à Balayage

Grâce à la MEB, il est possible d'obtenir des images détaillées en haute résolution de la surface d'échantillons exploitant le principe des interactions électrons-matière, révélant ainsi leur morphologie et leur composition. Cette technique trouve de nombreuses applications en sciences des matériaux, biologie, géologie, et bien d'autres domaines. Cette caractérisation a été effectuée au laboratoire FUNDAPL à l'université Saad Dahleb de Blida, utilisant le microscope HITACHI S-4700 Type II FE SEM, représenté dans la figure suivante.



**Figure II.6:** Microscope HITACHI S-4700 Type II FE SEM

### II.5.4. Surface spécifique (BET)

Une mesure importante pour la caractérisation d'un solide poreux est de déterminer la surface spécifique. L'adsorption de gaz à la surface du matériau solide est la méthode adéquate pour satisfaire à cette demande.

La mesure de la surface spécifique a été effectuée en utilisant un porosimètre ASAP 2020 - Micromeritics au CRAPC de Bousmail.

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est couramment utilisée pour analyser les données d'adsorption de gaz et déterminer la surface spécifique d'un

échantillon, exprimée en unités de surface par masse. Cette méthode consiste à mesurer le volume de gaz, généralement de l'azote, adsorbé sur la surface des particules à -196°C, point d'ébullition de l'azote. À cette température, l'azote gazeux se condense sur la surface des particules, formant une monocouche. Il est supposé que la quantité de gaz adsorbé est proportionnelle à la surface totale des particules, y compris les pores accessibles, tandis que les pores inaccessibles ne sont pas pris en compte.

L'équation BET (II.1), est la plus utilisée pour déterminer les valeurs du monocouche et de la surface spécifique dans des matériaux poreux.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_M \cdot C_{BET}} + \left( \frac{C_{BET}-1}{V_M \cdot C_{BET}} \right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

La représentation graphique de  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  en fonction de  $P/P_0$  conduit à une droite pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,3. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche ( $V_m$ ) et la constante  $C_{BET}$  caractéristique du système adsorbant-adsorbat étudié et fonction de l'énergie d'adsorption d'une monocouche d'adsorbat et de l'énergie d'adsorption des couches qui suivent la première. La surface spécifique peut alors être déterminée.

$$S_{BET} = (V_M N_A \sigma / V_M) \cdot m \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$m$  : la masse d'échantillon en gramme,

$V_M$  : le volume occupé par une mole de gaz (L/mol),

$N_A$  : le nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ),

$\sigma$  : la surface occupée par une molécule d'adsorbat (  $0,162 \text{ nm}^2$  dans le cas de l'azote à -196 °C).

On définit la surface spécifique d'un adsorbant comme étant une surface par unité de masse, généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ , qui correspond à l'espace disponible pour adsorber une seule couche de molécules.

### II.5.5. PH au point zéro charge $pH_{PZC}$

La charge de la surface d'un adsorbant, qui découle des équilibres acido-basiques, est influencée par le pH et la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Selon les conditions du milieu, cette charge peut être positive, négative ou nulle. Le point de charge nulle de la surface est une caractéristique essentielle.  $pH_{PZC}$ . Il établit le pH à partir duquel la charge de surface liée aux échanges de protons est annulée.

Le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) du biomatériau FBE a été évalué par la méthode de l'addition de solides en utilisant une solution de NaCl (0,01 N). Les expériences ont été réalisées dans des fioles d'erlenmeyer de 100 mL avec bouchon contenant 50 mL de solution de NaCl (0.01N). Le pH initial ( $pH_i$ ) dans chaque ballon a été ajusté entre 2 et 12 en ajoutant des solutions de NaOH ou d'HCl (0,1 M). Ensuite, on a ajouté 0,5 g de FBE à chaque ballon, qui ont été maintenus pendant 48 h sous une agitation intermittente pour atteindre l'équilibre.

On trace le pH final en fonction du pH initial et la bissectrice. L'intersection des deux donne le  $pH_{PZC}$  et c'est le pH avec lequel la charge de la surface pleine est zéro est mentionné comme le point nul de charge ( $pH_{PZC}$ ). Au-dessus du  $pH_{PZC}$  la charge extérieure de l'adsorbant est négative. A l'inverse au-dessous la charge extérieure du biosorbant est positive.

### II.5.6 Caractérisation physico-chimique du biomatériau FBE

Avant d'entamer l'étude des procédés de traitement des polluants, nous avons jugé nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du biosorbant pour une classe de granulométrie caractérisée par un diamètre moyen de 60 $\mu$ m.

#### II.5.6.1. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé en séchant l'adsorbant dans un four à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, il se calcule par la relation suivante:

$$H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} \times 100 \quad (II.3)$$

Où :

$M_0$  : la masse initiale du matériau avant le séchage.

$M_1$ : la masse du matériau après séchage.

### II.5.6.2. Taux des cendres

Il permet de connaître la part de la matière minérale dans l'adsorbant. Un gramme d'adsorbant sec est pesé et mis dans un creuset de calcination, posant  $P_1$  le poids de l'adsorbant avec le creuset. On place ensuite le creuset dans le four à  $600^\circ \text{C}$  pendant 4 heures. Après le refroidissement, le creuset est à nouveau pesé.  $P_2$  est le poids des cendres dans le creuset. Le taux des cendres est exprimé par l'équation :

$$C (\%) = \frac{P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

### II.5.6.3. Masse volumique

L'adsorbant est déshydraté dans une étuve pour obtenir sa masse volumique. On place une quantité spécifique de la substance à analyser  $m_0$  dans un pycnomètre taré, puis on la remplit de méthanol pour la peser. Lorsqu'on connaît la tare et la masse volumique du méthanol  $\rho_m (= 0,792 \text{ g/cm}^3)$ , on peut obtenir la masse volumique du biomatériau. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho_s = \frac{m_0 \times \rho_m}{(m_1 - m_2)} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$m_1$  : la masse du méthanol à ajouter à  $m_0$  pour remplir le pycnomètre (en g) ;

$m_2$  : la masse du méthanol remplissant le pycnomètre (en g) .

### II.5.6.4. Porosité

On définit la porosité comme le rapport entre le volume des vides et le volume total du matériau. La porosité  $\varepsilon$  a été mesurée en remplissant une éprouvette de 10 ml avec la substance à étudier jusqu'à atteindre un volume  $V_2$  correspondant à une masse  $m_1$ , puis en ajoutant du méthanol jusqu'à atteindre un volume  $V_T$  correspondant à une masse  $m_2$ .

Le calcul de la porosité se fait par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{m_2 - m_1 - \rho_m V_2}{\rho_m V_T} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$V_1$  : le volume du vide en  $\text{cm}^3$  ;

$V_2$  : le volume du solide en  $\text{cm}^3$  ;

$V_T$  : le volume total en  $\text{cm}^3$  ;

$\rho_m$  le masse volumique du méthanol en  $\text{g/cm}^3$ .

## II.6. Méthodes d'analyses des solutions liquides

### II.6.1. Spectroscopie UV- Visible

L'analyse quantitative par spectrophotométrie UV Visible consiste à évaluer l'absorbance d'une substance chimique spécifique, généralement en solution. Son fonctionnement repose sur l'évaluation de la disparité entre la lumière incidente et la lumière transmise par le produit.

Le spectrophotomètre utilisé SHIMADZU (1800) U.V-Visible afin d'analyser l'évolution de la concentration des polluants au fil du temps au cours des traitements par adsorption, Electro-Fenton et pour le couplage Ads-EF. Le défilement des spectres U.V-visible a été effectué pour analyser les concentrations résiduelles des deux polluants amoxicilline et paracétamol, avec des longueurs d'onde allant de 200 nm à 400 nm. L'équipement utilisé pour ces mesures est représenté dans la **figure II.7**



**Figure II.7:** spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 1800

### II.6.2 Potentiel Hydrogène

Le pH est une caractéristique fondamentale de l'eau, représentant la concentration en ions H<sup>+</sup> (ions hydrogène). Il est considéré comme l'un des paramètres clés dans les opérations de traitement des eaux, en particulier lorsqu'une réaction chimique est impliquée. La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de la marque HANNA Instruments.

## II.7. Etude expérimentale

### II.7.1. Etude expérimentale de l'adsorption

#### II.7.1.1. Mode opératoire

Pour étudier la rétention des deux polluants l'Amoxicilline et le Paracétamol par adsorption sur les FBE, le plan de travail expérimental suivi a été comme suite:

- Evaluer l'impact de divers paramètres physico-chimiques (temps de contact, concentration initiale, etc.) sur l'adsorption. Pour ce faire, nous avons adopté une approche expérimentale consistant à faire varier un seul paramètre à la fois, les autres étant maintenus constants.
- Les différentes solutions destinées aux essais sont préparées à partir de la solution mère. Celle-ci est obtenue par mélange d'une masse (m) de chaque polluant dans une solution d'eau bi-distillée. Une dilution à différentes proportions de la solution mère de chaque polluant pour un volume de la solution d'eau bi-distillée a été faite pour obtenir des concentrations allant de 5 à 300 mg/L pour les deux polluants étudiés.
- Les solutions ainsi obtenue devraient être contrôlées périodiquement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible et d'un pH mètre.
- Le maximum d'absorption de l'AMX est obtenu pour une valeur de longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 228$  nm. A cette longueur d'onde, la densité optique est mesurée pour différentes concentrations de solutions.
- De la même manière, le maximum d'absorption de la solution du Paracétamol est obtenue pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 242$  nm. A cette longueur d'onde, l'absorbance est mesurées pour différentes concentrations de solutions de PCM .
- La biosorption a été effectuée dans des flacons coniques de 500 ml en Pyrex en mettant un volume de 250 ml de solution contenant le polluant, à une vitesse d'agitation constante de 350 tr/min pour assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution.

Afin de souligner l'impact de certains paramètres qui peuvent influencer le processus d'adsorption, nous avons réalisé les expériences en faisant varier :

1. le temps de contact (10–160 min),
2. la dose de biosorbant (0,5–2g/250 ml),
3. concentrations de l'AMX (25–50 mg/L) et du PCM ( 25- 50 mg/L).
4. Le pH de la solution (pH de 2 à 12, une solution de concentration 50 mg/L en polluant, avec un temps de contact de 160 min et une dose d'adsorbant de 4 g/L)

5. La température (25, 35, 40 et 45 °C, avec une dose d'adsorbant 4 g/L et un temps de contact 160 min) .

Après chaque test de biosorption, l'échantillon a été filtré par une centrifugeuse (Hettich EBA 20) à 4500 tr/min (voir **Figure II.8**), la concentration résiduelle en AMX et PCM a été analysée par spectroscopie UV – Vis à  $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$  respectivement.

La détermination de la quantité de chaque polluant fixé par gramme d'adsorbant est déduite par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (\text{II.7})$$

Où :  $q_t$  est la quantité de PCM ou d'AMX adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

On peut également quantifier la quantité adsorbée par Le taux d'adsorption de l'AMX et le PCM sur les FBE déterminé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.8})$$



**Figure II.8 :** Centrifugeuse (Hettich EBA 20)

## II.7.2. Etude expérimentale du procédé Electro-Fenton

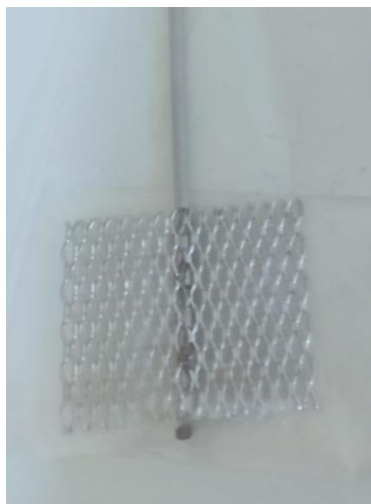
### II.7.2.1 Electrodes utilisées

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface d'un conducteur électronique (électrode) et d'un milieu conducteur d'ions (électrolyte). Certaines propriétés chimiques de certains matériaux lorsqu'ils sont en contact avec un milieu agressif peuvent restreindre le transfert de masse et avoir un impact sur les performances des procédés électrochimiques. En effet, il est important de choisir la nature des électrodes avant de commencer la conception du réacteur Electro-Fenton.

#### a. Electrode de Platine

Longtemps utilisé comme anode en raison de son excellente stabilité chimique, même dans des milieux corrosifs, et de sa haute conductivité électrique, le platine a constitué un matériau de choix pour de nombreuses recherches axées sur la dégradation électrochimique de polluants complexes par Electro-Fenton. On l'utilise sous diverses formes : Feuille en Pt <sup>[12]</sup>, le Pt forme bouteille <sup>[13]</sup>, toile en Pt <sup>[14]</sup>, grille en Pt <sup>[15]</sup>, Pt plat <sup>[16]</sup> et Pt maille <sup>[17]</sup>.

Pendant toutes les expériences d'Electro-Fenton réalisées, l'électrode de platine est utilisée comme anode, constituée d'une grille de dimensions (25 mm x 25 mm), voire la **Figure II.9**.



***Figure II.9*** : Electrode de platine (Pt).

### b. Electrode de feutre de carbone (FC)

La dégradation de la matière organique présente dans l'eau à traiter est conditionnée par la production de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ). Ainsi, le peroxyde d'hydrogène requis pour la réaction Fenton est généré en réduisant l'oxygène moléculaire à la cathode. Ce dernier est principalement produit en fonction du matériau qui constitue la cathode, notamment de sa surtension lors du dégagement d'hydrogène.

Au cours des développements récents, une variété de matériaux ont été utilisés dans le traitement des eaux contaminées, notamment le feutre de graphite commercial [12], le feutre de carbone [13], le carbone-polytétrafluoroéthylène (PTFE) [17], le graphite [18], le carbone vitreux réticulé (RVC) [19], la fibre de carbone activée [20], les flocons de carbone [21] et l'éponge de carbone [13]. La surface des matériaux carbonés, riche en groupes fonctionnels oxygénés, facilite les transferts électroniques avec les molécules organiques. C'est pourquoi nous avons opté pour une cathode en feutre de carbone, dont les propriétés sont particulièrement adaptées à ce type d'interactions (**Figure II.10**).



**Figure II.10** : Electrode en feutre de carbone (FC).

#### • Préparation des électrodes

L'activation de l'électrode de feutre de carbone est effectuée successivement comme suit :

- Imprégnation dans une solution d'acétone pendant 20 min ;
- Émergence dans une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  0,1M porté à ébullition pendant 15 min ;
- Rinçage abondant avec l'eau bidistillée ;

Le décapage de l'électrode de platine (Pt) est fait en deux étapes :

- Trempage de l'électrode dans le mélange ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) pendant 15 min
- Rinçage avec de l'eau bidistillée.

### II.7.2.2. Mode opératoire

Les expériences Electro-Fenton ont été réalisées dans un réacteur en verre non divisé de 500 mL, rempli à 250 ml de l'échantillon à traiter. Le pH initial de la solution a été ajusté à la valeur désirée par addition d'acide sulfurique 0,5 M. Afin d'assurer une homogénéité du milieu réactionnel et de favoriser les transferts de masse, l'agitation magnétique a été maintenue à 350 tr/min. La présence d'ions ferreux, indispensables à la réaction de Fenton, a été assurée par l'ajout de sulfate ferreux heptahydraté, tandis que le peroxyde d'hydrogène est généré électrochimiquement grâce à la réduction de l'oxygène à travers la cathode. Le barbotage de l'air a été utilisé pour saturer la solution en oxygène avant l'électrolyse pendant une durée de 15 minutes. Les expériences ont été conduites à température ambiante ( $25 \pm 2$  °C). Voir la **Figure II.11**

Les électrodes, immergées dans la solution à distance fixe de 10 mm, sont reliées à un générateur de courant. La grille de platine de dimension 25 mm x 25 mm, avec une surface active de 6,25 cm<sup>2</sup>, est utilisée comme anode. Par ailleurs, une électrode de feutre de carbone de dimension 30 mm x 120 mm (surface activée de 12 cm<sup>2</sup>) est utilisée comme cathode dans ce traitement. Ces solutions ont été électrolysées pour différentes intensités de courant à l'aide d'un générateur modèle d'alimentation électrique Hameg Triple Power Supply HM804030.

Au cours du traitement, les échantillons à analyser ont été prélevés à intervalles réguliers du temps et analysés en termes de pourcentage de dégradation du polluant. Exprimé par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

Où :

$C_0$  : la concentration initiale du polluant (mg/L) ;

$C_t$  : la concentration du polluant à l'instant t (mg/L) ;



**Figure II.11.** : Montage expérimentale : Electro-Fenton,

- 1) Générateur du courant, 2) Agitateur magnétique avec chauffage, 3) Pompe à air,  
4) Anode en Platine, 5) Cathode en Feutre de carbone.

La consommation d'énergie électrique durant le traitement par le procédé EF est donnée par l'équation :

$$CEE = \frac{U.I.t}{V.R.C_0} \quad (kWh/Kg) \quad (II.10)$$

Avec:

U: la tension appliquée ;

I: l'intensité du courant ;

t: le temps d'électrolyse ;

V: le volume à traité.

### II.7.3. Couplage Adsorption –Electro-Fenton

Afin de simuler l'élimination des polluants pharmaceutiques étudiés dans la solution aqueuse en utilisant le procédé Electro-Fenton puis une adsorption, chaque polluant (AMX et PCM) a été d'abord oxydé par le procédé Electro-Fenton, puis filtré sur le biosorbant synthétisé FBE. On peut résumer la procédure expérimentale de la manière suivante : On a dilué une solution d'Amoxicilline à une concentration de 50 mg/L avec de l'eau ultra pure et on a homogénéisé pendant 30 minutes. Ensuite, on a prélevé directement un échantillon témoin pour l'analyse. On a ajouté du fer ferreux à 0,1mM ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) à

la solution en utilisant une agitation magnétique permanente jusqu'à ce que le catalyseur se dissolve complètement. Le barbotage de l'air a été utilisé pour saturer la solution en oxygène avant l'électrolyse pendant une durée de 15 minutes pour générer le peroxyde d'hydrogène. Afin d'ajuster le pH, on a utilisé de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M). Une fois la réaction terminée, la solution a été filtrée sous vide, le filtre étant rempli de 5 g d'adsorbant de FBE synthétisé pour éliminer le fer résiduel présent dans la solution minérale.

La même procédure a été faite pour le deuxième polluant le PCM à une concentration de 50 mg/L.

## II.8. conclusion

Les essais expérimentaux de l'adsorption et l'oxydation électrochimique Electro-Fenton des polluants étudiés AMX et PCM, nécessitent des équipements, des substances chimiques et des conditions opératoires très précises, dont l'importance varie d'un élément à l'autre. La fiabilité des résultats ne dépend pas uniquement de la qualité de la manipulation et de la méthode utilisée, mais également de la capacité à interpréter de manière objective les données obtenues.

## Références bibliographiques

1. Valvo, L., Alimonti, S., Alimenti, R., De Sena, C., Signoretti, E. C., Draisci, R., & Giannetti, L. (1997). Investigation of a new amoxicillin sodium impurity unstable in solution. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 15(4), 487-493.
2. de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of cleaner production*, 161, 947-956.
3. Goddard, A. F., Jessa, M. J., Barrett, D. A., Shaw, P. N., Idstrom, J. P., Cederberg, C. H. R. I. S. T. E. R., & Spiller, R. C. (1996). Effect of omeprazole on the distribution of metronidazole, amoxicillin, and clarithromycin in human gastric juice. *Gastroenterology*, 111(2), 358-367..
4. Yaghmaeian, K., Moussavi, G., & Alahabadi, A. (2014). Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 236, 538-544.
5. Rey-Mafull, C. A., Tacoronte, J. E., Garcia, R., Tobella, J., Llopiz, J. C., Iglesias, A., & Hotza, D. (2014). Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid. *SpringerPlus*, 3, 1-12..
6. Fatma, M., Boughrara, S., & Krim, B. (2016). Removal of paracetamol on olive stones and date pits heat treated: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Research Journal Of Chemistry And Environment*, 20, 11-20.
7. Beninati, S., Semeraro, D., & Mastragostino, M. (2008). Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. *Adsorption Science & Technology*, 26(9), 721-734.
8. de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2017). Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch

- process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of cleaner production*, 161, 947-956.
9. Gennet, D., & Ley, C. (2004). Introduction à la spectroscopie Infrarouge (IR). *Lab. Synth. Org.-Ec. Polytech.*
  10. Gravereau, P. (2011). *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres* (Doctoral dissertation, Sciences Chimiques).
  11. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
  12. Li, J., Ai, Z., & Zhang, L. (2009). Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF composite cathode for wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 18-25.
  13. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 718-727.
  14. Yuan, S., Fan, Y., Zhang, Y., Tong, M., & Liao, P. (2011). Pd-catalytic in situ generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> produced by water electrolysis for the efficient electro-Fenton degradation of rhodamine B. *Environmental science & technology*, 45(19), 8514-8520.
  15. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2009). A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prothionamide from water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 620-626.
  16. Edelahi, M. C., Oturan, N., Oturan, M. A., Padellec, Y., Bermond, A., & El Kacemi, K. (2003). Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1, 233-236.
  17. Sires, I., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Brillas, E., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2007). Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(3-4), 382-394.
  18. Wang, C. T., Hu, J. L., Chou, W. L., & Kuo, Y. M. (2008). Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of hazardous materials*, 152(2), 601-606.
  19. El-Desoky, H. S., Ghoneim, M. M., El-Sheikh, R., & Zidan, N. M. (2010). Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 858-865.
  20. Huang, Y. H., Huang, Y. F., Chang, P. S., & Chen, C. Y. (2008). Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 655-662.
  21. Yuan, S., Fan, Y., Zhang, Y., Tong, M., & Liao, P. (2011). Pd-catalytic in situ generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> produced by water electrolysis for the efficient electro-Fenton degradation of rhodamine B. *Environmental science & technology*, 45(19), 8514-8520.

## ***Chapitre III : Résultats et Discussions***

### **Plan**

Caractérisation physico chimiques de l'adsorbant FBE

Caractérisation morphologique et structurale du FBE (DRX, IRTF, MEB, BET p<sub>Hpzc</sub>.)

Etude de l'adsorption des deux polluants AMX et PCM sur FBE, Optimisation des paramètres opératoires, Modélisation des isothermes, cinétique d'adsorption et étude thermodynamique des systèmes adsorbat/adsorbant

Etude expérimentale du procédé 'Electro-Fenton', optimisation des paramètres opératoires

Optimisation des paramètres opératoires

Couplage Adsorption –Electro-fenton

Conclusion

### III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus et discussions. L'expérimentation consiste à traiter les polluants organiques tels que l'Amoxicilline et le Paracétamol présents dans des solutions aqueuses par adsorption, puis par le procédé électro-Fenton et enfin par le couplage du traitement par électro-Fenton suivi de l'adsorption.

Lors de l'investigation, différentes étapes seront abordées :

1. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la caractérisation morphologique, structurale et physicochimique du biomatériau adsorbant préparé à partir des fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis*.
2. Dans la deuxième partie, nous avons entamé l'étude de l'adsorption des deux polluants séparément (Amoxicilline et Paracétamol) en solution aqueuse par le biosorbant préparé des fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis*. L'adsorption en mode fermé des deux polluants suivie, repose sur les étapes : étude paramétrique, étude de l'équilibre d'adsorption, étude cinétique et étude thermodynamique.
3. Dans la troisième partie, on traite la dégradation des polluants à savoir l'Amoxicilline et le Paracétamol par le procédé électro-Fenton, en examinant l'influence des différents paramètres expérimentaux ainsi que la détermination des conditions opératoires optimales.
4. Une quatrième partie, dans laquelle la performance du traitement des polluants par le procédé électro-fenton suivi par adsorption est vérifiée. Les tests sont effectués aux conditions optimales déterminées lors des traitements précédents afin de réduire les intervalles d'études des paramètres et montrer que le traitement Electro-Fenton suivi de l'adsorption sur les fibres de *Brahea Edulis* entraîne une élimination complète des polluants organiques des solutions aqueuses.

### III.2. Caractérisation de l'adsorbant FBE

#### III.2.1. Caractérisation physico-chimiques

L'adsorbant étudié est un biomatériau préparé à partir des fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis*, caractérisé par certaines propriétés physico-chimiques communes aux fibres végétales (ou à celles des fibres cellulosiques), dont les valeurs sont plus ou moins proches.

Le **Tableau III.1** illustre les résultats des analyses effectuées sur les propriétés physicochimiques du FBE. Ce biomatériau représente une faible teneur en matière minérale et un taux d'humidité faible, valeurs plus élevées par rapport au charbon actif, qui possède une capacité d'adsorption particulièrement élevée, indiquant que FBE est un bon adsorbant. Le FBE a un taux élevé de matière volatile mais un taux faible de cendres, selon les données, cela peut être expliqué par la composition de la plante, qui est faible en lignine et riche en cellulose et en hémicellulose (produisant des composés organiques volatils élevés), aussi le FBE n'est pas une plante boisée. Un pourcentage de porosité plus élevé tend à augmenter les sites d'adsorption des adsorbants, ce qui améliore la capacité d'adsorption de ces matériaux. Cet effet est plus évident pour les adsorbants à haute teneur en carbone tels que le biomatériau FBE avec une porosité de 46%.

**Tableau III.1:** Propriétés physico-chimiques du biomatériau préparé FBE

| Paramètre                           | FBE   |
|-------------------------------------|-------|
| Taux d'humidité (%)                 | 4.71  |
| Matière sèche (%)                   | 95.29 |
| Teneur en cendres (%)               | 3.77  |
| Matière Volatile (%)                | 96.23 |
| Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.41  |
| Porosité (%)                        | 46    |

### III.2.2. Caractérisation morphologique et structurale

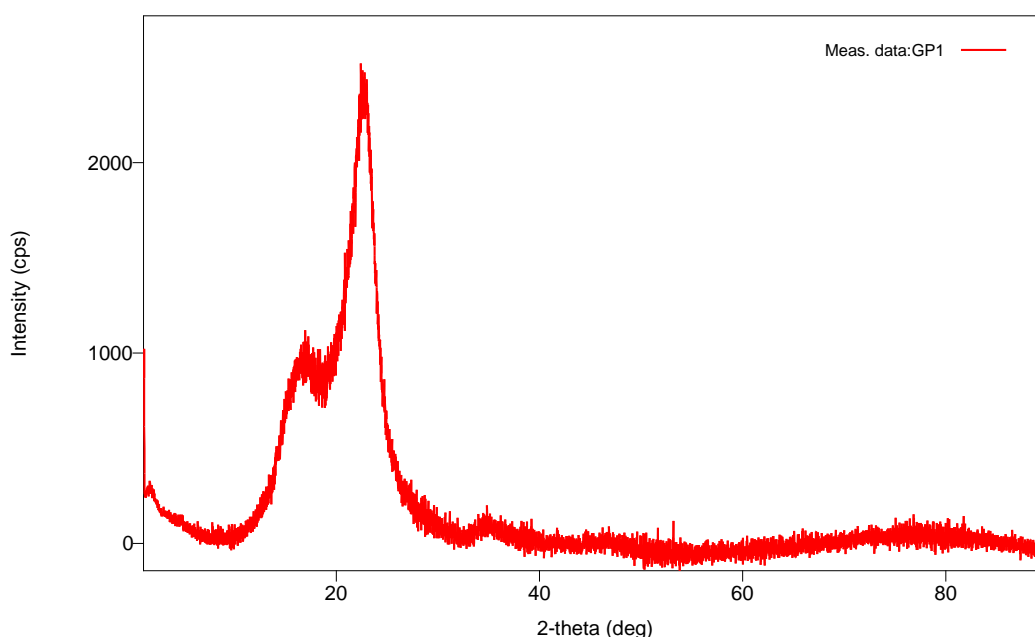
#### III.2.2.1. Diffractomètre à rayons X

D'après la courbe obtenue sur la **Figure III.1**, le spectre de diffraction des rayons X dans le domaine étudié (0-90°) contient deux impulsions dont l'une est  $2\theta = 22,3^\circ$  représentant l'intensité maximale attribuée à la cellulose (phase cristalline et phases non cristallines) et l'impulsion  $2\theta = 17,6^\circ$  représentant l'intensité minimale et est attribuée à la phase amorphe <sup>[1]</sup>. Ceci indique que la fibre est semi-cristalline.

L'indice de cristallinité (Cristallinity Index) est calculé à l'aide de l'équation <sup>[2]</sup>

$$CI = \frac{I_{22.3} - I_{17.6}}{I_{22.3}} \dots\dots\dots(III.1)$$

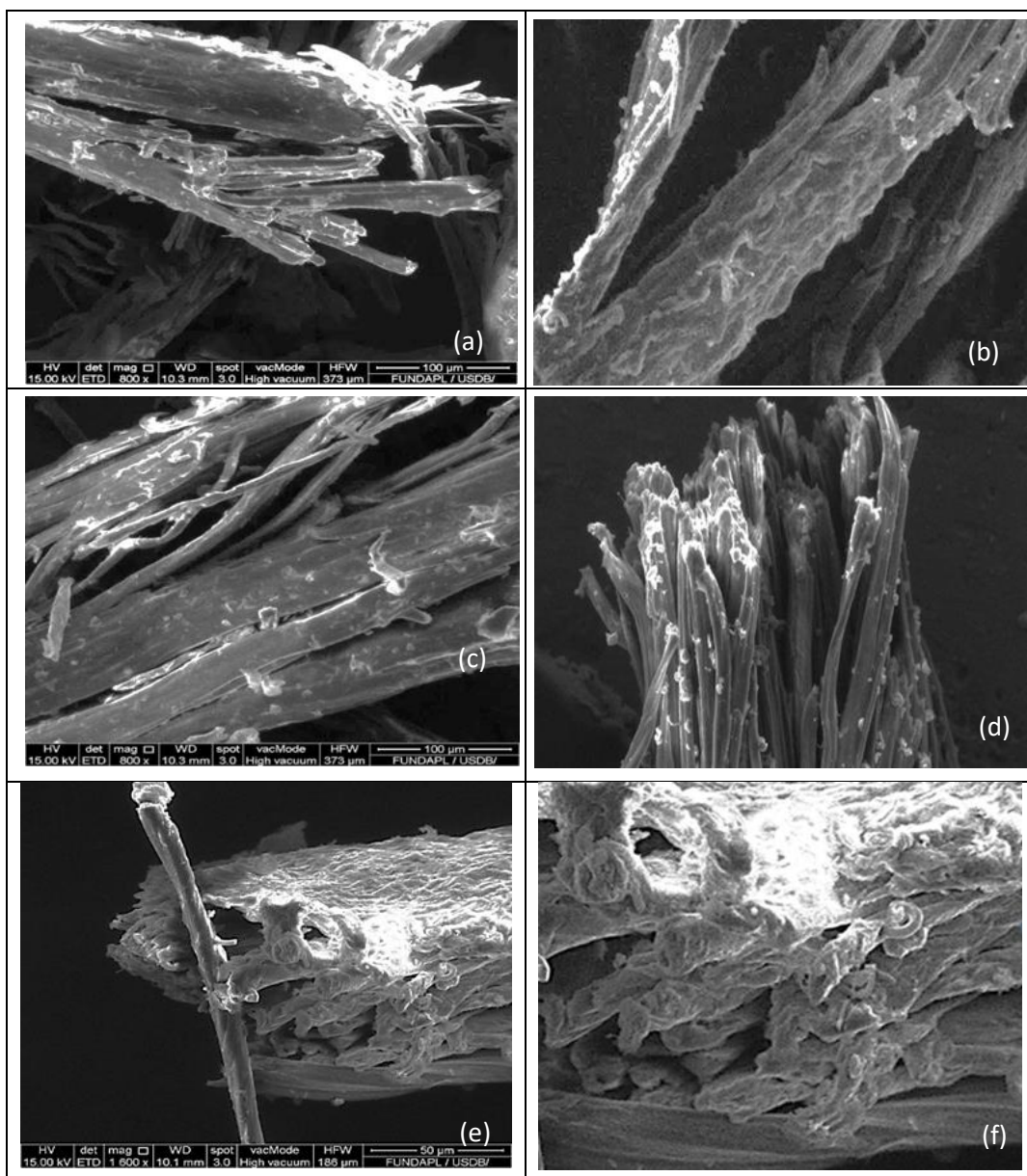
L'indice de cristallinité de FBE est évalué à 57,84%.



**Figure III.1:** Spectre des rayons X de FBE: pic 1:  $2\theta=17,6^\circ$ , pic 2:  $2\theta=22,3^\circ$

### III.2.2.2. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

La **Figure.III.2 (a-f)** ci-dessous décrit la morphologie et la structure de surface du FBE. En effet, les images **(a)**, **(b)** et **(c)** donnent une vision nette de la surface rugueuse, du fait du traitement chimique des fibres pour dissoudre la lignine et l'hémicellulose, et pour augmenter la porosité du biomatériau qui est expliqué par la faible valeur de la densité FBE. De plus, l'image **(d)** montre que chaque fibre est composée d'un assemblage de fibrilles, la région centrale de chaque fibrille, appelée lumen, étant poreuse <sup>[3]</sup>. Enfin, les images **(e)** et **(f)** présentent une coupe transversale d'une fibre ponctuée révélant la porosité interne du biomatériau.

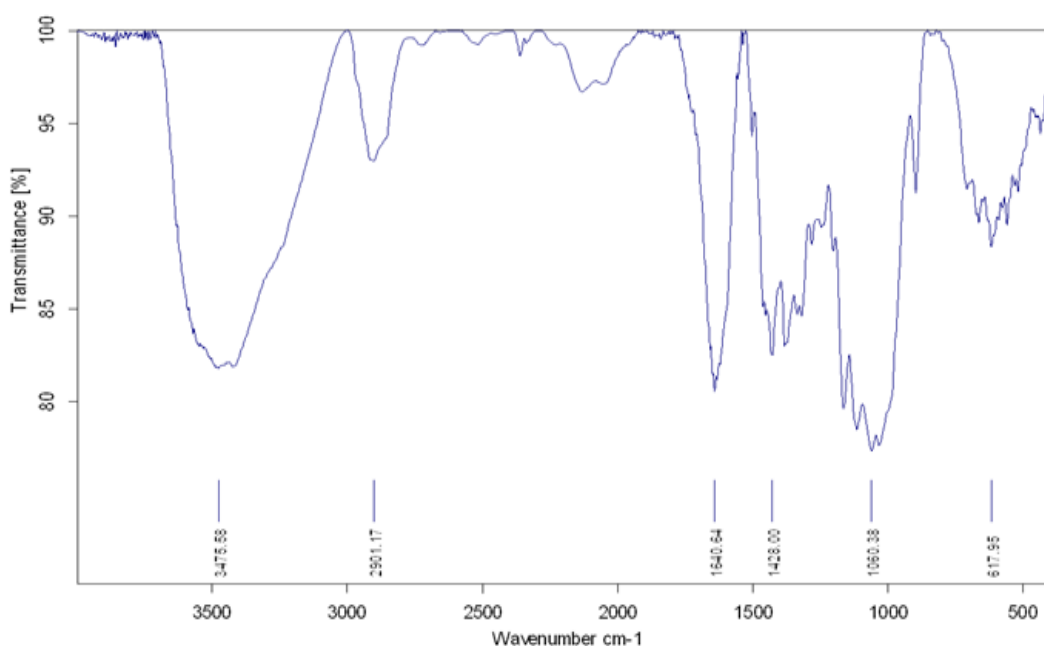


**Figure III.2:** Images MEB de fibres de *Brahea Edulis*

### III.2.2.3. Analyse par Spectroscopie IRTF

Le spectre infrarouge du FBE obtenu à partir du spectromètre IRTF a montré la présence de groupements fonctionnels à partir de leurs pics, comme le montre la **Figure III.3**. La première courbe U se trouve dans  $3417\text{ cm}^{-1}$  en raison de la cellulose et de la lignine désignée par l'étirement O-H (liaison -H intermoléculaire), l'étirement N-H (amines primaires et secondaires) et le N-H des groupes pyrrole et imide. Le deuxième pic consécutif observé à  $2919\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement C-H ( $-\text{CH}_2-$  ou  $-\text{CH}_3$ ). Un autre pic observé dans la plage  $1641\text{ cm}^{-1}$  est dû à l'étirement C=O dans les groupes ester uronique et acétyle dans l'hémicellulose. Les pics de  $1383$  et  $1309\text{ cm}^{-1}$  sont en corrélation avec les vibrations des anneaux aromatiques, la déformation symétrique du  $\text{CH}_3$  et la courbure O-H

des phénols, confirmant la présence de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. Le pic à  $1030\text{ cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'étirement des groupes COO. Le pic à  $616\text{ cm}^{-1}$  est dû à la vibration de torsion de l'anneau pyranose présent dans le glucose. Ainsi, le spectre obtenu a confirmé la présence des groupements fonctionnels caractéristiques de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose composés élémentaires des fibres des feuilles de plantes [4].

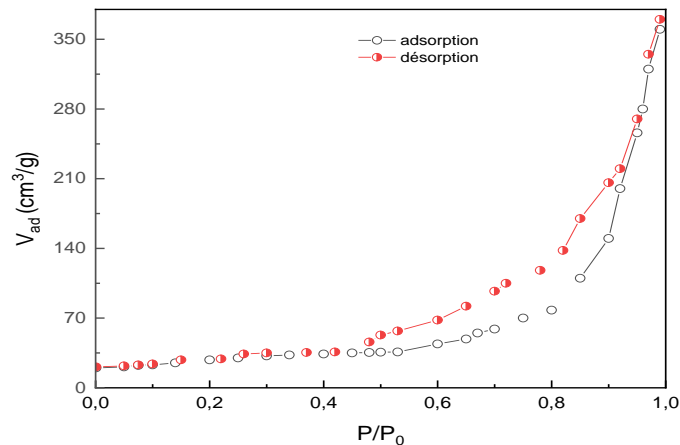


**Figure III.3:** spectre IRTF de la poudre des fibres de *Brahea Edulis*

### III.2.3. Détermination de la surface spécifique $S_{\text{BET}}$

La surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et la porosité sont perçues comme des critères cruciaux pour apprécier le pouvoir d'adsorption des matériaux solides. L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote ( $\text{N}_2$ ) a été utilisée pour évaluer la surface spécifique des fibres de FBE, comme illustré dans la **Figure III.4**. Selon la classification de l'IUPAC<sup>[5]</sup>, cette courbe présente un type IV, avec une boucle d'hystérésis observable dans la branche de désorption à des pressions relatives supérieures à 0,5. L'hystérésis de désorption indique que l'azote liquide s'est condensé dans des mésopores en forme de fente. Cette courbe se forme lorsque les adsorbants possèdent des pores de petits diamètres, appelés mésopores, dont les dimensions varient approximativement entre 2 et 50 nm. Dans cette situation, une condensation capillaire de l'adsorbant peut se superposer à l'adsorption elle-même. L'analyse de ce type d'isothermes fournit des informations précieuses sur la texture poreuse du substrat. L'étude de ce genre d'isothermes donne accès à diverses données sur la texture

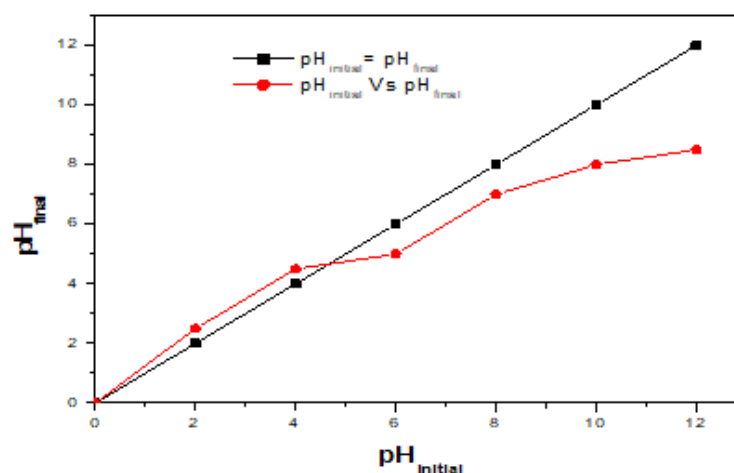
poreuse du substrat. Pour le biosorbant FBE les résultats indiquent qu'il est principalement un matériau mésoporeux avec une surface spécifique de  $124 \text{ m}^2/\text{g}$  et une taille maximale des pores d'environ  $45 \text{ nm}$ , un volume total de pores de  $0,028 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



**Figure III.4 :** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote de l'adsorbant FBE

#### III.2.4. Détermination du point pH de charge nulle (pHpzc)

Selon la **Figure III.5**, la valeur pHpzc est de 4,8, ce qui conduit à un adsorbant chargé positivement lorsque le pH est inférieur à 4,8 car les groupes hydroxyle, carboxylique et amine deviennent protonés. Au-dessus d'un pH 4,8, la surface du biomatériau est chargée négativement et l'adsorption peut être favorisée. Il est important de noter que le pHpzc est acide, ce qui indique qu'il y a plus de groupes acides que de groupes basiques à la surface de ce biomatériau [6].



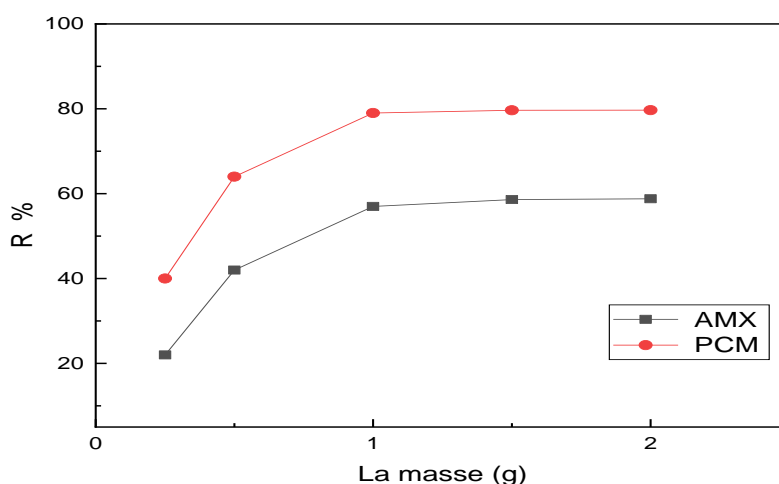
**Figure III.5:** Détermination du point pH de charge nulle pour le FBE.

### III.3. Etude de l'adsorption des polluants Amoxicilline et Paracétamol sur FBE

#### III.3.1. Effet de la masse

La détermination de la masse minimale de matière nécessaire et suffisante pour adsorber un polluant spécifique constitue une étape clé dans l'étude de l'adsorption. La Figure III.6 montre une augmentation de l'adsorption de l'AMX et du PCM, à concentration constante de 50 mg/L, en fonction de la masse de FBE allant de 1 à 8 g/L de solution, à température ambiante et pH libre. L'adsorption tend à se stabiliser, atteignant un palier de saturation, représentant un taux maximal de 89,67 % pour le Paracétamol, et de 57,89 % pour l'Amoxicilline, pour une concentration d'adsorbant de 4 g/L. Au-delà de cette valeur, le taux d'adsorption reste quasiment constant pour les deux polluants.

La dose optimale du biomatériau est de 1,5 g en solution à volume de 250 mL. À mesure que la dose du biosorbant augmente, le taux d'élimination d'adsorbant augmente également, ce qui est dû à la disponibilité d'une grande surface active dans les sites donc une augmentation de la surface de contact adsorbant-adsorbant [7].



**Figure III.6** : Effet de la masse sur le taux d'adsorption de l'AMX et PCM

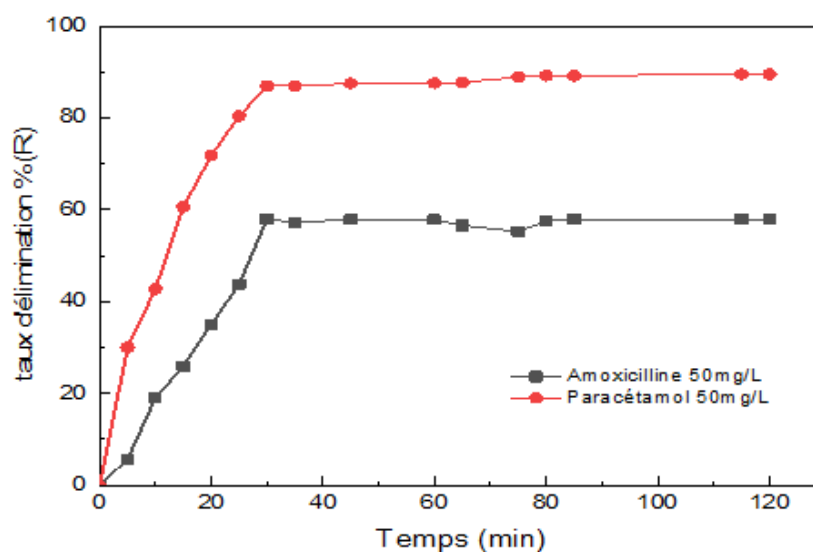
sur FBE :  $d_p=60\mu\text{m}$  ;  $C_{0(AMX, PCM)} = 50 \text{ mg/L}$  ;  $T=298\text{K}$  et  $V=250 \text{ ml}$ .

#### III.3.2. Effet du temps de contact

Afin de déterminer le temps de contact requis pour établir l'équilibre d'adsorption, nous évaluons la quantité de soluté adsorbée sur les fibres de Brahea Edulis au cours du temps. L'étude cinétique a été effectuée avec une concentration initiale de 50 mg/L pour

les deux polluants Amoxicilline et Paracétamol, dans un intervalle de temps de 0 à 120 minutes.

D'après la **Figure III.7**, la quantité adsorbée augmente avec le temps de manière très rapide au début du mécanisme d'adsorption, due aux sites libres d'adsorbant, et devient de plus en plus lente au cours du temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Une fois la saturation atteinte, la quantité adsorbée restera pratiquement constante dans le temps. La réaction d'adsorption a atteint son équilibre en 90 minutes, la concentration ne changeait pas significativement après cette période, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 57,69 % pour l'Amoxicilline et de 89,25 % pour le Paracétamol.



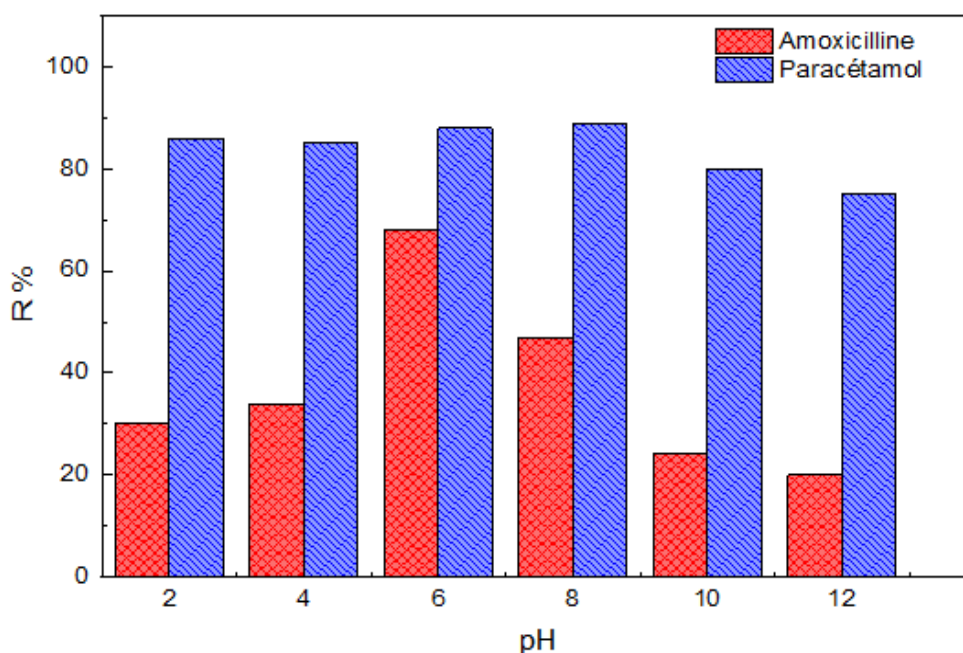
**Figure III.7** : Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE :  $dp = 60 \mu\text{m}$ ,  $T = 298\text{K}$ ,  $m = 1,5 \text{ g}$  et  $V = 250 \text{ ml}$ .

### II.3.3. Effet du pH

Le pH de la solution à traiter est un paramètre essentiel pour le contrôle du processus d'adsorption, car il affecte la quantité adsorbée. Cela peut également modifier la charge superficielle de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. Pour déterminer l'impact de ce paramètre, nous avons mené des expériences à des pH allant de 2 à 12.

D'après les résultats de l'étude présentés dans la **Figure III.8**, la capacité d'adsorption de l'Amoxicilline est faible dans le milieu acide (pH compris entre 2 et 4), probablement due à la forte concentration en espèces  $\text{H}^+$ , qui favorise la protonation des sites d'adsorption (groupements carboxyle et amine). Tandis que, lorsque le pH est égal à 6, le matériau FBE a une plus grande capacité à biosorber l'Amoxicilline. Cela est dû au

fait que la charge superficielle du matériau devient négative, selon la valeur du  $pH_{pzc}$  qui est égale à 4,8. A ce pH, l'adsorption de l'Amoxicilline peut être envisagée par les interactions électrostatiques entre les groupes fonctionnels de cette molécule (groupe sulfonique) et les sites d'adsorption du FBE. Alors que pour le Paracétamol, sa capacité d'adsorption sur FBE n'a pas connu de modification significative en fonction du pH initial de 2 à 12, elle diminue de 89,1 % à 75,80% en alternant vers les valeurs de pH alcalin. Les taux du Paracétamol adsorbés aux pH de 2 à 8 sont légèrement plus élevés que ceux adsorbés aux pH de 10 à 12. Dans la plage du pH étudiée, le paracétamol présente un pKa de 9,38 principalement sa forme moléculaire. Villaescusa et al [8] ont fait une observation similaire où l'adsorption du Paracétamol sur l'écorce de liège, l'écorce de Yohimbe et la tige de raisin n'était pas influencée par le pH, comme il y a eu une minime variation dans la capacité d'adsorption. Les interactions entre le FBE et le Paracétamol sont de nature dispersive et éventuellement de liaisons hydrogène.

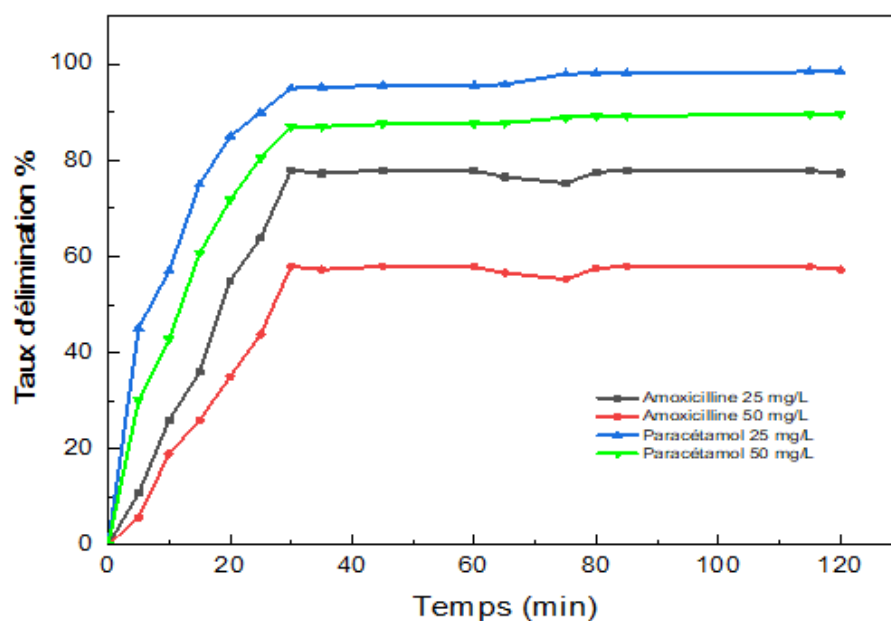


**Figure.III.8** : Effet du pH sur le taux d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE  
 $dp = 60 \mu m$ ,  $T = 298 K$  ;  $C_0 = 50 mg/L$ ,  $m = 1,5 g$  et  $V = 250 ml$ .

#### II.3.4. Effet de la concentration initiale d'AMX et PCM

L'interaction entre les solutions d'AMX et du PCM avec le biosorbant FBE entraîne une élévation de la quantité adsorbée de chaque polluant au cours du temps. Nous avons réalisé la cinétique d'adsorption de l'AMX et PCM à différentes concentrations 25 et 50 mg/L, les résultats sont représentés sur la **FigureIII.9**. Ces courbes montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente jusqu'à

atteindre l'équilibre. Le taux d'adsorption augmentait avec la diminution de la concentration initiale pour chaque adsorbat. A de faibles concentrations d'Amoxicilline et de Paracétamol, le rapport entre les sites de biosorption et les molécules dissoutes est élevé et favorise l'élimination du polluant. À l'inverse, des concentrations élevées d'AMX ou PCM entraînent un taux d'adsorption plus faible en raison de la saturation des sites d'adsorption [9].



**Figure III.9:** Effet de la concentration initiale d'AMX et PCM sur le taux d'adsorption d'AMX et PCM par FBE.  $dp = 60 \mu m$ ,  $m = 1,5g$  et  $V = 250 ml$ .

### III.3.5. Isothermes d'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE

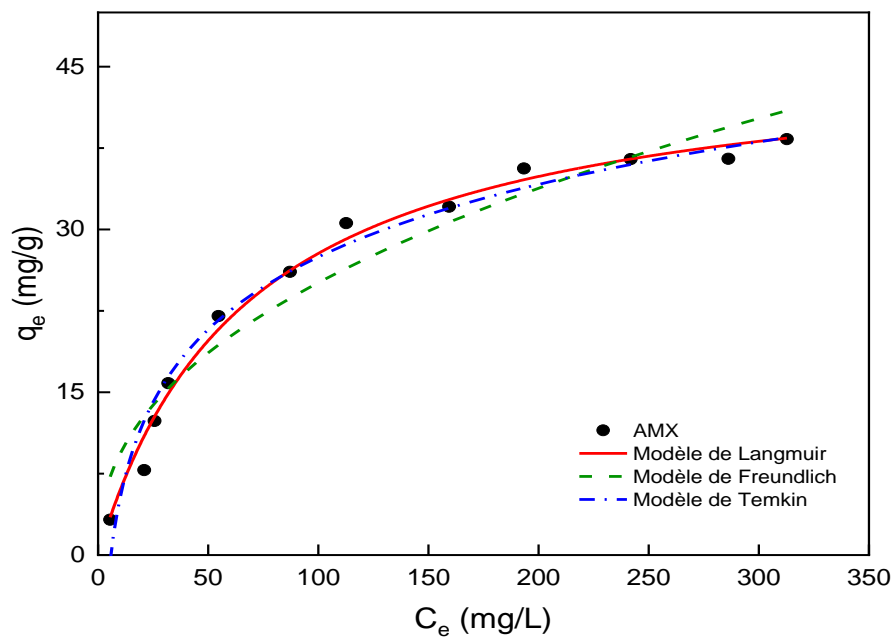
L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse du support solide et la concentration de soluté restant dans la solution à l'équilibre. Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption étudié, nous avons recours aux équations non linéaires de trois modèles, à savoir Langmuir, Freundlich et Temkin, afin de représenter les isothermes théoriques. Ces modèles caractérisent efficacement l'adsorption des deux polluants AMX et PCM par le biosorbant FBE, et sont obtenus par régression des données expérimentales. Le modèle sélectionné sera celui qui présentera la régression linéaire la plus proche de 1. La régression non linéaire a été employée pour évaluer les paramètres de ces modèles. Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau III.2** avec le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et la statistique du test non linéaire ksi-carrée ( $\chi^2$ ) réduite. Ces coefficients peuvent être représentés mathématiquement comme suite [10]:

$$R^2 = \frac{(X_{exp} - \overline{X_{th}})^2}{\sum (X_{exp} - \overline{X_{th}})^2 + (X_{exp} - X_{th})^2} \quad (III.2)$$

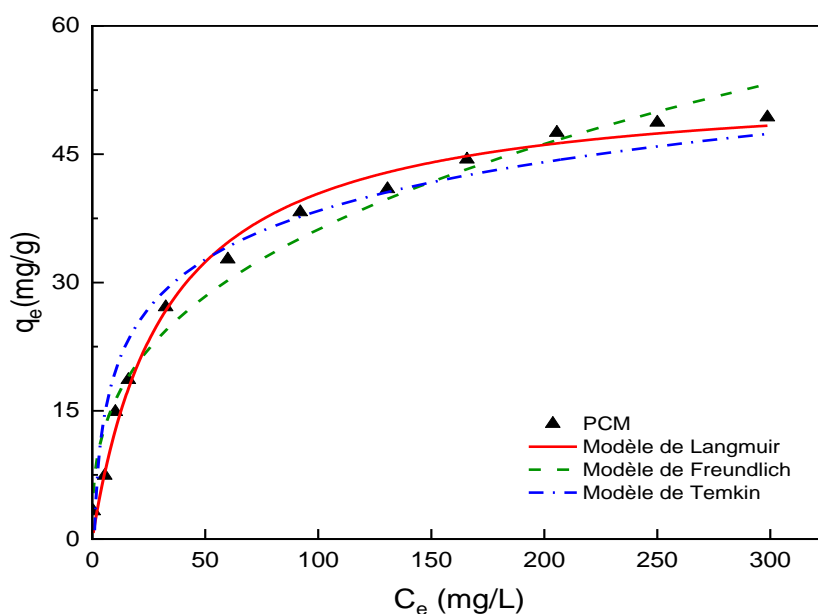
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(X_{exp,i} - X_{th,i})^2}{X_{exp,i}} \quad (III.3)$$

Avec :  $\overline{X_{th}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{th}}{N}$  (III.4)

Les valeurs  $\chi^2 = 0$  et  $R^2 = 1$  correspondent à un ajustement parfait, L'analyse statistique permet d'identifier le modèle le plus performant pour décrire les isothermes d'adsorption. Ce modèle, caractérisé par une valeur de  $\chi^2$  minimale et un coefficient de détermination  $R^2$  maximal, offre une représentation précise des phénomènes d'adsorption<sup>[11]</sup>.



**Figure III.10:** Isothermes d'adsorption de l'Amoxicilline sur le FBE.



**Figure III.11:** Isothermes d'adsorption du Paracétamol sur le FBE.

D'après le **Tableau III.2**, l'utilisation de l'isotherme de Langmuir permet une meilleure adaptation des données expérimentales. L'adsorption du PCM et l'AMX sur le FBE présente une isotherme de Langmuir avec des facteurs de corrélation non linéaire les plus élevés, avec un test ksi carré réduite plus faible, ce qui suggère que l'adsorption se produit en monocouche de soluté sur la surface de l'adsorbant. Les valeurs calculées du facteur d'équilibre  $R_L$  pour deux adsorbats ( $>0$  et  $<1$ ) suggèrent que cette adsorption est favorable. Les valeurs de  $(1/n)$  du modèle de Freundlich sont inférieures à l'unité, ce qui suggère que l'adsorption est favorable et qu'il existe une certaine affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant. Tandis que, le modèle de Temkin permet le calcul de la variation de l'énergie d'interaction adsorbant/adsorbant. Le Paracétamol et l'Amoxicilline présentent un comportement d'adsorption adapté aux trois modèles, avec des valeurs de coefficient  $R^2$  les plus élevées ( $>0,92$ ). Il est noté que la capacité d'adsorption maximale obtenue par le FBE est de 46,83 mg/g pour l'Amoxicilline et 53,641 mg/g pour le Paracétamol. Les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1 pour les deux adsorbats, ce qui suggère que leurs adsorptions sont des processus favorables. Cependant, les résultats prévus par le modèle de Langmuir selon  $R^2$  et  $\chi^2$ , indiquent que l'adsorption se fait en une monocouche de soluté sur la surface de l'adsorbant et que l'énergie d'adsorption est homogène.

**Tableau III.2** : Constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin calculées pour l'adsorption du PCM et de l'AMX sur FBE.

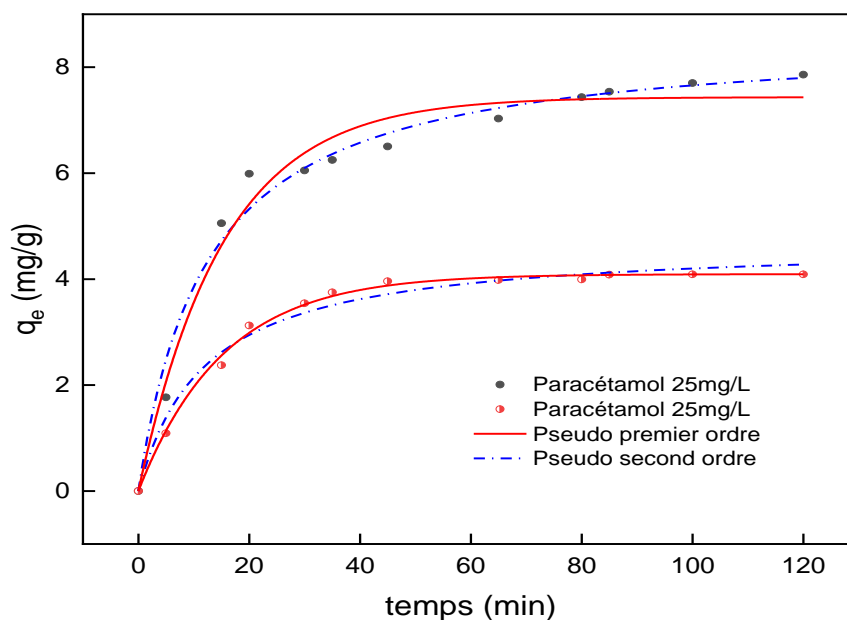
| Modèle     | Paramètres     | Amoxicilline   | Paracétamol    |
|------------|----------------|----------------|----------------|
| Langmuir   | $q_m$ (mg/g)   | 46,828         | 53,641         |
|            | $K_L$ (L/mg)   | 0,0146         | 0,0305         |
|            | $R^2$          | 0,9891         | 0,9928         |
|            | $\chi^2$       | $1,78.10^{-4}$ | $2,62.10^{-4}$ |
|            | $R_L$          | 0,571          | 0,3982         |
| Freundlich | $1/n$          | 0,423          | 0,3517         |
|            | $K_F$ (L/mg)   | 3,4681         | 7,1659         |
|            | $R^2$          | 0,9415         | 0,9728         |
|            | $\chi^2$       | $8,15.10^{-4}$ | $9,68.10^{-4}$ |
| Temkin     | $B_T$ (kJ/mol) | 9,6498         | 8,2160         |
|            | $K_T$ (L/mg)   | 0,1723         | 1,0687         |
|            | $R^2$          | 0,9709         | 0,9274         |
|            | $\chi^2$       | $2,18.10^{-3}$ | $4,82.10^{-3}$ |

### III.3.6. Cinétique d'adsorption

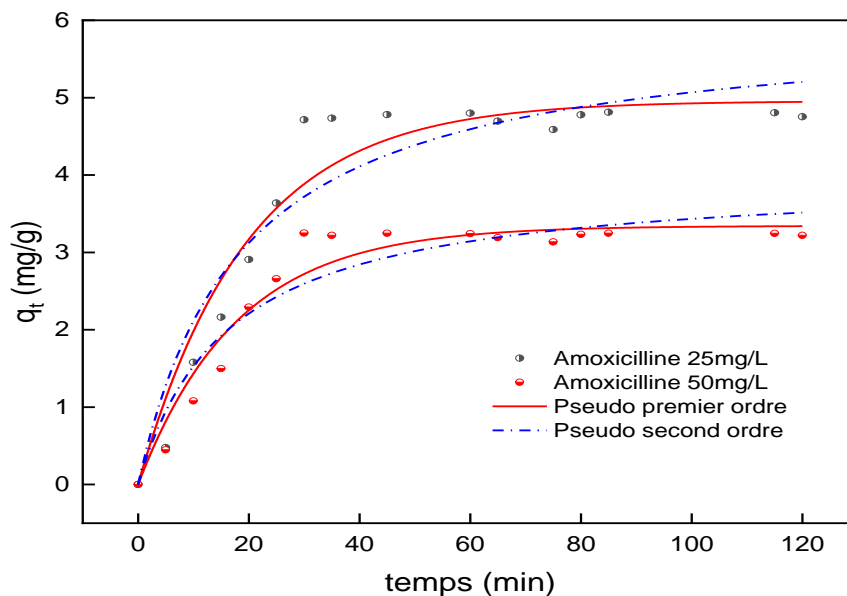
La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption des polluants étudiés l'amoxicilline et paracétamol sur les FBE, a été réalisée selon les modèles non linéaires du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre afin de caractériser les cinétiques impliquées dans le processus d'adsorption (**Figure III.12** et **Figure III.13**). L'ajustement du modèle a été évalué à partir de la méthode coefficient de détermination ( $R^2$ ) et test ksi carré réduite ( $\chi^2$ ) en utilisant l'équation non linéaire de chaque type de cinétique (équations **(I.9)** et **(I.12)**). Par ailleurs, les constantes de vitesse ( $k_i$ ), les quantités adsorbées théoriques ( $q_e$ ), les coefficients de régression ( $R^2$ ) et ksi carré réduite ( $\chi^2$ ) pour les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été calculés. Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau III.3**.

Les valeurs  $R^2$  et  $\chi^2$  obtenues à partir de ces modèles indiquent que le modèle pseudo-premier ordre présente des valeurs inférieures à celles du modèle pseudo-second ordre. De plus, les quantités adsorbées à l'équilibre théorique ( $q_e$ ) fournies par le modèle pseudo-second ordre pour l'Amoxicilline et le Paracétamol correspondent à celles mesurées expérimentalement, validant ainsi l'applicabilité de ce modèle. A titre d'exemple, en ce qui concerne l'adsorption d'AMX sur FBE à des concentrations de 25 et 50 mg/L, les valeurs  $q_e$  calculées sont de 3,34 et 4,95 mg/g respectivement, ce qui correspond étroitement à la mesure expérimentale de  $q_{exp}$  3,21mg/g et 4,75 mg/g (**Tableau III.3**). Cette validation s'étend au Paracétamol pour les différentes concentrations examinées. Il

est évident que le modèle cinétique pseudo-second ordre caractérise le plus efficacement les données cinétiques relatives à l'adsorption de divers composés pharmaceutiques sur l'adsorbant FBE.



**Figure III.12:** Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre et pseudo second ordre du paracétamol sur FBE.



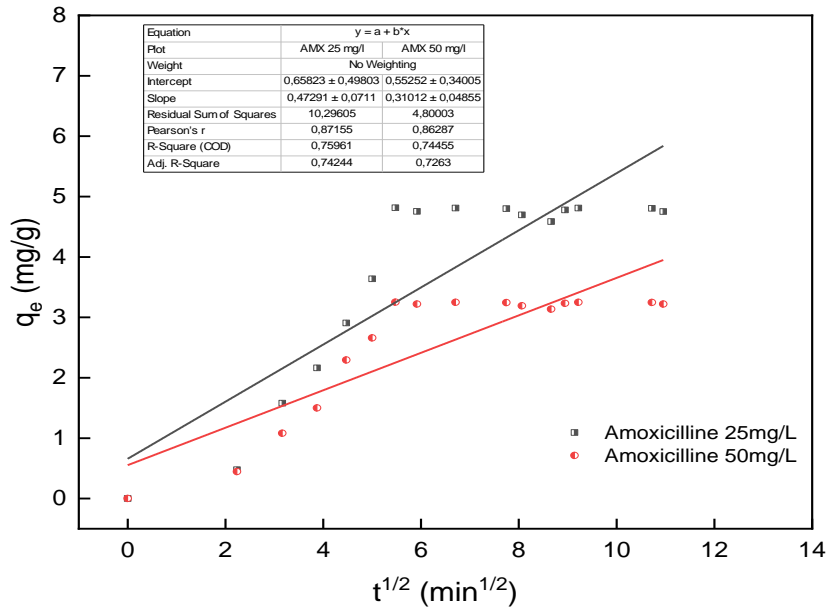
**Figure III.13:** Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre et pseudo second ordre de l'Amoxicilline sur FBE.

**Tableau III.3:** Constantes cinétiques de adsorption de l'Amoxicilline et du Paracétamol.

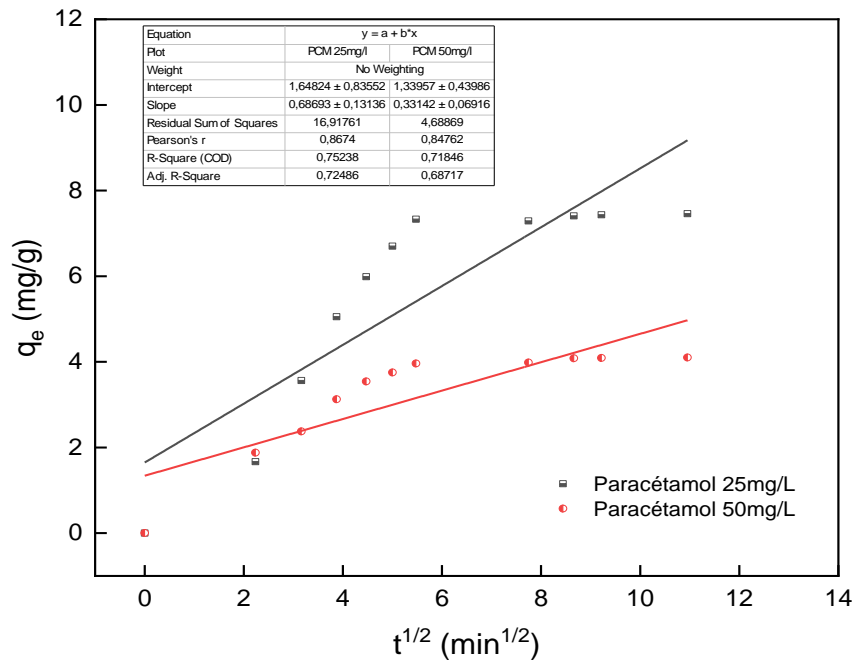
| paramètre            |                        | Amoxicilline |         | Paracétamol |         |
|----------------------|------------------------|--------------|---------|-------------|---------|
|                      |                        | 25 mg/l      | 50 mg/l | 25 mg/l     | 50 mg/l |
| Pseudo premier ordre | $q_{exp}$ (mg/g)       | 3,21         | 4,75    | 4,08        | 7,70    |
|                      | $q_{cal}$ (mg/g)       | 3,98         | 3,34    | 4,70        | 8,59    |
|                      | $K_1$ ( $min^{-1/2}$ ) | 0,056        | 0,051   | 0,065       | 0,061   |
|                      | $R^2$                  | 0,93         | 0,94    | 0,97        | 0,97    |
|                      | $\chi^2$               | 0,94         | 0,95    | 0,15        | 0,07    |
| Pseudo second ordre  | $q_{exp}$ (mg/g)       | 3,21         | 4,75    | 4,08        | 7,7     |
|                      | $q_{cal}$ (mg/g)       | 3,34         | 4,95    | 4,09        | 7,43    |
|                      | $K_1$ ( $min^{-1/2}$ ) | 0,015        | 0,009   | 0,094       | 0,017   |
|                      | $R^2$                  | 0,97         | 0,96    | 0,98        | 0,99    |
|                      | $\chi^2$               | 0,11         | 0,02    | 0,09        | 0,03    |

Le modèle de diffusion intra-particulaire sera maintenant utilisé pour adapté les données. Les résultats de la cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'amoxicilline et paracétamol ont été présentés dans le **Tableau III. 4**. La diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'AMX et PCM est montrée dans la **Figure III. 14**. et la **Figure III.15** respectivement. Les courbes ne sont pas linéaires ne passent pas par l'origine pour les deux adsorbats. Ceci montre la double nature du phénomène d'adsorption. Par conséquent, le processus d'adsorption est gouverné par plusieurs mécanismes <sup>[11]</sup>. En effet, la première partie chaque courbe correspond à une adsorption sur la surface externe attribuée à la diffusion dans les macropores ou les mésopores dite diffusion surfacique. La deuxième partie est une étape d'adsorption progressive ou la diffusion intra particulaire est l'étape déterminante, en absence des micropores le système tend vers l'équilibre <sup>[12]</sup>. Ces résultats impliquent que lors de la première étape, la quantité des molécules adsorbées est plus importante au début du processus d'adsorption alors que l'effet de la couche limite semble faible. Par la suite, le taux de diffusion intra-particulaire est devenu lent et l'effet de couche limite a augmenté <sup>[13]</sup>. La capacité de l'adsorbant est alors épuisée et le processus d'adsorption est contrôlé par la vitesse de l'absorbât transporté à partir de l'extérieur vers les sites intérieurs (micropores) de l'adsorbant. Des

résultats similaires sont reportés par Cherifi H et al <sup>[14]</sup> pour l'adsorption de l'amoxicilline sur des matrices naturelles.



**Figure III.14:** Cinétique d'adsorption de l'Amoxicilline suivant le modèle de diffusion intra particulaire sur FBE



**Figure III.15:** Cinétique d'adsorption du Paracétamol suivant le modèle de diffusion intra particulaire sur FBE

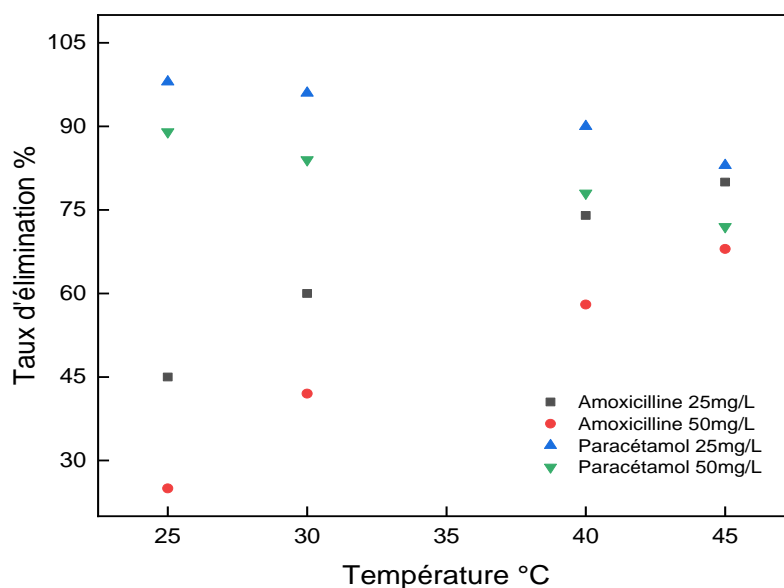
**Tableau III.4:** Constantes cinétiques de diffusion intra particulaire.

| paramètre                       | Amoxicilline                             |         | Paracétamol |         |       |
|---------------------------------|--|---------|-------------|---------|-------|
|                                 | 25 mg/l                                  | 50 mg/l | 25 mg/l     | 50 mg/l |       |
| C(mg/g)                         | 0,552                                    | 0,658   | 1,648       | 0,331   |       |
| Diffusion intra<br>particulaire | $K_{diff}$<br>(mg/g.min <sup>1/2</sup> ) | 0,310   | 0,472       | 0,686   | 0,718 |
|                                 | $R^2$                                    | 0,74    | 0,75        | 0,75    | 0,71  |

### II.3.7. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation de l'AMX et du PCM par le FBE, les expériences ont eu lieu dans des enceintes thermostatées à différentes températures : 25, 30, 40 et 45°C. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure III.16**, dans les conditions opératoires suivantes : une concentration initiale des polluants 25 et 50 mg/L ; masse du biosorbant FBE 1,5 g dans un volume de solution de 250 ml avec une vitesse d'agitation de 350 tr/min. Cette figure montre que la température a un effet considérable sur le taux d'adsorption. En effet, pour l'Amoxicilline une augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules adsorbantes, ce qui est en fait un facteur important dans le processus d'adsorption<sup>[15]</sup>. À des températures comprises entre 25 et 40 °C, nous constatons que l'adsorption de l'AMX est favorisée par l'augmentation de la température. Il faut noter que l'augmentation du taux d'adsorption avec l'augmentation de la température trouve son origine sur le plan thermodynamique. La fixation de l'AMX sur les sites d'adsorption solides (FBE) est un phénomène endothermique, car l'augmentation de la température implique une augmentation de la quantité adsorbée.

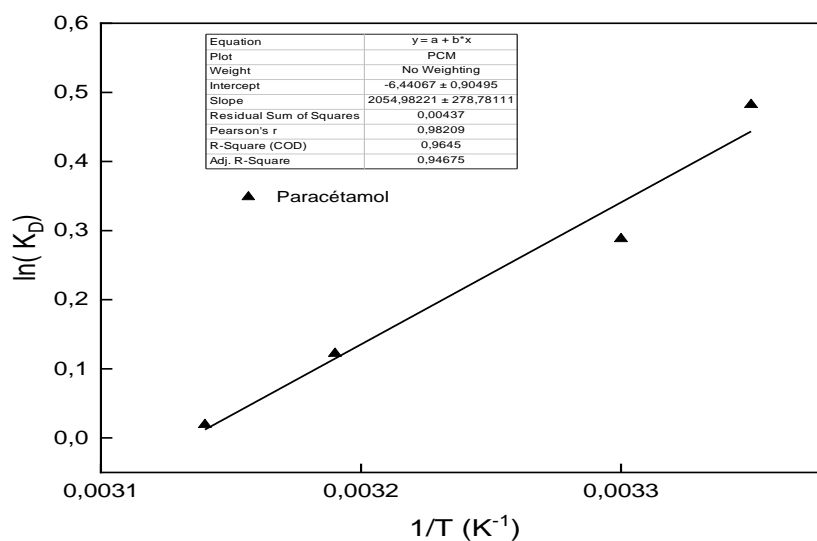
Alors que pour le PCM, on remarque une diminution de la quantité adsorbée sur FBE à des températures élevées. Peut-être dû à la nature exothermique de la réaction du PCM avec le FBE. L'étude thermodynamique présentera des explications détaillées pour mieux appréhender le processus d'adsorption du PCM et AMX en solution lors de fixation sur l'adsorbant.



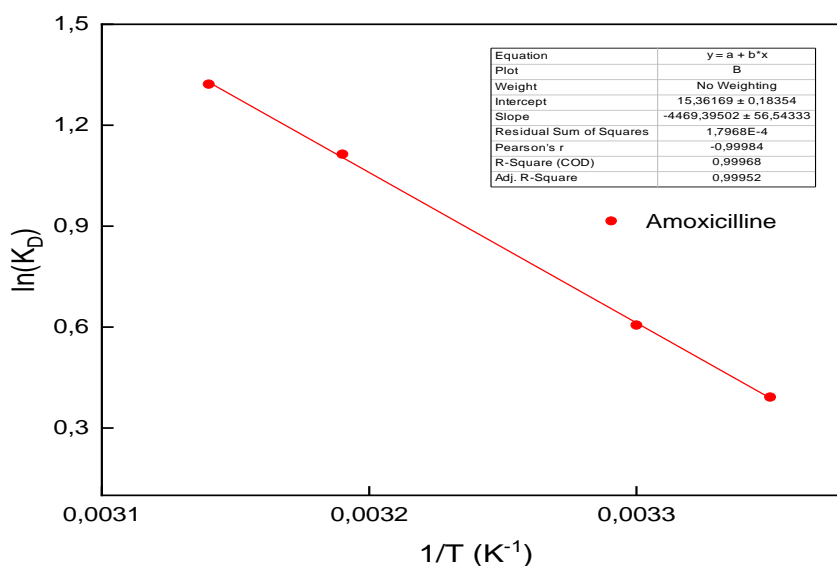
**Figure III.16:** Effet de la température sur le taux d'adsorption de l'AMX et du PCM  
Par BEF  $dp = 60\mu m$  ;  $m = 1,5g$  et  $V = 250 ml$ .

### III.3.8. Étude thermodynamique

Dans le but d'analyser la thermodynamique de l'adsorption des deux substances pharmaceutiques sur le biosorbant FBE, trois paramètres thermodynamiques fondamentaux ont été calculés : l'énergie libre ( $G^\circ$ ), l'enthalpie ( $H^\circ$ ) et l'entropie ( $S^\circ$ ) en utilisant les équations mentionnées précédemment (voir équation I.15-I.17).



**Figure III.17:** Relation entre la constante d'équilibre ( $\ln K_D$ ) et la température d'adsorption du Paracétamol sur FBE



**Figure III.18:** Relation entre la constante d'équilibre ( $\ln K_D$ ) et la température d'adsorption de l'Amoxicilline sur FBE

Les **Figure III.17** et **III.18** montrent la représentation linéaire l'équation de Van't Hoff pour les deux polluants PCM et AMX. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont déduites à partir de la pente et de l'intersection de la droite pour chaque système. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , et  $\Delta S^\circ$  pour l'adsorption de l'Amoxicilline et du Paracétamol sur les FBE à différentes températures sont données dans le **Tableau III.5**.

**Tableau III.5 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'AMX et le PCM sur FBE

| Adsorbat     | T (K) | $\Delta G$ (kJ/mol) | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (kJ/mol.K) | $R^2$ |
|--------------|-------|---------------------|---------------------|-----------------------|-------|
| Paracétamol  | 298   | -1,291              | -17,085             | -0,053                | 0,969 |
|              | 303   | -1,026              |                     |                       |       |
|              | 313   | -0,496              |                     |                       |       |
|              | 318   | -0,231              |                     |                       |       |
| Amoxicilline | 298   | -0,691              | 37,155              | 0,127                 | 0,999 |
|              | 303   | -1,326              |                     |                       |       |
|              | 313   | -2,596              |                     |                       |       |
|              | 318   | -3,231              |                     |                       |       |

Les valeurs de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  négatives dans la plage de température de 25 à 45 °C suggèrent que l'adsorption du PCM et l'AMX sur FBE est favorable et

spontanée<sup>[16]</sup>, ce qui confirme l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. La valeur négative de la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) pour le Paracétamol confirme la nature exothermique de l'adsorption, qui a également été soutenue par la diminution de la capacité de l'adsorption du PCM avec l'augmentation de la température, Résultats similaires confirmés par d'autres chercheurs<sup>[17]</sup>. Par ailleurs, la valeur positive de la variation d'enthalpie, pour l'Amoxicilline, met en évidence le caractère endothermique indiquant la nature chimique du processus d'adsorption, une fois que la physisorption est toujours exothermique<sup>[18]</sup>. La valeur de l'entropie  $\Delta S$  127,12 J/mol met en évidence un caractère aléatoire à l'interface solide/solution lors de l'adsorption de l'Amoxicilline<sup>[19]</sup>. Par contre, la valeur de  $\Delta S^\circ$  négative suggère que les molécules du Paracétamol à l'interface solide-liquide (surface de l'adsorbant) se répartissent de manière organisée par rapport à l'état désordonné des molécules dans la phase liquide. Des observations similaires ont été rapportées par *Mekibes et al*<sup>[17]</sup>.

#### III.4. Etude expérimentale du procédé Electro-Fenton (EF)

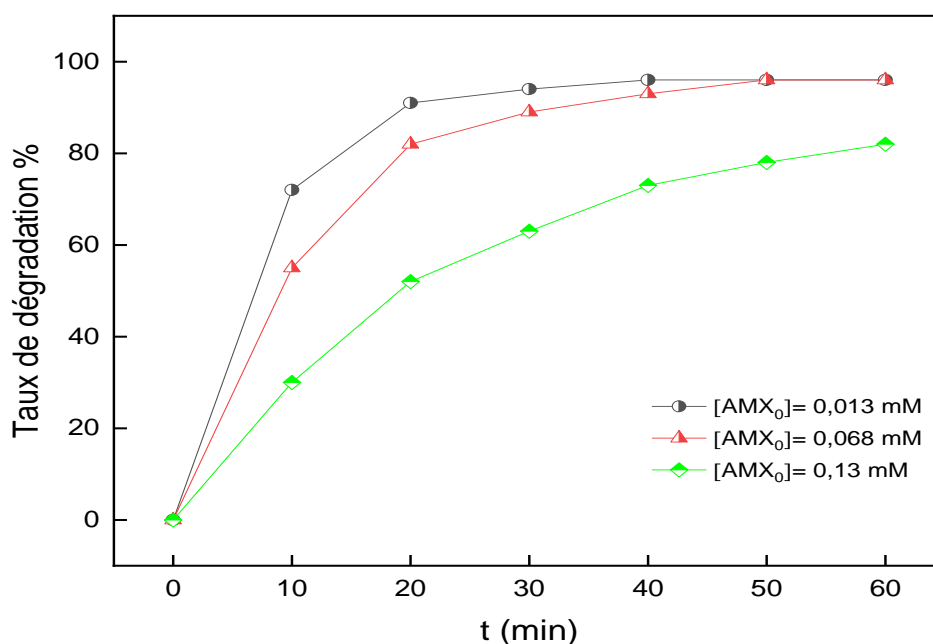
L'électro-Fenton est une méthode simple et performante pour générer le radical hydroxyle grâce au réactif Fenton ( $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$ ). Ainsi créés, les radicaux hydroxyles ont la capacité d'oxyder efficacement les polluants organiques dans un milieu aqueux. Ces radicaux présentent une puissance supérieure à celle du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone (le potentiel normal par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) pour ces radicaux: le  $E^\circ$  ( $HO\cdot$ ) est de 2,8 V/ENH, le  $E^\circ$  ( $H_2O_2$ ) est de 1,78 V/ENH et le  $E^\circ$  ( $O_3$ ) est de 2,07 V/ENH à 25°C). Ainsi, ces radicaux ont la capacité d'oxyder et même de minéraliser les polluants organiques persistants et résistants.

Cette partie vise principalement à étudier la dégradation de deux polluants pharmaceutiques, l'Amoxicilline et le Paracétamol, par la technique Electro-Fenton. Par ailleurs, l'analyse de l'impact des divers paramètres expérimentaux dont l'optimisation détermine la performance de la dégradation. On compte parmi ces critères l'intensité du courant utilisé, la teneur en catalyseur, la teneur initiale du polluant organique, la température et le pH du milieu. Toutes les expériences ont été menées sur le même réacteur EF avec une anode en platine et une cathode en feutre de Carbone.

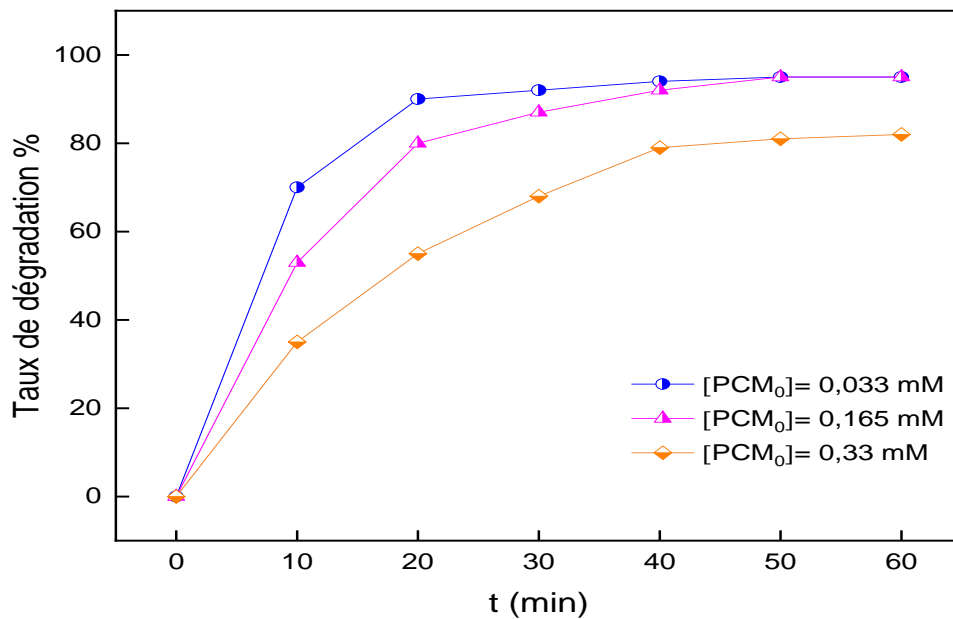
### III.4.1. Effet de la concentration initiale de l'AMX et PCM

La quantité du polluant organique est un facteur limitant dans le processus de traitement des eaux. À cette fin, trois solutions aqueuses d'AMX avec des concentrations allant de 0,013 à 0,13 mM et trois solutions aqueuses de PCM avec des concentrations allant 0,033 à 0,33 mM ont été électrolysées en présence de 0,1 mM d'ion ferreux et 50 mM de sulfate de sodium, à pH 3 et à une température de  $25 \pm 2$  °C pendant 60 min. Le courant appliqué été maintenu à 300 mA. Les résultats obtenus sont présentés sur **la figure III-19** et **la figure III.20**.

D'après ces figures, l'efficacité de dégradation de chaque polluant est inversement proportionnelle avec sa concentration initiale. Lorsque la concentration initiale de l'AMX a augmenté de 0,013 mM à 0,13 mM, le taux de dégradation de a chuté de 96 à 82 %, tandis que pour le PCM de la concentration de 0,033 à 0,33 mM ce taux de dégradation a diminué de 95 à 80%.



**Figure III.19** : Effet de la concentration initiale de l'AMX sur sa dégradation par procédé EF,  $[Fe^{2+}] = 0,1$  mM,  $I = 300$  mA,  $[Na_2SO_4] = 50$  mM,  $pH = 3$ ,  $T = 25^\circ C$ ,  $V = 0,25$  L.



**Figure III.20** : Effet de la concentration initiale du PCM sur sa dégradation par procédé EF,  $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 0,25 \text{ L}$

En fait, une augmentation de la teneur en polluant accroît le nombre de molécules pour le même volume de radicaux hydroxyles générés. Ainsi, le volume des radicaux hydroxyles ne suffira pas pour dégrader une concentration importante du composé visé, ce qui conduit à une baisse de l'efficacité du traitement. Le réactif limitant dans la réaction de dégradation de l'AMX et du PCM est le radical hydroxyle. De plus, les radicaux hydroxyles sont des espèces extrêmement réactives qui ont une courte durée de vie et qui ne se concentrent pas dans le milieu réactionnel [20]. De ce fait, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire a été établie en application pour la concentration des radicaux hydroxyles et le mécanisme d'oxydation de la SMT par les  $\bullet\text{OH}$  a été interprété comme une cinétique de pseudo-premier ordre.



Que soit pour la cinétique de dégradation de l'Amoxicilline ou du Paracétamol, on a :

$$v = \frac{-d[\text{AMX}]}{dt} = k_{(\text{AMX})}[\text{HO}^\circ][\text{AMX}] = k_{\text{app}(\text{AMX})}[\text{AMX}] \quad (\text{III.5})$$

$$\text{Avec : } k_{\text{app}(\text{AMX})} = k_{(\text{SMT})}[\text{HO}^\circ]$$

L'intégration de l'équation (III.5) donne:

$$\ln \frac{[AMX]_0}{[AMX]_t} = k_{app(AMX)} \cdot t \quad (III.6)$$

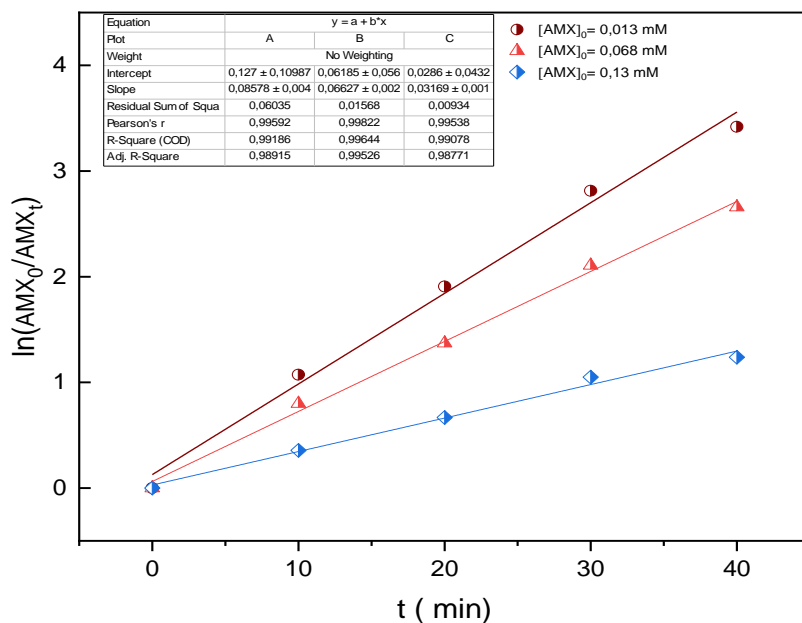
Et pour le polluant Paracétamol

$$\ln \frac{[PCM]_0}{[PCM]_t} = k_{app(PCM)} \cdot t \quad (III.7)$$

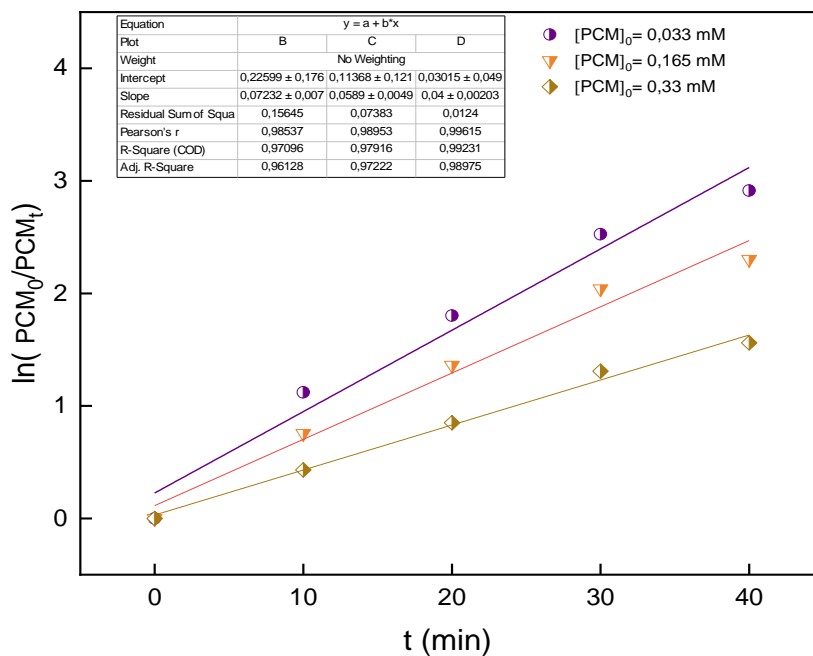
Les valeurs des constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation de l'AMX et du PCM par les radicaux hydroxyle, durant les premières 40 minutes, ont été déterminées à partir des pentes des droites correspondantes des fonctions  $\ln([AMX]_0/[AMX]) = f(t)$  et  $\ln([PCM]_0/[PCM]) = f(t)$ , **Figure III.21 et Figure III.22**. Ces données, indiquent que la cinétique de dégradation des polluants AMX et PCM par EF suit une tendance pseudo-premier ordre et que les courbes de  $\ln(C_0/C)$  linéaires au temps d'électrolyse montrent généralement une excellente linéarité avec des coefficients de corrélation  $R^2 > 0,99$  pour l'AMX et  $R^2 > 0,97$  pour le PCM, (**Tableau III.6**).

D'après le **Tableau III.6** Les constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) obtenues pour les concentrations initiales de 0,013; 0,068 et 0,13 mM d'AMX, sont respectivement de 0,085; 0,066 et 0,032  $\text{min}^{-1}$ . Ainsi que, les constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) obtenues pour les concentrations initiales de 0,033; 0,165 et 0,33 mM de PCM, sont respectivement de 0,072; 0,058 et 0,012  $\text{min}^{-1}$ .

Cette diminution des constantes de vitesse apparentes en présence d'une augmentation des concentrations d'AMX et de PCM pourrait résulter de la consommation compétitive des radicaux hydroxyles par les produits intermédiaires créés lorsque la concentration initiale d'AMX et du PCM est importante.



**Figure III.21:** Constante cinétique du pseudo-premier ordre de la dégradation de l'Amoxicilline par EF.



**Figure III.22:** Constante cinétique du pseudo-premier ordre de la dégradation du Paracétamol par EF.

**Tableau III.6** : Constantes de vitesse apparentes pour la dégradation de la AMX et PCM.

|     | Concentration initiale | $K_{app}$ (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|-----|------------------------|--------------------------------|----------------|
| AMX | 0,013                  | 0,085                          | 0,991          |
|     | 0,068                  | 0,066                          | 0,996          |
|     | 0,130                  | 0,032                          | 0,990          |
| PCM | 0,033                  | 0,072                          | 0,970          |
|     | 0,165                  | 0,058                          | 0,979          |
|     | 0,33                   | 0,012                          | 0,989          |

Selon des chercheurs <sup>[21]</sup>, il est nécessaire d'ajuster l'intensité du courant en fonction de la concentration du polluant en solution.

#### III.4.2.Effet de l'intensité du courant appliqué

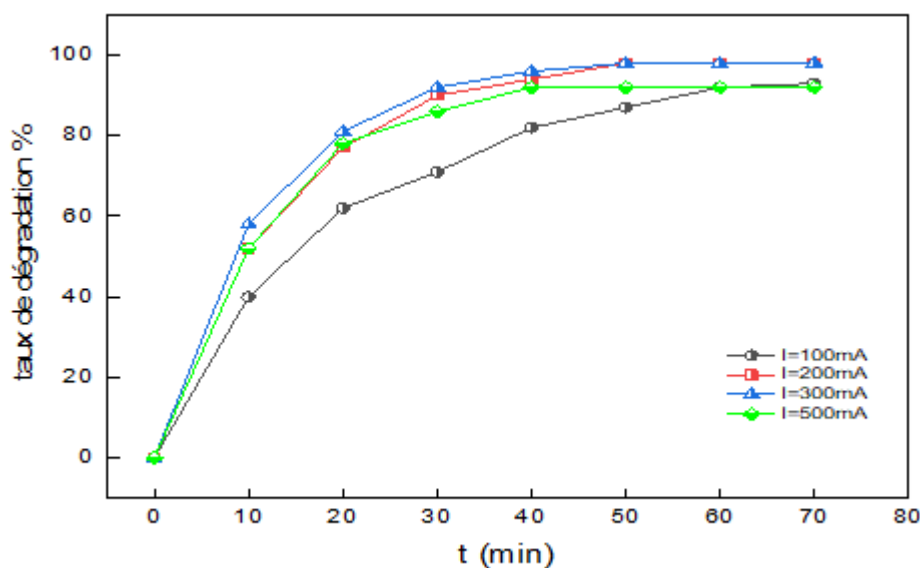
L'intensité du courant appliquée est un autre paramètre important pour l'efficacité du processus Electro-Fenton. Afin d'étudier cet effet de l'intensité sur la dégradation de l'AMX et du PCM, plusieurs expériences ont été réalisées en variant le courant appliqué dans la plage de 100 à 500 mA. Les résultats sont présentés dans la **Figure III.23** pour l'AMX et la **Figure III.24** pour le PCM. L'analyse des graphiques recueillis révèle que l'accroissement de l'intensité du courant imposé entraîne une cinétique de dégradation plus rapide. En fait, une augmentation de 100 à 500 mA de l'intensité du courant appliqué engendre une progression du taux de dégradation de l'AMX de 71 à 92%, après 30 minutes d'électrolyse, tandis que pour le PCM ce taux augmente de 68 à 90%, indiquant une amélioration de l'efficacité du traitement. Mis à part 500 mA, une baisse de la dégradation a été observée pour les deux molécules PCM et AMX. Cette intensité du courant 500mA a conduit à la dégradation de la cathode en feutre de carbone.

L'accroissement du taux de dégradation lié à l'augmentation en intensité du courant pourrait être attribué à une production excessive de peroxyde d'hydrogène et à une régénération accrue du fer ferreux à la cathode par le biais de l'équation **(III.8 et III.9)**, ce qui engendre une production plus significative de radicaux hydroxyles conformément à l'équation **(III.10)**, en améliorant ainsi l'efficacité du processus électro-Fenton <sup>[22]</sup>. Selon Masomboon et ses collaborateurs <sup>[23]</sup>, une intensité de courant excessive stimule la génération de H<sub>2</sub> à la cathode selon l'équation **(III.11)**, diminuant par conséquent son efficacité. Selon une recherche menée par Panniz et al <sup>[24]</sup>, la performance de dégradation

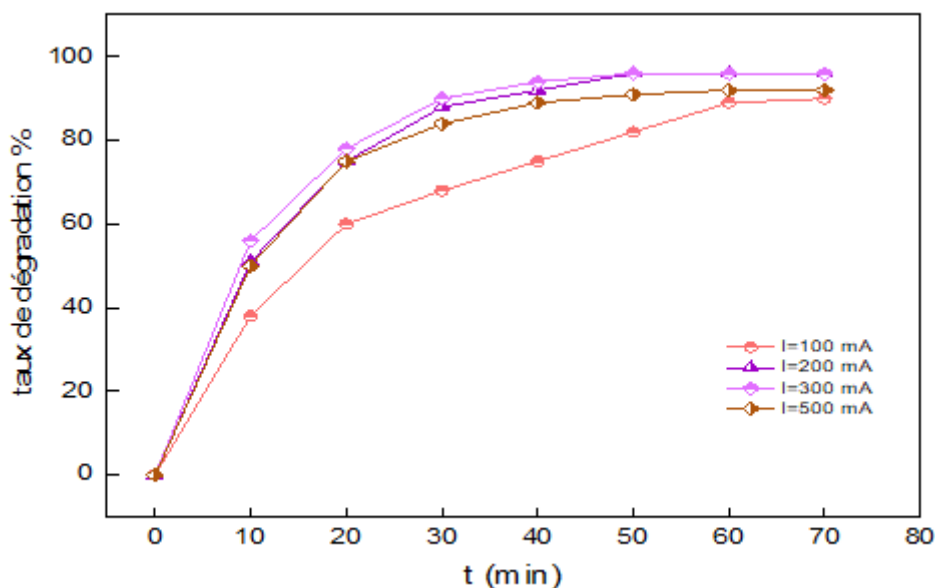
de polluant et sa cinétique augmentent lorsque la densité du courant est importante. À la différence d'autres recherches, ce paramètre présente une limite. Tout surplus de courant devient inutile et provoque une consommation excessive d'énergie électrique [25].



Par ailleurs, la réduction des radicaux hydroxyles selon l'équation (III.12) et la dégradation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution selon l'équation (III.13) peuvent inhiber le processus d'oxydation de l'AMX et du PCM par électro-Fenton. Il faut souligner que la dimérisation se produit habituellement à des concentrations plus importantes de radicaux hydroxyles et qu'elle devient possible lorsque l'intensité du courant augmente [26].



**Figure III.23 :** Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'AMX par EF,  $[\text{AMX}]_0 = 0,13 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



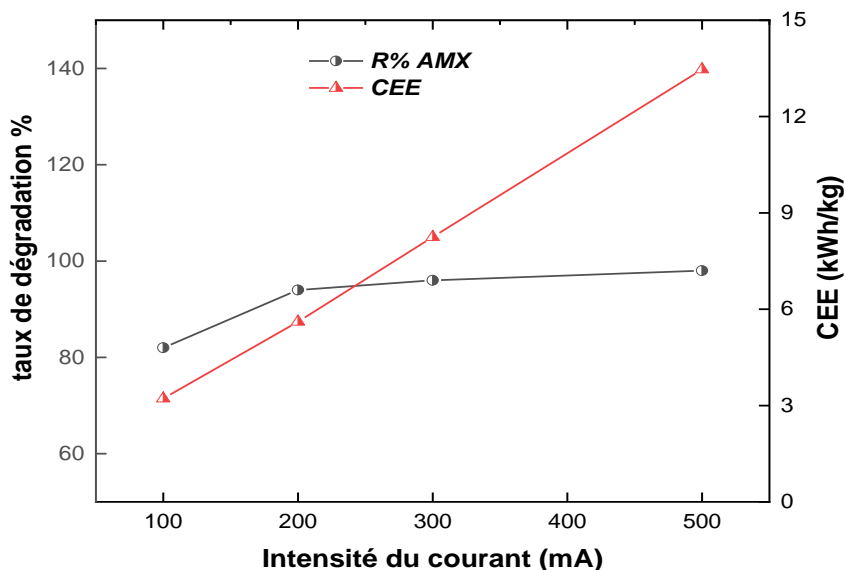
**Figure III.24 :** Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation du PCM par EF,  $[PCM]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

L'élaboration de l'intensité idéale ne doit pas seulement considérer la performance de dégradation des polluants organiques, mais également la quantité d'énergie consommée. Ce paramètre est déterminé en utilisant l'équation (II.10). La **Figure III.25** et la **Figure III.26** illustrent son évolution et le taux de dégradation de l'AMX et PCM simultanément.

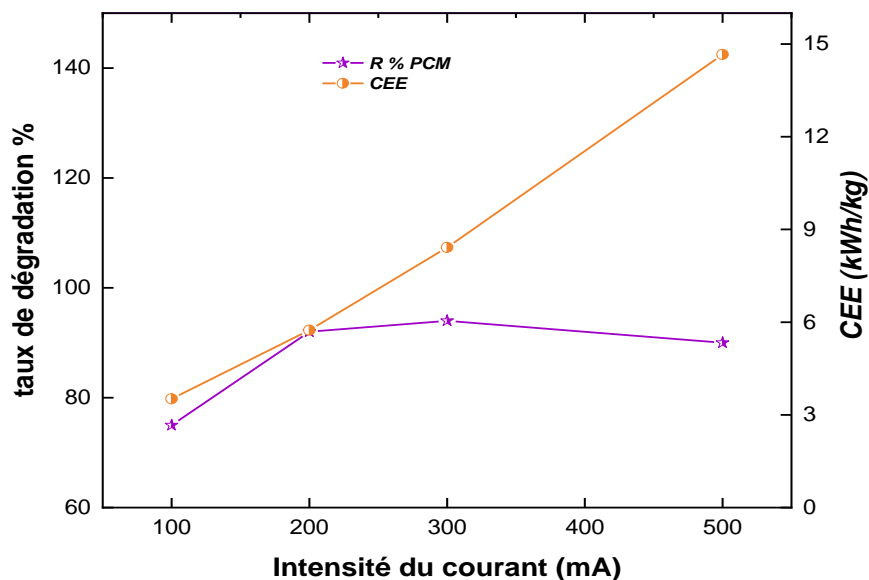
Nous avons constaté qu'après une heure de traitement, lorsque l'intensité du courant passe de 100 à 300 mA, le taux de dégradation de l'AMX augmente de manière significative de 82% à 96% (soit une différence de 12%) et l'énergie augmente de 3,22 kWh/kg à 8,25 kWh/kg. Lorsque l'intensité passe de 300 mA à 500 mA, le taux de dégradation de l'AMX augmente légèrement de 96% à 98% (soit une différence de 2%), avec une consommation énergétique qui augmente de 8,25 kWh/kg à 13,47 kWh/kg, soit une consommation de 163% plus pour une différence de 2%. Alors que pour la dégradation du PCM, nous avons observé un taux qui diminue légèrement de 94% à 90% (soit une diminution de 4%), pour une consommation énergétique qui passe de 8,42 kWh/kg à 14,66 kWh/kg, soit une consommation d'énergie électrique de 174% plus pour une différence de 4% en moins.

Ainsi, il est possible de déterminer que le traitement de ces polluants organiques AMX et PCM, est plus efficace pour un courant réduit de 300 mA plutôt que 500 mA, en

raison à la réduction des consommations d'énergie excessives et à la durabilité de la cathode. De ce fait, nous considérons que 300 mA est l'intensité optimale pour la dégradation de l'AMX et du PCM avec une consommation énergétique minimale.



**Figure III.25 :** Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de l'EF et la CEE pour la dégradation de l'AMX.



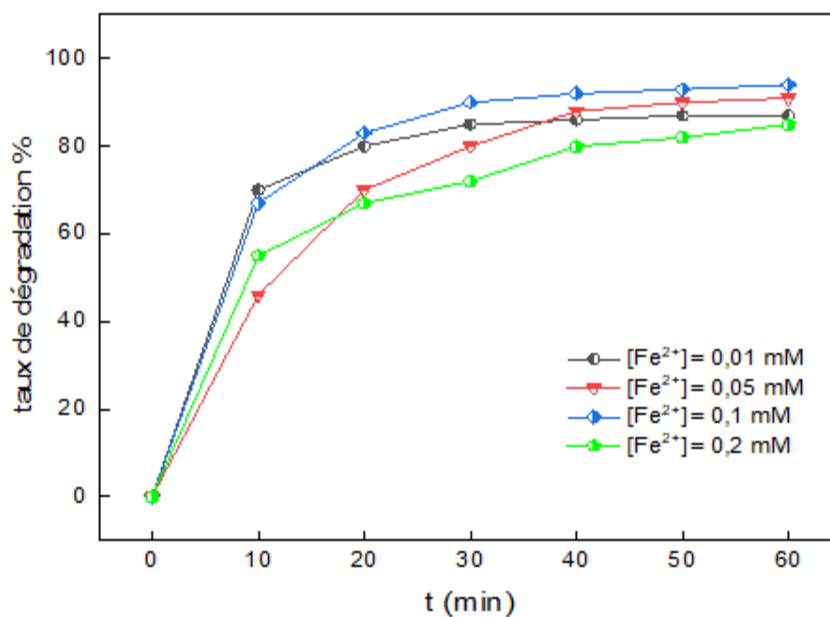
**Figure III.26 :** Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de l'EF et la CEE pour la dégradation du PCM.

### III.4.3. Effet de la concentration initiale de $\text{Fe}^{2+}$

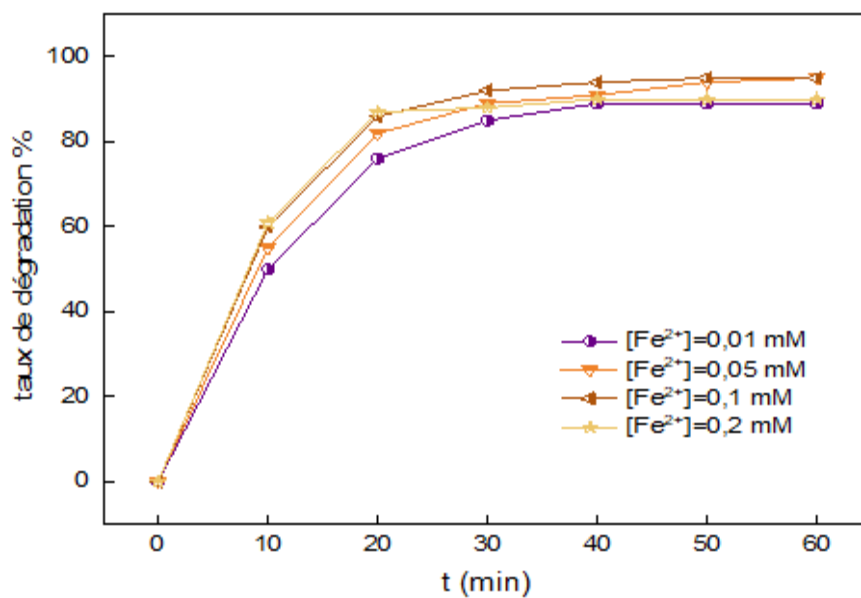
Les solutions d'AMX et du PCM ont subi une électrolyse dans un milieu acide à  $\text{pH}=3$  avec du sulfate ferreux à plusieurs concentrations de 0,01 à 0,2 mM. Durant toutes les expériences, l'intensité du courant a été maintenue stable à 300 mA garantissant une production constante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par réduction de l'oxygène. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.27** et la **Figure III.28**.

Ces figures démontrent que la performance de décomposition de l'AMX et du PCM par le procédé Electro-Fenton est fortement liée à la concentration initiale en fer ferreux. De fait, la progression de la teneur initiale en  $\text{Fe}^{2+}$ , passant de 0,01 à 0,1 mM, a augmenté l'efficacité du traitement de 86 à 92% pour l'AMX et de 89 à 94% pour le PCM, après une réaction de 40 minutes. Le taux élevé de dégradation de ces polluants observé à des concentrations élevées de catalyseur est principalement attribué à la génération accrue de radicaux hydroxyles résultant d'une concentration plus élevée de fer ferreux dans le milieu réactionnel <sup>[27]</sup>. Cependant, un ajout excessif de catalyseur peut avoir un impact négatif sur la dégradation de l'AMX et du PCM et la cinétique de réaction devient à nouveau plus lente. Nous avons remarqué que l'efficacité de dégradation des deux polluants organiques diminuait lorsque la concentration en fer ferreux augmentait de 0,1 à 0,2 mM.

Des travaux développés de plusieurs chercheurs <sup>[28-30]</sup> ont montré qu'une concentration trop élevée de catalyseur au fer ( $>1$  mM) dans le procédé Electro-Fenton conduit à un taux de dégradation réduit. Cet excès de fer constitue le facteur limitant de la réaction de Fenton. Ainsi, quelle que soit la nature des composés organiques à dégrader, il convient de les optimiser.



**Figure III.27** : Effet de la concentration initiale de  $Fe^{2+}$  sur la dégradation de l'AMX par procédé EF,  $[AMX]_0 = 0,13 \text{ mM}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 0,25 \text{ L}$ .



**Figure III.28** : Effet de la concentration initiale de  $Fe^{2+}$  sur la dégradation du PCM par procédé EF,  $[PCM]_0 = 0,13 \text{ mM}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 0,25 \text{ L}$ .

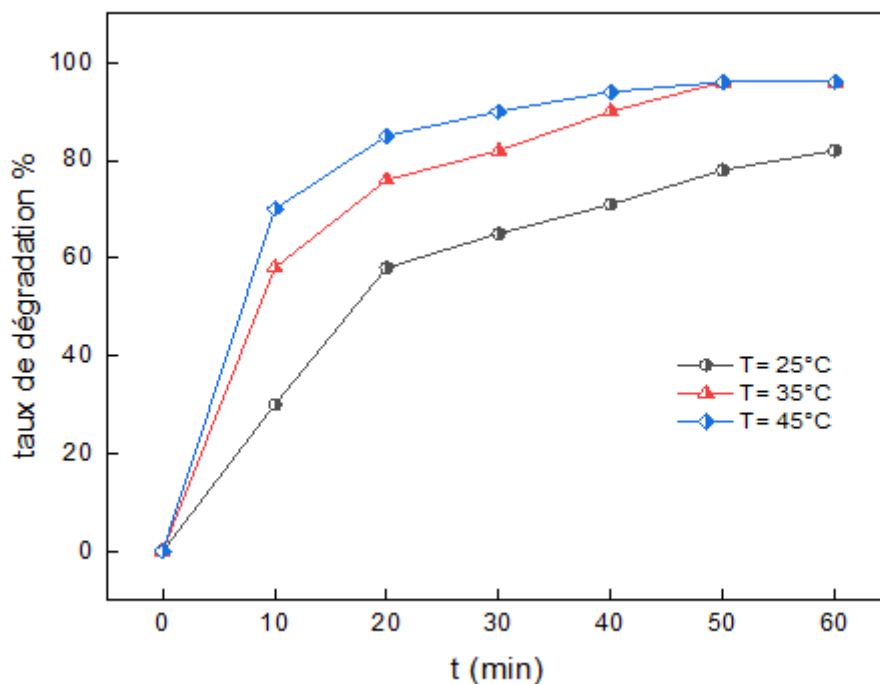
#### III.4.4. Effet de la température

Plusieurs études antérieures ont établi l'effet de la température sur l'efficacité du procédé Electro-Fenton [31]. Afin d'évaluer l'impact de ce facteur sur la fiabilité du traitement, des solutions d'AMX et de PCM, à des concentrations initiales de 0,13 et 0,33 mM simultanément, ont subi des électrolyses à 25, 35 et 45°C, en présence de 0,1 mM de fer ferreux, pH 3, et une intensité de courant de 300 mA. La **Figure III.29** et la **Figure III.30** résument les données relatives à l'avancement du taux de dégradation de l'AMX et du PCM au cours du traitement.

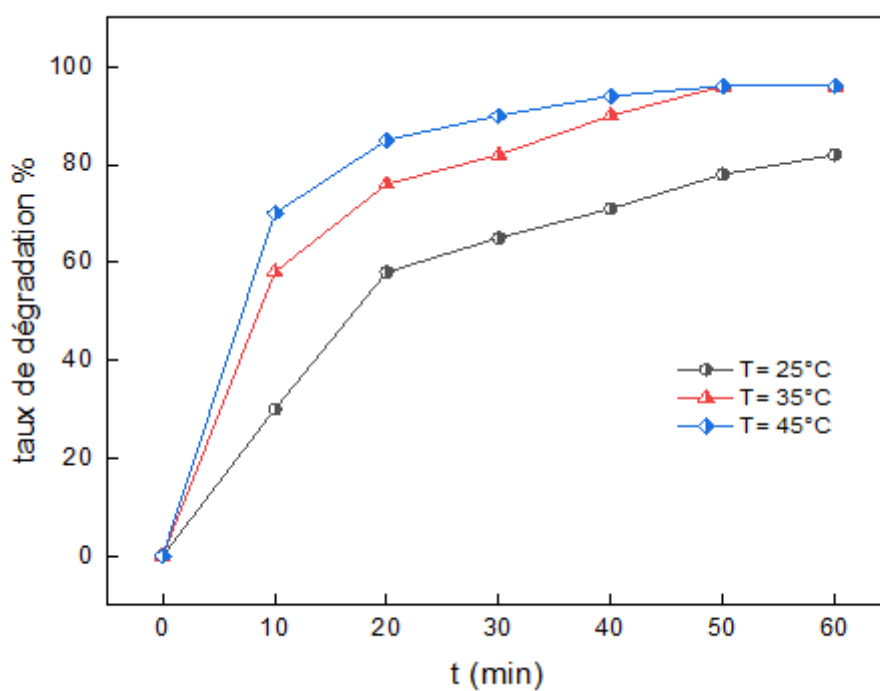
D'après ces figures, la température influe directement le taux de dégradation de ces polluants. Le taux de dégradation de l'AMX, après 30 minutes d'électrolyse, augmente de 65 à 90% lorsque la température augmente de 25 à 45°C, alors que pour le PCM augmente de 73 à 92% lorsque la température augmente de 25 à 45°C. En général, une augmentation de la température favorise une augmentation de la vitesse de dégradation des polluants organiques. Cela est dû à l'accroissement de l'énergie cinétique des molécules, ce qui augmente la fréquence et l'intensité des collisions entre les réactifs, notamment le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et les ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) qui génèrent des radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) responsables de l'oxydation des polluants.

La température affecte également la solubilité des réactifs dans la solution. À mesure que la température augmente, la solubilité de certains composés peut augmenter, facilitant leur interaction et leur réaction avec les radicaux hydroxyles. De plus, une température plus élevée peut améliorer la mobilité des ions dans la solution, ce qui peut également contribuer à une réaction plus efficace.

Il est important de noter qu'une température trop élevée peut également conduire à des réactions secondaires indésirables ou à la formation d'intermédiaires moins réactifs, ce qui pourrait diminuer l'efficacité globale du processus. Selon des chercheurs [31], l'augmentation de la température affecte négativement la production du peroxyde d'hydrogène et par conséquent l'efficacité du procédé EF. Ils affirment que cela est dû à la faible teneur en oxygène dissous et à la décomposition libre du peroxyde d'hydrogène. En outre, la teneur en peroxyde d'hydrogène décroît avec l'élévation de la température, due à une réduction de la solubilité de l'oxygène [32].



**Figure III.29:** Effet de la température sur la dégradation de l'AMX par procédé EF,  $[AMX]_0 = 0,13 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ ,  $V = 0,25 \text{ L}$ .

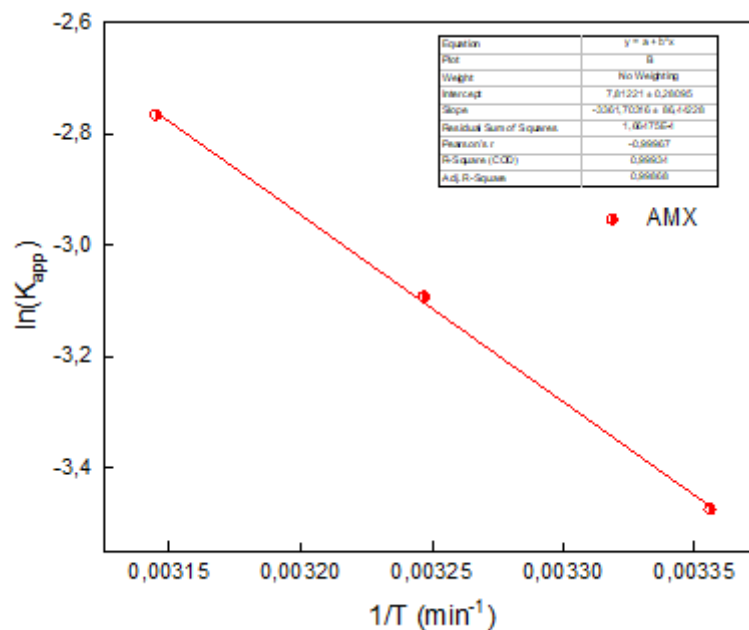


**Figure III.30:** Effet de la température sur la dégradation du PCM par procédé EF,  $[PCM]_0 = 0,33 \text{ mM}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ ,  $V = 0,25 \text{ L}$ .

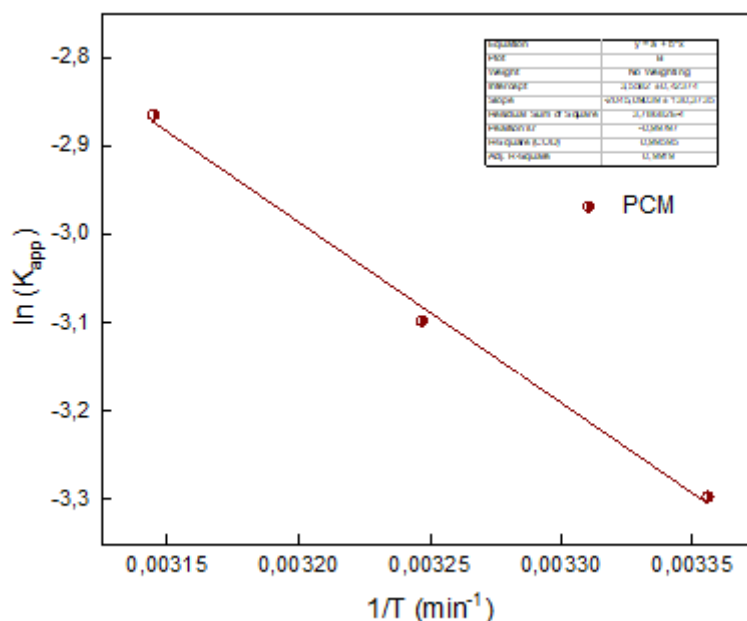
La dégradation de l'AMX et du PCM, observées à 25, 35 et 45°C, présente respectivement des constantes de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) de 0,031 ; 0,054 et 0,062  $\text{min}^{-1}$  pour l'AMX et de 0,037;0,051 et 0,057  $\text{min}^{-1}$  pour le PCM (**Tableau III.7**). D'après ces constantes, on a calculé l'énergie d'activation apparente ( $E_{app}$ ) pour la dégradation de l'AMX et du PCM par le procédé électro-Fenton en se basant sur l'équation suivante d'Arrhenius :

$$k_{app} = A. e^{\frac{E_{app}}{R.T}} \quad \text{(III.14).}$$

A représente le facteur pré-exponentiel (facteur fréquence),  $E_{app}$  correspond à l'énergie d'activation apparente (J/mol); R correspond à la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) et T représente la température de la réaction (K). La **Figure III.31** représente le diagramme de  $\ln(K_{app})$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'AMX et la **Figure III.32** pour le PCM.



**Figure III.31:** Tracé de  $\ln k_{app}$  en fonction de  $(1/T)$  pour la dégradation de la AMX par procédé électro-Fenton.



**Figure III.32:** Tracé de  $\ln k_{app}$  en fonction de  $(1/T)$  pour la dégradation du PCM par procédé électro-Fenton.

**Tableau III.7 :** Constantes  $k_{app}$  et  $\ln(k_{app})$  de la dégradation par EF de l'AMX et du PCM.

|                     | $T$ (K) | $1/T$ ( $K^{-1}$ ) | $k_{app}$ ( $min^{-1}$ ) | $Ln(k_{app})$ |
|---------------------|---------|--------------------|--------------------------|---------------|
| <i>Amoxicilline</i> | 298     | 0,0033             | 0,031                    | -3,47376807   |
|                     | 308     | 0,0032             | 0,054                    | -2,91877123   |
|                     | 318     | 0,0031             | 0,063                    | -2,76462055   |
| <i>Paracétamol</i>  | 298     | 0,0033             | 0,037                    | -3,29683737   |
|                     | 308     | 0,0032             | 0,051                    | -2,97592965   |
|                     | 318     | 0,0031             | 0,057                    | -2,86470401   |

Ces deux figures ci-dessus illustrent des linéarités satisfaisantes entre  $\ln(k_{app})$  et  $(1/T)$ , présentant des coefficients de détermination très proche de l'unité ( $>0,99$ ). L'énergie d'activation apparente  $E_{app}$ , calculée en se basant sur le tracé d'Arrhenius, est estimée à 27,9 kJ/mol pour l'Amoxicilline et de 17 kJ/mol pour le Paracétamol. Ce constat suggère que la dégradation de l'AMX et du PCM en solution aqueuse par le procédé électro-Fenton nécessite une faible énergie d'activation ( $<40$  kJ/mol), ce qui facilite leur mise en œuvre.

## II.5. Couplage Adsorption –Electro-Fenton

Cette partie de l'étude consiste à évaluer la dégradation de l'AMX et du PCM séparément dans une solution aqueuse par le procédé Electro-Fenton suivi par adsorption sur le biosorbant FBE. L'AMX et le PCM ont d'abord été oxydés par le procédé Electro-Fenton puis la solution a été filtrée à travers de l'adsorbant synthétisé (les fibres des feuilles du palmier *Brahea Edulis*).

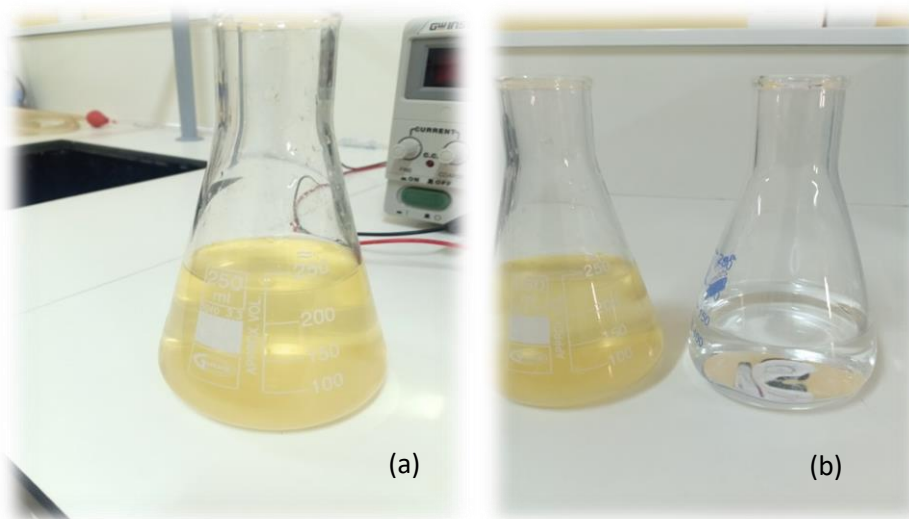
### II.5.1 Performance du système Electro-Fenton dans les points optimaux

Des expériences ont été menées pour étudier l'oxydation par le procédé Electro-Fenton, en utilisant comme des conditions opératoires, les optimums déterminés dans la partie précédente, à savoir une concentration initiale en AMX de 50 mg/L (0,13 mM) et en PCM 50mg/L (0,33 Mm) , un pH de 3 , une concentration d'ion ferreux de 0,1 mM, et une intensité du courant à 300 mA à la température ambiante. La cinétique de la dégradation de l'AMX par le procédé Electro-Fenton est presque totale avec un taux de dégradation de 92% et pour la dégradation du PCM par le procédé EF ce taux égale à 96%. Ceci confirme la capacité du procédé à dégrader ces polluants organiques.

### III.5.2 Adsorption

Cette étude est concentrée sur la filtration de la solution traitée d'AMX et la solution traitée du PCM par le procédé Electro-Fenton séparément, en utilisant un filtre de FBE pour éliminer le fer résiduel dans la solution. 5 g d'adsorbant synthétisé ont servi de filtres pour éliminer ce fer de la solution traitée.

Il est important de se rappeler que l'un des inconvénients majeurs liés à la réaction Electro-Fenton réside dans la production finale d'une quantité de métal renfermant des boues. En résumé, bien que le procédé Electro-Fenton soit efficace pour dégrader les polluants organiques, il entraîne des inconvénients liés à l'accumulation et à la gestion du fer résiduel. Ces aspects doivent être pris en compte lors de la conception de systèmes de traitement utilisant cette technologie afin d'assurer une conformité environnementale et une efficacité économique. La **Figure III.33** montre la photo de la solution avant et après la filtration.

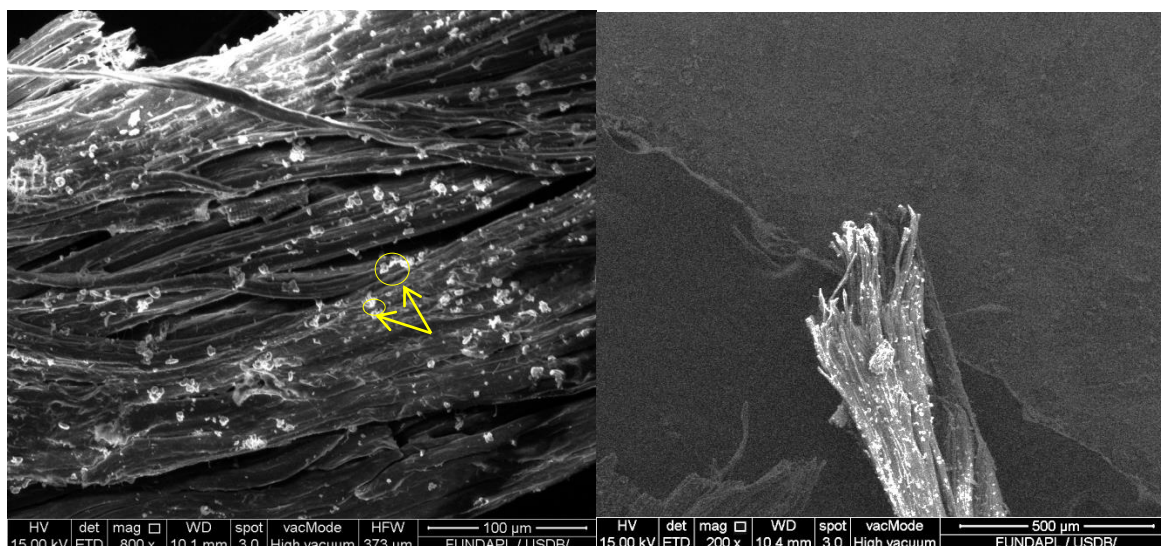


**Figure III.33:** les solutions oxydées avant filtration sur FBE (a) et après filtration (b)

Selon la **Figure III. 33**, on remarque que la solution oxydée d'amoxicilline et de paracétamol avant d'être filtrée présente une teinte jaune pâle, tandis qu'elle devient transparente suite à son adsorption sur FBE. Durant l'oxydation de l'AMX (solution b), la teinte de l'eau oxydée est d'un jaune clair, ce qui est lié aux quantités de fer présentes. Une condition dans laquelle la loi établit des limites <sup>[33]</sup>. Une fois adsorbée (solution A), une décoloration complète de la solution traitée est observée, indiquant une élimination du fer résiduel. Pour vérifier l'élimination du fer résiduel, une analyse effectuée avec le MEB pour le FBE après filtration des solutions oxydées.

### III.5.3. Caractérisation du FBE après la filtration

La structure de surface du FBE après l'adsorption a été analysée par la Microscopie Electronique à Balayage (**Figure III. 34**). Les surfaces visualisées de l'adsorbant après le traitement présentent des différences distinctes, observant des très petites molécules à sa surface, ce qui suggère que la plupart du fer était adsorbé sur les pores du FBE. La présence du fer dans l'adsorbant montre que le biosorbant FBE peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination du fer résiduel généré par le procédé Electro-Fenton.



**Figure III. 34 :** Images du FBE après l'adsorption à différentes résolutions

### III.6. Conclusion

Le biosorbant FBE a prouvé sa performance d'adsorption des polluants étudiés AMX et PCM. La caractérisation morphologique et structurale a mis en évidence sa qualité d'adsorbant avec une surface spécifique de  $124\text{m}^2/\text{g}$  avec des mésopores de diamètre voisin de 45 nm, caractéristiques de certains groupements fonctionnels identifiés par IRTF de structure semi cristalline caractéristique de la cellulose. L'étude de la cinétique d'adsorption AMX/FBE et PCM/FBE a révélé que les deux processus suivent une cinétique pseudo second ordre avec une meilleure corrélation du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré la spontanéité du phénomène d'adsorption des deux molécules.

Selon l'étude menée sur l'impact des diverses conditions techniques sur la dégradation de l'AMX et du PCM, une concentration initiale de 50 mg/L (0,13 mM) en AMX et 50mg/L (0,33 mM) en PCM, apparaît comme un bon compromis entre le niveau initial de concentration et le rendement de dégradation. Par ailleurs, une intensité de courant supérieure à 300mA ne semble pas réellement pertinente en termes d'augmentation du coût opérationnel par rapport aux bénéfices limités obtenus. Ainsi, 300mA apparaît comme une intensité de courant appliquée appropriée pour le traitement. Par ailleurs, une température de 25 °C et une concentration initiale en ions ferreux de 0,1 mM constituent les conditions idéales pour la dégradation de l'AMX et du PCM.

Le procédé EF suivi d'une filtration sur le FBE a permis l'élimination de fer dissous dans la solution à dépolluée.

## Références bibliographiques

1. Saravanan, N., Ganeshan, P., Prabu, B., Yamunadevi, V., NagarajaGanesh, B., & Raja, K. (2022). Physical, chemical, thermal and surface characterization of cellulose fibers derived from *vachellia nilotica* Ssp. indica tree barks. *Journal of Natural Fibers*, 19(13), 6934-6946.
2. Manimaran, P., SenthamaraiKannan, P., Sanjay, M. R., Marichelvam, M. K., & Jawaid, M. (2018). Study on characterization of *Furcraea foetida* new natural fiber as composite reinforcement for lightweight applications. *Carbohydrate polymers*, 181, 650-658.
3. Tanobe, V. O., Sydenstricker, T. H., Munaro, M., & Amico, S. C. (2005). A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian\* sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). *Polymer Testing*, 24(4), 474-482.
4. Khan, A., Raghunathan, V., Singaravelu, D. L., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Jawaid, M., ... & Asiri, A. M. (2022). Extraction and characterization of cellulose fibers from the stem of *momordica charantia*. *Journal of Natural Fibers*, 19(6), 2232-2242.
5. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, AV, Olivier, JP, Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, KS (2015). Physisorption des gaz, avec référence particulière à l'évaluation de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores (Rapport technique de l'IUPAC). *Chimie pure et appliquée*, 87 (9-10), 1051-1069.
6. Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., & Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(10), 1979-1988.
7. Zeng, Z. W., Tan, X. F., Liu, Y. G., Tian, S. R., Zeng, G. M., Jiang, L. H., ... & Yin, Z. H. (2018). Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. *Frontiers in chemistry*, 6, 80.
8. Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., & Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270(1-3), 135-142.
9. Chowdhury, S., & Saha, P. D. (2012). Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by a waste biomaterial: hen feathers. *Applied water science*, 2, 209-219.
10. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
11. Chen, X. D., & Mujumdar, A. S. (Eds.). (2009). *Drying technologies in food processing*. John Wiley & Sons.
12. Srihari, V., & Das, A. (2008). The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination*, 225(1-3), 220-234.
13. Hadoun, H. (2014). *Elaboration de matériaux carbonés poreux à base de biomasse lignocellulosique, Application à la fixation de métaux lourds en milieux aqueux* (Doctoral dissertation, Faculté de génie mécanique et de génie des procédés).
14. Cherifi, H. (2010). *Contribution aux traitements des effluents complexes* (Doctoral dissertation, Alger).
15. Zhang, W., Wan, J., Cui, W., Liu, L., Cao, L., Shen, G., & Hu, S. (2019). Adsorption dynamics and mechanism of Amoxicillin and Sulfachlorpyridazine by ZrOx/porous carbon nanocomposites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 104, 65-74.
16. Tan, IAW, Ahmad, AL, & Hameed, BH (2008). Adsorption de colorant basique sur charbon actif à grande surface préparé à partir de coques de noix de coco : études d'équilibre, cinétiques et thermodynamiques. *Journal of dangerous materials*, 154 (1-3), 337-346.
17. Mekibes, Z., Bestani, B., Douara, N., Benderdouche, N., & Benzekri-Benallou, M. (2021). Simultaneous activation of *Ficus carica* L. leaves for the removal of emerging pollutants from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 222, 322-335.
18. Rathod, M., Haldar, S., & Basha, S. (2015). Cellulose nanocristalline pour l'élimination du chlorhydrate de tétracycline de l'eau par biosorption : études d'équilibre, cinétiques et thermodynamiques. *Ingénierie écologique*, 84, 240-249.

19. Pouretedal, H. R., & Sadegh, N. (2014). Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.
20. Jacob, R. A. (1995). The integrated antioxidant system. *Nutrition research*, 15(5), 755-766.
21. Mansour, D. (2015). *Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné électro-Fenton: traitement biologique: application à la dépollution des effluents industriels* (Doctoral dissertation, Rennes 1).
22. Atmaca, E. (2009). Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of hazardous materials*, 163(1), 109-114.
23. Masomboon, N., Ratanatamskul, C., & Lu, MC (2010). Oxydation chimique de la 2, 6-diméthylaniline par le réactif de Fenton généré électrochimiquement. *Journal of dangerous materials*, 176 (1-3), 92-98.
24. Panizza, M., & Cerisola, G. (2001). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water research*, 35(16), 3987-3992.
25. Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 718-727.
26. Wang, A., Li, Y. Y., & Estrada, A. L. (2011). Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(3-4), 378-386.
27. Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water research*, 43(2), 339-344.
28. DIAGNE, M. (2011). Optimisation du fer, du cobalt et du cuivre comme catalyseurs dans le procédé d'oxydation avancée électro-Fenton. *Journal de la Société ouest-africaine de chimie*, (31), 1-10.
29. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., & Oturan, M. A. (2008). Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1-2), 140-149.
30. Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2010). Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 81(5), 594-602.
31. Wang, CT, Hu, JL, Chou, WL et Kuo, YM (2008). Élimination de la couleur des eaux usées de teinture réelles par la technologie Electro-Fenton à l'aide d'une cathode en graphite tridimensionnelle. *Journal of dangerous materials*, 152 (2), 601-606.
32. Wang, CT, Chou, WL, Chung, MH, & Kuo, YM (2010). Élimination de la DCO des eaux usées de teinture réelles par la technologie électro-Fenton utilisant une cathode en fibre de carbone activée. *Dessalement*, 253 (1-3), 129-134.
33. Mijangos, F., Varona, F., & Villota, N. (2006). Changements de couleur de la solution lors de l'oxydation du phénol par le réactif de Fenton. *Environmental science & technology*, 40 (17), 5538-5543.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif de cette recherche consistait à concevoir un procédé pour traiter les polluants complexes des eaux usées en combinant des méthodes d'oxydation avancée électrochimique et d'adsorption sur un biomatériau cellulosique écologique et à faible coût. Une première étude a été menée pour valoriser les déchets des feuilles du palmier *Brahea Edulis*. Les résultats obtenus ont montré que les fibres du palmier *Brahea Edulis* peuvent être facilement utilisées pour éliminer les polluants complexes tels que l'AMX et le PCM, avec des taux d'éliminations de 57,69 % et de 89,25 % respectivement. La caractérisation du biosorbant par IRTF, DRX et MEB a montré que ce biosorbant BEF possède une surface spécifique de 124 m<sup>2</sup>/g avec un diamètre des pores de 45nm, des groupes fonctionnels (hydroxyles, carboxyles, amines, etc.) responsables de l'adsorption, caractéristiques de la cellulose, et une structure semi-cristalline ( $2\theta = 22,3^\circ$  intensité maximale attribuée à la cellulose, et le pic  $2\theta = 17,6^\circ$  intensité minimale attribuée à la phase amorphe). Les images MEB indiquent que le traitement chimique des fibres de BE améliore la porosité du matériau en dissolvant la lignine et l'hémicellulose avec une surface plus rugueuse. Les résultats des analyses physico-chimiques du BEF (matière minérale, teneur en cendres, porosité et densité) montrent que ce matériau est un bon biosorbant comparés aux caractéristiques des charbons actifs.

La performance de FBE a été évaluée à travers des études de cinétiques et d'isothermes d'adsorption de l'AMX et du PCM, molécules choisies comme polluants modèles, en solution synthétique. Les données cinétiques sont bien représentées par un modèle du pseudo-second ordre pour les deux molécules avec un facteur de corrélation supérieur à 0,99. Les isothermes d'adsorption ont montré des capacités à l'équilibre assez élevées, de 46,83 mg/g pour l'AMX à et 53,641 mg/g pour le PCM. L'isotherme de Langmuir a permis de décrire une meilleure adaptation des données expérimentales d'adsorption avec des facteurs de corrélation non linéaire les plus élevés et un test ksi carré réduite plus faible, ce qui suggère que cette adsorption se produit en monocouche de soluté sur la surface de l'adsorbant et une énergie d'adsorption homogène. L'intervalle des valeurs du facteur d'équilibre  $R_L$  des deux adsorbats ( $>0$  et  $<1$ ) suggère que cette adsorption est favorable. L'analyse thermodynamique a révélé que la que l'adsorption du PCM et l'AMX sur FBE est favorable et spontanée. La valeur négative de la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) pour le Paracétamol confirme la nature exothermique de l'adsorption, qui a également été soutenue par la diminution de la capacité de l'adsorption du PCM. Par

ailleurs, la valeur positive de la variation d'enthalpie, pour l'Amoxicilline, met en évidence le caractère endothermique indiquant la nature chimique du processus d'adsorption, une fois que la physisorption est toujours exothermique. La valeur de l'entropie 127,12 J/mol met en évidence un caractère aléatoire à l'interface solide/solution lors de l'adsorption de l'Amoxicilline. Par contre, la valeur de  $\Delta S^\circ$  négative suggère que les molécules du Paracétamol à l'interface solide-liquide (surface de l'adsorbant) se répartissent de manière organisée par rapport à l'état désordonné des molécules dans la phase liquide.

Le procédé Electro-Fenton, basé sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles par réaction de Fenton, a été appliqué à la dégradation des deux polluants étudiés, en utilisant une anode en platine et une cathode en feutre de carbone. Le pouvoir oxydant très fort de ces radicaux générés et leur réactivité aux substances organiques mènent généralement à une dégradation quasi-totale de celles-ci. L'efficacité du traitement des polluants par EF dépend de manière variable des paramètres opératoires de l'électrolyse avec des électrodes Pt/FC. Les paramètres opératoires optimaux déterminés sont, une concentration de catalyseur sous forme de fer ferreux de 0,1mM, une intensité de courant de 300mA, à pH 3 et une concentration d'électrolyte de sulfate de sodium à 50mM. Le rendement de dégradation de l'AMX et du PCM atteint 92% et 94% au bout de 40 minutes d'électrolyse, avec une consommation d'énergie électrique de 8,25 kWh/kg et de 8,42 kWh/kg respectivement.

Dans la partie finale, nous avons révélé que l'application séquentielle du procédé Electro-Fenton et de l'adsorption sur le biosorbant FBE permet d'éliminer les polluants pharmaceutiques étudiés des solutions aqueuses. Le procédé EF s'est révélé plus performant pour la dégradation quasi-totale de l'AMX et du PCM. L'utilisation des valeurs optimisées a permis d'atteindre une minéralisation de 92 et 94% respectivement. La filtration sur le biosorbant FBE a montré une décoloration totale de la solution traitée, indiquant une élimination du fer résiduel. L'analyse des images du MEB révèle que le Fer a été adsorbé dans les pores du FBE, tant qu'hydroxyde de fer. Ce qui suggère que le FBE est un adsorbant efficace pour éliminer le fer résiduel produit par le procédé EF.

En perspectives, il est intéressant de compléter cette recherche en effectuant un suivi cinétique de la disparition des produits intermédiaires. Cela permettra d'établir un mécanisme de minéralisation du polluant étudié sur le plan fondamental. De plus, cela permettra de déterminer la nature des sous-produits organiques générés par ce procédé. Ainsi que d'améliorer les performances du biomatériau par activation thermique et chimique pour une meilleure activation des sites sorptionnels.

# *Annexes*

- *Données expérimentales de l'adsorption de l'AMX et PCM sur FBE*

Tableau 1 : Données des courbes d'étalonnages

| $C_0$ (mg/l) | Absorbance<br>AMX | $C_0$ (mg/l) | Absorbance<br>PCM |
|--------------|-------------------|--------------|-------------------|
| 0            | 0                 | 0            | 0                 |
| 5            | 0,061             | 5            | 0,153             |
| 10           | 0,102             | 10           | 0,275             |
| 15           | 0,151             | 15           | 0,424             |
| 20           | 0,186             | 20           | 0,56              |
| 25           | 0,23              | 22           | 0,621             |
| 30           | 0,268             | 25           | 0,703             |
| 35           | 0,314             | 30           | 0,836             |
| 40           | 0,356             | 35           | 0,935             |
| 50           | 0,447             | 40           | 1,08              |
| 60           | 0,556             | 50           | 1,16              |

Tableau 2 : Données de l'étude de l'effet de la concentration initiale

| t (min) | AMX     |        | PCM     |         |
|---------|---------|--------|---------|---------|
|         | 25 mg/L | 50mg/L | 25 mg/L | 50 mg/L |
| 0       | 0       | 0      | 0       | 0       |
| 5       | 10,72   | 5,72   | 45,1    | 30,03   |
| 10      | 25,95   | 18,95  | 56,99   | 42,76   |
| 15      | 35,96   | 25,96  | 75      | 60,66   |
| 20      | 55,02   | 35,02  | 85      | 71,88   |
| 25      | 63,82   | 43,82  | 90      | 80,44   |
| 30      | 78      | 58     | 95      | 87      |
| 35      | 77,28   | 57,28  | 95,2    | 87,02   |
| 45      | 77,96   | 57,96  | 95,55   | 87,55   |
| 60      | 77,82   | 57,82  | 95,61   | 87,63   |
| 65      | 76,58   | 56,58  | 95,8    | 87,79   |
| 75      | 75,26   | 55,26  | 98      | 88,94   |
| 80      | 77,58   | 57,58  | 98,11   | 89,25   |
| 85      | 77,96   | 57,96  | 98,12   | 89,26   |
| 115     | 77,88   | 57,88  | 98,43   | 89,55   |
| 120     | 77,26   | 57,26  | 98,44   | 89,55   |

Tableau 3 : Cinétique d'adsorption de AMX et PCM

| T(min) | AMX   |        |            | PCM   |        |          |
|--------|-------|--------|------------|-------|--------|----------|
|        | R%    | Ce     | qt         | R%    | Ce     | qt       |
| 5      | 5,72  | 47,14  | 0,47666667 | 20,03 | 39,985 | 1,668499 |
| 10     | 18,95 | 40,525 | 1,579      | 42,76 | 28,62  | 3,561908 |
| 15     | 25,96 | 37,02  | 2,162468   | 60,66 | 19,67  | 5,052978 |
| 20     | 35,02 | 32,49  | 2,90666    | 71,88 | 14,06  | 5,987604 |
| 25     | 43,82 | 28,09  | 3,63706    | 80,44 | 9,78   | 6,700652 |
| 30     | 58    | 21     | 4,814      | 88    | 6      | 7,3304   |
| 35     | 57,28 | 21,36  | 4,75424    | 87,02 | 6,49   | 7,248766 |
| 45     | 57,96 | 21,02  | 4,81068    | 87,55 | 6,225  | 7,292915 |
| 60     | 57,82 | 21,09  | 4,79906    | 87,53 | 6,235  | 7,291249 |
| 65     | 56,58 | 21,71  | 4,69614    | 87,79 | 6,105  | 7,312907 |
| 75     | 55,26 | 22,37  | 4,58658    | 88,94 | 5,53   | 7,408702 |
| 80     | 57,58 | 21,21  | 4,77914    | 89,25 | 5,375  | 7,434525 |
| 85     | 57,96 | 21,02  | 4,81068    | 89,26 | 5,37   | 7,435358 |
| 115    | 57,88 | 21,06  | 4,80404    | 89,55 | 5,225  | 7,459515 |
| 120    | 57,26 | 21,37  | 4,75258    | 89,55 | 5,225  | 7,459515 |

Tableau 4 : Données des isothermes d'adsorption

| ISOTHERME D'ADSORPTION |                       |                       |                |                       |                       |  |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|--|
| C <sub>0</sub> (mg/L)  | PCM                   |                       |                | AMX                   |                       |  |
|                        | C <sub>e</sub> (mg/l) | q <sub>e</sub> (mg/g) | C <sub>0</sub> | C <sub>e</sub> (mg/l) | q <sub>e</sub> (mg/g) |  |
| 20                     | 0,44                  | 3,266                 | 20             | 4,4                   | 3,25                  |  |
| 50                     | 5,54                  | 7,416                 | 50             | 21                    | 4,83                  |  |
| 75                     | 10,21                 | 14,871                | 75             | 25,692                | 12,36                 |  |
| 100                    | 16,002                | 18,612                | 100            | 31,923                | 15,833                |  |
| 150                    | 32,5                  | 27,125                | 150            | 54,688                | 22,018                |  |
| 200                    | 59,961                | 32,709                | 200            | 87,135                | 26,103                |  |
| 250                    | 92,059                | 38,23                 | 250            | 112,691               | 30,576                |  |
| 300                    | 130,601               | 40,925                | 300            | 159,44                | 32,093                |  |
| 350                    | 165,82                | 44,392                | 350            | 193,389               | 35,625                |  |
| 400                    | 205,529               | 47,521                | 400            | 241,892               | 36,488                |  |
| 450                    | 249,996               | 48,712                | 450            | 286,178               | 36,511                |  |
| 500                    | 298,677               | 49,321                |                | 312,758               | 38,327                |  |

• **Données expérimentales de l'Electro-Fenton de l'AMX et PCM sur FBE**

**Tableau 5** : Données de l'effet de la concentration initiale d'AMX

| $C_0$  | 0,013 mM |         | 0,068 mM |         | 0,13mM |         |
|--------|----------|---------|----------|---------|--------|---------|
| t (mn) | R%       | $C_0/C$ | R%       | $C_0/C$ | R%     | $C_0/C$ |
| 0      | 0        | 0       | 0        | 0       | 0      | 0       |
| 10     | 72       | 3,571   | 55       | 2,222   | 30     | 1,423   |
| 20     | 91       | 11,111  | 82       | 5,556   | 58     | 2,338   |
| 30     | 94       | 16,666  | 89       | 9,0909  | 65     | 2,886   |
| 40     | 96       | 25      | 93       | 14,243  | 71     | 3,486   |
| 50     | 96       | 25      | 96       | 25      | 78     | 4,545   |
| 60     | 96       | 25      | 96       | 25      | 80     | 5       |

**Tableau 6** : Données de l'effet de la concentration initiale du PCM

| $C_0$  | 0,013 mM |         | 0,068 mM |         | 0,13mM |         |
|--------|----------|---------|----------|---------|--------|---------|
| t (mn) | R%       | $C_0/C$ | R%       | $C_0/C$ | R%     | $C_0/C$ |
| 0      | 0        | 1       | 0        | 1       | 0      | 1       |
| 10     | 70       | 3,333   | 53       | 2,127   | 35     | 1,538   |
| 20     | 90       | 10      | 80       | 5       | 65     | 2,857   |
| 30     | 92       | 12,5    | 87       | 7,692   | 73     | 3,703   |
| 40     | 94       | 16,667  | 90       | 10      | 79     | 4,761   |
| 50     | 95       | 20      | 94       | 16,666  | 85     | 6,666   |
| 60     | 95       | 20      | 94       | 16,666  | 88     | 8,333   |

**Tableau 7** : Données de l'effet de la concentration initiale du PCM

|        | AMX |     |     |     | PCM |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| I (mA) | 100 | 200 | 300 | 500 | 100 | 200 | 300 | 500 |
| t      | R%  | R%  | R%  | R%  | R%  | R%  | R%  | R%  |
| 0      | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 10     | 40  | 52  | 58  | 52  | 38  | 51  | 56  | 50  |
| 20     | 62  | 77  | 81  | 78  | 60  | 75  | 78  | 75  |
| 30     | 71  | 90  | 92  | 86  | 68  | 88  | 90  | 84  |
| 40     | 82  | 94  | 96  | 92  | 75  | 92  | 94  | 89  |
| 50     | 87  | 98  | 98  | 92  | 82  | 96  | 96  | 91  |
| 60     | 92  | 98  | 98  | 92  | 89  | 96  | 96  | 92  |
| 70     | 93  | 98  | 98  | 92  | 90  | 96  | 96  | 92  |

Tableau 8 : données de la consommation énergétique et l'intensité du courant appliqué

| AMX    |    |                 | PCM    |    |                 |
|--------|----|-----------------|--------|----|-----------------|
| I (mA) | R% | CEE<br>(kWh/kg) | I (mA) | R% | CEE<br>(kWh/kg) |
| 100    | 82 | 3,22            | 100    | 75 | 3,52            |
| 200    | 94 | 5,61            | 200    | 92 | 5,74            |
| 300    | 96 | 8,25            | 300    | 94 | 8,42            |
| 500    | 98 | 13,47           | 500    | 96 | 14,66           |

Tableau 9 : effet de température sur le EF d'AMX

| Température<br>T min | 25°C |                        | 35°C |                        | 45°C |                        |
|----------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|------------------------|
|                      | R%   | Ln (C <sub>0</sub> /C) | R%   | Ln (C <sub>0</sub> /C) | R%   | Ln (C <sub>0</sub> /C) |
| 0                    | 0    | 0                      | 0    | 0                      | 0    | 0                      |
| 10                   | 30   | 0,356                  | 58   | 0,867                  | 70   | 1,203                  |
| 20                   | 58   | 0,867                  | 76   | 1,427                  | 85   | 1,897                  |
| 30                   | 65   | 1,049                  | 82   | 1,714                  | 90   | 2,302                  |
| 40                   | 71   | 1,237                  | 90   | 2,302                  | 92   | 2,525                  |
| 50                   | 78   | 1,514                  | 96   | 3,218                  | 96   | 3,218                  |
| 60                   | 82   | 1,714                  | 96   | 3,218                  | 96   | 3,218                  |

Tableau 9 : effet de température sur le EF du PCM

| Température<br>T min | 25°C |                        | 35°C |                        | 45°C |                        |
|----------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|------------------------|
|                      | R%   | Ln (C <sub>0</sub> /C) | R%   | Ln (C <sub>0</sub> /C) | R%   | Ln (C <sub>0</sub> /C) |
| 0                    | 0    | 0                      | 0    | 0                      | 0    | 0                      |
| 10                   | 35   | 0,430                  | 50   | 0,693                  | 65   | 1,049                  |
| 20                   | 65   | 1,049                  | 75   | 1,386                  | 85   | 1,897                  |
| 30                   | 73   | 1,309                  | 85   | 1,897                  | 90   | 2,302                  |
| 40                   | 79   | 1,560                  | 90   | 2,302                  | 92   | 2,525                  |
| 50                   | 85   | 1,897                  | 92   | 2,525                  | 95   | 2,995                  |
| 60                   | 88   | 2,120                  | 95   | 2,995                  | 95   | 2,995                  |

