

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés option génie chimique

Thème

**Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à
l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux**

Présenté par :

 **SAIDOU SOULEYMANE Maarou**

Membres du jury :

Président : Mr Yahiaoui Idriss, Maître de conférences A à l'université de BEJAIA

Examineur : Mr BOUDRAHEM Farouk, Maître de conférences A à l'université de BEJAIA

Encadreur : Mme KHENNICHE Lamia, Maître de conférences B à l'université de BEJAIA

Co-Encadreur : Mme AISSANI-BENISSAD Farida, Professeur à l'université de BEJAIA

2017- 2018

Remerciements

Je tiens à exprimer mon profond respect et mes sincères remerciements à Madame Aïssani F., professeur au département de génie des procédés, pour m'avoir accepté dans son laboratoire au niveau du bloc Génie des Procédés.

Je tiens à remercier également madame KHENNICHE L. pour avoir accepté d'encadrer ce travail, pour sa disponibilité, ses innombrables conseils et surtout sa patience lors de la réalisation de ce mémoire.

Mr YAHIAOUI I., maître de conférences A à l'université de Bejaïa de m'avoir fait un grand honneur de présider le jury de mon mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur BOUDRAHEM F., maître de conférences à l'université de Bejaïa pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à inclure à ces remerciements, YAHIAOUI K. et SAIDI S. pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs amabilités.

Je témoigne ma reconnaissance à ma famille qui m'a soutenu tout au long de ces années d'étude.

Finalement, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédié ce mémoire à :

Ma mère et mon père qui m'ont indiqué la bonne voie en me rappelant que le secret de la réussite est la présence et que la volonté fait les grands hommes et femmes.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

*Mes chers et frères et sœurs, Aïchatou, Sahia, Bachir, Bintou et Hawa avec tous mes vœux de les voir réussir leur vie.
Toute ma famille et à toute personne que j'estime.*

A cette fleur qui me donne la joie de vivre, depuis ce soir du 15 Février 2018, sache que je t'aime et que toi et moi, ce n'est pas pour la vie, c'est à l'infini.

A toute la Team T.L.T.H

A tout ceux qui me donne la joie de vivre et rende mes jours meilleurs, je vous aime.

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermique différentielle

BET : Brunauer, Emmett et Teller

CA : Charbon actif

CAC : Charbon actif commercial

CAP : Charbon actif préparé par imprégnation avec H_3PO_4

CACM : Charbon actif commercial magnétisé

CAPM : Charbon actif préparé puis magnétisé

CMSF50% : Charbon actif préparé par imprégnation avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50%

CMSF75% : Charbon actif préparé par imprégnation avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 75%

CMCF75% : Charbon actif préparé par imprégnation avec FeCl_3 à 75%

CMMF : Charbon actif préparé à partir du mélange des deux sels de fer

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HPLC ou CLHP : Chromatographie liquide à haute performance

MC : Marc de café non traité

MCT : Marc de café traité avec de l'acide phosphorique

MEB : Microscopie électronique à balayage

pH_{pzc} : pH de charge point zéro ou nulle

pKa : Constante d'acidité

SMT : Sulfaméthazine

SNs : Sulfonamides

τ : Taux d'activation

*Liste des tableaux
et des figures*

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition élémentaire du marc de café.....	13
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la sulfaméthazine.....	30
Tableau II.1 : Caractéristiques physico- chimiques des produits utilisés.....	40
Tableau II.2 : Rendement de production des différents charbons actifs préparés.....	43
Tableau II.3 : Méthode de séparation HPLC pour le suivi du sulfaméthoxazole.....	46
Tableau III. 1. Valeurs du pH_{pzc} des différents matériaux préparés.....	54
Tableau III.2. Rendement des tests d'adsorption pour tous les matériaux à $pH=6$	72
Tableau III. 3. Rendement des tests d'adsorption pour CACM et CMSF75% à $pH=4$	73

Liste des figures

Figure I.1. Photographie des différents types de CA.....	6
Figure I.2. Structure des pores d'un charbon actif.....	7
Figure I.3. Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	9
Figure I.4. Quelques groupements acides et basiques identifiés sur la surface du charbon actif.....	9
Figure I.5. Nature de la charge surfacique de l'adsorbant en fonction du pH du milieu.....	10
Figure I.6. Schéma récapitulatif des étapes de fabrication d'un charbon actif classique.....	11
Figure I.7. Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage (MEB).....	12
Figure I.8. Progression d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	21
Figure I.9. Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	23
Figure I.10. Voies d'introduction des produits pharmaceutiques dans l'eau.....	27
Figure I.11. Diagramme de spéciation de la STM.....	29
Figure II.1. Courbe d'étalonnage de la sulfaméthazine/ HPLC.....	47
Figure II.2. Dispositif expérimental de l'adsorption.....	47
Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X du MC, MCT, CAP et CAC.....	51
Figure III.2. Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux bruts et de différents charbons actifs préparés et magnétisés CAP, CAC, CACM et CAPM.....	52
Figure III.3. Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux bruts et de différents charbons actifs magnétisés CMF1, CMF2, CMF3, CMMF.....	53

Figure III.4. Spectre infrarouge du marc de café non traité MC.....	55
Figure III.5. Spectre infrarouge de MC, MCT, CAP et CAC.....	57
Figure III.6. Spectre infrarouge de CAP, CACM, CAPM et CACM.....	58
Figure III.7. Spectre infrarouge de CMSF50%, CMSF75%, CMCF75%, CMMF.....	59
Figure III.8. Thermogrammes TG et DTG relatifs au précurseur (Marc de café) non traité..	61
Figure III.9. Thermogrammes TG et DTG relative au précurseur (Marc de café) traité avec du H ₃ PO ₄	62
Figure III.10. Thermogramme ATG relatif au précurseur (Marc de café) traité avec du FeSO ₄	64
Figure III.11. Evolution de la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur MC, MCT, CAP et CAC en fonction du temps.....	65
Figure III.12. Evolution de la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur CAP, CAC en fonction du temps, CAPM et CACM.....	67
Figure III.13. Evolution de la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur CMSF50%, CMSF75%, CMCF2-75% et CMMF en fonction du temps.....	69
Figure III.14. Evolution de la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur CACM et CMSF75% en fonction du temps.....	70
Figure III. 15. Fraction des espèces SMX en fonction du pH.....	71

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	

Chapitre I Etude bibliographique

I. Charbon actif et charbon actif ferromagnétique.....	4
I.1. Généralités sur le charbon actif : Classification et origine du matériau.....	4
I.2. La texture des charbons actifs.....	5
I.3. Structure chimique de la surface des charbons actifs.....	6
I.4. Les fonctions de surfaces.....	7
I.5. Mécanisme d'adsorption sur un charbon actif.....	7
I.6. Constitution des matériaux végétaux.....	9
I.7. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif.....	9
I.8. Le marc de café et le charbon actif.....	10
I.8.1 Applications des charbons actifs préparés à partir du marc de café dans le traitement des eaux.....	12
I.9. Séparation magnétique.....	13
I.9.1. Historique.....	13
I.9.2. Le charbon actif ferromagnétique.....	14
I.9.2.1. Le magnétisme.....	15
I.9.2.2. Le ferromagnétisme.....	15
I.9.2.3. Les charbons ferromagnétiques.....	16
I.10. Théorie sur l'adsorption.....	17
I.10.1. Définition.....	17
I.10.2. Types d'adsorption.....	17
I.10.3. Paramètres influant sur l'adsorption.....	18
I.10.4. Le mécanisme d'adsorption.....	18
I.10.5. Différents types d'adsorbants.....	20
I.10.6. Critères de choix d'un adsorbant.....	20
I.11. Les médicaments dans l'environnement : Présence et impact.....	20
I.11.1. Définition d'un médicament.....	21
I.11.2. Les antibiotiques.....	22
I.11.3. Sources et devenir des antibiotiques dans l'environnement.....	22
I.11.4. Les sulfonamides : source et devenir dans l'environnement.....	25
I.11.5. Sulfaméthazine.....	26
I.11.6. Réglementation et législation des rejets pharmaceutiques.....	27

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Caractéristiques physico-chimique des produits utilisés.....	28
II.2.A. Préparation, caractérisation et magnétisation des charbons actifs	28
II.2.A.1. Origine du précurseur.....	28
II.2.A.2. Préparation du charbon actif par imprégnation avec l'acide phosphorique.....	29
II.2.A.3. Préparation des charbons actifs magnétisés.....	29
II.2.A.4. Le rendement de synthèse des charbons actifs préparés.....	30
II.2.B. Méthode de caractérisation des différents charbons actifs préparés.....	30
II.2.B.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	30
II.2.B.2. Analyse thermique : ATG, DTG e DTA.....	31
II.2.B.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	31
II.2.B.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	32
II.3. Etude de l'adsorption de la sulfaméthazine sur les charbons actifs préparés.....	32
II.3.1. Préparation de la solution de sulfaméthazine.....	32
II.3.2. Méthodes et appareils de mesure pour les tests d'adsorption.....	32
II.3.2.1. Analyse HPLC.....	32
II.3.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	33
II.3.3. Tests d'adsorption.....	34
II.3.3.1. Calcul de la quantité adsorbée.....	35
II.3.3.2. Rendement d'adsorption.....	35

Chapitre III

Résultats et discussions

III.A. Caractérisation des charbons préparés avant et après magnétisation.....	36
III.A.1. Analyse structurale : Diffraction des rayons X (DRX).....	36
III.A.2. Analyse de la chimie de surface.....	39
III.A.2.1. Le pH de point de charge nulle ou zéro (pH_{pzc}).....	39
III.A.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	40
III.B. Etude du processus d'adsorption de la sulfaméthazine sur les différents matériaux préparés.....	44
III.B.1. Adsorption de la STM sur le charbon préparé.....	44
III.B.2. Comparaison de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé à sa forme magnétisée.....	45
Conclusion générale.....	49
Références bibliographiques.....	

Introduction
Générale

Introduction générale

L'environnement sous toutes ses composantes, atmosphérique, terrestre et aquatique ne cesse d'être soumis à la pression croissante des activités humaines et industrielles dont les effets se font ressentir de plus en plus. Les ressources en eau, menacées par l'évolution climatique, et par les activités humaines, industrielles et agricoles, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance [1]. Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres se distingue les médicaments.

La contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces produits médicamenteux impose d'importantes menaces sur les ressources en eau et la santé publique, tels que les antibiotiques. Malgré les faibles concentrations détectées qui sont de l'ordre de micron par litre, leur présence dans les eaux environnementales présente une véritable préoccupation, du fait qu'elles perturbent l'écologie microbienne, augmentent la prolifération des agents pathogènes résistants aux antibiotiques, donc peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine par accumulation. En effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés, inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain [2]. La sulfaméthazine (SMT), qui fait objet de notre travail, est un antibiotique à usage humain et vétérinaire, plus couramment détecté dans les eaux et qui doit impérativement être éliminé.

Il existe de nombreuses méthodes physico-chimiques de traitement des eaux pour éliminer les polluants organiques en général et les polluants pharmaceutiques en particulier. Parmi ces techniques, le procédé d'adsorption sur les charbons actifs peut constituer une meilleure alternative qui a fait ses preuves à travers de nombreux travaux de recherches réalisés dans ce sens et qui est justifié par l'importance de la surface d'échange développée par ce matériau qui lui confère un haut pouvoir adsorbant. Ce matériau, bien qu'il soit assez performant en qualité d'adsorbant, est assez coûteux [3].

Traiter les déchets, notamment les déchets végétaux comme matières premières devient de plus en plus courant. La pyrolyse des déchets solides transforme les matériaux en produits tels les charbons actifs ; ce qui a pour effet de protéger la nature, d'économiser nos ressources naturelles et surtout de réduire le prix de revient du procédé d'adsorption en utilisant ce type de matériau. Un excellent adsorbant doit généralement posséder une grande surface spécifique et un temps d'équilibre court de façon à ce qu'il élimine facilement une grande quantité de polluant dans un temps très court, et il doit aussi générer peu de matières secondaires et donc

une bonne efficacité de régénération [4]. Par conséquent, il est donc important de développer de nouveaux adsorbants avec une haute capacité d'adsorption et une séparation rapide pour de grands volumes de solution, pouvant être appliqués au plus haut niveau : l'industrie.

Il est difficile de séparer rapidement les adsorbants à partir d'un grand volume de solution, tandis que les adsorbants à propriétés magnétiques peuvent contourner ce problème parce qu'ils permettent de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase par application de champ magnétique via l'utilisation d'un électroaimant ou d'un aimant permanent. En plus, leurs surfaces spécifiques élevées leur permettent d'avoir une grande efficacité à éliminer les polluants de l'eau, et améliore encore leurs efficacités à retenir les différents polluants. C'est pourquoi des adsorbants combinant la nanotechnologie et la technique de séparation par un champ magnétique peuvent éliminer les polluants moléculaires et les métaux lourds de l'eau avec une très grande performance [5-6].

Dans ce contexte, le travail accompli et présenté dans ce mémoire se focalise principalement sur la préparation et la caractérisation des charbons actifs ferromagnétiques et leur application à l'élimination d'un antibiotique, la sulfaméthazine, par adsorption en milieu aqueux.

Le mémoire est organisé sous forme de trois chapitres qui se présentent comme suit :

- Le chapitre I présente une revue bibliographique scindée en trois parties ; la première est consacrée aux charbons actifs en général et aux charbons ferromagnétiques en particulier. La seconde partie porte sur des généralités sur le processus d'adsorption et la troisième partie est consacrée à l'impact des produits pharmaceutiques sur l'environnement ;
- Le chapitre II décrit les protocoles expérimentaux appliqués pour la préparation et la caractérisation des différents charbons actifs avec ou sans magnétisation ainsi que la technique analytique utilisée pour quantifier le composé pharmaceutique sélectionné, en l'occurrence la sulfaméthazine. Le dispositif expérimental et la description des tests d'adsorption de l'antibiotique sur les charbons préparés ont été également exposés ;
- Le chapitre III est consacré au traitement et à la discussion des résultats obtenus pour la caractérisation des matériaux utilisés et leur application dans l'adsorption de la sulfaméthazine en phase aqueuse.

Ce chapitre est suivi par une conclusion générale où tous les résultats sont récapitulés.

Références bibliographiques

[1] AFNOR (Association Française de Normalisation (1999)), Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physicochimique quantitative par rapport à une méthode de référence : AFNOR.

[2] V.K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe(VI): Kinetics assessment, *Chemosphere*. 73 (2008) 1379–1386.
doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.033.

[3] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat. Universités de Carthage, Tunisie, (2015).

[4] HAZOURLI, S. et al. " Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes." *Rev. Ener. Renouv., ICRES* 7 (2007): p. 187-192.

[5] A. C. N. Yatchin, Synthèse et caractérisation des charbons actifs ferromagnétiques, Magister, International Institute for Water and Environmental Engineering, 2009.

[6] Zied Marzougui. Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisé pour le traitement des eaux usées par adsorption. Thèse (2016).Université Claude Bernard Lyon 1. France.

Chapitre I
Synthèse
bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Charbon actif et charbon actif ferromagnétique

I.1. Généralités sur le charbon actif : Classification et origine du matériau

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme l'une des meilleures technologies de « contrôle environnemental » [1]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [2].

Les CA sont produits à partir de précurseurs hydrogénocarbonés, comme par exemple le bois et la noix de coco (tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone).

Il existe d'autres exemples de précurseurs, utilisés dans la fabrication des charbons actifs dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets, tels que certains noyaux de fruits [3], des résidus de la fabrication du café (cosse et grains de café défectueux [4]).

Les CA existent sous plusieurs formes: en grain, en poudre ou en bâtonnets. 55% de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets (Figure I.1).



Figure I.1. Photographie des différents types de CA [5]

Comme il a été cité précédemment, l'origine des charbons actifs est multiple. Ils sont préparés à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins chers que les charbons actifs issus de matières fossiles, et d'autres substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [5].

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [6].

Parmi les matières de base dites précurseurs, utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [7], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [8], et les résines phénol formaldéhyde [9], les pneus automobiles usagés [10, 11], les boues [12], et le marc de café [13]. Les sous-produits agricoles de grains, les haricots, et le coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [14], cosses de riz et cosses de graines de soja [15], les noyaux d'abricots [16,17], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [2], selon la définition de l'IUPAC [18], la porosité est classifiée de la manière suivante (Figure I.2):

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm ;
- Mésopores : largeur entre 2nm et 50 nm ;
- Macropores: largeur supérieure à 50 nm.

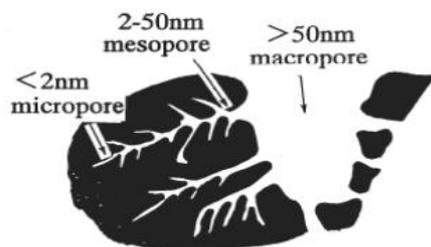


Figure I.2. Structure des pores d'un charbon actif [2]

I.2. La texture des charbons actifs

La caractérisation texturale des CA est normalement effectuée à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K. Le matériau subit préalablement un dégazage

à la température de 250°C sous vide secondaire pendant 24 heures (le temps et la température pouvant varier en fonction des matériaux). La diffusion de l'azote étant un phénomène activé thermiquement, le fait d'opérer à 77 K introduit des limitations cinétiques. L'adsorption de l'azote à 77 K ne donne pas toujours accès aux micropores les plus étroits, et pour certains CA il est nécessaire d'effectuer des isothermes d'adsorption au dioxyde de carbone à 273K [19].

A partir de ces isothermes d'adsorption et par application de différentes expressions mathématiques (théorie de Dubinin-Radushkevich [20], méthode alpha ou t-plot [21]) les propriétés suivantes des charbons actifs peuvent être déterminées :

- Le volume total de porosité spécifique (V_t) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ;
- le volume microporeux spécifique (V_o) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ;
- la largeur moyenne des micropores (L_o) (nm) ;
- la surface externe (S_{ext}) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Pour calculer la surface microporeuse (S_{micro}), l'équation suivante a été appliquée :

$$S_{\text{micro}} = \frac{2000 \cdot V_o}{L_o}$$

La surface totale (S_{totale}) est la somme de la surface externe (S_{ext}) et de la surface microporeuse (S_{micro}):

$$S_{\text{total}} = S_{\text{micro}} + S_{\text{ext}}$$

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [22]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores [22].

I.3. Structure chimique de la surface des charbons actifs

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés « graphène ».

L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés « pores », qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure I-3).

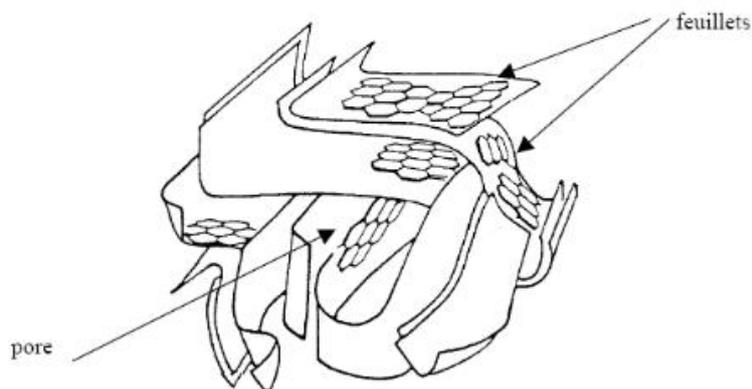


Figure I.3. Représentation schématique des microstructures du charbon actif [23]

I.4. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surfaces générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant.

Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution.

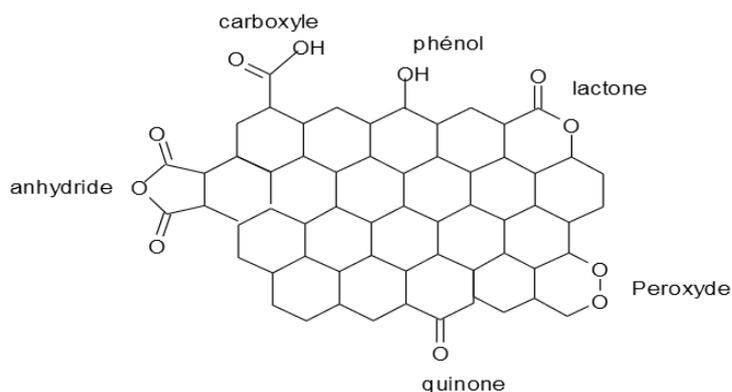


Figure I.4. Quelques groupements acides et basiques identifiés sur la surface du charbon actif [23]

I.5. Mécanisme d'adsorption sur un charbon actif

Une revue de la littérature permet de dégager un schéma général d'interprétation du mécanisme d'adsorption des CA. Ce mécanisme fait appel à deux types d'interactions

adsorbat- adsorbant : les interactions sont, soit de type ioniques (forces coulombiennes agissant entre les espèces en solution et les charge à la surfaces du CA), soit de type non ioniques (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interaction π - π). Il faut également ajouter des interactions de type donneur ou accepteur d'électrons car les groupements fonctionnels modifient la densité électronique graphitique. L'adsorption d'un soluté organique sur un CA peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Si l'adsorbat est ionisé, les premières sont prépondérantes (sauf si le pH de la solution est égal au pH_{pzc}). Dans le cas contraire, seuls des interactions non ioniques sont possibles. C'est pourquoi, de nombreux auteurs font la distinction entre des interactions électrostatiques et les forces dispersives [24, 25, 26]. En effet, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction π - π qui est considérée comme une interaction dispersive. Les interactions électrostatiques interviennent quand le soluté est dissocié dans les conditions expérimentales utilisées (fonction du pH notamment). Pour les interactions dispersives, différents mécanismes ont été proposés : un mécanisme d'interaction π - π , un mécanisme de formation de liaisons hydrogènes proposé par Coughlin et Ezra [27] et un mécanisme de complexation donneur-accepteur d'électrons proposé par Mattson et al. [28]. Le mécanisme π - π est le plus cité [24, 25, 29, 30].

Les fonctions de surface et le pH de la solution sont les facteurs les plus importants qui contrôlent le processus d'adsorption [31]. La plupart des polluants aromatiques se trouvent en solution aqueuse dans une forme moléculaire donnée dans une large gamme de valeurs de pH. Dans ce cas, les interactions dispersives sont prédominantes, surtout en raison des attractions entre les orbitales π dans les plans de base du charbon et la forte densité électronique des anneaux aromatiques du soluté (interaction π - π). Cependant, lorsque le pH de la solution est très élevé ou très faible, des formes ioniques peuvent être présentes, ce qui entraîne alors la présence d'interaction électrostatiques entre les différentes formes, d'où le rôle important de la surface chargée [26].

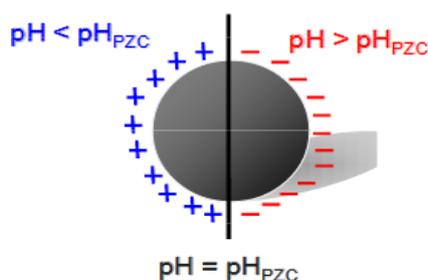


Figure I.5. Nature de la charge surfacique de l'adsorbant en fonction du pH du milieu

I.6. Constitution des matériaux végétaux

La paroi cellulaire végétale est constituée principalement, de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle contient également de faibles quantités de matières minérales et d'extractibles. Les extractibles recouvrent un grand nombre de constituants qui peuvent être solubles dans l'eau ou extraits avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane [32].

I.7. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

Les précurseurs utilisés dans la fabrication des charbons actifs, telle que les coques de noix de coco, sont d'abord poncés et broyés afin d'obtenir une poudre qui constituera la matière première. Ces matériaux sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différente : l'activation physique (deux traitements thermiques successifs: la pyrolyse et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique suivi de la mise en contact avec un agent activant)[33]. Comme il est si bien illustré sur la figure I.6ci après :

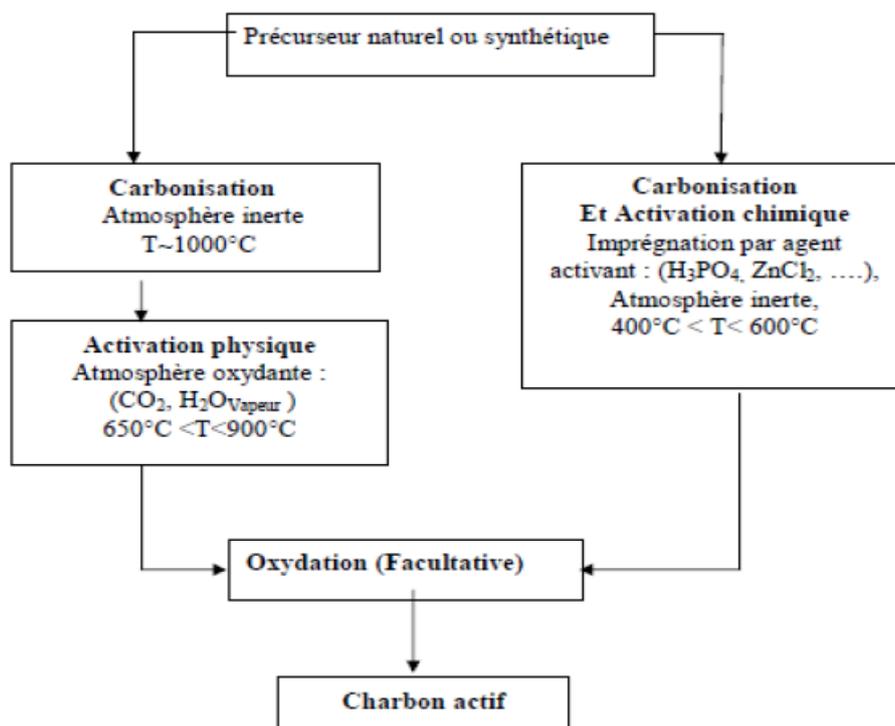


Figure I.6. Schéma récapitulatif des étapes de fabrication d'un charbon actif classique [33]

I.8. Le marc de café et le charbon actif

En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café, la figure I.7 illustre un grain de marc de café issu des commerces et pris par microscopie électronique à balayage.

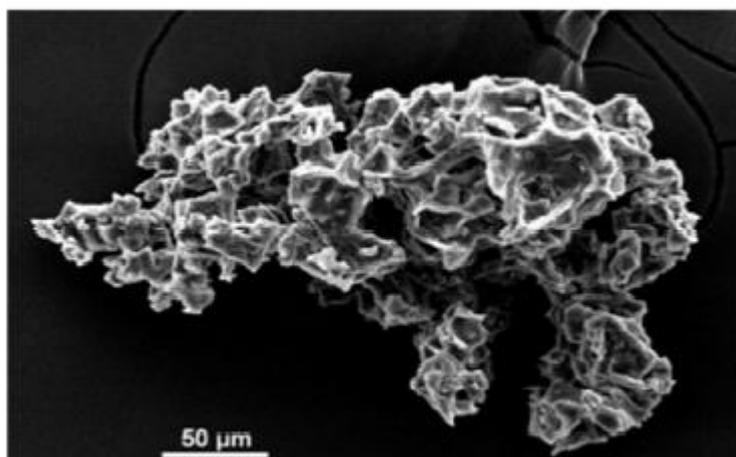


Figure I.7. Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage (MEB)

De multiples domaines d'utilisations sont possibles avec le marc de café. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut aussi être utilisé comme substrat pour la culture de micro-organismes, comme compost, peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable [34].



Différentes voies possibles de création de valeurs à partir du marc de café

Le marc de café présente plusieurs propriétés physiques et chimiques. De ces propriétés découlent des possibilités de valorisation de cette matière. La composition

élémentaire de ce déchet montre qu'il est assez riche en carbone (49.7%). (Tableau I.1) et donc très intéressant pour fabriquer des charbons actifs.

Tableau I.1. Composition élémentaire du marc de café [35]

Éléments	Quantités
Carbone (C)	49,7 %
Hydrogène (H)	s.d.
Azote (N)	2,3 %
Oxygène (O)	s.d.
Ratio H/C	s.d.
C/N	22

Le marc de café semble avoir une grande affinité avec le dioxyde de carbone, CO₂, émis lors des combustions industrielles, plus qu'avec le diazote, N₂. Les processus actuels de captation du CO₂ sont notamment basés sur une adsorption avec des amines. Cependant, ces procédés demandent une grande intensité énergétique. Or, l'utilisation du marc de café exige des dépenses plus basses en plus d'offrir une plus grande stabilité d'adsorption dans des conditions humides. Aussi, la régénération de charbon actif fait à partir de marc de café est plus facile [36].

Le marc de café transformé en charbon actif ainsi possède une performance comparable ou meilleure que les charbons actifs commercialisés sur le marché actuel. Dans l'optique de produire du charbon actif à partir de marc de café, ce dernier ne doit pas être exploité au préalable pour sa caféine. En effet, la caféine joue un rôle important dans la préparation du charbon actif en tant que catalyseur [34].

Le charbon actif ainsi obtenu peut être utilisé pour dépolluer les eaux usées contaminées par des polluants organiques et des colorants dans les industries textiles. Par exemple, le marc de café se révèle efficace pour adsorber la rhodamine, notamment grâce à la charge négative à sa surface avec un pH spécifique de la solution [37]. Afin de traiter les eaux de polluants organiques ou encore de colorants, beaucoup de procédés sont proposés, tels que la coagulation, la sédimentation, la filtration, l'oxydation (KMnO₄, H₂O₂, Cl₂, O₃) et l'adsorption. Parmi toutes ces méthodes, l'adsorption ressort comme étant une pratique efficace. Cependant, les coûts liés aux charbons actifs vendus sur le marché sont élevés. Ainsi, le marc de café représente un substitut bon marché à ces produits onéreux [38]. De plus, l'adsorption effectuée grâce à l'utilisation du marc de café peut être plus efficace que des charbons actifs actuellement commercialisés [39].

En plus de pouvoir traiter certaines eaux usées, le marc de café s'avère efficace dans le traitement de l'eau potable. En effet, le marc de café permet de traiter de l'eau contenant du plomb. Cette capacité de traitement est due à la présence de protéines dans le marc de café. De plus, plus une grande quantité de marc de café est ajoutée, plus les ions de plomb sont adsorbés. Cette capacité d'adsorption ne diffère pas selon l'espèce de café (arabica ou robusta). Ce traitement à l'aide du marc de café est possible à des températures d'eau variant de 5 °C à 25 °C, ce qui en fait une bonne alternative aux produits sur le marché [40]. Aussi, ce comportement d'adsorption est généralement attendu avec la plupart des métaux lourds. Cependant, aucune perspective n'a été ouverte en ce sens par l'étude.

I.8.1 Applications des charbons actifs préparés à partir du marc de café dans le traitement des eaux

Le charbon actif préparé à partir de marc de café a beaucoup de domaines d'application. En effet, ce charbon peut également traiter les eaux contenant du bleu de méthylène d'autant plus que dans ce cas, le pH n'influence pas la capacité d'adsorption du marc de café. Le marc de café se positionne comme un charbon actif avec une production facile et peu onéreuse [41].

S. M. Lamine et al. [42] ont préparé du charbon actif à partir d'un résidu de café avec un taux d'imprégnation de 36,64% avec H_3PO_4 . Le charbon actif préparé à une capacité d'adsorption du phénol de 22,73 mg/g.

F. Boudrahem et al. [43] ont aussi préparé un charbon actif à partir de marc de café avec un taux d'imprégnation de 50% de H_3PO_4 . Ils rapportent que la capacité maximale d'adsorption de Cd(II) est de 46,95 mg/g et celle de Pb(II) est de 89,28 mg/g. Ils ont conclu que le charbon actif avait une meilleure performance d'adsorption sur de faibles concentrations pour les ions des métaux.

Xiaodong Ma et Feng Ouyang [44] ont préparé du charbon actif à partir du marc de café, en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation, pour l'adsorption de l'éthylène et du n-butane. Ils ont conclu que le charbon actif avait une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis de l'éthylène.

J. V. Flores et al. [45] ont étudié l'adsorption de métronidazole, de diméridazole et de diatrizoate sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café et de coquilles d'amandes. Les charbons actifs obtenus à partir de résidus de café et de coquilles d'amandes sont mésoporeux. La capacité d'adsorption de métronidazole par unité de surface de charbon actif

varie entre $0,91 \cdot 10^{-3}$ et $4,02 \cdot 10^{-3}$ mmol/ m² et la capacité d'adsorption de diatrizoate est comprise entre $0,63 \cdot 10^{-3}$ et $2,70 \cdot 10^{-3}$ mmol/ m².

Le marc de café a été également préparé par imprégnation avec ZnCl₂ à différents taux et a donné de très bons rendements pour éliminer du phénol et de l'aide salicylique [46] et le plomb [47].

I.9.Séparation magnétique

Tous les adsorbants décrits précédemment ont l'inconvénient commun inhérent à la difficulté de leurs récupérations après le processus d'adsorption.

L'utilisation de matériaux ayant des propriétés magnétiques à des fins de traitement d'effluents fait l'objet de nombreuses études. En effet, les opérations de récupération des matériaux adsorbants et plus généralement leur manipulation sont largement facilitées. La dépollution par séparation magnétique peut pallier les inconvénients des méthodes de filtration ou de décantation qui conduisent le plus souvent à la formation de boues.

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants puis de les extraire grâce à l'application d'un champ magnétique.

Le principe de la séparation magnétique consiste à l'application d'une force magnétique variable pour retenir ou dévier des particules magnétiques dans un mélange donné en concurrence avec d'autres forces, comme la force de résistance, de pesanteur ou de frottement. Ainsi, toute particule magnétique plongée dans un gradient d'énergie est soumise à une force l'entraînant vers les régions de l'espace où le champ magnétique est le plus élevé. La granulométrie, le milieu de traitement et la susceptibilité magnétique des particules peuvent imposer l'intensité de la force magnétique à appliquer

I.9.1.Historique

L'utilisation de la séparation magnétique est déjà très ancienne puisque les premiers travaux dans ce domaine datent de 1905. Cette méthode était utilisée dans le traitement des minerais pour éliminer des impuretés magnétiques en les attirant avec un gradient de champ magnétique extérieur à l'aide d'électroaimant. Les résines magnétiques MIEX mises au point par la société australienne « ORICA » en 1995 sont déjà utilisées dans de nombreuses usines de production d'eau. Ce sont des particules de maghémite (γ -Fe₂O₃) dispersées dans des billes

constituées d'une résine anionique de polymère. Elles sont efficaces pour éliminer la matière organique naturelle et l'arsenic, les bromures, les chromes....

Sur le plan académique, de plus en plus de chercheurs cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 , facilement préparés par coprécipitation alcaline sont les plus connus. Ils peuvent être utilisés seuls. Par exemple, A. Ngomsik et al. ont adsorbé des métaux tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} par des nanoparticules magnétique [48]. M. Farajiet al. ont adsorbé des colorants anioniques avec des particules de maghémite en présence de cétyltriméthylammonim[49]. S. Yean et al. ont adsorbé As (III) avec des nanoparticules de maghémite [50]. Les oxydes de fer peuvent être associés à d'autres matériaux. H. Tavallali et al. ont greffé des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants anioniques[51]. Des zéolithes magnétiques ou des argiles magnétiques ont été développées pour adsorber des métaux [52-53]. Du charbon actif magnétique a été synthétisé pour éliminer du trinitrophénol [54] et de l'aniline[55].

La recherche d'adsorbants verts est donc actuellement en plein essor dans le monde académique. La littérature concernant les adsorbants magnétiques a pris de l'ampleur ces dernières années, le matériau magnétique n'est pas uniquement utilisé pour ses propriétés magnétiques, un contrôle judicieux de la surface par une fonctionnalisation adaptée aux polluants ciblés nous permet de renforcer les propriétés d'adsorption de la matrice.

I.9.2. Le charbon actif ferromagnétique

L'utilisation de charbons actifs est connue au moins depuis le début du siècle, notamment pour leur capacité d'adsorption dans le traitement des eaux ou de l'air, ou plus récemment pour la récupération de solvants.

Les matières premières utilisées pour fabriquer du charbon actif sont très variées. On peut notamment citer le bois, la paille, les brais de houille, les noyaux de fruits, les coquilles de noix de coco, le marc de café, les os, ou les résidus de caoutchouc.

Le seuil minimal d'activité habituellement requis pour un charbon actif est que la surface spécifique mesurée par la méthode BET soit au moins égale à $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

La fabrication de charbon actif est classiquement mise en œuvre par un traitement physique ou chimique qui est conçu pour éroder la surface du matériau utilisé comme matière première, afin de créer et surtout de libérer les pores du matériau. Le charbon actif comporte ainsi une structure carbonée dotée de micropores. Lorsque le charbon actif devient saturé de

produits adsorbés après utilisation, ses pores sont remplis, et il faut donc récupérer le matériau utilisé afin soit de le remplacer, soit de le régénérer ou le traiter pour pouvoir l'utiliser à nouveau.

Les processus de régénération sont très onéreux. De plus, le charbon régénéré, même s'il est encore actif, a toujours perdu une partie plus ou moins importante de ses capacités d'adsorption.

Les processus de traitement, moins onéreux, sont souvent préférés : les polluants sont extraits sous un flux de vapeur d'eau, puis évacués (désorption) et retraités.

Dans tous les cas, il faut commencer par récupérer le charbon actif sur son site d'utilisation, ce qui implique des manipulations en général longues et fastidieuses.

Sous cet angle, il est extrêmement intéressant de disposer d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques permanentes, car le processus de récupération est considérablement facilité : il suffit en effet d'appliquer un champ magnétique externe au moyen d'un aimant permanent ou d'un électro-aimant amené au-dessus du lit de matériau à récupérer, ce qui a pour effet de faire coller immédiatement le matériau sur la surface de l'aimant ou de l'électro-aimant.

I.9.2.1. Le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou avec les charges électriques en mouvement.

Un champ magnétique est produit chaque fois qu'une charge électrique est en mouvement comme dans le cas d'un conducteur parcouru par un courant. Le champ magnétique est aussi créé par un aimant permanent. La mesure du magnétisme se fait en utilisant des magnétomètres qui sont diverses et variés. A titre d'exemple, nous citerons le magnétomètre vibrant et le magnétomètre à SQUID [96].

I.9.2.3. Le ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété que possède certaines substances de s'aimanter et même très fortement lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé [56]. Certains corps solides présentent en absence de champ magnétique appliqué une aimantation spontanée : c'est le ferromagnétisme [57].

I.9.2.3. Les charbons ferromagnétiques

Le charbon actif est l'un des adsorbants le plus couramment utilisé en raison de sa surface spécifique élevée, de sa porosité, de sa résilience chimique et de sa stabilité thermique. Cependant, le charbon actif utilisé souffre souvent de sérieux problèmes de séparation dans les processus en phase liquide-solide. La technologie magnétique permet de séparer et récupérer efficacement le charbon actif épuisé par un simple processus magnétique. Au cours des dernières années, la préparation et l'application du charbon actif magnétique ont fait l'objet d'une attention de plus en plus grande [56].

G. Z. Kyzas et al. [58] ont préparé un charbon actif magnétique. Dans leur étude, l'imprégnation du charbon actif avec de la magnétite a été réalisée par coprécipitation des deux sels de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sur un charbon actif commercial obtenu à base de coquille de noix de coco à savoir S208, produit par CalgonCarbon Corporation. L'évaluation de la capacité d'adsorption de ce matériau a été examinée en utilisant le colorant anionique Reactive Black 5 comme modèle de colorant polluant. L'adsorption de colorant la plus élevée a été observée à pH 10.

S. Zhang et al. [59], ont préparé un charbon actif magnétisé en une seule étape. Le charbon est préparé à partir d'écorce d'arachide imprégné par un mélange de K_2CO_3 et de Fe_3O_4 en solution aqueuse. Le matériau imprégné, est séché puis pyrolysé à des températures allant de 650 à 800°C. Les charbons magnétisés obtenus présentaient une grande surface avec une combinaison de micropores, mésopores et macropores.

I. Shah et al. [60] ont réalisé une synthèse de matériaux carbonés imprégnés de fer. Cet article met en évidence l'effet de l'imprégnation du fer et de l'oxydation de surface sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux carbonés imprégnés de fer. Le charbon obtenu a été utilisé pour éliminer un colorant : le bleu de méthylène. L'augmentation des fonctionnalités de surface et du diamètre des pores (3,51-5,49 nm) des matériaux carbonés imprégnés de fer a été observée avec l'augmentation des teneurs en fer et l'oxydation superficielle. L'amélioration de la porosité et des groupes fonctionnels de surface est considérée comme idéale pour l'élimination des polluants avec des dimensions moléculaires dont les diamètres est de l'ordre de micro et méso. Il a été noté que l'augmentation du contenu en fer et le diamètre des pores sont responsables de l'augmentation du taux d'élimination du bleu de méthylène ($\approx 99\%$). Par conséquent, l'oxydation de surface et l'imprégnation de fer ont conduit à l'amélioration des caractéristiques physico-chimiques du

charbon actif brut et que ces matériaux peuvent constituer une alternative appropriée aux adsorbants disponibles dans le commerce.

La quantité de fer obstruée dans les échantillons de biomasse imprégnée peut être déterminée par ICP-AEP ou au spectrophotomètre d'absorption atomique, et la structure cristalline des oxydes de fer peuvent être étudiée par la diffraction des rayons X. La microstructure, la forme et la taille des oxydes de fer sont analysées par le microscope électronique à balayage ou à transmission. L'identification des oxydes de fer, parfaitement fixés dans la structure carbonée des charbons actifs se fait généralement à partir de la spectroscopie Mössbauer ou du microscope électronique à balayage.

Il existe plusieurs travaux qui ont été réalisés pour fabriquer des charbons actifs magnétisés que cela soit en une seule ou deux étapes. Ce qui dénote l'importance de ce type de matériau. Ils ont servi à éliminer des polluants de différentes origines et ont également facilité la séparation des deux phases solide/liquide. Ces matériaux sont utilisés comme adsorbants et donc il serait judicieux d'expliquer le processus d'adsorption.

I.10. Théorie sur l'adsorption

I.10.1. Définition

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. C'est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [61].

Ce phénomène a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques : capture de polluants, séparation de gaz, catalyse, etc. Il est aussi à la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides comme la mesure des surfaces spécifiques ou l'étude de la porosité. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brassage [62, 63,64].

I.10.2. Types d'adsorption

L'adsorption est dite physique ou chimique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

L'adsorption physique ou physisorption, met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals. La force des liaisons créée peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [65].

L'adsorption chimique ou chimisorption implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques puisque l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles. La vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [65].

I.10.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'une molécule donnée à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption. L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger: surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité... [66].

I.10.4. Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.8) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [67] :

- 1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- 2- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- 3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;

- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

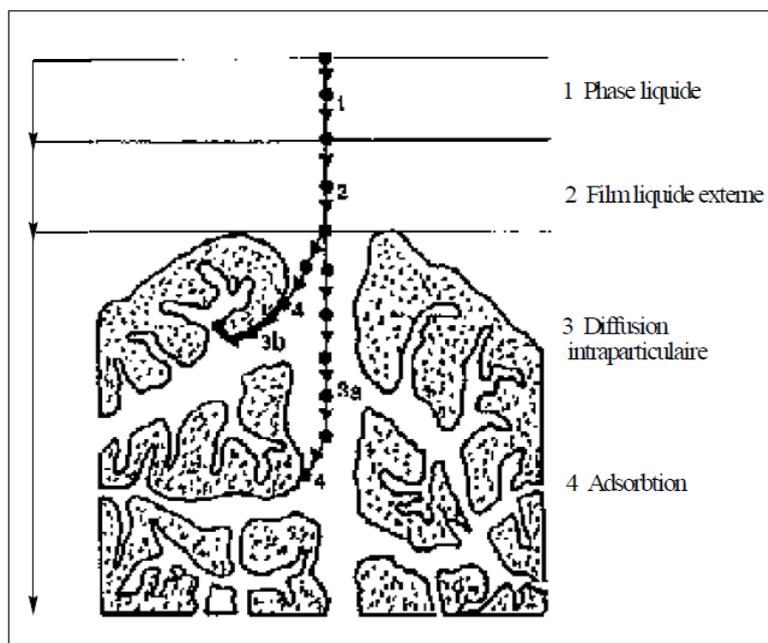


Figure I.8. Progression d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [67].

L'interaction adsorbant- adsorbat est assez complexe à définir, car plusieurs types d'interactions peuvent intervenir au même moment et qui sont fonction de la nature de la charge des deux entités ; la charge de surface du solide et de la spéciation de l'adsorbat.

Des interactions de types électrostatiques lorsque les entités sont chargées, interaction de type dispersion π - π pour des entités neutres, création de liaison hydrogène, en somme interaction de type Van Der Waals lorsqu'il s'agit d'adsorption physique et celle-ci peut être chimique ; à ce moment là le type d'interaction sera création de liaison chimique adsorbant/ adsorbat.

A titre d'exemple, l'adsorption de la sulfaméthazine sur des charbons actifs, a été étudiée par plusieurs auteurs. Différents mécanismes, comme l'interaction hydrophobe [97], p-p interaction [98], et l'interaction électrostatique [99], ont été impliqués au cours du processus. La SMT est principalement sous sa forme neutre à pH compris entre 4 et 7 (SDM

94,2%, SMZO 66,4%, SMT0 99,4%, SMX0 74,2%) [100]. D'où l'influence de l'interaction électrostatique pourrait être ignoré.

Dans le cas des charbons actifs ferromagnétiques, un autre type d'interaction vient s'ajouter aux précédentes, qui est lié à la structure moléculaire de la sulfaméthazine présentant des groupes alcalins $-NH_2$ et $-OH$ qui peuvent se lier avec des ions métalliques se trouvant dans la structure du charbon actif ou générer une liaison hydrogène. De nombreuses études ont démontré des interactions de coordination entre les ions de métaux ; le fer et $-NH_2$ et $-OH$. Ainsi, il est extrêmement facile d'adsorber la sulfaméthazine par particules solides et être retiré de la solution aqueuse [101-102].

I.10.5. Différents types d'adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importante (de 100 m^2/g à plus de 1000 m^2/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant).

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées [66].

I.10.6. Critères de choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- La surface spécifique ;
- La distribution de tailles des grains ;
- Le facteur de forme ou de rugosité ;
- La distribution de tailles des pores ;
- La sélectivité.

I.11. Les médicaments dans l'environnement : Présence et impact

Pendant ces dernières années, la pollution de l'environnement aquatique par la présence pesante des produits pharmaceutiques persistants dans les effluents d'eaux usées provenant des industries ou même les utilisations normales, est un problème environnemental grave.

De nombreuses études ont démontré que la plupart des eaux de surfaces sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits s'est également

avérée dans les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles, seule une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques est assurée. Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie établi en 2008 [68], distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. En plus, la contamination des eaux de surface et profonde par des infiltrations de polluants provenant des centres d'enfouissement des déchets est si bien illustrée par la figure I.9 [69].

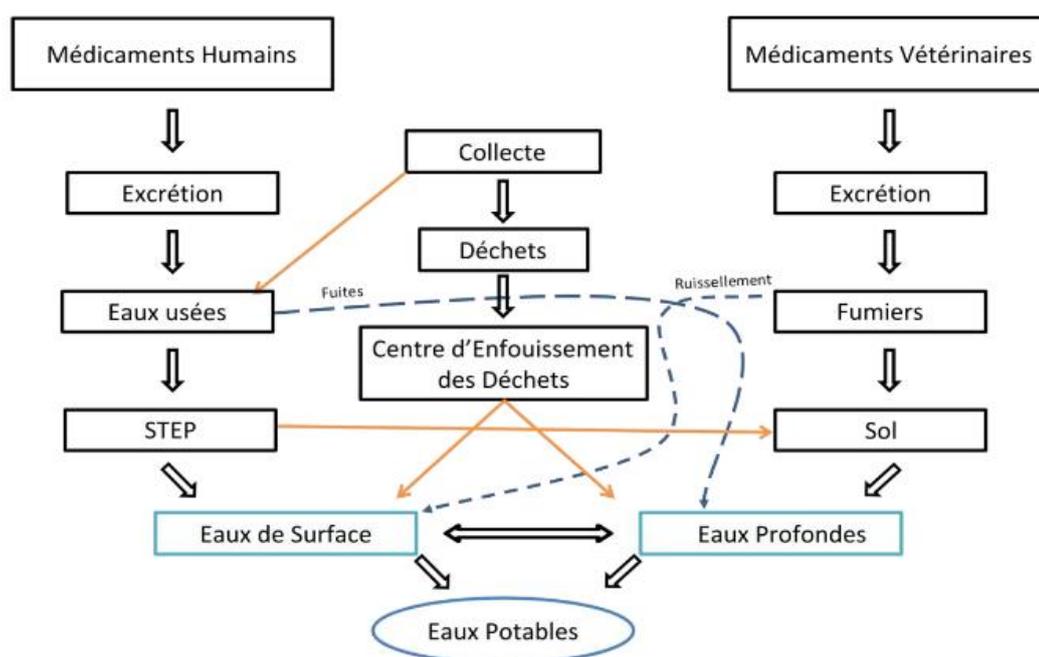


Figure I-1 : Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Figure I.9. Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement

I.11.1. Définition d'un médicament

La notion de médicament est précisément définie en Algérie par la loi 85-05 du 16/02/1985 relative à la protection de la santé: « On entend par médicament, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à

l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques. En plus, les produits d'hygiène et les produits cosmétiques, les produits diététiques ou destinés à l'alimentation animale et tout médicament préparé à l'avance, présenté sous un conditionnement particulier et caractérisé par une dénomination spéciale, sont qualifiés de « spécialités pharmaceutiques ». Elles sont classées en fonction de leurs actions curatives ou préventives : analgésiques, antiépileptiques, hypolipémiants, antihypertenseurs, antibiotiques... La dernière classe de médicaments fait plus particulièrement l'objet de cette étude de par ses effets sur l'homme, la faune et la flore.

I.11.2. Les antibiotiques

Les antibiotiques se définissent comme des molécules capables d'inhiber la croissance ou même de tuer des bactéries, sans affecter les cellules humaines [70].

Le terme antibiotique se rapporte à des substances possédant une activité antibactérienne, antifongique ou antiparasitaire. La plupart de ces substances ont une origine microbienne, mais elles peuvent être également semi-synthétiques ou totalement synthétiques. Il y'a actuellement, environ 250 entités chimiques différentes enregistrées pour usage en médecine humaine et vétérinaire [71].

Les antibiotiques sont classés en famille en fonction de leurs origines, nature chimique, mode d'action. Parmi celles-ci, les β -lactamines, les tétracyclines, les aminoglycosides, les macrolides, les glycopeptides, les sulfamides et les fluoroquinolones sont les plus importants [72].

I.11.3. Sources et devenir des antibiotiques dans l'environnement

Les antibiotiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire ainsi qu'en pisciculture à des fins préventives ou curatives. Certaines molécules sont polyvalentes ou à large spectre d'utilisation, d'autres sont spécifiques avec des usages en médecine humaine ou vétérinaire.

Selon le journal nationale « Reflexion » paru le 28 mars 2018, avec l'intitulé « consommation d'antibiotiques : L'Algérie dans le top 5 des pays les plus consommateurs », une étude publiée récemment dans la revue américaine *Proceedings of the National Academy of Sciences* (PNAS), a révélé que le niveau de consommation d'antibiotiques a particulièrement augmenté dans les pays à revenu intermédiaire ou faible. L'Algérie a été citée parmi le top 5 des pays dans le monde, à côté de la Tunisie, la Turquie, et la Roumanie où

le taux de consommation d'antibiotiques a été le plus élevé en 2015. Par ailleurs, la consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65% entre 2000 et 2015, elle est passée de 21,1 milliards de doses quotidiennes déterminées en 2000 à 34,8 milliards en 2015 dans 76 pays dans le monde.

La présence des antibiotiques dans les matrices environnementales a été mise en évidence grâce aux progrès des techniques analytiques, et plus particulièrement le couplage de techniques chromatographiques (chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance) avec la spectrométrie de masse. Ce couplage permet d'évaluer des quantités de plus en plus faibles des molécules organiques, de mieux les séparer et de mieux les identifier. [9]. Malgré les faibles concentrations des antibiotiques détectés, leur présence dans les eaux environnementales est une préoccupation, parce que les contaminants antibiotiques pourraient perturber l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des agents pathogènes résistants aux antibiotiques, et pourraient constituer une menace pour la santé humaine.

Comme l'indique la figure I-10, la voie principale de contamination des milieux aquatiques par les médicaments à usage humain est constituée par les rejets d'eaux usées dans le milieu récepteur [73]. Les substances pharmaceutiques présentes dans les eaux usées proviennent de deux types d'effluents : domestiques et hospitaliers [68].

Les effluents domestiques contiennent les molécules mères non métabolisées et des métabolites généralement plus polaires que le composé parent, excrétés via l'urine et les fèces. De même, la dispersion des médicaments au travers des déchets ménagers et leur rejet dans les éviers et les toilettes constituent les principales voies d'introduction des médicaments dans l'eau usée. En Allemagne, 10% de la population pratique régulièrement ce type d'élimination. Ce taux s'élève à 11,5 % au Royaume-Uni et 35,4 % aux Etats-Unis [68].

Les effluents hospitaliers sont des sources importantes de certaines molécules anticancéreuses et produits de contraste particulièrement persistants dans l'environnement (Montiel, 2006). Par exemple, le cyclophosphamide et l'ifosfamide ont été trouvés dans les effluents de centres hospitaliers avec des concentrations respectives de 4500 et 3000 ng.L⁻¹ (Pillon et al, 2005).

En 2008, Zabczynski et al. [74], ont montré que les effluents hospitaliers pouvaient comporter jusqu'à 25 % d'antibiotiques à usage humain. Leurs concentrations étant de 4 à 10 fois plus élevées que dans les effluents municipaux. Des fluoroquinolones comme la ciprofloxacine ont été trouvées dans les effluents d'hôpitaux à des concentrations élevées de 5 à 100 µg.L⁻¹[68].

Les médicaments vétérinaires sont utilisés pour le traitement des animaux mais aussi en agriculture. Ils sont comme chez les hommes, métabolisés et excrétés et introduits dans l'environnement directement par traitement des animaux et par leurs déjections ou indirectement par épandage de fumier et de lisier. Avec le temps, les résidus de ces médicaments s'accumulent dans le sol ou s'écoulent dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface, ils peuvent également être assimilés par les plantes (Carter et al, 2014). Les composés pharmaceutiques les plus utilisés en agriculture sont [68] :

- Les antibiotiques appartenant aux sous-classes tétracyclines, sulfonamides et macrolides ;
- les antiparasitaires ;
- les hormones.

En pisciculture, les antibiotiques sont administrés aux poissons généralement par l'intermédiaire de la nourriture. Environ 70 à 80 % des antibiotiques administrés ne sont pas consommés ou sont excrétés et se retrouvent dans le milieu aquatique (Académie nationale de pharmacie, 2008). [68]

L'ensemble des voies identifiées est résumé dans la figure I.10 :

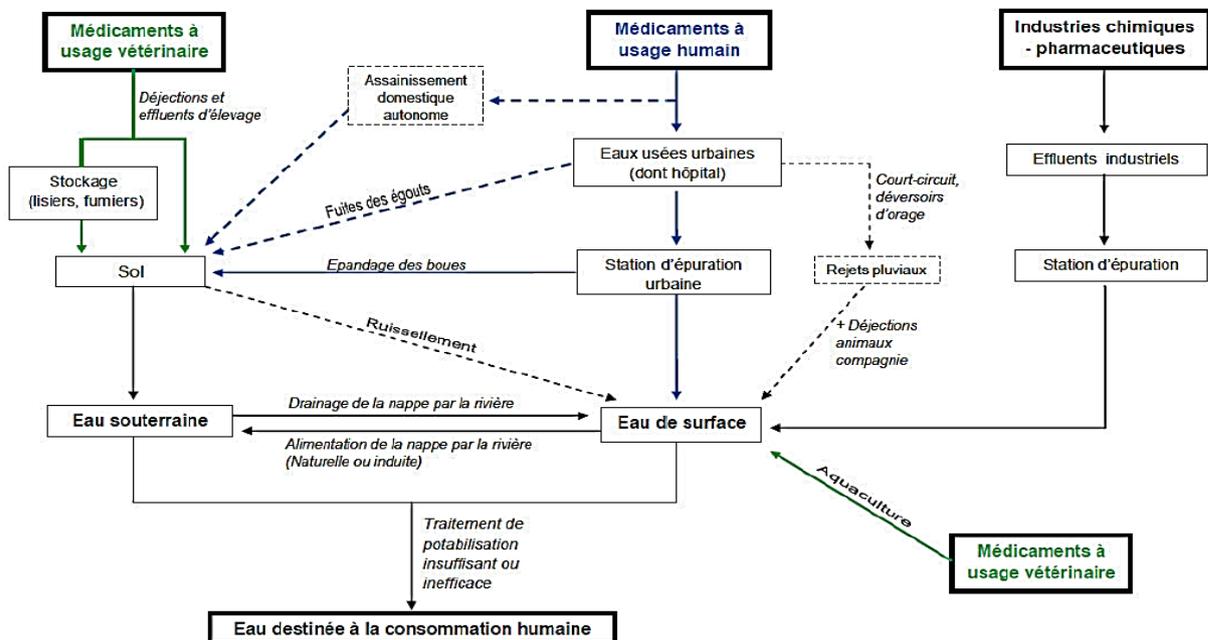


Figure I.10. Voies d'introduction des produits pharmaceutiques dans l'eau [75]

Légende : En pointillés : voies mineures (les déchets correspondants aux déchets solides autres que les boues ne sont pas pris en compte dans ce schéma).

I.11.4. Les sulfonamides : source et devenir dans l'environnement

Depuis le début des années 40, plus de 150 sulfonamides (SNs) et leurs dérivés sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire [76].

Les SNs sont un groupe de médicaments bactériostatiques synthétiques classifiés par le système de classification Anatomique, Thérapeutique et Chimique, (ATC) comme un groupe de médicaments antibactériens pour l'usage systématique. Ils sont fréquemment utilisés en combinaison avec le triméthoprime. Plusieurs dérivés de SNs sont utilisés en tant qu'agents antiprozoaires et herbicides, alors que les complexes des SNs avec les cations métalliques Ag^+ et Zn^{2+} sont utilisés comme antifongique [77]. Sachant que la consommation mondiale des antibiotiques s'étend de 105 à 2×105 tonnes/an, incluant 50-75% qui sont utilisés en médecine vétérinaire et en élevage des animaux. Il est possible que chaque année, plus de 2×104 tonnes de SNs, avec des propriétés bactériostatiques, sont introduits dans la biosphère [77].

Certains SNs sont généralement utilisés en médecine humaine tels que le sulfaméthoxazole et la sulfachloropyridazine, d'autres sont plus fréquemment utilisés en médecine vétérinaire tels que la sulfaméthazine et la sulfaméthoxine [78].

La première publication contenant des données quantitatives concernant la présence des SNs dans les eaux de rivière a été publiée en 1982. Les SNs ont été détectés dans les effluents des stations d'épuration, les eaux de surface, les eaux souterraines ainsi que l'eau potable [77, 79,80]. Par ailleurs, des résidus des SNs ont été trouvés dans les tissus des poissons d'élevages [81], ainsi que dans différentes espèces marines comestibles [82]. Ils ont également été détectés dans des échantillons de volailles, de bovins, de porcs, d'oeufs et de lapins [77]. Selon des chercheurs chinois, des concentrations élevées de SNs ont été déterminées dans les abats de porcs, 74 mg.kg^{-1} de sulfadiméthoxine et 73 mg.kg^{-1} de sulfathiazole. Dans les abats de volailles, la sulfadiazine a été détectée à une concentration de 46 mg.kg^{-1} [83]. En outre, les SNs peuvent être absorbés ou accumulés par les plantes fertilisés par des fumiers, les concentrations les plus élevées ont été déterminées dans les racines et les feuilles [10, 84].

Les SNs peuvent s'accumuler dans divers organismes dans la chaîne alimentaire. Cette accumulation peut mener à une augmentation des effets toxiques induits par ces composés. De plus, les effets toxiques des SNs ainsi que d'autres polluants peuvent montrer un synergisme.

Selon Pomati et al., un mélange de médicaments, contenant 13 micropolluants, y compris le sulfaméthoxazole à une concentration de 46 ng.L^{-1} , a inhibé la croissance des cellules embryonnaires humaines HEK-293, une diminution de 30% de la prolifération des cellules a été observée.

I.11.5. Sulfaméthazine

Le sulfonamide étudié dans ce travail est la sulfaméthazine (SMT), un antibiotique bactériostatique largement utilisé en médecine vétérinaire. Il est indiqué dans le traitement curatif et préventif des coccidioses chez les volailles, ainsi que les infections respiratoires et digestives chez les lapins [51, 52].

Cette molécule se trouvant dans des milieux à différents pH peut se dissocier ou pas, comme il est indiqué sur son diagramme de spéciation donné sur la figure I.2.

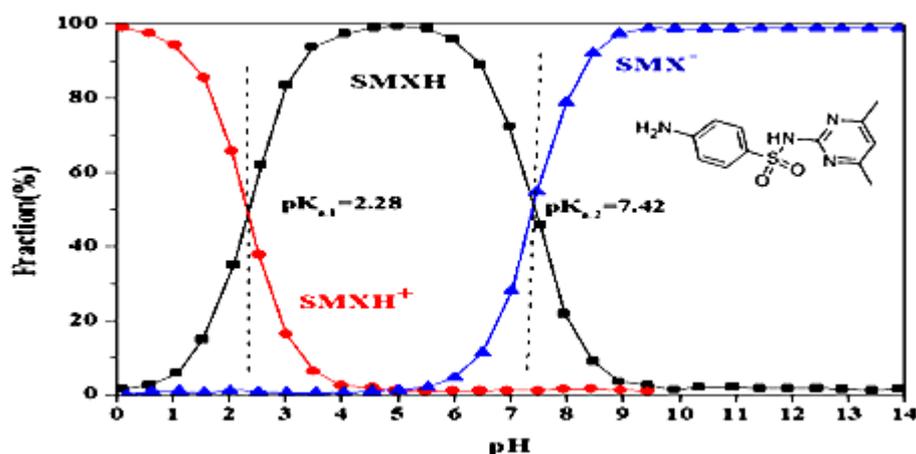
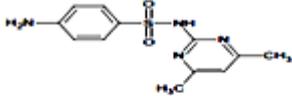


Figure I.11. Diagramme de spéciation de la SMT [103]

Cet antibiotique a été choisi comme composé modèle à cause de sa détection régulière dans l'environnement. En effet, la SMT a été détectée dans les eaux de surface et les eaux souterraines, à respectivement des concentrations de $19,2$ et $0,24 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, [40, 18]. Des études expérimentales antérieures ont montré que la concentration de la SMT dans les tissus végétaux est de l'ordre de $0,1$ à $1,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$. D'après Dolliver et al. [20], la concentration maximale de cet antibiotique déterminée dans le maïs, les tomates et la laitue, est de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. La SMT a été également détectée dans les fumiers des porcs dont le régime alimentaire contient des SNs. Elle a été présente dans presque 50% des échantillons avec une concentration moyenne de 7 mg.kg^{-1} [77]. Le tableau I.2 présente les caractéristiques physico-chimiques de la SMT.

Le tableau suivant nous présente les caractéristiques de l'antibiotique étudié, à savoir la sulfaméthazine :

Tableau I.2.Caractéristiques physico-chimiques de la sulfaméthazine [89]

Nom	Sulfaméthazine
Numéro CAS	57-68-1
Formule brute	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$
Structure chimique	
Masse molaire	278.33 (g·mol ⁻¹)
Solubilité dans l'eau	1500 (mg·L ⁻¹)

I.11.6. Réglementation et législation des rejets pharmaceutiques

A cause de leur grande consommation en produits pharmaceutiques, les pays développés évoluent ensemble des lois et législations pour protéger l'environnement et lutter contre les effets sur la santé humaine des résidus des médicaments. L'impact environnemental des médicaments est déjà pris en considération par la réglementation européenne existante ou en préparation pour les autorisations de mise sur le marché des médicaments à usage humain ou vétérinaire. Néanmoins, cette réglementation n'envisage pas toutes les conséquences écologiques, notamment à long terme, des rejets de résidus de ces substances médicamenteuses et de leurs dérivés métabolites ou autres [68].

Une réglementation est déjà en place en France et dans l'Union Européenne relative aux autorisations de mise sur le marché des médicaments à usage humain et vétérinaire pour la préservation de l'environnement, mais relatives aussi à la prévention des risques biotechnologiques, aux activités de production, aux effluents et leurs impacts sur les milieux naturels et aux déchets (Keil, 2008) [90]. La gestion des déchets médicamenteux des ménages est une autre approche indispensable pour limiter à la source les rejets de médicaments non utilisés (MNU) dans l'environnement, ainsi le système CYCLAMED mis en place en France s'inscrit dans cette perspective. En ramenant les MNU dans les pharmacies, le citoyen a l'assurance qu'ils seront détruits impérativement par incinération. Le taux de récupération en 2009 a atteint 13 % ce qui indique les importants progrès d'information de la population qui restent à faire. Les STEP sont conçues pour retirer des eaux des masses de contaminants

naturels ou anthropiques caractérisés par des paramètres analytiques globaux comme l'azote total, le phosphore total, la DBO, la DCO, les matières en suspension (MES), mais pas pour éliminer des composants spécifiques comme les médicaments, pas plus que les pesticides, hydrocarbures,..... etc [91].

Aux Etats-Unis, une procédure d'évaluation du risque environnementale a été développée par la Food and Drug Administration (FDA) pour les nouveaux médicaments mis sur le marché. Depuis 1995, le "Center for Drug Evaluation and Research" (CDER) a élaboré une nouvelle directive qui prévoit : «même les anciennes spécialités pharmaceutiques devraient être soumises à cette réglementation lors de leur renouvellement afin de minimiser l'impact éventuel des médicaments sur l'environnement» [92].

Une meilleure connaissance du cycle de vie des substances médicamenteuses dans l'environnement est indispensable pour mieux suivre les conséquences de leurs utilisations et de leurs rejets. Les enjeux de ces connaissances concernent non seulement la protection de l'environnement et en particulier le bon état des milieux aquatiques et des ressources en eau, mais aussi la santé publique. Un autre enjeu est celui de l'amélioration, mais aussi du coût des technologies de traitement des eaux résiduaires industrielles ou urbaines et des eaux destinées à la consommation humaine (RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie [93].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 3ème édition, Dunod « L'usine nouvelle », Aide-mémoire de l'ingénieur, Paris (France), 2009.
- [2] R. Abdelbaki, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [3] Hamzaoui S., Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [4] L. C. A. Oliveira, E. Pereira, I. R. Guimaraes, A. Vallone, M. Pereira, Joao P. Mesquita, K. Sapag. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents, Journal of Hazardous Materials, Elsevier, Pages 87-94, 2009.
- [5] Young, Nuts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17, 5th Edition, 521-579, 2005.
- [6] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, Carbon Volume 32, 4 (1994) 693-702, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90091-4)
- [7] Lambiotte, A. 1942. Process of continuous carbonation of cellulosic materials, Activated carbon (charcoal) processing US Patent #2,289,917.
- [8] Von Blucher, H., De Ruiter De. 1999. Process for producing granulated activate carbon. US Patent # 5,977,016.s, 2000.
- [9] Teng, H., Wang, S-C, Preparation of porous carbons from phenolformaldehydes resins with chemical and physical activation. Carbon 38: 817-824, 2000, [doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00160-8), 2000.
- [10] Whittaker M.P., Grindstaff L.I. (1974), 'Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder', US Patent #3,822,218. Assigned to Great Lakes Carbon.
- [11] Teng, C.L., Wang F-S. 1999. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5,976,484.
- [12] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. 2000. Synthesizing carbon from sludge. US Patent # 6,030,922.
- [13] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with ZnCl_2 and H_3PO_4 . Journal of Hazardous Materials, B119 (2005) 189-194.

- [14] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. 2001. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6,225,256.
- [15] Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. Carbon 30: 1111-1118.
- [16] E. Demirbas a, M. Kobya b, M.T. Sulak b, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, 2008. Bioresources Technology 99, 5368–5373.
- [17] Mansooreh Soleimani, Tahereh Kaghazchi * Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of olives stones – An agricultural waste. 2008, Bioresource Technology 99 , 5374–5383.
- [18] International Union of Pure and Applied Chemistry, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure & Applied Chemistry, issue 4, volume 57(1985), 603-619, <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [19] Cagnon B., Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2002.
- [20] Stoeckli, H.F, 1990, Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, Carbon, 28 (1), 1-6, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90086-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90086-E).
- [21] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. Singapore McGraw-Hill, 1991.
- [22] Ralph T. Yang, adsorbents: Fundamentals and applications, livre, WILEY-INTERSCIENCE, A John WILEY & sons, Inc, publication.
- [23] Khalili, N.R., M. N. Roberta, C. Damaris, N. Ortiz, Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. Effect of Zinc Chloride Activation, Carbon, 38, 1905-1915, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00043-9).
- [24] K.R. Justin Thomas, L. Chuan-Pei, A. Venkateswararao, H. Kuo-Chuan, Dyes and pigments, 2006, DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.07.034, 1-10.
- [25] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, **Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis**, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90091-4), Volume 32, Issue 4, 1994, Pages 693-702.
- [26] Benderdouche, N. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D. Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T. ORAN, 2004.
- [27] Coughlin, R.W, Ezra, F.S, 1968, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, Environ, Sciences Technology, 2, 291-297 DOI: 10.1021/es60016a002, 1968.

[28]Mattson, J.S., Mark Jr, H.B., Malbin, M.D., Weber Jr, W.J., Crittenden, J.C, 1969, Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, *J, Colloid, Int, Sci*, 31 (1), 116-130.

[29]Haydar, S, Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P, 2003, Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon*, 41 (3), 387-395.

[30]Villacañas, F., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2006, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J, Colloid, Int, Sci*, 293 (1), 128-136.

[31] Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Rarnón, M.V., Carrasco-Marin, F, 1995, Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33 (6), 845-851.

[32]Dogan, M.Alkan, A. Turkyilmaz, Y. Ozdemir, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **B109**: p. 141-148, DOI:10.1016/j.jhazmat.2004.03.003.

[33]Kannan, et al., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-A comparative study. *Dyes Pigments*, 2001. **51**: p. 25-40.

[34]A. M.M. Vegas, A. L. Cazetta, C.A. Garcia; V. C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material Flamboyant (*Delonixregia*) pods, DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.09.013, 2015.

[35]Limousy, L., Jeguirim, M., Dutournié, P., Kraiem, N., Lajili, M et Said, R. (2013) Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel*, vol. 107, p. 323-329.

[36]Yorexis González-Alfaro, Pilar Aranda, Francisco M. Fernandes, Bernd Wicklein, Margarita Darder, Eduardo Ruiz-Hitzky, Multifunctional Porous Materials Through Ferrofluids, <https://doi.org/10.1002/adma.201101364>, 2011.

[37]L.L. Ji, W. Chen, S.R. Zheng, Z.Y. Xu, D.Q. Zhu, Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes, *Langmuir* 25 (2009) 11608–11613.

[38]Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A, 2005, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J, Hazard, Mater*, B119, 189–194.

[39]A. Kaufmann, A. Kaenzig, Contamination of honey by the herbicide asulam and its antibacterial active metabolite sulfanilamide, *Food Addit. Contam.* 21 (2004) 564–571. doi:10.1080/02652030410001677790.

[40]Chen, et al., Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, 2003. **41**: p. 1979-1986, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00197-0)

[41]Marc Clause, Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, 2008

- [42] Carmen ManoleCrenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques nonbiodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [43] F. Boudrahem; A. Soualah; F. Aissani-Benissad, Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, 2011, dx.doi.org/10.1021/je1009569.
- [44] Xiaodong Ma fengOuyang, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, *Appl, Clay, Sci*, 24 (3-4), 159-166.
- [45] J. V. Flores, Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W, 2003, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electronwithdrawingand electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon*, 35 (9), 1339-1348.
- [46] K. Lamia, Adsorption des composés aromatiques sur des charbons actifs, Mémoire de Magister, 2007-2008, Université de Bejaia.
- [47] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur les adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale, Thèse de doctorat, université de Bejaia.
- [48]A. Ngomsik, A. Bee, J-M. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil and G. Cote, *J. Hazard. Mater.*, Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272, 2009, 166, 1043.doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.109.
- [49] Julien Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse ,2007
- [50] S. Yean, L. Cong, C. T. Yavuz, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate- Volume 20 issue 12, 2005, <https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0403>
- [51] H. Tavallali et A. Danechyar, Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluantsprésents dans les eaux, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2014.
- [52]Pignatello, J.J, 2000, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, *Adv, Agro*, 69, 1-73.
- [53] Smith, J.A., Galan, A, 1995, Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic CationBentonites from Water, *Environ, Sci, Technol*, 29, 685-692.
- [54] Weber, W.J., Morris, J.C, 1963, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89, 31-63.
- [55] S. Steewart, The adsorption of aniline on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J,Amer, Chem, Soc*, 40,1361-1403.
- [56] K. BRU,J. BLIN, G. VOLLE. pyrolysis of metal impregnated biomass: An annovativecatalytic way to produce gas fuel. *J. Anal.ApplPyrolysis*, 2006

- [57] J-P. PEREZ, R. CARLES, R. FLECKINGER. Electromagnétisme fondements et applications. Dunod. 2001.
- [58] G. Z. Kyzas, E. A. Deiyanni, N. K. Lazaridis, Magnetic modification of microporous carbon for dye adsorption, 2014.
- [59] S. Zhang , F. Liaoa, Y. Wanga, M. Li, L. Meng, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis (2011), doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.041.
- [60] I. Shah, R. Adnan, W. S. W. Ngah, N. Mohamed, Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics, (2015).
- [61] Emna E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption decolorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.
- [62] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [63] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [64] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [65] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de toulouse, Université de toulouse ,2007
- [66] Nora SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magistr. 2013. Université Souk-Ahras
- [67] Garten, V.A., Weiss, D.E, 1957, The chromene-carbonium ion couple in carbon, Australian Journal of chemistry, 10, 309.
- [68] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, Carbon, 41(4), 811-821.
- [69] L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales (Thomas Thiebaul) Thèse ; Université d'Orléans, 2015.
- [70] H. Hajar. La résistance bactérienne : mécanismes et méthodes de détection au laboratoire, Thèse de Doctorat, université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Royaume du Maroc, (2017).
- [71] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 2304–2347. doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [72] Kümmerer, K., "Antibiotics in the aquatic environment -A review –Part I." Chemosphere 75 (4): 417-434, 2009.

- [73] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*. 65 (2006) 725–759. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.
- [74] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Sci. Total Environ*. 407 (2009) 2711–2723. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.11.059.
- [75] AFSSAPS - Evaluation des risques sanitaires liés à la présence de résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine, 2010.
- [76] A.E. Smith, L.J. Milward, Thin-layer chromatographic detection of the herbicide asulam in soils and the identification of sulphanilamide as a minor soil degradation product, *J. Chromatogr. A*. 265 (1983) 378–381. doi:10.1016/S0021-9673(01)96737-8.
- [77] W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 1–15. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [78] A. Kaufmann, A. Kaenzig, Contamination of honey by the herbicide asulam and its antibacterial active metabolite sulfanilamide, *Food Addit. Contam.* 21 (2004) 564–571. doi:10.1080/02652030410001677790.
- [79] W. Li, Y. Shi, L. Gao, J. Liu, Y. Cai, Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China, *Chemosphere*. 89 (2012) 1307–1315. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.05.079.
- [80] X. Hu, Q. Zhou, Y. Luo, Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 2992–2998. doi:10.1016/j.envpol.2010.05.023.
- [81] K. Šinigoj-Gačnik, D.Z. Doganoc, Contamination of Farm Animals and Fishes from Slovenia with Heavy Metals and Sulfonamides, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64 (2000) 235–241. doi:10.1007/s001289910035.
- [82] S.Y. Won, C.H. Lee, H.S. Chang, S.O. Kim, S.H. Lee, D.S. Kim, Monitoring of 14 sulfonamide antibiotic residues in marine products using HPLC-PDA and LC-MS/MS, *Food Control*. 22 (2011) 1101–1107. doi:10.1016/j.foodcont.2011.01.005.
- [83] Q. Chu, D. Zhang, J. Wang, J. Ye, Multi-residue analysis of sulfonamides in animal tissues by capillary zone electrophoresis with electrochemical detection, *J. Sci. Food Agric.* 89 (2009) 2498–2504. doi:10.1002/jsfa.3756.
- [84] L. Migliore, C. Civitareale, G. Brambilla, S. Cozzolino, P. Casoria, L. Gaudio, Effects of sulphadimethoxine on cosmopolitan weeds (*Amaranthus retroflexus* L., *Plantago major* L. and *Rumex acetosella* L.), *Agric. Ecosyst. Environ.* 65 (1997) 163–168. doi:10.1016/S0167-8809(97)00062-5.
- [85] A.M. Mansour, Coordination behavior of sulfamethazine drug towards Ru(III) and Pt(II) ions: Synthesis, spectral, DFT, magnetic, electrochemical and biological activity studies, *Inorganica Chim. Acta*. 394 (2013) 436–445. doi:10.1016/j.ica.2012.08.025.

- [86] A. Guzmán-Vázquez de Prada, A.J. Reviejo, J.M. Pingarrón, A method for the quantification of low concentration sulfamethazine residues in milk based on molecularly imprinted clean-up and surface preconcentration at a Nafion-modified glassy carbon electrode, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 40 (2006) 281–286. doi:10.1016/j.jpba.2005.07.022.
- [87] N. Kemper, Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecol. Indic.* 8 (2008) 1–13. doi:10.1016/j.ecolind.2007.06.002.
- [88] H. Dolliver, K. Kumar, S. Gupta, Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil., *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 1224–1230. doi:10.2134/jeq2006.0266.
- [89] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat. Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [90] Keil F (2008). Stratégies à la Gestion des Résidus de Médicaments dans l'Eau Potable. Institut de Recherche Sociale-Ecologique. (ISOE) GmbH, Projet de recherche start.
- [91] Haguenoer Jean-Marie (2010). Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique? « Santé publique », 22 (3) : 325-342.
- [92] A. Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Sciences agricoles, Université Paris-Est, 2010.
- [93] Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie (2008). « Médicament et environnement ».
- [94] Yan Q , Zhang Z , Zhang Y , Umar A , Guo Z , O'Hare D , Wang Q . Hierarchical Fe₃O₄ core-shell layered double hydroxide composites as magnetic adsorbents for an-ionic dye removal from wastewater. *Eur J InorgChem* 2015;2015:4182–91.
- [95] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, 2017, DOI:10.1038/s41598-017-12805-6.
- [96] Vincent Rocher. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. 2008 Thèse Université pierre et marie curie. France
- [97] X.Q. Yu, L.P. Zhang, M. Liang, W.L. Sun, PH-dependent sulfonamides adsorption by carbon nanotubes with different surface oxygen contents, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 363–371.
- [98] L.L. Ji, W. Chen, S.R. Zheng, Z.Y. Xu, D.Q. Zhu, Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes, *Langmuir* 25 (2009) 11608–11613.
- [99] K. Liu, S.Y. Zhang, X.Y. Hu, K.Y. Zhang, A. Roy, G. Yu, Understanding the adsorption of PFOA on MIL-101(Cr)-based anionic-exchange metal-organic frameworks: comparing DFT calculations with aqueous sorption experiments, *Environ. Sci. Technol.* 14 (2015) 8657–8665

[100] X.Q. Yu, L.P. Zhang, M. Liang, W.L. Sun, PH-dependent sulfonamides adsorption by carbon nanotubes with different surface oxygen contents, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 363–371, DOI: 10.2166/wst.2016.246.

[101]Uddin, M. N., Akter, J. &Manchur, M. A. Cyano Bridged Bimetallic Compounds of the Type M^{2+} -NC- Fe^{3+} (M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd) Using the $[Fe(CN)_6]^{3-}$ Building Block and their Antibacterial Evaluation. *Orbital-The Electronic Journal of Chemistry* 5, 257–263 (2014).

[102] Cho W., Park S. & Oh M. Coordination polymer nanorods of Fe-MIL-88B and their utilization for selective preparation of hematite and magnetite nanorods [J].*Chemical Communications* 47, 4138–4140 (2011), DOI:10.1039/C1CC00079A

[103]Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, 2017, DOI:10.1038/s41598-017-12805-6.

Chapitre II
Matériels et
méthodes

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

La partie expérimentale peut être scindée en deux parties principales : la première partie porte sur la préparation des charbons actifs et leur magnétisation. Les matériaux obtenus ont été analysés par différentes techniques ; DRX, FTIR, ATG et détermination du pH_{pzc} .

La deuxième partie est consacrée aux tests d'adsorption d'un antibiotique, en l'occurrence la sulfaméthazine sur les charbons actifs précédemment préparés. Un charbon actif commercial est utilisé en guise de comparaison.

II.1. Caractéristiques physico-chimique des produits utilisés

Tout au long de la partie expérimentale, plusieurs produits chimiques ont été utilisés pour la fabrication des différents charbons actifs. Le tableau suivant présente les caractéristiques physico- chimiques des produits utilisés.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico- chimiques des produits utilisés.

Produits chimiques	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (g/L)	Pureté (%)	Origine
Chlorure de fer III anhydre	FeCl ₃	162	920	98	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Sulfate de fer II heptaédrique	FeSO ₄ . 7H ₂ O	278	295	99,50	SIGMA- ALDRICH
Chlorure de sodium	NaCl	58,4	358,5	99,50	SIGMA- ALDRICH
Soude Caustique	NaOH	40	1090	99	CHIM- OZA
Acide Phosphorique	H ₃ PO ₄	98	548	85	SIGMA- ALDRICH
Sulfaméthazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	278,33	1,5	99	/
Acetonitrile (HPLC grade)	CH ₃ CN				Fisher Scientific

II 2.A. Préparation, caractérisation et magnétisation des charbons actifs

II.2.A.1. Origine du précurseur

Le marc de café, objet de notre travail, a été obtenu après collecte des déchets de café d'une cafétéria. Ce déchet a été lavé abondamment pour éliminer toutes les impuretés s'y

trouvant. Le marc de café propre, a été séché dans une étuve réglée à 100°C. Le matériau sec est stocké à l'abri de l'humidité en attendant son utilisation dans la préparation du charbon actif.

II.2.A.2. Préparation du charbon actif par imprégnation avec l'acide phosphorique

Le charbon préparé en laboratoire en utilisant le marc de café a été activé chimiquement avec de l'acide phosphorique H_3PO_4 , selon le protocole suivant :

- Une masse définie de marc de café est mélangée à une solution d'acide phosphorique de façon à former un mélange homogène avec un taux d'activation utilisé de 50% ;
- Le mélange marc de café-solution est introduit dans une étuve réglée à 85 °C et maintenu à cette température pendant 7 heures ;
- l'échantillon est réparti dans des creusets en porcelaine puis réintroduit dans l'étuve pendant 24 heures à 110 °C;
- Les creusets sont introduits dans un four soumis à une purge à l'azote pendant 10 min avant de déclencher le programme de chauffage : la vitesse de chauffe est fixée à 10 °C/min et la température finale de carbonisation (ou pyrolyse) est fixée à 600 °C sous un flux d'azote de 150 cm³/min ;
- l'échantillon y est maintenu pendant 1 heure à la température finale de pyrolyse avant de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante sous atmosphère d'azote pour éviter son oxydation ;
- le pyrolysât obtenu est pesé afin de déterminer le rendement de la pyrolyse.

II.2.A.3. Préparation des charbons actifs magnétisés

La préparation des charbons actifs magnétisés a été réalisée suivant protocole suivant :

Le charbon actif obtenu précédemment par imprégnation à l'acide phosphorique a été magnétisé comme suit :

- Nous avons introduit une quantité de ($FeSO_4, 7H_2O$ (14 mmol) + $FeCl_3$ (14mmol)) dans 150mL d'eau distillée ;
- Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution des sels sous agitation ;
- Une masse définie du charbon actif est ensuite ajouté à la solution précédente;
- Le tout est porté à 80°C pendant 1 heure de temps, sous reflux et sous agitation,

- 100 ml d'une solution de soude à 5M est ajoutée goutte à goutte pendant cinq (05) minutes pour précipiter l'excès de fer;
- Le mélange est filtré pour récupérer le solide ;
- Ce dernier est lavé abondamment jusqu'à pH neutre ;
- Le solide est étuvé jusqu'à séchage complet et stocké, prêt à l'emploi.

Un charbon actif commercial (CAC) a été utilisé comme référence.

Celui-ci a également subi une magnétisation selon le protocole précédent.

Le charbon actif commercial est produit à partir du bois par activation physique (la vapeur d'eau). (Dimension des particules de 1,5 mm, origine : PROLABO).

II.2.A.4. Le rendement de synthèse des charbons actifs préparés

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W_f) à celui du déchet de café sec (W_0) [1]:

$$Rendement = \frac{W_f}{W_0} * 100$$

Le tableau suivant présente les résultats des rendements des différents charbons actifs obtenus :

II.2.B. Méthode de caractérisation des différents charbons actifs préparés

Afin de connaître les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs étudiés, nous avons procédé à leur analyse par différentes techniques.

II.2.B.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les charbons actifs.

Selon le protocole proposé par Rivera- Utrilla et al. [2], des aliquotes de 50mL de solution de NaCl à 0,01M sont préparées dans plusieurs erlens. Leurs pH sont ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0,01M. Une fois le pH constant, 0,15 gramme de

charbon actif est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le correspond au point où $pH_i = pH_f$ [2].

II.2.B.2. Analyse thermique : ATG, DTG

Les analyses thermiques se basent chacune sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température et du temps.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique mesurant la variation de masse du solide lorsqu'il est soumis à une programmation de température avec le temps sous atmosphère contrôlée. Cette variation nous renseigne sur les transformations éventuelles subies par le matériau ; comme une perte de masse (décomposition, transformation de phase) ou un gain de masse (fixation de gaz ou oxydation).

L'objectif de cette analyse est de reproduire les différentes transformations susceptibles de se produire lorsque le matériau subit une pyrolyse.

II.2.B.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide ; dite aussi analyse structurale.

L'analyse des matériaux par diffraction des rayons X, est réalisée grâce au diffractomètre dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [3]: $\lambda = 2d \sin \theta$

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

II.2.B.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU FTIR 8000 », piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface [4].

II.3. Etude de l'adsorption de la sulfaméthazine sur les charbons actifs préparés

II.3.1. Préparation de la solution de sulfaméthazine

Une solution mère de sulfaméthazine de 720mg/L a été préparé et a servi à la préparation des solutions filles, de concentration allant de 10mg/L à 100mg/L suite à des dilutions successives. L'ajustement du pH des solutions de SMT a été effectué en utilisant des solutions de HNO_3 et de NaOH concentrés.

La mesure du pH a été réalisée à l'aide du pH-mètre de type HANNA INSTRUMENT pH 210.

II.3.2. Méthodes et appareils de mesure pour les tests d'adsorption

II.3.2.1. Analyse HPLC

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ou (HPLC) en anglais, est une technique analytique ou séparative relativement simple et rapide. Elle permet l'analyse des composants majeurs ou des traces[5].

Dans cette technique, un solvant ou un mélange de solvants (phase mobile ou éluant) parcourt une colonne contenant des particules poreuses, appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange ou solutés sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention, il résulte que les constituants du mélange injecté se

déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé dans le temps appelé chromatogramme. En présence du fluide porteur seul, le signal est constant, constituant la ligne de base; au passage de chaque soluté séparé, le signal enregistré par le détecteur approprié prend la forme d'un pic. Dans des conditions chromatographiques données, le temps de rétention (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance.

L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permettent de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté après une procédure de calibration [6].

Tableau II.3. Méthode de calibration HPLC pour le suivi du sulfaméthoxazole.

Phase mobile (Aqueux/Organique)	Eau ultra pure / Acétonitrile
Méthode d'éluion utilisée	Isocratique
Composition volumique (Aqueux/Organique)	65/35
Débit d'éluant	0,5 mL.min ⁻¹
Température de la colonne	30°C
Longueur d'onde utilisée pour la détection de la Sulfaméthazine	268 nm
Durée de la méthode	8 min
Temps de rétention du sulfaméthoxazole	7min

II.3.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est déterminée à partir des solutions étalons préparées précédemment. Une fois les solutions étalons prêtes, on procède à une analyse HPLC de ces dites solutions, pour déterminer les surfaces correspondantes, ce qui nous permettra par la suite de déterminer les concentrations des solutions lors des essais d'adsorption.

A partir des résultats obtenus, nous obtenons le tracé de la courbe d'étalonnage suivante :

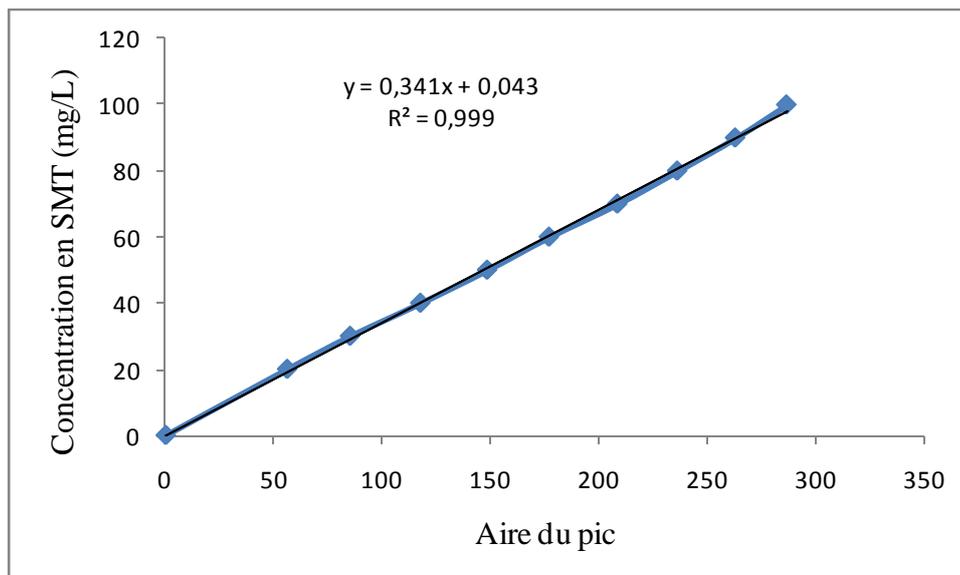


Figure II.1. Courbe d'étalonnage de la sulfaméthazine/ HPLC

II.3.3. Tests d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption de la sulfaméthazine ont été réalisées dans un réacteur batch (Figure.II.2) en mettant en contact une masse de 250 mg d'adsorbant avec 250 mL d'une solution de l'antibiotique à 100 mg/L. L'ensemble est soumis à une agitation fixe de 300 tr/min, à température ambiante et à pH désiré. Le suivi de la concentration résiduelle de la solution en fonction du temps de contact solide-solution est réalisé en faisant des prélèvements à intervalles de temps réguliers.

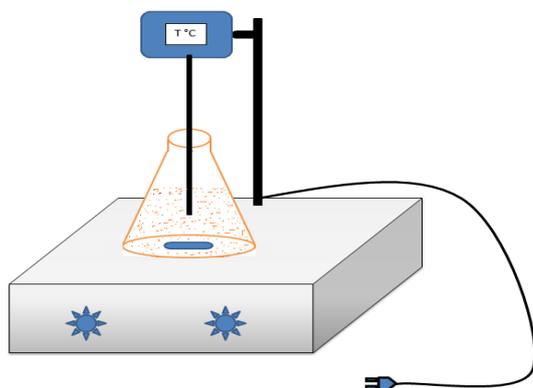


Figure II.2 Dispositif expérimental de l'adsorption

II.3.3.1. calcul de la quantité adsorbée

La quantité fixée sur la masse considérée de l'adsorbant est calculée à partir de la formule suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) * V / m$$

Où

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale en polluant (mg/L) ;

C_t : Concentration en polluant à l'instant t (mg/L) ;

V : Volume de la solution traitée (L) ;

m : Masse du charbon utilisé (g).

II.3.3.2. Rendement d'adsorption

L'estimation du rendement d'adsorption de l'antibiotique s'est faite en utilisant l'équation suivante

$$R(\%) = 100 * (C_0 - C_t) / C_0$$

Chapitre III
RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Les différentes techniques d'analyse des matériaux préparés ont permis à chaque niveau de caractérisation d'obtenir des résultats sur l'analyse structurale, l'analyse de la chimie de surface et l'analyse thermique. Des tests d'adsorption ont été réalisés pour situer l'efficacité de nos matériaux.

Il est à signaler que le premier objectif visé dans ce travail est de magnétiser des charbons actifs afin de faciliter la séparation après adsorption. De plus, il aurait été intéressant de comparer leur force d'aimantation en utilisant un magnétomètre. Faute de moyen, nous nous sommes contentés de préparer, de caractériser et de tester leur capacité à adsorber une molécule organique en l'occurrence la sulfaméthazine, afin de comparer leur efficacité par rapport au processus d'adsorption.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties : la première est consacrée au traitement et à l'interprétation des résultats des caractéristiques physico-chimiques des différents matériaux, et la seconde partie porte sur la comparaison de la capacité d'adsorption de la sulfaméthazine sur les matériaux étudiés, et donc déterminer le charbon le plus performant.

III.A. Caractérisation des charbons préparés avant et après magnétisation

III.A.1. Analyse structurale : Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX relatifs aux matériaux non magnétisés analysés sont présentés sur la figure III.1.

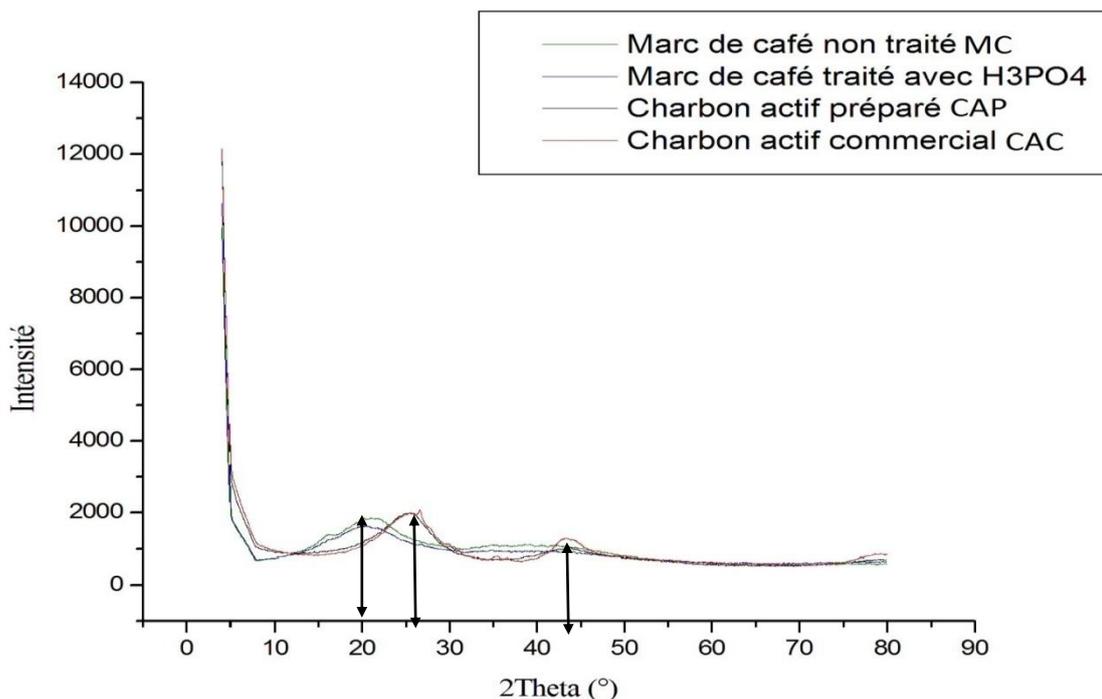


Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X du MC, MCT, CAP et CAC

Cette figure montre en générale, une structure amorphe pour tous les matériaux.

Pour le mac de café non traité et le marc de café traité avec le H_3PO_4 à 50%, les diagrammes de diffraction présentent un pic à 21° qui est attribué à la présence de la cellulose native [7].

Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs (CAP et CAC) montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à 25 et 44° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone/graphite et l'hémicellulose déshydratée [7].

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus par D. Mohan et al. montrant un seul grand pic centré à environ $2\theta = 24^\circ$ a été observé dans le charbon actif confirmant la nature amorphe de ce charbon [8, 9, 10, 11, 12].

Selon L. Ai et al., le pic de diffraction à $2\theta = 25,8^\circ$ peut être indexé comme la réflexion (002) de la structure hexagonale du graphite, dans le cas des charbons actifs [13].

Les charbons actifs obtenus ont subi une magnétisation selon le protocole défini le chapitre II. Les résultats de la diffraction des rayons X de CAC, CACM, CAP et CAPM, sont représentés sur la figure III.2 :

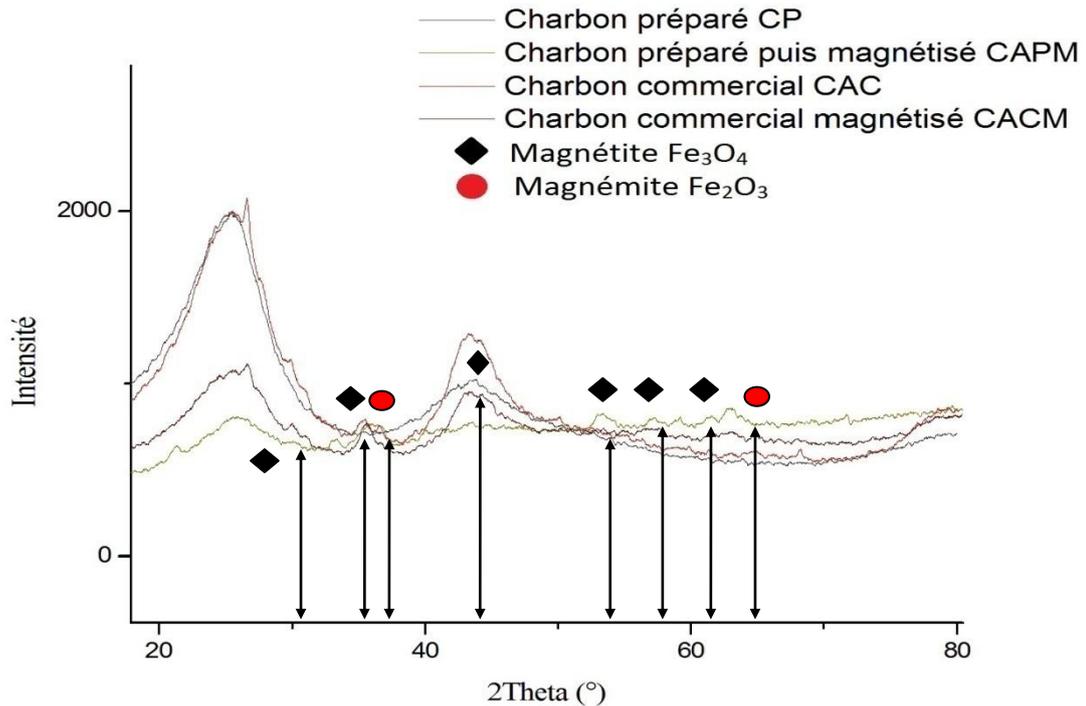


Figure III.2. Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux bruts et de différents charbons actifs préparés et magnétisés CAP, CAC, CACM et CAPM.

Les résultats obtenus montrent que les spectres de diffraction des rayons X pour la forme magnétisée des deux charbons présentent des pics à $2\theta = [25,44^\circ]$ moins intenses que ceux obtenus pour CAP et CAC. Ce résultat peut être attribué aux interactions entre Fe et les groupes fonctionnels sur la surface des deux charbons actifs et qui auraient perturbé la structure du carbone graphitique et conduit au réarrangement de la structure des deux charbons actifs [10].

On note l'apparition d'une structure cristalline légère pour le CACM et CAPM des échantillons pour $2\theta = [32, 35, 45, 55, 58, 62, 64]$.

Les échantillons CACM et CAP possèdent également une certaine cristallinité suite à la formation de nanoparticules de maghémite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) et/ ou de magnétite (Fe_3O_4) lors de l'imprégnation du fer. Des pics représentant les phases cristallines de l'hématite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), de la maghémite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) et de la magnétite ($-\text{Fe}_3\text{O}_4$) dans la gamme de $2\theta = [30-60^\circ]$ sont visibles dans le motif. Les résultats sont confirmés par les travaux de I. Shah et al. [10].

Z. Georges et al. [25] ont préparé un charbon actif magnétisé par imprégnation d'un charbon actif commercial avec le chlorure de fer ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$). L'analyse DRX du charbon actif magnétisé a révélé la présence de la magnétite.

III.A.2. Analyse de la chimie de surface

L'analyse chimique de surface de l'ensemble des matériaux préparés a été réalisée en déterminant:

- Le pH_{pzc} pour l'ensemble des matériaux ;
- La nature des groupements fonctionnels de surface par la spectroscopie infrarouge.

III.A.2.1. Le pH de point de charge nulle ou zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} est un autre paramètre très important pour la caractérisation des adsorbants car il permet de connaître la charge superficielle d'un adsorbant en fonction du pH de la solution où il se trouve. Le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupements fonctionnels de surface. Il dépend de l'origine du précurseur et du mode de modification envisagé.

Tableau III. 1. Valeurs du pH_{pzc} des différents matériaux préparés.

Adsorbants	pH_{pzc}	Caractère
MC	7,4	Basique
MCT	3,9	Acide
CAP	3,53	Acide
CAC	7,95	Basique
CAPM	7	Acide
CACM	6,6	Acide

Les résultats montrent que la valeur de pH_{pzc} pour la plupart des charbons préparés est de caractère acide. Toutefois, le marc de café non traité, ainsi que le charbon actif commercial utilisé, ont un pH_{pzc} supérieur à 7 qui leur attribue un caractère basique.

III.A.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre infrarouge relatif au marc de café non traité est présenté comme suit sur la figure III.4 :

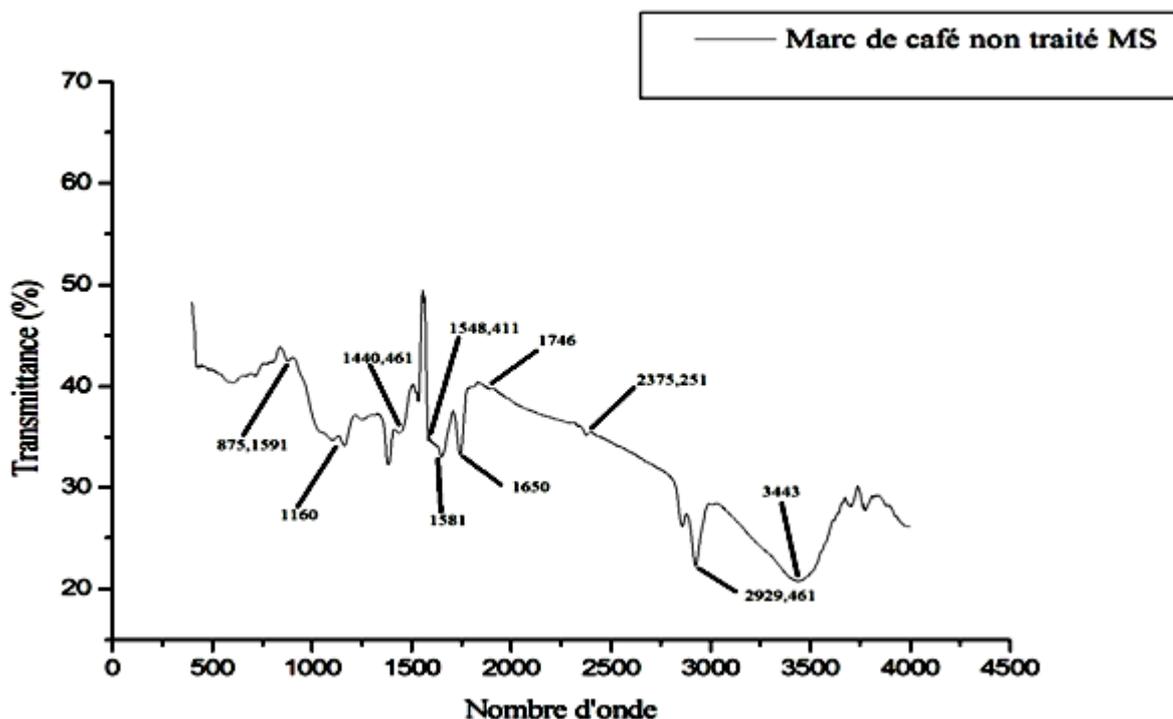


Figure III.4. Spectre infrarouge du marc de café non traité MS.

Le spectre correspondant au marc de café simple est représenté sur la figure III. 4.

Il contient des bandes correspondant aux pics suivants :

- 3443 cm^{-1} qui correspond au groupement O-H de la fonction phénol. Les bandes d'absorption se trouvent dans le domaine 3100- 3600 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des hydroxyles fixés sur la surface du charbon et à l'eau chimisorbée sur le charbon [15] ;
- 2929,461 cm^{-1} et 2857,31 cm^{-1} sont des bandes d'absorption qui correspondent à la vibration de valence de la liaison C-H de structures aliphatiques, oléfiniques ou aromatiques. La première correspond au groupement $-\text{CH}_2$ alors que la seconde correspond au groupement $-\text{O}-\text{CH}_3$ [16] ;
- 2375,251 cm^{-1} et 2337,721 cm^{-1} qui correspond à une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ des alcynes. Les bandes d'absorption se trouvent dans le domaine 1700- 2700 cm^{-1} [17] ;

- 1746,191 cm^{-1} qui correspond à des pics dans le domaine 1 640-1 760 cm^{-1} montre la présence de vibrations d'étirement C = O de l'aldéhyde, de l'acide carboxylique, des cétones et des esters [18] ;
- 1650 cm^{-1} qui correspond à une bande forte autour 1 646 cm^{-1} peut être affectée à la vibration d'étirement des cycles aromatiques C = C, qui est renforcée par des groupes fonctionnels polaires et alcènes [19] ;
- 1581 cm^{-1} qui correspond à une bande d'absorption se trouvant dans le domaine 1550- 1630 cm^{-1} . Elle correspond à un étirement de la vibration en aromatiques C=C [20] ;
- 1548,411 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence du groupement C=O du groupement carbonyle [16] ;
- 1440,461 cm^{-1} et 1385,661 cm^{-1} qui correspondent aux bandes d'absorption se trouvant dans le domaine 1380- 1470 cm^{-1} . Elles sont formées par un chevauchement de bandes d'adsorption imputables aux groupements de types hydroxydes de surface et aux vibrations dans le plan de la liaison C-H dans plusieurs structures de C=C-H [21] ;
- 1160,71 et 1091,471 cm^{-1} correspondant aux bandes localisées dans le domaine entre 1000 et 1350 cm^{-1} , peuvent correspondre à la vibration de valence de la liaison C-O et les liaisons de type O-H des groupements carboxyliques, phénoliques, éthers et lactoniques [21]. Mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique [21].
- 875,1591 cm^{-1} et 808,8221 cm^{-1} correspondent à la bande localisée dans le domaine entre 900 et 730 cm^{-1} . Elles sont attribuées à la vibration de déformation du C-H aromatique. Les bandes en deçà sont imputées à la vibration de déformation de la liaison hydroxyle [22] ;

Après avoir subi un traitement, nous obtenons du marc de café imprégné avec du H_3PO_4 , ainsi qu'un charbon actif issu de la pyrolyse de ce dernier. Un charbon actif commercial est utilisé comme référence.

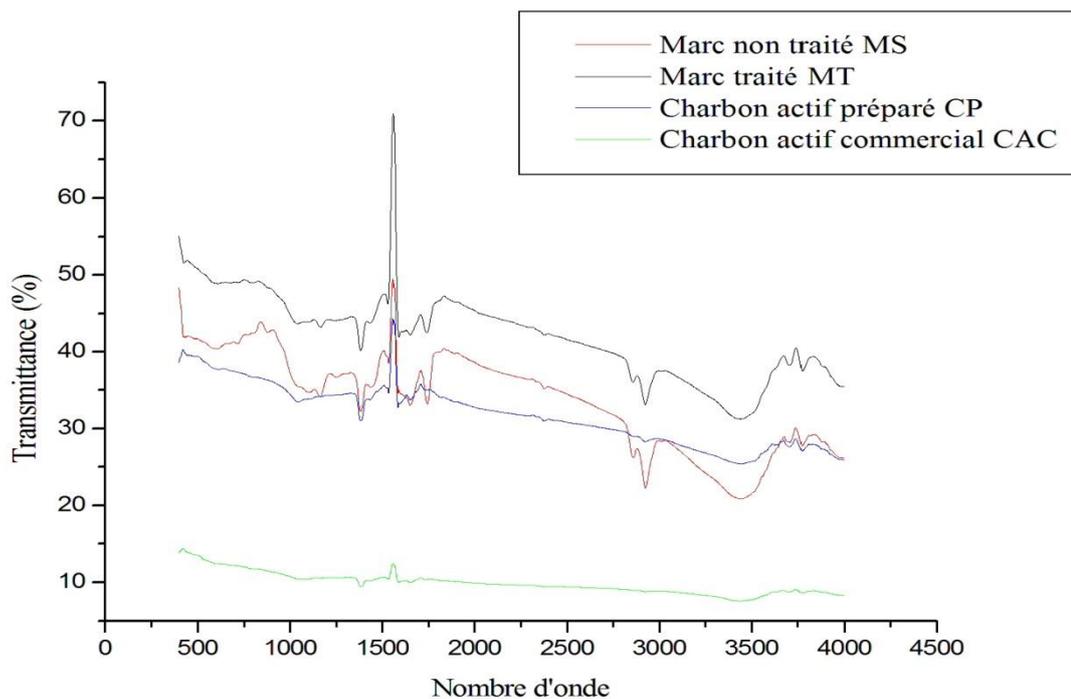


Figure III.5. Spectre infrarouge de MC, MCT et CAP

Les spectres correspondants au marc de café traité et non traité ainsi qu'au charbon préparé montrent une similitude par rapport aux types de fonctions. La différence réside dans l'intensité des pics. La présence du groupement hydroxyle de la fonction phénolique et la fonction carboxylique offre à la surface du charbon un caractère acide, tandis que la fonction carbonyle et quinone donnent un caractère basique à la surface des charbons.

Le charbon préparé exhibe des groupements de surface acides et basiques mais le caractère acide l'emporte sur le basique.

Le charbon actif préparé, ainsi que le charbon actif commercial ont subi une magnétisation selon un protocole décrit précédemment dans le chapitre II.

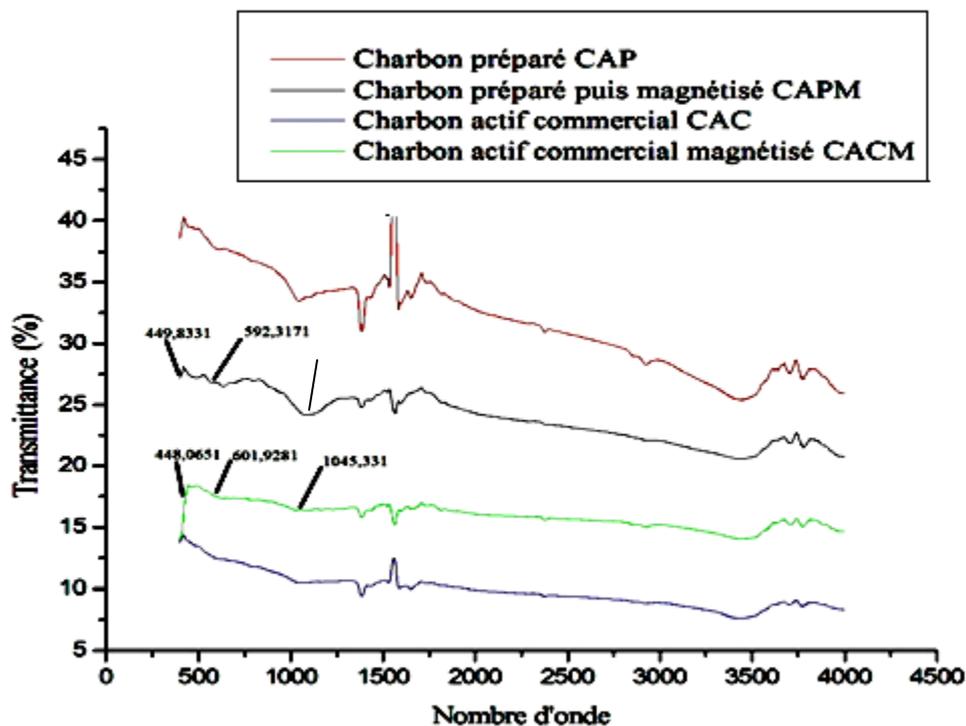


Figure III.6 .Spectre infrarouge de CAP, CACM, CAPM et CACM

Les résultats de l'analyse FTIR des charbons actifs sans et après magnétisation sont représentés sur La figure III.6.

Nous remarquons que les spectres infrarouges de ces charbons actifs et de leurs formes magnétisées sont similaires. La différence réside surtout au niveau de l'intensité des pics.

Nous avons noté également l'apparition de nouveaux pics pour le CAPM et le CACM, à 448,06, 592, 601,9 et à 1045,331 cm^{-1} . Ces pics sont caractéristiques de présence de fer dans la structure des deux charbons actifs. En effet, les pics aigu à 1045 et à 1084,6 cm^{-1} dans le CACM et le CAPM peut être attribués à la fixation du fer sur l'oxygène à travers interactions de type $\pi - \pi$, c'est-à-dire (Fe-O), sur des surfaces modifiées par le fer qui étaient présumées être dues à des complexes d'oxyde de fer, résultat rapporté par I Shah et al. [10]. Cependant, certains chercheurs ont également indiqué que les bandes d'absorption dans la région 1100-1050 cm^{-1} sont dues aux vibrations C-O résultant du clivage catalytique de l'incorporation de fer, formant les oxydes de fer à la surface du charbon actif modifié au fer [34].

Concernant le reste des pics, ils sont attribués à la présence des deux formes oxydées de fer, la magnétite et la magnémitte [35,36].

En conclusion, tous les charbons actifs analysés présentent une chimie de surface assez vaste et modifiée par l'imprégnation au fer. Le caractère acide de certains et basique des autres a été confirmé par cette analyse.

III.B. Etude du processus d'adsorption de la sulfaméthazine sur les différents matériaux préparés

L'adsorption de la SMT sur les différents charbons actifs a été étudiée sur le charbon actif préparé à partir de marc de café, avant et après magnétisation.

III.B.1. Adsorption de la STM sur le charbon préparé

Les essais d'adsorption de l'antibiotique sur les différents adsorbants sont conduits suivant la procédure expérimentale décrite précédemment (chapitre II).

L'évolution des quantités de la sulfaméthazine adsorbées sur le MC, MCT, CAP et CAC en fonction du temps, est représentée sur la figure III.11.

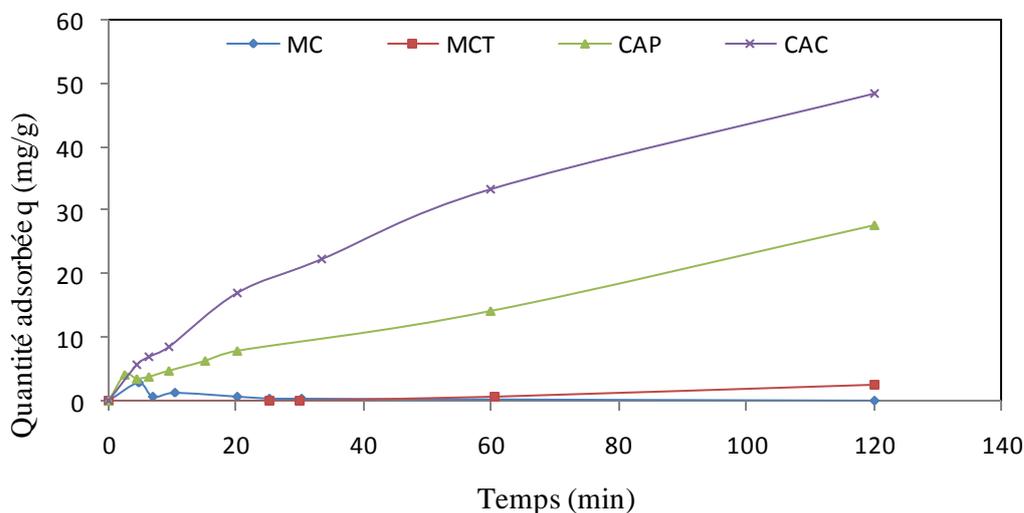


Figure III.11. Evolution de la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur MC, MCT, CAP et CAC en fonction du temps. ($C_0= 100$ ppm, pH=6, $C_M = 1$ g/L)

Les résultats obtenus sur les matériaux utilisés révèlent que la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur le marc de café, le marc de café traité avec l'acide phosphorique,

le charbon actif préparé et le charbon actif commercial sont respectivement 0,067mg/g, 2,58mg/g, 27,81 mg/g et 48,44mg/g.

Le charbon actif commercial est le plus performant comparé aux restes des matériaux. Cette différence peut être attribuée à la différence des propriétés physico-chimiques des matériaux. En effet, le choix de l'agent d'activation ainsi que le taux d'imprégnation a eu une forte influence sur la structure des pores des charbons actifs, et donc sur la capacité d'adsorption.

F. Boudrahem et al. [26] ont travaillé sur du charbon actif préparé à partir de marc de café et activé avec H_3PO_4 . Ainsi, un faible taux d'imprégnation conduit à des charbons actifs essentiellement microporeux. Pour des rapports d'imprégnation intermédiaires et élevés, les charbons actifs avec une distribution plus large de la taille des pores (des micropores aux mésopores) ont été obtenus avec une surface spécifique élevée. L'activation chimique du charbon avec H_3PO_4 conduit à la formation de mésopores et même des macropores.

Nous remarquons aussi que la capacité d'adsorption du marc de café est améliorée par le traitement à l'acide phosphorique. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la surface spécifique de l'adsorbant a été améliorée grâce à l'imprégnation à l'acide, au développement de la microporosité, aux groupes fonctionnels acides et à la disponibilité de plus de sites d'adsorption [26]. Concernant le CAC, la quantité de STM est plus importante comparée à celle obtenue sur le CAP car le processus est plus performant entre entités neutres en effet, à pH=6, le CAC et l'STM sont neutres.

III.B.2. Comparaison de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé à sa forme magnétisée

La capacité d'adsorption des deux charbons actifs précédents (CAP, CAC) sur l'antibiotique a été comparée à celle obtenue en utilisant leurs formes magnétisées (CAPM, CACM).

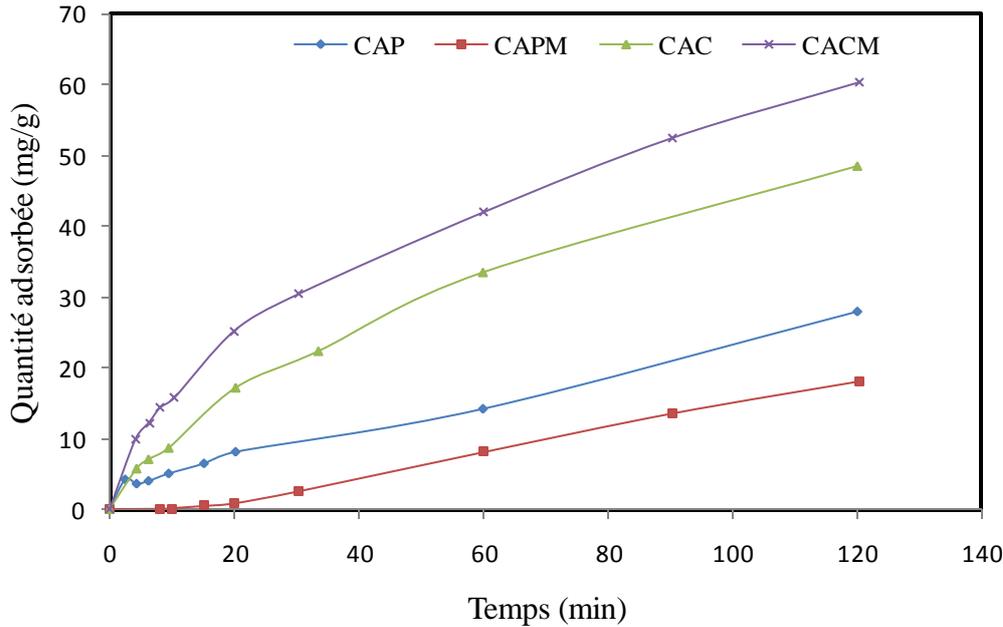


Figure III.12. Evolution de la quantité de sulfaméthazine adsorbée sur CAP, CAC en fonction du temps, CAPM et CACM ($C_0= 100\text{ppm}$, $C_M= 1\text{g/L}$, $\text{pH}=6$).

La figure III.12 présente les quantités de la STM adsorbées en fonction du temps pour CAP, CAC, CAPM et CACM.

Le charbon actif commercial magnétisé offre une meilleure capacité d'adsorption ($60,41\text{mg/g}$) par rapport aux autres charbons ; $18,11$, $27,81$ et $48,43\text{mg/g}$ pour le CAPM, CAP et le CAC respectivement. Nous remarquons également, que le charbon actif préparé adsorbe mieux que sa forme magnétisée. Un résultat similaire a été trouvé dans plusieurs travaux de recherche.

R. S. Juang et al. [8] ont magnétisé un charbon actif commercial par imprégnation avec le FeCl_3 . Ils ont rapporté le charbon actif non magnétisé présente une meilleure capacité d'adsorption du méthyle orange par rapport à celui magnétisé, puisque celle-ci passe de 240mg/g à 215mg/g après 20 minutes de contact solide-liquide. Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que lorsque les poudres de charbon actif sont reliées à des nanoparticules magnétiques, leurs surfaces spécifiques sont généralement réduites drastiquement [13], ce qui engendre la diminution de la quantité adsorbée en colorant sur le charbon actif magnétisé. Ce résultats a été également constaté par d'autres auteurs [31, 32, 33]. La réduction de la surface spécifique du matériau est inversement proportionnelle au rapport CA/Fe.

Le mécanisme d'adsorption de la STM sur les différents charbons actifs peut s'expliquer comme suit :

Le processus d'adsorption de la sulfaméthazine dépend fortement de pH de la solution car il peut changer la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la spéciation de SMT dans la solution.

Les formes dans lesquelles la SMT existe en solution dépendent du pH du milieu. En effet, ses constantes de dissociation sont de $pK_{a1}=2,28$ et de $pK_{a2}=7,42$ (Figure III.15)

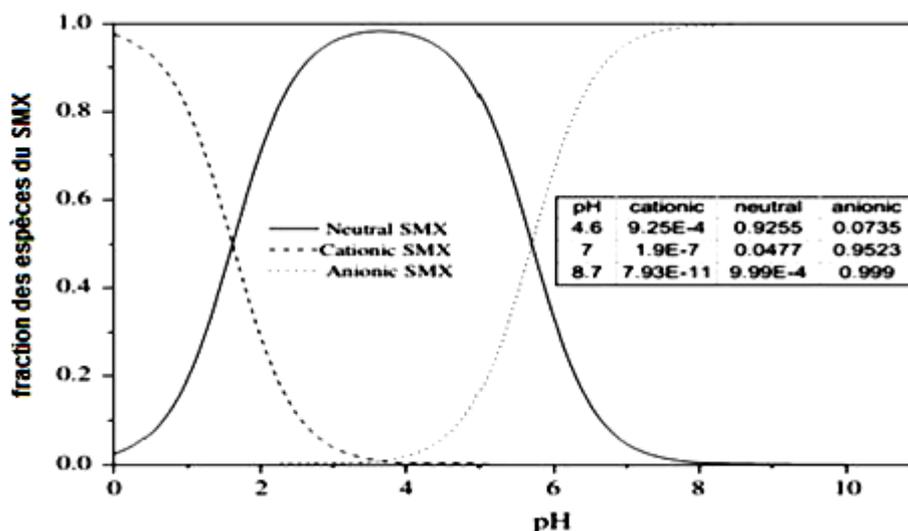


Figure III. 15. Fraction des espèces SMX en fonction du pH [40]

Selon le pH initial de la solution, la sulfaméthazine peut prendre une forme cationique, neutre ou anionique. Des capacités d'adsorption élevées ont été atteintes à des valeurs de pH = 4 et 6, ($pH > pH_{pzc}$) des charbons actifs, valeurs comprises entre pK_{a1} et pK_{a2} , où la sulfaméthazine existe presque complètement sous forme neutre, indiquant que la sulfaméthazine neutre est facilement adsorbée sur le charbon actif par rapport à celle sous forme cationique ou anionique. Avec une diminution du pH, la proportion de sulfaméthazine neutre diminue et celle de sulfamide anionique augmente progressivement et donc la capacité d'adsorption des charbons devrait diminuer [41].

De plus, à $pH < 5$, la charge négative des groupes fonctionnels acide oxygénés démontrent qu'il existe une forte interaction électrostatique avec le centre cationique ($-NH_3^+$) de la sulfaméthazine, ce qui peut fortement améliorer la capacité d'adsorption de la molécule.

En effet, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène identifiés par les spectres FTIR ont favorisé l'adsorption de la sulfaméthazine en facilitant les interactions de la liaison hydrogène entre la surface des charbons actifs et la sulfaméthazine. Il est clair à partir de la

figure III.7 que des pics d'absorption larges à 3400 et 2850 cm^{-1} indiquent la présence de $-\text{OH}$ sur la surface des charbons actifs.

Ces liaisons hydrogène intermoléculaires ont amélioré les interactions de surface entre la sulfaméthazine et le CA, ce qui devrait contribuer à l'excellente affinité d'adsorption de la sulfaméthazine sur CA.

L'électron du cycle benzénique de la molécule peut être attiré par groupements, l'amine et le sulfoamine de la sulfaméthazine initialement neutre, ce qui en fait d'elle un accepteur d'électrons π . Et donc sera attirée par le charbon qui est chargé négativement [42].

De plus, l'adsorption de sulfaméthazine est plus élevée que celle sur les charbons magnétisés ; Cela peut être dû à l'interaction entre l'ion Fe et la sulfaméthazine ; La structure moléculaire de la sulfaméthazine présente des groupes alcalins $-\text{NH}_2$ et $-\text{OH}$ qui peuvent se lier avec des ions métalliques ou générer une liaison hydrogène. De nombreuses études ont prouvé des interactions de coordination entre l'ion de métal lourd dans notre cas le fer et les groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{OH}$. Ainsi, il est extrêmement facile pour la sulfaméthazine d'être adsorbé par des particules solides et être retiré de la solution aqueuse [23].

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] R. ABDELBAKI, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, 2010.
- [2] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12), 1209-1215.
- [3] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael Shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1628-1633.
- [4] Marsh and Francisco Rodriguez-Reinoso, Activated carbon, chapter 4, characterization of Activated carbon, pages 143-242.
- [5] Rohrbasser C. (2006). Les chromatographies liquides. *Cours d'analyse instrumentale*. Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Freiburg. Allemagne.
- [6] Velichkova F. A (2014). Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). L'université de Toulouse.
- [7] A. E. Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose. *Biochem. Eng. J.* 40 (2008) 8-18.
- [8] R.-S. Juang et al., Synthesis of magnetic Fe₃O₄/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.005>.
- [9] Xu J, Hong B, Jin H, Jin D, Peng X, Wang X. Magnetically separable CoFe₂O₄/CoxFey/activated carbon composites for Cd(II) removal from wastewater. *Appl Organometal Chem.* 2017; 31: e3662. <https://doi.org/10.1002/aoc.3662>.
- [10] I. Shah, R. Adnan, W. S. W. Ngah, N. Mohamed, Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics, (2015).
- [11] D. Mohan, A. Sarswat, V. K. Singh, M. Alexandre-Franco, C. U. Pittman Jr., Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water (2011), [doi:10.1016/j.cej.2011.06.054](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.054).
- [12] E. Altıntig , H. Altundag, M. Tuzen, A. Sari, Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.035>.
- [13] L. Ai, C. Zhang , F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis (2011), [doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.041](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041).
- [14] S. Lu, Y. Liu, L. Feng, Z. Sun, L. Zhang, Characterization of ferromagnetic sludge-based activated carbon and its application in catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid, *Environ Sci Pollut Research* (2018) 25:5086–5094, DOI 10.1007/s11356-017-8680-7.

- [15] M. Pakula et al. / *Colloid and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 260 (2005) 145-155.
- [16] A. L. Ahmad et al. / *Dyes and pigments* xx (2006), 1-15.
- [17] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan* vol. 37, No. 12, p. 1504-1512, 2004.
- [18] O. F. Olorundare, T. A. M. Msagati, R. W. M. Krause, J. O. Okonkwo, B. B. Mamba, *Activated Carbon from Lignocellulosic Waste Residues: Effect of Activating Agent on Porosity Characteristics and Use as Adsorbents for Organic Species*, 2014, DOI:10.1007/s11270-014-1876-2.
- [19] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. M. Alonso, J. M. D. Tascon, *Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin*, 2005, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014>.
- [20] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon, *Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde*.
- [21] J. Yu et al. / *Separation and purification technology* 56 (2007), 363-370.
- [22] A. C. Lua, T. Yang, *Journal of colloid and interface science* 274 (2004), 594-601.
- [23] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, *Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism*, 2017, DOI:10.1038/s41598-017-12805-6.
- [24] S. T. Danalıođlu, Ş. S. Bayazit, Ö. K. Kuyumcu, M. Abdel Salam, *Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposites*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.131>.
- [25] G. Z. Kyzas, E. A. Deiyanni, N. K. Lazaridis, *Magnetic modification of microporous carbon for dye adsorption*, 2014.
- [26] F. Boudrahem; A. Soualah; F. Aissani-Benissad, *Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride*, 2011, dx.doi.org/10.1021/je1009569.
- [27] Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview*. *Carbon* 1992, 30, 1111–1118.
- [28] Etleva OSTROSI, *Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2007.
- [29] Z. Hu et al. / *Carbon* 39 (2001) 877-886.
- [30] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso/ *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004), 15-25.
- [31] Istrate R, Stoia M, P ăcurariu C, Locovei C. *Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites*. *Arab J Chem* 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.012>.

[32] Yan Q , Zhang Z , Zhang Y , Umar A , Guo Z , O'Hare D , Wang Q . Hierarchical Fe₃O₄ core-shell layered double hydroxide composites as magnetic adsorbents for an- ionic dye removal from wastewater. *Eur J Inorg Chem* 2015;2015:4182–91.

[33] Ai L., Zhang C., Chen Z., Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal- synthesized grapheme/magnetite composite. *J Hazard Mater* 2011;192:1515–24.

[34] L.H. Huang, S.J. Zhou, F. Jin, J. Huang, N. Bao, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.Aspects* 447 (2014) 59–66./M. Jana, S. Saha, P. Khanra, N.C. Murmu, S.K. Srivastava, T. Kuila, J.H. Lee, *Mater.Sci. Eng. B* 186 (2014) 33–40).

[35] Emily K. Faulconer, Natalia V. Hoogesteijn von Reitzenstein, David W. Mazyck. Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg(II) removal and magnetic recovery. *Journal of Hazardous Materials* 199– 200 (2012) 9– 14

[36] Leilei Li, Huimin Duan, Xiaojiao Wang, Chuannan Luo. Fabrication of novel magnetic nanocomposite with a number of adsorption sites for the removal of dye. *International Journal of Biological Macromolecules* 78 (2015) 17–22.

[37]Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, 2017, DOI:10.1038/s41598-017-12805-6.

[38] Ijaz Hussain, Yang Li, Junwen Qi, Jiansheng Li*, Xiuyun Sun, Jinyou Shen, Weiqing Han, Lianjun Wang.Synthesis of magnetic yolk-shell mesoporous carbon architecture for the effective adsorption of sulfamethazine drug. *Microporous and Mesoporous Materials* 255 (2018) 110e118)

[39] Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism. Ying Liu, Xiaohui Liu, Wenping Dong, Lingli Zhang, Qiang Kong & Weiliang Wang. *SciEntIfc Reports* | 7: 12437. 1-12)

Conclusion
Générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre dépollution d'eau contaminée par un polluant pharmaceutique ; la sulfaméthazine par adsorption sur des charbons actifs magnétisés. Une caractérisation physico-chimique a été effectuée pour l'ensemble des matériaux préparés (DRX, FTIR et pH_{PZC}).

L'analyse structurale qui a conduit aux résultats suivants :

- La structure du charbon actif préparé et commercial est amorphe et celle-ci se transforme en cristalline après introduction du fer sous ses formes oxydées.
- Les charbons actifs ferromagnétiques préparés renferment deux formes oxydées de fer à savoir ; la maghétite et la magnémitte.

L'analyse des charbons actifs à la spectroscopie infra-rouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels sur la surface des matériaux et a révélé la présence des groupements acides (phénoliques, lactoniques, carboxyliques et carbonyliques) en plus des fonctions basiques et le caractère acide prédomine pour certains t le caractère basique pour d'autres ; résultats confirmés par les valeurs du pH_{PZC} mesurées.

- En plus des fonctions acides et basiques, la présence de la magnétite et la magnémitte a été également identifiés sur les spectres des charbons actifs magnétisés et sont en accord avec les résultats structuraux.

Des tests d'adsorption de la STM ont été réalisés dans un système batch en présence de tous les matériaux cités précédemment, les résultats obtenus ont montré que :

- La capacité d'adsorption du marc de café est améliorée par le traitement à l'acide phosphorique. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la surface spécifique de l'adsorbant a été améliorée grâce à l'imprégnation à l'acide, au développement de la microporosité, aux groupes fonctionnels acides et à la disponibilité de plus de sites d'adsorption
- Le charbon actif commercial est meilleur comparé au charbon actif préparé à partir du marc de café (CAP) puisque la capacité d'adsorption de celui-ci est

égale 48,44 mg/g et qu'elle est supérieure à celle du CAP (27,81 mg/g). Ce résultat peut être attribué à la différence des propriétés physico-chimiques des deux matériaux ;

- Pour les charbons actifs magnétisés, le charbon actif commercial magnétisé offre une meilleure capacité d'adsorption ; sa capacité d'adsorption est égale à 60,41 mg/g, alors que le CAPM, CAP et le CAC, elle est égale à 18,11, 27,81 et 48,43 mg/g, respectivement.

Il ressort de cette étude le marc de café est un matériau intéressant pour la synthèse de charbons actifs simples ou ferromagnétiques permanentes.

❖ Perspectives

En guise de perspectives, nous envisageons de concrétiser certains points, à savoir :

- Compléter notre étude par la réalisation d'analyse complémentaire par une caractérisation texturale et morphologique des matériaux préparés, dans le souci de pouvoir expliquer au mieux des résultats de test d'adsorption obtenus, nous aurons à
- Procéder à la régénération des charbons usagés et évaluer le nombre de cycles effectifs ;
- mesurer le magnétisme des différents charbons magnétisés en utilisant un magnétomètre afin de faire une comparaison objective quant à leur magnétisme.
- Tester d'autres précurseurs.
- Optimiser les paramètres susceptibles d'affecter les propriétés physico-chimiques et magnétiques des charbons à préparer ; le taux d'imprégnation, le temps de pyrolyse (à réduire éventuellement).
- Adsorber des métaux lourds pour mettre en évidence la sélectivité de ces charbons.