

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE 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

Présenté par

CHEMACHE Zohra

Etude de l'élimination de la sulfamethazine et de la chlorotétracycline par adsorption sur un charbon actif ferromagnétique en milieux aqueux

Soutenu le 29 juin 2019

Devant le jury composé de :

Présidente : M^{me} AISSANI-BENISSAD Farida Professeur à l'université de BEJAIA

Examineur : M^r BOUDRAHEM Farouk MCA à l'université de BEJAIA

Encadreur : M^{me} KHENNICHE Lamia MCA à l'université de BEJAIA

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

A travers ce modeste travail, je tiens à remercier le bon dieu de m'avoir guidé vers le chemin de la lumière et du savoir.

J'exprime spécialement mes remerciements et ma reconnaissance à Madame KHENNICHE L. en lui exprimant ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'encadrer et de mener à bien ce travail. Madame, aucun remerciement ne suffira à exprimer tout ce que vous m'avez apporté pendant la période de stage passée dans votre laboratoire.

Je tiens également à remercier toute l'équipe de laboratoire de Génie de l'environnement pour leur gentillesse, leur aide et leur amabilité.

Je voudrai exprimer également mes vifs remerciements aux membres de jury, Madame AISSANI F. et Monsieur BOUDERAHEM F. qui ont bien voulu examiner ce travail.

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

Je tiens à exprimer mon respect et remerciements à mes camarades de la promotion Master II Génie chimique 2019.

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

Dédicaces

Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir ce travail

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

A la mémoire de mes grands-parents, « Je vous promets que je ne vous décevrai pas, et que vous ferez toujours partie de ma vie. Reposes en paix mes très chers».

A mes parents pour l'éducation qu'ils m'ont donnée, qui m'a permis d'avoir la volonté et l'ambition d'aller de l'avant en me battant quotidiennement dans la vie. Je leur souhaite une longue vie pour qu'ils puissent goûter pleinement au fruit de l'arbre qu'ils ont planté.

A mes deux précieuses personnes, les plus chères à mes yeux, mes frères qui m'ont toujours encouragés et qui ont toujours été présents pour moi.

Je dédie spécialement ce mémoire à Amou Nacer pour son grand coeur, sa gentillesse, sa sympathie et pour tout ce qu'il m'a apporté, ainsi qu'à toute sa famille

Un grand Merci à Amou Karim pour son soutien moral, son amabilité ainsi que qu'à toute sa famille.

A mes deux meilleures amies, Loubna et Hyzia je ne peux vous remercier jamais assez pour votre véritable amitié.

Aux secrets de mon sourire, mes anges et jolies amies, vous resterez toujours spéciales pour moi. Je vous adore.

Zohra

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
Références bibliographiques	

CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. La pollution par les produits pharmaceutiques	04
I.2. Les antibiotiques	04
I.2.a. Sulfaméthazine	05
I.2.b. Les tétracyclines	07
I.3. Les procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques	09
I.3.1. Les procédés classiques	09
a. Traitement biologique	09
b. Filtration sur membrane	09
c. coagulation – floculation	10
d. Traitements chimiques	10
e. Adsorption	11
I.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)	11
I.4. Généralités sur l'adsorption	12
I.4.1. Définition	12
I.4.2 Adsorption physique(Physisorption)	12
I.4.3 Adsorption chimique (chimisorption)	12
I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption	13
1. L'adsorbant	13
2. L'adsorbat	13
3. L'environnement	14
I.4.5. Cinétique d'adsorption	14
I.6. Modélisation de cinétique d'adsorption	15
I.6. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	15
I.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre	16

I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	17
I.7. Isotherme d'adsorption	17
I.8.. Modélisation des isothermes d'adsorption	19
I.8.1. Modèle da Langmuir	19
I.8.2. Modèle de Freundlich	19
1.8.3 Isotherme d'Elovich	20
I.9. Principaux types d'adsorbants	20
I.9.1. Les charbons actifs	22
I.9.2. Les mécanismes d'adsorption des polluants organique sur un charbon actif	22
I.10. Les charbons actifs ferromagnétiques	23
I.10.a. Généralités	23
I.10.b. Elaboration des charbons actifs ferromagnétiques	24
Références bibliographiques	
CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES	
II.I. Caractéristiques physico-chimiques des produits chimiques utilisés	27
II.2. Méthodes et appareils de mesure	27
II.2.1. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible	27
II.2.2. Préparation des étalons/ Détermination des courbes d'étalonnages	28
II.3.1. Procédure expérimentale	29
II.3. Etude du processus d'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon ferromagnétiques	29
II.3.2. Calcul de la quantité adsorbée	30
II.3.3. Rendement d'adsorption	31
Références bibliographiques	

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractéristiques du charbon actif magnétisé	32
III.1.a. Analyse de la chimie de surface	32
III.2 .Etude du processus d'adsorption	34
III.2.1.Influence de temps de contact adsorbant-adsorbat	34

III.2.2.Effet de la concentration initiale de l'adsorbat	35
III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	36
1- Modèle de pseudo-premier ordre	37
2- Modèle de pseudo-second ordre	37
3- Modèle de diffusion intra-particulaire	38
III.2.4. Effet de pH initial de la solution	40
a- Effet du pH de la solution sur l'adsorption SMT sur le CAF	41
b- Effet du pH de la solution sur l'adsorption TC sur la CAF	42
III.2.5. Effet de la masse de charbon sur la quantité de l'antibiotique adsorbée	43
III.2.6. Effet de la température	44
III.2.7. Isothermes d'adsorption	45
III.2.8. Modélisation de l'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon préparé magnétisé	45
Références bibliographiques	
Conclusion générale	49

Liste des abréviations

TCs	Les tétracyclines
SA	Les sulfamides
pKa	Constante d'acidité
CE	Interactions échange cationique
SC	Complexation de surface
SMX	La sulfaméthazine à l'état moléculaire
MIEX	Résines magnétiques échangeuses d'ions
CA	Charbon actif
CAF	Charbon actif ferromagnétique
pHPZC	pH de charge point zéro ou nulle
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
SMT	La sulfaméthazine
CMV	Charbon magnétisé vierge
CMU	Charbon magnétisé usagé
CPM	Charbon préparé magnétisé
APE	Le module de déviation relative

Liste des figures

Figure I.1. Diagramme de spéciation de la SMT	06
Figure I.2. Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction de pH	07
Figure I.3. Progression d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	15
Figure I.4. Représentation des différentes isothermes d'adsorption	18
Figure I. 5 Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)	21
Figure I.6 Structure physico-chimique du charbon actif- types de porosité éventuelles	22
Figure I. 7 Différents types d'interactions avec le noyau aromatique	23
Figure I. 8 Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieux aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou de séparateur magnétique	25
Figure II.1 : Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.	28
Figure II.2. Courbe d'étalonnage pour la SM et pour la TC	29
Figure II.3. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.	30
Figure III.1. Spectre infrarouge de CAF	32
Figure III.2. Effet de temps de contact et de la concentration initiale en soluté (TC/SMT) sur la quantité des deux antibiotiques adsorbée sur le CAF	35
Figure III.3. Modèle cinétique pseudo second ordre lors de l'adsorption de la TC et de la SMT à différentes concentrations sur le CAF	38
Figure III. 4. Modélisation de la cinétique de l'adsorption de la sulfaméthazine sur le CAF de la diffusion par le modèle intra-particulaire pour différentes concentrations initiales	39
Figure III. 5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption de la tétracycline sur le CAF de la diffusion par le modèle intra-particulaire pour différentes concentrations initiales	40
Figure III. 6. Effet de pH initial de la solution sur la quantité de la SMT adsorbée sur le CAF	42
Figure III.7. Effet de pH initial de la solution sur la quantité de la TC adsorbée sur le CAF	43
Figure III.8. Evolution de la quantité de la TC adsorbée (a) et de celle de la SFM (b) à l'équilibre pour différentes concentrations massiques en CAF	43
Figure III.9. Effet de la température sur la quantité de la TC et de la SMT adsorbée sur le charbon préparé ferromagnétique	44
Figure III.10. Isothermes d'adsorption de la SMT de la TC sur le CPM	45

Liste des tableaux

Tableau I.1. Caractéristiques de la sulfaméthazine	06
Tableau I.2. Formes principales de la tétracycline	08
Tableau I.3. Propriétés d'adsorption physique et chimique	13
Tableau I-6 caractéristiques des principaux adsorbants industriels	20
Tableau II.1 Caractéristiques physico- chimiques des produits utilisés.	27
Tableau II.2. Valeurs de λ_{\max} et ε de la sulfaméthazine pour différentes valeurs de pH.	29
Tableau III.1. Groupements fonctionnels correspondants au spectre infrarouge de CAF	33
Tableau III.2 Quantité de la sulfaméthazine et de la tétracycline adsorbée à l'équilibre sur le charbon préparé magnétisé	36
Tableau III. 8. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour l'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon préparé magnétisé.	46

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, avec l'essor et le développement des activités humaines, diverses substances chimiques sont détectées dans l'environnement dont plusieurs se sont avérées dangereuses et ont révélé des effets toxiques sur les organismes aquatiques, terrestres ainsi que sur l'homme.

Par ailleurs, la dégradation du bon fonctionnement des écosystèmes à laquelle nous assistons est un sujet d'inquiétude pour les chercheurs et tous ceux qui se préoccupent des problèmes d'hygiène publique et de protection de la nature. Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres : les médicaments. Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure [1].

Depuis les années 80 et grâce notamment aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques sont détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols est établie à l'échelle mondiale. [2, 3, 4].

La raison pour laquelle les substances médicamenteuses constituent un problème environnemental, est liée à leurs effets biologiques spécifiques non seulement sur l'homme, mais aussi sur les organismes aquatiques [5]

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/L au µg /L [6].

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques [7,8].

Il est ainsi primordial de s'intéresser à la mise en place de mesures de précautions correctives au niveau de traitement des eaux contaminées ou des mesures préventives liées à la production, la consommation ou l'élimination des médicaments.

Plusieurs techniques d'épuration existent. Plusieurs travaux de recherches s'accordent sur le fait que le procédé d'adsorption est le mieux indiqué pour éliminer des produits pharmaceutiques en l'occurrence des antibiotique jugés persistants dans l'environnement à l'instant des autres techniques [9].

La demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés industriels de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication de charbon actif à partir de résidus naturels lignocellulosiques, en particulier les déchets agricoles et agro-alimentaires. Ces déchets sont largement disponibles, bon marché et constituent par nature une source potentielle de matériaux renouvelables respectueux de l'environnement. Une des options envisagées pour cette étude est le développement de charbons actifs à partir des biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau [10,11].

L'Afrique importe de grandes quantités de charbons actifs d'Europe ou d'Asie qui coutent chers et qui sont difficilement recyclables localement par manque de moyens techniques. Pourtant, il existe dans le continent africain, en particulier dans les régions tropicales, une ressource abondante et disponible de résidus agricoles et sylvicoles pouvant servir de matière première à la fabrication locale de charbons actifs performants et peu onéreux [12].

Afin d'optimiser les capacités d'adsorption des charbons actifs, il est préférable de les utiliser sous forme de poudre fine, ce qui permet d'optimiser la surface d'échange entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cependant, la séparation de ce charbon actif pulvérulent du milieu liquide implique généralement des procédés complexes et coûteux de filtration ou de centrifugation. L'élaboration de charbons actifs séparables magnétiquement est une voie attractive pour simplifier considérablement la récupération de l'adsorbant du milieu liquide et rendre de ce fait le procédé plus rentable. Dans cette logique, il y a un grand intérêt à étudier la synthèse de charbons actifs à partir de la biomasse, en particulier issue de déchets agricoles et industriels, peu onéreux et disponibles localement

Ce mémoire réalisé dans le cadre d'obtention de diplôme de master en Génie des Procédés s'articule autour de trois chapitres :

Le Chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique sur la pollution d'origine pharmaceutique. Le but de cette étude est de fournir un état des connaissances et une bonne compréhension de la problématique liée à la substitution des charbons actifs « classiques » par les magnétisés. Ce chapitre résume également les mécanismes et les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'adsorption des polluants organiques en général et les antibiotiques en particulier en milieux aqueux, en mettant en avant les différents paramètres susceptibles d'affecter le processus.

Le chapitre 2 décrit la stratégie et les méthodes expérimentales utilisées pour la mise en œuvre de la séparation de charbon actif ferromagnétique en solution aqueuse et l'évaluation du charbon actif pour le traitement en solution aqueuse des polluants notamment deux antibiotiques : la sulfaméthazine et la chlorotétracycline.

Dans **le Chapitre 3** sont présentées les applications du charbon actif préparé pour le traitement des eaux. Les études menées concernent l'élimination de la sulfaméthazine et la chlorotétracycline en solution aqueuse en mettant en évidence des paramètres physico-chimique liés à l'adsorbant et à l'adsorbat, en vue d'optimiser le procédé d'élimination des deux substances sur le charbon préparé et de tirer des conclusions qui déboucheraient éventuellement sur les perspectives qui nous permettront d'apporter des ajustements et des améliorations aux résultats obtenus dans cette étude.

Références bibliographiques

- [1] T. Heberer. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data *Toxicology Letters* 131 (2002) 5-17.
- [2] MJ. Dealda, S. Diazcruz, M. Petrovic, D. Barcelo. Liquid chromatography –tandem mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs, and alkylphenolic surfactants) in the environment, *J Chromatogr A* 1000 (2003) 503-506 .
- [3] A. Joss, E. Keller , AC. Alder , A. Göbel , CS. McArdell , T. Ternes , H. Siegrist . Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment *Water Research* 39 (2005) 3139 -315.
- [4] H. Bern. The fragile fetus in: Chemically-induced alterations in sexual and functional development: the wildlife / human connection. Colborn T and Clement C, Princeton Scientific Publishing Co., NJ. (1992) 9-15.
- [5] T. E. DollFritz, H. Frimme .Fate of pharmaceuticals—photodegradation by simulated solar UV-light *Chemosphere* 52 (2003) 1757-1769.
- [6] T. Heberer, RC. Dünnbier, HJ. Stan. Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant? *Fresenius Environ Bull* 6 (1997) 438-443.
- [7] N. Paxéus .Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, β -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science & Technology* 50 (2004) 253–260.
- [8] S. Pérez, D. Barceló .Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* 26 (2007) 494–514
- [9] V. Homem , L.Santos. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J. Environ. Manag.* 92 (10), 2304–2347.

[10] H. Demiral, I. Demiral, B. Karabacakoglu, F. Tumsek. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 206-213

[11] W. Tongpoothorn, M. Sriuttha, P. Homchan, C. Ruangviriyachai. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 335-340.

[12] M. GUEYE. Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de Doctorat à Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2015) Burkina Faso.

Revue bibliographique

CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. La pollution par les produits pharmaceutiques

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières années avec une consommation annuelle de 105 à 2×105 tonnes. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés a augmenté considérablement [1,2]. Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire ont été détectés dans différentes matrices. Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composés parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée [1,3].

La présence de composés pharmaceutiques dans les eaux est une préoccupation environnementale d'intérêt croissant. Plusieurs composés pharmaceutiques ont été détectés comme polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines [4,5]. Ces composés sont pour la plupart utilisés comme agents anti-inflammatoires, analgésiques, régulateurs de lipides, antibiotiques, antiépileptiques, antiseptiques ou désinfectants [6,7]. Pour éviter l'accumulation de ces produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique, plusieurs groupes de chercheurs ont cessé d'améliorer les techniques d'élimination de ces composés en procédant soit par adsorption sur différentes formes de charbon actif, dans différentes conditions opératoires [8,9]. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction).

I.2. Les antibiotiques

Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, les rejets d'antibiotiques sont particulièrement préoccupants [10].

Les antibiotiques se définissent comme des molécules capables d'inhiber la croissance ou même de tuer des bactéries, sans affecter les cellules humaines [11]. Ils sont des substances anti microbiennes ayant une activité sélective et non toxique pour l'hôte. Il y'a actuellement, environ 250 entités chimiques différentes enregistrées pour usage en médecine humaine et vétérinaire [12]. Il existe plus de 10000 molécules d'antibiotiques mais seulement une centaine

sont efficaces et utilisables pour les applications thérapeutiques, le reste sont toxique, instable ou ont une biodisponibilité insuffisant chez l'homme [13].

Les antibiotiques sont classés en familles en fonction de leurs origines, de leur nature chimique, de leur mode d'action [14]. Parmi celles-ci, les β - lactamines, les tétracyclines, les aminoglycosides, les macrolides, les glycopeptides, les sulfamides et les fluors quinolones sont les plus importants [15].

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 [16]. 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.

Les substances pharmaceutiques présentes dans les eaux usées proviennent de deux types d'effluents : domestiques et hospitaliers [17].

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.

Les composés pharmaceutiques les plus utilisés en agriculture sont [17] :

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

I.2.a. Sulfaméthazine

La sulfaméthazine (SMT); un antibiotique de la famille des sulfonamides hétérocycliques, qui est largement utilisée en médecine, et en application vétérinaire comme médicament antibactérien dans les préparations pharmaceutiques [18], il est largement utilisée en médecine, et en application vétérinaire comme médicament antibactérien dans les

préparations pharmaceutiques [19]. Il est indiqué dans le traitement curatif et préventif des coccidioses chez les volailles, ainsi que les infections respiratoires et digestives chez les lapins [20, 21].

Cette molécule se trouvant dans des milieux à différents pH peut se dissocier ou pas comme il est indiqué sur la figure I.1.

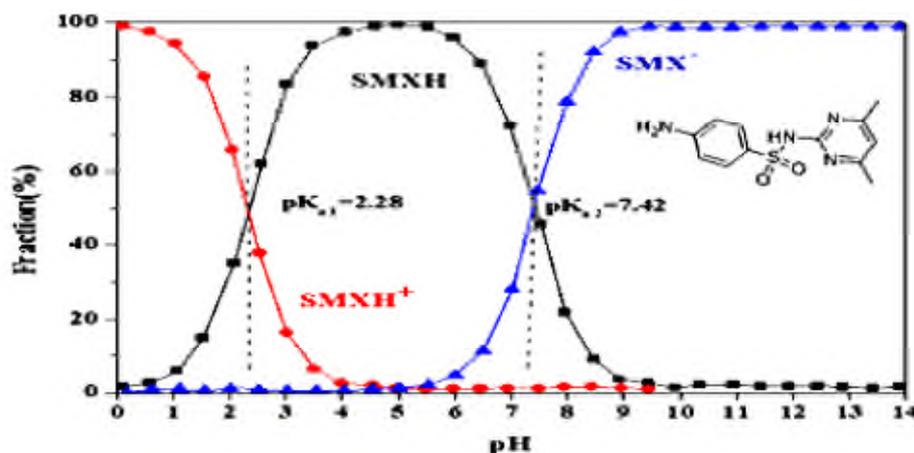


Figure I.1. Diagramme de spéciation de la SMT [22].

Sa masse molaire, sa structure chimique, sa solubilité dans l'eau et ces deux pKa sont regroupés dans le tableau I.1 [19].

Tableau I.1. Caractéristiques de la sulfaméthazine

Formule brute	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂		278.33 g/mol	1.5g/L	pKa ₁ = 2.65 pKa ₂ = 7.65

I.2.b. Les tétracyclines

Les tétracyclines appartiennent à une famille d'antibiotiques de type cycline. Elles possèdent quatre cycles accolés d'où leur nom.

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques qui pénètrent bien dans les cellules. Découverte en 1948 [23], utilisés en thérapie dans la médecine humaine et coût et leur grande activité antimicrobienne. Nous distinguons quatre types principaux de la tétracycline la chlorotétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC) (Tableau I.2). Cette molécule se trouvant dans des milieux à différents pH peut se dissocier ou pas (Figure I.2).

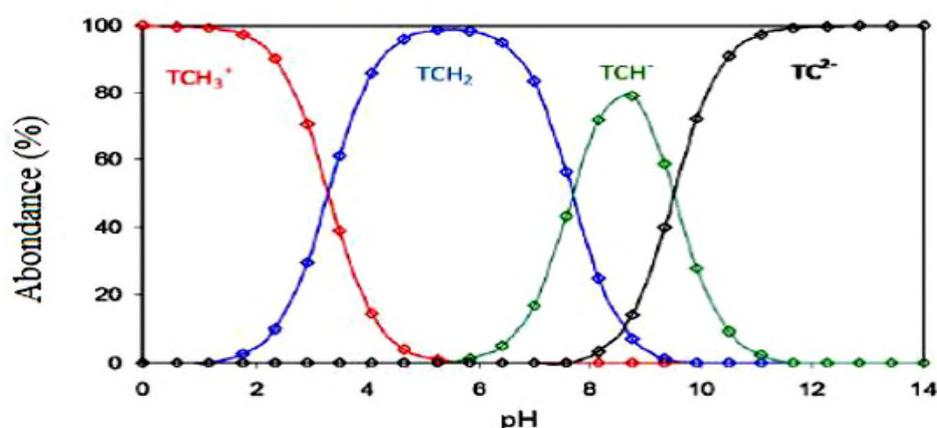
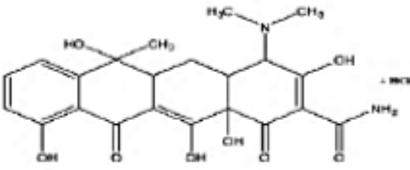
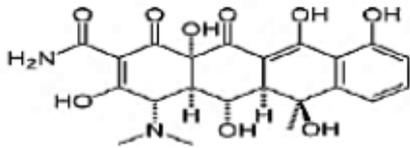
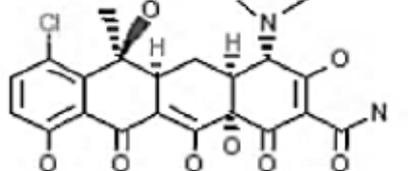
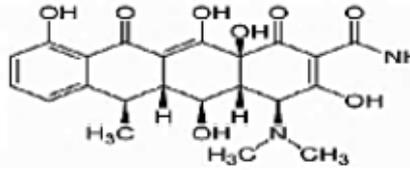


Figure I.2. Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction de pH

La tétracycline se présente sous forme cationique pour un pH inférieur au $pK_{a1} = 3.3$, lorsque le pH est entre les valeurs du $pK_{a1} = 3.3$ et $pK_{a2} = 7.7$, la chlorotétracycline se trouve sous forme neutre et lorsque le pH est supérieur au $pK_{a3} = 9.7$ la chlorotétracycline se trouve sous forme anionique [13]. (Tableau I.2).

Tableau I.2. Formes principales de la tétracycline [23].

Type de tétracycline	Structure
Tétracycline hydrochloride (TC)	
Oxytétracycline (OTC)	
Chlorotétracycline (CTC)	
Doxycycline (DC)	

I.3. Les procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques

En matière d'élimination des polluants organiques dissous dans l'eau, il n'existe pas de procédé universel permettant d'obtenir une suppression complète et systématique de la matière organique. Si les industriels possèdent à l'heure actuelle une assez large panoplie de procédés, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de développer le traitement le plus adapté pour l'eau à traiter. La nature du polluant organique est un paramètre majeur, puisque sa toxicité et la force de son caractère récalcitrant orienteront nécessairement l'utilisateur vers un type de traitement particulier. Le traitement peut être réalisé à l'aide de différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques [12].

I.3.1. Les procédés classiques

a. Traitement biologique

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène (DCO) est le système à boues activées classique. La gestion de ce procédé est la plus simple, et les coûts d'installation et d'opération sont les moins chers [24]. Les inconvénients de cette technique sont [25-26]:

- Des polluants moins concentrés, mais dangereux même en faible quantité, sont peu ou pas éliminés par ce traitement comme les hormones, les pesticides, les fongicides et les herbicides qui entraînent la mort des microorganismes ;
- Production de grandes quantités de boues qu'il faudra traiter.

Le couplage de réacteurs à membranes avec la boue activée offre une vraie synergie et peut minimiser les inconvénients présents dans les systèmes classiques de boues activées. Sa caractéristique la plus importante est la sécurité par rapport à la présence de composés toxiques dans l'eau à épurer et la rétention de biomasse offerte par la barrière membranaire.

b. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques

[27]. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus, adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [28] et l'osmose inverse reste la plus répandue [29]. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour former un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés. L'osmose inverse et la nanofiltration sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [24]. Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [24].

c. coagulation - floculation

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel les particules colloïdales ou solides en fine suspension sont transformées, à l'aide de coagulants ou de floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (flocs). Les particules colloïdales sont d'abord déstabilisées avec des sels et les floculants facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation de flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration. La technique de coagulation-floculation ne peut pas être appliquée aux molécules organiques fortement solubles dans l'eau [24].

d. Traitements chimiques

Les procédés chimiques sont généralement appliqués pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques. Ainsi ils peuvent être utilisés comme un prétraitement pour les procédés biologiques [30]. Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les deux réactifs les plus souvent utilisés sont le chlore et l'eau oxygénée. Le chlore qui est un oxydant moyennement fort, est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme [24,31]. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour de fortes concentrations en polluants [30]. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Pour cela, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

e. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [24]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [24]. L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses.

I.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en sous-produits biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO₂ et H₂O : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA). Ces procédés reposent sur la formation in situ de radicaux hydroxyles •OH qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire •OH par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant dans une étape biologique [24,31].

I.4. Généralités sur l'adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de transfert entre un fluide et un solide grâce à des molécules adsorbées à la surface du matériau, est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. L'adsorption proprement dite résulte des liaisons qui se forment entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces interactions peuvent donner lieu préférentiellement à deux types d'adsorption :

I.4.2 Adsorption physique(Physisorption)

L'adsorption physique met en jeu des énergies de liaison relativement faibles de type Van der Waals (10 à 100 kJ.mol⁻¹) ou des forces électrostatiques dues à la polarité de la surface de matériaux et la polarisabilité des molécules de l'adsorbat. Le procédé est donc généralement réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption. Elle est caractérisée que les molécules d'adsorbat peuvent se fixer sur toute la surface de l'adsorbant et ne se limitent pas à des sites particuliers [32].

I.4.3 Adsorption chimique (chimisorption)

À lieu sur des sites spécifiques de l'adsorbant et les molécules chimiquement adsorbées sont liées sur la surface réactive de l'adsorbant. Les énergies de liaison sont généralement élevées et similaires à celles des réactions chimiques (100 à 1000kJ.mol⁻¹). Ce type d'adsorption est caractérisé par un équilibre adsorbat-adsorbant long à atteindre et la quantité adsorbée augmente avec la température. Une chimisorption est irréversible [32]. La chaleur d'adsorption, la vitesse de processus, l'effet de la température sur la quantité adsorbée, la réversibilité et la spécificité dans les interactions fluides-solides représentent des critères importants de comparaison entre les deux types d'adsorption.

Le tableau I.3 regroupe les différences entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau I.3. Propriétés d'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/ mol environ	10 Kcal/ mol environ
Liaisons	Physiques : Van Der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement multicouches
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique

I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption [33]

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs liés à :

1. L'adsorbant

- la nature des groupements fonctionnels de surface;
- la texture (surface et distribution des pores) qui dépend de la nature du précurseur utilisé pour la préparation du charbon actif et du mode d'activation

2. L'adsorbat

- Sa masse moléculaire ;
- sa polarité ;
- la taille de la particule ;
- sa solubilité.
- Sa concentration

3. L'environnement

Il s'agit des conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus dont les plus importants sont :

- le pH du milieu ;
- les concentrations en adsorbant et adsorbé ;
- la température ;
- le temps de contact adsorbé-adsorbant ;
- la vitesse d'agitation ;
- existence d'espèces compétitives pour les mêmes sites actifs d'adsorption (cas des mélanges).

I.4.5. Cinétique d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.3 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 [34] :

- 1- Diffusion de l'adsorbé 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 ;

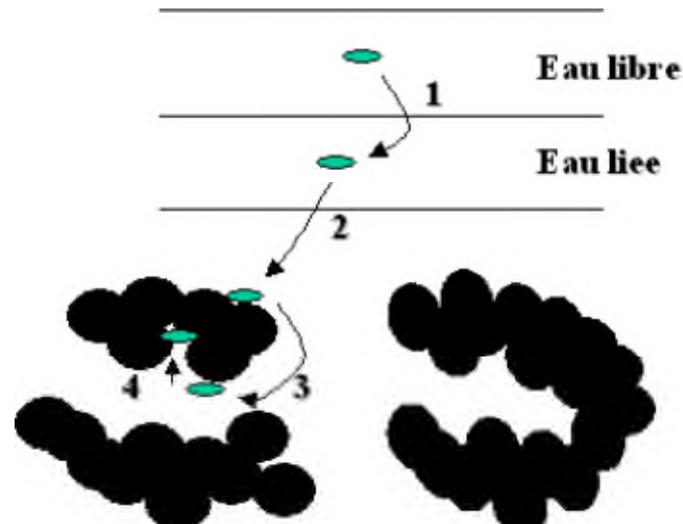


Figure I.3. Progression d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

I.6. Modélisation de cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique est indispensable.

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps, elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instant des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles [35].

I.6. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) [36], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [37]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [15]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad [36]$$

Tel que:

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

k_1 : constante de vitesse de Lagergren [36].

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren: $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$

Le tracé la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

I.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre [38]

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

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

Tel que:

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2ème ordre (mg.g-1.min-1).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre: [37]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Le tracé la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e).

I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris [39]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{int} t^{1/2}$$

Où:

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

La constante K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.7. Isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (C_e) et la quantité adsorbée sur la surface (q_e) [40].

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbat fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. [41]

Giles et al [42] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer. Elles sont nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

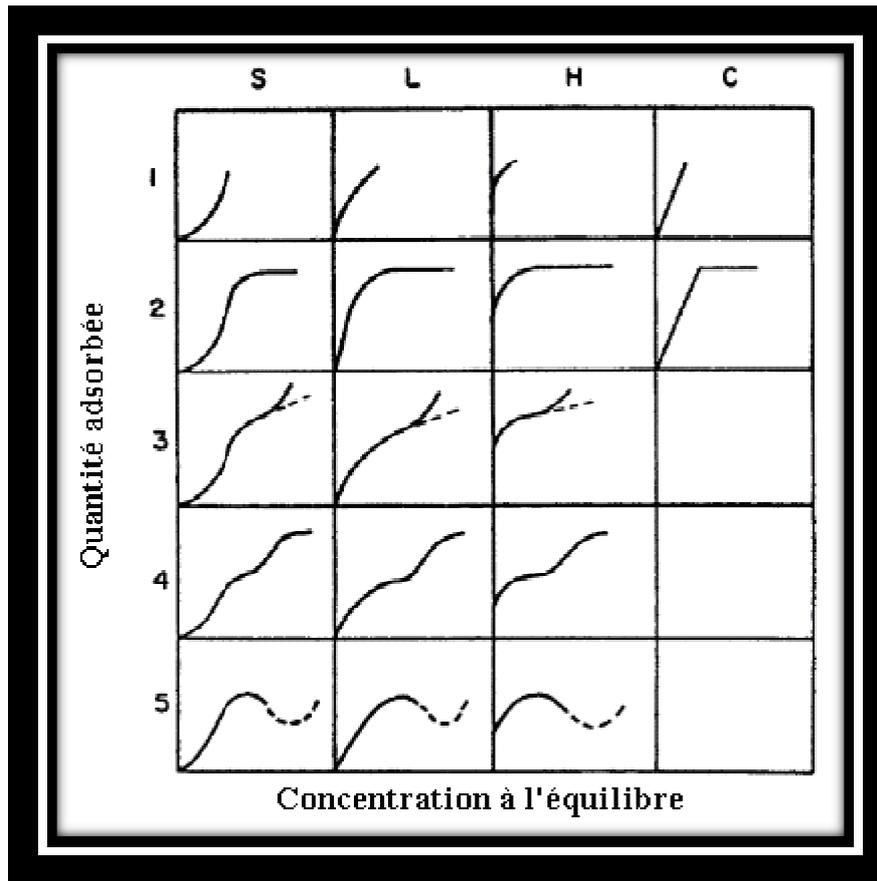


Figure I.4. Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.[43]

- Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- Les isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [16,51].

I.8.. Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter de deux à cinq paramètres. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich.

I.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [44] repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- Les sites d'adsorption sont repartis de manière uniforme sur la surface du solide ;
- L'adsorption ne donne lieu qu'à la formation d'une couche mono moléculaire ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante de taux de recouvrement de la surface ;
- Absence d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- Il y'a équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution ;

L'équation de Langmuir est donnée par [45].

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

x : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse d'adsorbant (g).

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ou c'est la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

I.8.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation : $q_e = K_F C_e^{1/n}$

Tel que:

K_f et **n** : constantes caractéristiques.

K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes:

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;

- Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte;
- Limitation en milieu dilué; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.
- Les sites d'absorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, l'ordonnée à l'origine représente $\ln(K_f)$ et la pente $(1/n)$

1.8.3 Isotherme d'Elovich [46]

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation:

$$q_e/q_m = K_E C_e \exp(q_e/q_m)$$

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich (L mg⁻¹)

q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g).

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction du q_e .

I.9. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le

Tableau I- 6

Tableau I-6 caractéristiques des principaux adsorbants industriels

adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.9.1. Les charbons actifs

La structure des charbons actifs se présente sous forme d'association aléatoire de plans de carbone donnant un arrangement poreux contenant encore quelques hétéroatomes (oxygène, hydrogène, soufre, azote...). En fait, ces plans sont des cristallites de type graphitique, appelés unités structurales de base (USB). L'espace existant entre ces unités représente la porosité du charbon (**Figure I. 5**)

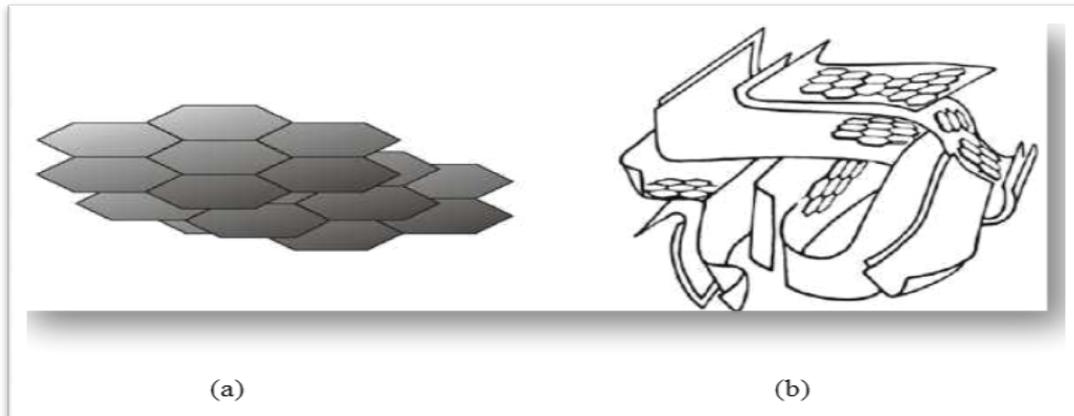


Figure I. 5 Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [47]

Le charbon actif regroupe une gamme étendue de substances carbonées présentant des propriétés différentes. Ces caractéristiques sont essentiellement dues à l'origine du matériau (le précurseur) et à son procédé de fabrication [35]. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés d'origine végétale ou autres (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis ou précédés par une activation. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface. (Figure I.6).

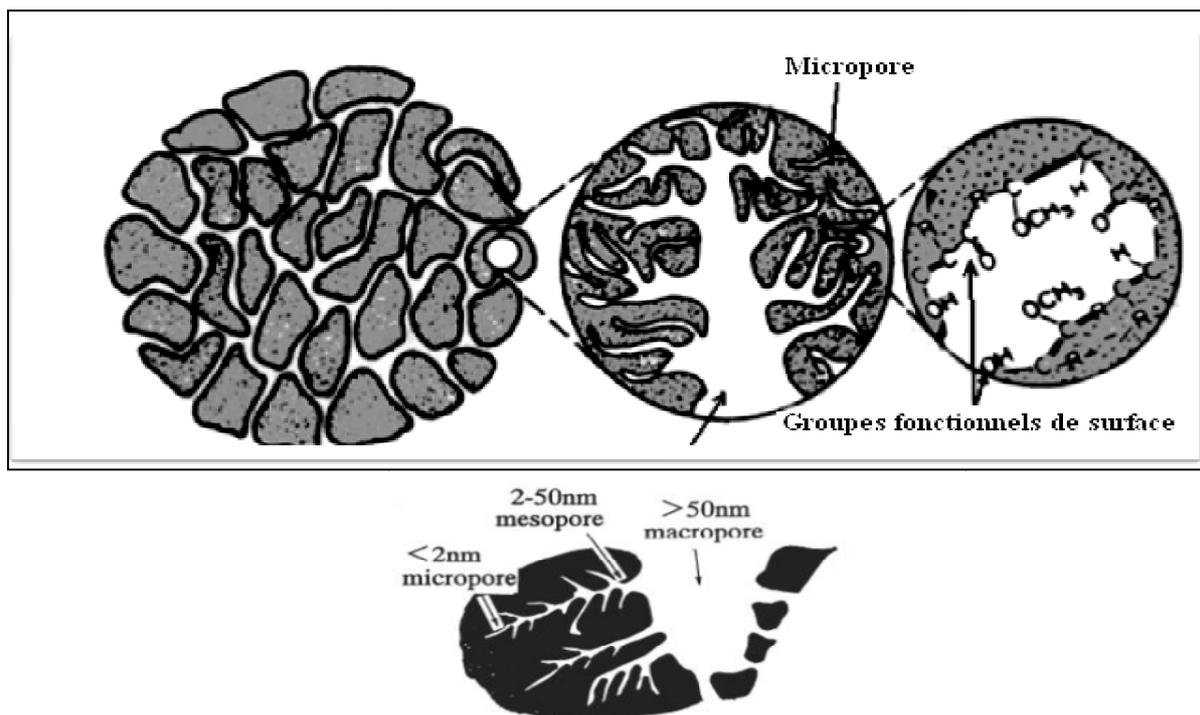


Figure I.6 Structure physico-chimique du charbon actif- type de porosités éventuelles [48]

Le charbon actif est sollicité en raison de son excellente capacité d'adsorption pour une large gamme de contaminants et de sa grande surface comparé aux autres matériaux. Le développement du charbon actif pourrait se résumer en deux aspects: l'un vise à rechercher des matières premières bon marché et des méthodes d'activation optimales [14,49].

L'autre est axé sur l'amélioration de la capacité d'adsorption en dopant le charbon actif avec d'autres substances inorganiques pour les activer de différentes manières [50-51].

I.9.2. Les mécanismes d'adsorption des polluants organique sur un charbon actif

Les principaux mécanismes d'adsorption rapportés dans la littérature sont : les interactions électrostatiques, les échanges ioniques, la complexation de surface, la formation de liaison hydrogène et d'autres types d'interaction comme Van der Waals, etc. La chimie de surface des charbons actifs joue un rôle important dans la détermination de leurs performances d'adsorption. Le précurseur et la nature de l'agent activant ont un effet important sur les propriétés chimiques de la surface des charbons actifs. La présence de plusieurs groupes fonctionnels sur la surface d'un charbon actif (par exemple, carboxylique, carbonyle, hydroxyle, éther, la lactone, anhydride) implique la présence de nombreux types d'interactions polluant- charbon actif [42].

Selon Abraha et al. [52] les interactions entre une molécule ou un ion et le charbon actif peuvent être de plusieurs types. Ils ont été classés en trois types :

- Les interactions dispersives entre les cycles aromatiques des composés et les électrons π des feuillets de graphène.
- Les interactions donneur-accepteur entre les cycles aromatiques et les surfaces non acides des charbons.
- Les interactions électrostatiques répulsives/attractives entre les charges de surface du charbon et les ions en solution.

Notons que l'adsorbat est entouré de molécules de solvant et interagit également avec lui. (Figure I.7).

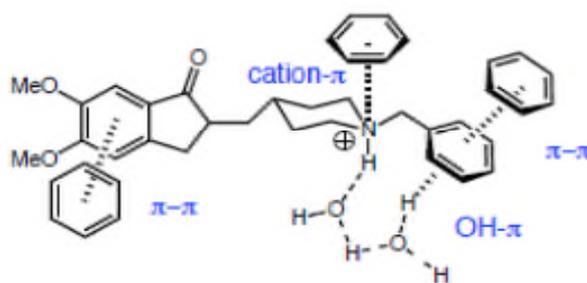


Figure I. 7 Différents types d'interactions avec le noyau aromatique [33]

I.10. Les charbons actifs ferromagnétiques

I.10.a. Généralités

Comme cité précédemment, le charbon actif poudre est un matériau très convoité pour ces caractéristiques physico-chimiques attrayantes, Cependant, il est difficile à séparer de la solution après utilisation, le charbon actif en poudre est perdu et n'est pas récupéré et peut causer une pollution secondaire. L'approche de séparation classique implique forcément une procédure de filtration ou de centrifugation, qui est plutôt complexe, coûteuse et ne pourrait pas être utilisée à grande échelle. Actuellement, la séparation magnétique est une solution prometteuse. Cette stratégie a fait l'objet d'une attention croissante en raison du fait qu'elle peut être facilement séparée sous un champ magnétique appliqué.

Les adsorbants magnétiques sont une nouvelle classe d'adsorbants dans lesquels un adsorbant de base est enrobé de particules magnétiques qui sont des oxydes de métaux tels que Fe, Co, Ni et Cu. Lors de l'application d'un champ magnétique externe, l'adsorbant magnétique peut être rapidement et facilement séparé de l'eau en raison de la présence du composant

métallique présent dans l'adsorbant. Les résines magnétiques échangeuses d'ions (MIEX) ont d'abord été utilisées pour éliminer les matières organiques naturelles en 1995 [53-54].

Les charbons actifs ferromagnétiques sont des matériaux carbonés poreux ayant des propriétés magnétiques dû à l'incorporation de nanoparticules magnétiques de type fer, dans le squelette de la structure carbonée permet de conférer au charbon actif des propriétés magnétiques permanentes qui sont mises à profit pour faciliter considérablement sa récupération dans son milieu d'utilisation par simple application d'un champ magnétique. Les premiers matériaux poreux magnétiques ont été mis au point à partir de polymères ou de silice [55-56] mais ceux à base de carbone appelés charbons actifs ferromagnétiques ont récemment été mis au point en raison des avantages du carbone telles que une meilleure stabilité thermique, des propriétés chimiques intéressantes par rapport aux polymères et aux silices. Aussi dans les procédés d'épuration des eaux usées, les charbons actifs ferromagnétiques peuvent être récupérés et donc réutilisés après régénération [57].

Plusieurs MAC dérivées d'oxyde de graphène, de cellulose et de nanotubes de carbone associés à des oxydes de fer (Fe_3O_4) auraient permis d'éliminer divers polluants de solutions telles que la tétracycline, le bleu de méthylène, l'arsenic et le chrome hexavalent [58-59].

I.10.b. Elaboration des charbons actifs ferromagnétiques

L'élaboration de charbons actifs ferromagnétiques (CAF) peut s'effectuer par deux méthodes. La première méthode consiste à incorporer des particules magnétiques au sein de la matrice carbonée du CA. Parmi ces particules, les oxydes métalliques sont souvent préférés aux métaux purs (Fe, Ni ou Co) car ils sont plus stables à l'oxydation [60]. La magnétite (Fe_3O_4) est l'oxyde de fer le plus souvent utilisé dans la mise au point des matériaux poreux magnétiques [61] car il a des propriétés ferromagnétiques très intéressantes (grandes susceptibilités magnétiques). Les travaux de Fernandez et al [62] ont montré que l'insertion des particules magnétiques dans la matrice carbonée entraîne une diminution de la surface spécifique du charbon actif, ce qui représente un inconvénient pour cette méthode. La deuxième méthode est basée sur l'imprégnation du précurseur de carbone avec des sels de fer (avant l'étape de pyrolyse [63]. Dans cette méthode, les propriétés magnétiques sont influencées par les conditions de pyrolyse et d'activation. Lors de l'imprégnation de la biomasse lignocellulosique avec les solutions de sels métalliques (soit en nickel ou en fer) il se

produit un phénomène d'échange ionique, notamment avec les cations inorganiques en interaction avec les fonctions carboxyles, portées par les unités d'acide 4-O-méthylglucuronique [64]. Du coup, il existe des complexes métalliques au sein de la biomasse imprégnée et pendant l'étape de la pyrolyse, sous l'effet de la température, les cations métalliques ferriques peuvent réagir avec certains composés comme le carbone, l'oxygène etc. pour donner des nanoparticules dans une phase cristalline par exemple (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_3C , Fe_x , Fe_y ,...) La Figure I. 8 illustre un exemple très particulier et intéressant d'application du charbons magnétiques pour une séparation en milieu aqueux.

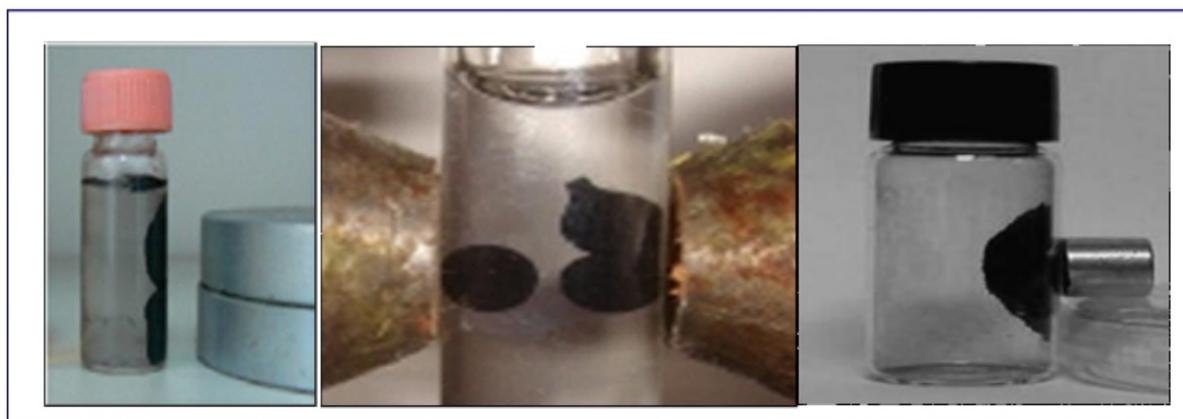


Figure I. 8 Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieux aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou de séparateur magnétique [65-66]

Oladipo et al.[67] ont rapporté que le déchet de café imprégné de Fe_3O_4 conférait une séparabilité magnétique, une surface améliorée et par conséquent une capacité d'adsorption accrue de la tétracycline (jusqu'à 285,6 mg / g). Alors que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes, le modèle de pseudo-second ordre mieux adapté aux données cinétiques, suggérant la nature chimique de l'adsorption de la tétracycline sur le composite Fe_3O_4 / déchet de café. Peng et al. [68] et Yang et al. [69] ont rapporté que l'effet de la charge de fer sur la capacité d'adsorption était dû à l'augmentation de la surface, au renforcement de la liaison d'hydrogène et aux effets de pontage (TC-Fe-BC). Le fer a agi en tant qu'agent de séparation pendant la préparation du matériau, entraînant le déchiquetage de la surface. La charge a provoqué une agrégation de feuilles de carbone pour produire une morphologie en forme de particule globulaire avec une surface accrue. Les résultats FTIR obtenus en analysant les matériaux préparés à partir de microalgue par Peng et al. [69] qui ont mis en évidence l'effet des différents taux d'imprégnation en Fer sur le texture du matériau qui ont été testés pour l'élimination de la TC en phase aqueuse, ont montré une diminution

significative des vibrations de surface -OH fournissant une preuve de la solidité de la liaison hydrogène -TC. Les oxydes de fer peuvent déprotoner la TC pour former des interactions chimisorptives par (SC) même à pH faible. Des concentrations ferriques plus élevées ont détruit la microporosité en raison d'une hyper-activation, et le carbone mésoporeux résultant a augmenté la sorption de la TC volumineux [70]. En plus des facteurs ci-dessus, l'effet de la liaison cation - π sur l'augmentation de l'adsorption de TC sur le charbon obtenu à partir de *Salix psammophila* modifiée magnétiquement a également été rapporté Zhu et al. [70].

Ce qui est à retenir pour la procédure de fabrication des charbons magnétiques en général et ferromagnétiques en particulier est que la méthode en deux étapes, présente plusieurs inconvénients : un procédé compliqué et coûteux, ainsi que la perte de capacité d'adsorption. Contrairement aux matériaux obtenus en une étape, celle-ci peut maintenir une surface spécifique élevée et des propriétés magnétiques stables, car l'additif magnétique est ajouté à la matière première et participe à l'ensemble du processus de préparation du charbon actif [71-72]. Peu de travaux de recherches réalisés suivant une seule étape sont rapportés dans la littérature.

Références bibliographiques

- [1] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous Matrices – A review, *J. Environ. Manage*, vol. 92,(2011), pp. 2304–2347.
- [2] 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, *J. Chemosphere*, vol. 65, (2006), pp. 725–759.
- [3] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking. water. *Environ. Int*, vol. 35, (2009), pp. 803–814.
- [4] C.G. Daughton. Environmental stewardship and drugs a pollutant, *J. The Lancet*, vol. 360, (2002), pp. 1035-1036,
- [5] D.W. Kolpin, E.T .Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman et S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*, vol. 36, (2000), pp. 1202-1211.
- [6] K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate and Risks*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,(2008), pp.121-132.
- [7] J.P. Bound, N. Voulvolis, *Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies*, *J. Chemosphere*, vol. 56, (2004), pp. 1143-1155.
- [8] P.Terzyk, the influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of paracétamol, *J. Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 177, (2001), pp. 23-45.
- [9] P.Terzyk, gerhardrychlicki, and p. lukaszewicz, new correlation of the surface layer of charbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol it's adsorbed at different temperatures and pH, *J. CIS*, vol.25, no 7, (2003), pp. 13 -30.
- [10] L. Achouri, H. Touloum, *Modélisation et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique directe de la tétracycline sur une électrode en feutre de carbone*. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2013.

[11] H. Hajar. La résistance bactérienne : mécanismes et méthodes de détection au laboratoire, Thèse de Doctorat, université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Royaume du Maroc, (2017).

[12] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, J. Environ. Manage. Vol. 92, (2011), pp. 2304–2347.

[13] H. Chabane, K. Tighidet, Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse en utilisant une hydroxyapatite préparée et le PC500. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.

[14] L. Khenniche, dégradation de polluants bio-recalcitants issus des industries textile et pharmaceutique par photocatalyse : faisabilité du couplage photocatalyse-traitement biologique. Thèse doctorat, Université de Bejaia, 2015.

[15] K. Kümmerer. Antibiotics in the aquatic environment -A review –Part I. J. Chemosphere Vol.75, no. 4, (2009), pp. 417-434.

[16] H. Teng, H. Wang. Preparation of porous carbons from phenol formaldehyde resins with chemical and physical activation. J. Carbon, vol. 38, (2000) pp.817-824.

[17] F.R., Soares, S.F, Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, J. Carbon, vol.41, no. 4, (2003), pp. 811-821.

[18] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Enhancement of the biodegradability of a mixture of dyes (Methylene Blue and Basic Yellow 28) using the electrochemical treatment on a glassy carbon electrode. Desalination and Water Treatment. (2015).

[19] S. Aknoune, H. Benmoussa, Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/Fe³⁺/PDS en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier: Faisabilité du couplage de l'Electro/Fe³⁺/PDS au traitement biologique. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.

[20] H. Tavallali et A. Danechyar, Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2014.

[21] J.J. Pignatello, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, *Adv, Agro*, vol. 69, (2000), pp. 1-73.

[22] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong et W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine into Modified Activated Carbon, J. A Plausible Adsorption Mechanism, 2017.

[23] M. Arezoug, I. Ait ouali, Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol. Mémoire de master, Université de Bejaia, 2015.

[24] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, (2013).

[25] Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters : a review. *Bioresource Technol*, vol. 79, (2001), pp. 251-262.

[26] C. Junghanns, G. Krauss et D. Schlosser, Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolourise synthetic azo and anthraquinone dyes. *Bioresource Technol*, vol. 99, (2008). pp. 1225-1235.

[27] T. G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol*, vol. 77, (2001), pp. 247-255.

[28] J.S. Taylor, E.P. Jacobs. *Water treatment membrane processes*. McGRAW HILL (Éditeur), Newyork, Ny, (1996), pp. 238.

[29] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari et E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents, vol. 78, (1990), pp. 257- 277.

- [30] D. Chebli. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement . Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Algérie 2012.
- [31] 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).
- [32] François Rouquerol, Jean Rouquerol, Kenneth Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and applications, (1998), p1-26.
- [33] C.Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials Carbon, vol. 42, (2004), pp. 83-94.
- [34] V.A. Garten, D.E. Weiss, The chromene-carbonium ion couple in carbon, Australian Journal of chemistry, vol. 10, (1957), pp. 309.
- [35] T.Akar, I.Tosun, Z.Kaynak, E.Ozkara, O.Yeni,E.N.Sahin et S.T.Akar, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, Journal of Hazardous Materials, vol. 166, (2009), pp. 1217–1225.
- [36] K.Bellir, M.B. Lehocine et A-H Meniai, Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite, Desalination and Water Treatment, (2013), pp. 5035-5048.
- [37]M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat, Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes equilibrium, isotherms, and kinetics, Desalination and Water Treatment, (2013), pp. 1-10.
- [38] M.Kessoum, Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif , Université d'Orléans, 2005.
- [39]: F-C. WU, R-L. Tseng et R-S. Juang, Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, Environnemental Technologie, vol .22, (2001), pp. 721-729.

- [40] H.M. Albishri, H.M. Marwani, M.G. Batterjee et E.M. Soliman, Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples, *Arabian Journal of Chemist*, (2013).
- [41] C.Astier, Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique, thèse de doctorat, université de Limoges, 2012.
- [42] C.H Giles et D.Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, N° 3, (1974), pp. 3973-3993.
- [43] A. Boivin , Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2003), pp. 36.
- [44] O.Hamdaoui,E.Naffrechoux, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- [45] M.A.P.Cechinel,, S.M. de Souza, A.A de Souza, Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone, *Journal of Cleaner Production*, (2013), pp1-8.
- [46] O.Karnitz , L. Vinicius Alves Gurgel , Ju´lio Ce´sar Perin de Melo, V. R. Botaro , T.M. Sacramento Melo , R. Pereira de Freitas Gil et L. F. Gil , Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse Bioresource Technology, vol. 98, (2007), pp.1291–1297.
- [47] H.F. Stoeckli. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon*, vol. 28, (1990), pp. 1-6.
- [48] S. BAUP. Elimination de pesticide sur lit de charbon actif en grain en presence de matiere organique naturelle: Elaboration d'un protocole couplant experiences et calculs numiriques afin de simuler les equilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. Ecole Nationale supérieur de chimie de Rennes. France (2000).
- [49] Y. Guo, D. A Rockstraw, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation , *Bioresource technology*, vol. 98, (2007), pp. 1513-1521.

[50] G. Li , D. Zhang, M. Wang, J. Huang et L. Huang. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 98, (2013), pp. 273-82.

[51] S. Zhang, X. Shi, R. Wrobel, X. Chen and E. Mijowski , Low-cost nitrogen-doped activated carbon prepared by polyethylenimine (PEI) with a convenient method for supercapacitor application *Electrochimica Acta*, vol. 20, (2019), pp. 183-191.

[52] A. Gebrekiden, M. Taferi, T. Asmelash, k. Gebrehiwet, A. Hadera, K. Amare, J. Deckers and B. V. Der Druggen *Accacia ethabica* as a potential low-cost adsorbent for removal of organochlorine pesticides from water *Journal of Water Resource and Protection*, vol. 7, pp. 278-291.

[53] D. Mehta, S. Mazumdar, S.K. Singh, Magnetic adsorbents for the treatment of nwater/wastewater - A review, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, (2015), pp. 244–265.

[54] B.B. Zhang , J.C. Xu, P.H. Xin Y.B.Han, B.Hong , H.X.Jin , D.F.Jin , X.L.Peng , J.Li J. Gong H.L.Ge , Z.W.Zhu et X.Q.Wang, Magnetic properties and adsorptive performance of manganese–zinc ferrites/activated carbon nanocomposites, *Journal of SolidStateChemistry*, vol. 221, (2015), pp. 302-305.

[55] J. Zhang, W. Sun, L. Bergman, J.M. Rosenholm, M.Lindén, G. Wu, H.Xu et Hong-chen Gu ,Magnetic mesoporous silica nanospheres as DNA/drug carrier.*Materials Letters*, vol. 67,(2012), pp. 379-382.

[56] D.-W. Wang, F.Li, M. Lu et H.M. Cheng, Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon, *carbon*, vol. 46, (2008), pp. 1593-1599.

[57]L.C.A. Oliveira, R. V.R.A. Rios et J. D. Fabris, Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water carbon, vol. 40, (2002), pp. 2177-2183.

- [58] T.R. Bastami, M.H. Entezari, Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, (2012), pp. 510–519.
- [59] Y. Lin, S. Xu, J. Li, Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles, *Chemical Engineering Journal*, vol. 225, (2013), pp. 679–685. 305.
- [60] O. Ozay, S. Ekici et N. Sahiner, Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, vol. 260, (2010), pp. 57-64.
- [61] Y. Mingshun, Q. XIE, J. ZHANG et J.LIU. Effects of coal rank, Fe₃O₄ amounts and activation temperature on the preparation and characteristics of magnetic activated carbon. *Mining Science and Technology*, vol. 20, (2010), pp. 872- 0876.
- [62] M.P. Fernández, D.S. Schmool, A.S. Silva, M. Sevilla, A.B. Fuertes, P. Gorria, J.A. Blanco. Control of crystalline phases in magnetic Fe nanoparticles inserted inside a matrix of porous carbon. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, (2010), pp. 1300-1303.
- [63] Y. Zhai, D. Yuqian, L. Xiaoxia, P. S. Soo. Soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area. *Carbon*, vol. 49, (2011), pp. 545-555.
- [64] F.-X. COLLARD. Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse :Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse. Institut nternational de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) Université de Technologie de Compiègne (UTC) (2012).
- [65] O. Philippova, A.Barabanova, V. Molchanov, Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications, *European Polymer Journal*, vol. 474, (2011), pp. 542-559.

- [66] J. Lee, S. Jin, Y. Hwang, T. Hyeon. Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods carbon, vol.43, (2005), pp. 2536-2543.
- [67] A. A. Oladipo, M. A. Abureesh, M. Gazi, Bifunctional composite from spent “Cyprus coffee” for tetracycline removal and phenol degradation: Solar-Fenton process and artificial neural network, International Journal of Biological Macromolecules, vol. 90, (2016), pp. 89–99.
- [68] L. Peng, Y. Ren, J. Gu, P. Qin Q. Zeng, J. Shao, M. Lei et L. Chai, Iron improving bio-char derived from microalgae on removal of tetracycline from aqueous system Environmental Science and Pollution Research, vol. 21, (2014), pp.7631–7640.
- [69] X. Yang, G. Xu, H. Yu et Z. Zhang, Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal, Bioresource Technology, vol. 211 (2016), pp. 566–573.
- [70] X. Zhu, Y. Liu, F. Qian, C. Zhou, S. Zhang et J. Chen, Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal, Bioresource Technology, vol.154, (2014), pp. 209–214.
- [71] M.S.Yang, Q.Xie, W.W.Xing, Z.H.Zhang, J.Zhang et Y.J.Jian, *Mining* activation time can facilitate the development of porosity within *Technology*, vol.39, (2010), pp.897–901.
- [72] X.J.He, N.Zhao, J.S.Qiu, N.Xiao, M.X.Yu, C.Yu, X.Y.Zhang et M.D.Zheng, Synthesis of hierarchical porous carbons for supercapacitors from coal tar pitch with nano-Fe₂O₃ as template and activation agent coupled with KOH activation Journal of Materials, Chemistry, (2013), pp. 9440–9448.

Matériels et méthodes

Matériels et Méthodes

Ce chapitre porte sur les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés et la procédure expérimentale de l'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon ferromagnétique en milieux aqueux ainsi qu'une description brève de protocole et méthodes d'analyse utilisés au cours de la réalisation de ce mémoire.

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

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés, en l'occurrence la tétracycline et la sulfaméthazine sont listés dans le **Tableau II.1**.

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

Produits chimiques	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/l)	Pureté (%)	Origine
Sulfaméthazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	278.33	1.5	99	/
Tétracycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444.43	2.31	99	/

II.2. Méthodes et appareils de mesure

II.2.1. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible

La spectrophotométrie UV-visible est très utilisée pour l'analyse quantitative dans le cas des solutions diluées. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la **loi de Beer-Lambert** qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration.

$$A = \epsilon.l.C ;$$

ϵ est appelé le d'absorbance (anciennement coefficient d'extinction molaire).

l : l'épaisseur de la cellule (cuve) de mesure ; généralement 1 cm.

C : la concentration de la solution (molaire ou massique).

Cette relation possède des domaines de validité. On peut dire qu'elle est vérifiée lorsque la solution est de concentration inférieure à cent millimoles par litre : $C < 100 \text{ mmol.L}^{-1}$

Deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible : sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{max}) à λ_{max} donné. Le

domaine UV visible d'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge soit entre 180 et 780 nm [1,2].

La mesure de la densité optique des solutions préparées s'est faite au moyen d'un spectrophotomètre UV visible de type EVOLUTION 201 UV-Visible Spectrophotometer (**Figure II.1**).



Figure II.1 : Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.

La longueur d'onde maximale est obtenue en réalisant un balayage de spectre pour une solution de concentration connue de la sulfaméthazine et de la tétracycline. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour la sulfaméthazine et pour la tétracycline est de 262 nm et 360 nm, respectivement.

II.2.2. Préparation des étalons/ Détermination des courbes d'étalonnages

A partir de la solution mère de la sulfaméthazine et de la tétracycline, nous avons préparé des séries de solutions de concentrations connues par dilutions successives. Celles-ci sont analysées par spectrophotométrie UV. Ceci nous a permis d'établir les droites d'étalonnage (**Figure II.2**) représentant l'absorbance optique en fonction de la concentration des solutions qui vérifie la loi de Beer-Lambert et de déduire ainsi le coefficient d'extinction massique ϵ pour chaque molécule.

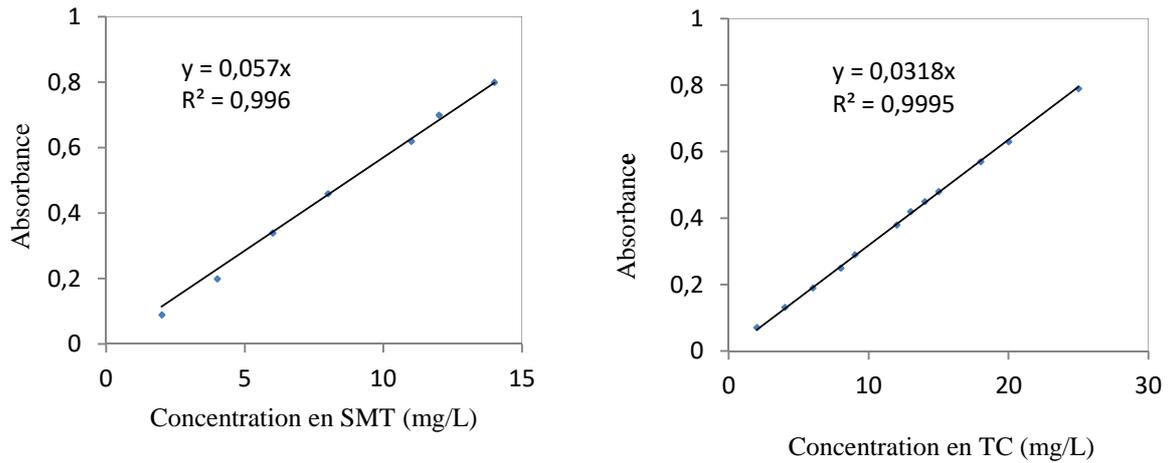


Figure II.2. Courbe d'étalonnage pour la SM et pour la TC

Les valeurs du coefficient d'extinction massique relatif à la sulfaméthazine et la tétracycline sont données dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2. Valeurs de λ_{max} et ε de la sulfaméthazine pour différentes valeurs de pH.

La sulfaméthazine		La tétracycline	
λ_{max} (nm)	ε (L/cm.mg)	λ_{max} (nm)	ε (L/cm.mg)
262	0.057	360	0.032

II.2.3. Mesure de pH des solutions préparées

Le pH des solutions préparées est mesuré au moyen d'un pH mètre de type HANNA instruments Microprocessor pH Meter, préalablement étalonné en utilisant des solutions tampon adéquates. Le suivi du pH de l'eau de lavage lors de la réalisation de la régénération du charbon usagé a été possible grâce à cet appareil.

II.3. Etude du processus d'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon ferromagnétiques

II.3.1. Procédure expérimentale

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur batch. La concentration initiale de la sulfaméthazine et de la tétracycline versée dans le réacteur est connue. L'agitation et mise en route immédiatement à fin d'assurer une homogénéisation de

la température de la solution. Une sonde de température est plongée dans la solution à fin de contrôler la température du milieu réactionnel, comme il est représenté sur la **Figure II.3**.

Une fois que la température de travail fixée est atteinte et stable, on introduit le charbon à l'intérieur du réacteur et on déclenche immédiatement le chronomètre des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps assez rapprochés au début puis espacés vers la fin et ce sur une période s'étalant sur trois heures. La concentration des échantillons prélevés est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen de spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde λ_{\max} correspondant à chaque soluté (**Tableau II.2**). Le passage de l'absorbance à la concentration est réalisé grâce aux courbes d'étalonnages tracées.



Figure II.3. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

II.3.2. Calcul de la quantité adsorbée

La quantité d'un soluté adsorbée sur la masse considérée de l'adsorbant à un instant (t) 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 de la solution en soluté (mg/L) ;

C_t : Concentration de la solution en soluté à l'instant t (mg/L) ;

V : Volume de la solution traitée (L) ;

m : Masse du charbon utilisé (g).

II.3.3. Rendement d'adsorption

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

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Références bibliographiques

[1] M.N. Berberan-Santos - Beer's Law Revisited – *Journal of Chemical Education* (199) 67 757-759.

[2] L.B. Light, J.S. Huebner, R.A. Vergenz - How Does Light Absorption Intensity Depend on Molecular Size – *Journal of Chemical Education* (1994) 71 105-108.

Résultats et discussions

Etude de l'adsorption de la tétracycline et de la sulfaméthazine sur le charbon ferromagnétique.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de certains paramètres importants sur la quantité de deux antibiotiques, en l'occurrence : la sulfaméthazine et la tétracycline adsorbée sur le charbon actif ferromagnétique préparé.

III.1. Caractéristiques du charbon actif magnétisé

Avant de se lancer dans l'étude paramétrique envisagée, nous avons jugé utile de présenter les caractéristiques du charbon préparé magnétisé

III.1.a. Analyse de la chimie de surface

L'analyse chimique de surface du matériau a été possible grâce à la connaissance de :

- La valeur du pH_{pzc} ;
- La nature des groupements fonctionnels de surface par la spectroscopie infrarouge.

1- Le pH_{pzc} du charbon préparé magnétisé est égal à 3,28 ce qui lui confère caractère acide.

2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse FTIR du charbon actif préparé magnétisé (CAF) est représentée sur la **Figure III.1**

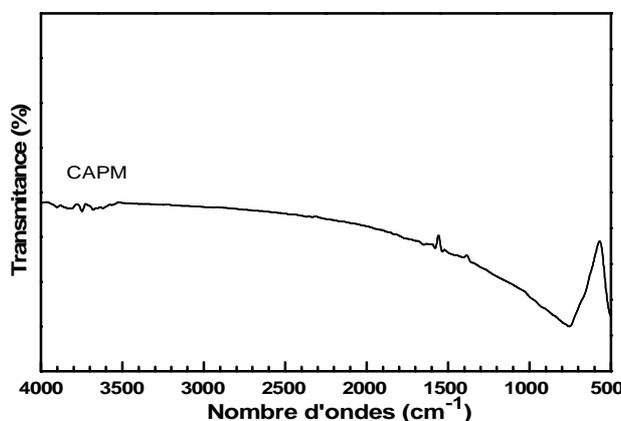


Figure III.1. Spectre infrarouge de CAF

Les groupements fonctionnels caractéristiques du matériau correspondants au spectre infrarouge présenté sur la figure précédente sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1. Groupements fonctionnels correspondants au spectre infrarouge de CAF

Nombre d'onde cm^{-1}	Groupement fonctionnel
3419 à 3650	groupement O-H de la fonction phénol
1700 à 2430	une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ des alcynes
1650	des cycles aromatiques $\text{C} = \text{C}$
1350	vibration de valence de la liaison C-O et les liaisons de type O-H des groupements carboxyliques, phénoliques, éthers et lactoniques
1050	groupements phénols et/ ou à la formation d'espèces hydroxyles telles que -FeOH ou Fe-OH-Fe.
581	Présence de Fe_3O_4
448	Présence de Fe_3O_4

Les résultats précédents montrent la coexistence des groupements acides et basiques sur la surface du matériau. En plus, de la confirmation de la fixation de l'oxyde de fer qui confère le caractère ferromagnétique au charbon.

III.2 .Etude du processus d'adsorption

III.2.1.Influence de temps de contact adsorbant-adsorbat

Les essais d'adsorption des deux molécules sont conduits suivant la procédure expérimentale décrite précédemment (chapitre II). L'étude de l'effet de temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est réalisée dans le domaine de concentrations initiales choisi (5- 50 mg/L) pour les deux molécules (SMT, TC) à la température ambiante. Le pH initial des solutions n'a pas été ajusté (pH=5 pour la SMT, pH=4 pour la TC). Un 1g/L était la masse de charbon actif ferromagnétique utilisée.

La Figure III.2 met en évidence l'évolution temporelle de la quantité de la SMT et de la TC adsorbée en présence du charbon actif magnétisé dans le domaine de concentration initiale des deux antibiotiques fixé (5- 50ppm). Toutes les courbes de cinétique présentent la même allure et évoluent toutes vers un état d'équilibre à $t = 120$ min. Elles dévoilent que la fixation de la sulfaméthazine et de la tétracycline est assez rapide au début de processus et ralentit progressivement à l'approche de l'équilibre. La rapidité du processus est due au grand nombre des sites actifs disponibles sur la surface de charbon actif ferromagnétique attirants les molécules ; Par conséquent, la diffusion des molécules de la TC et de a SMT de la solution à la surface de l'adsorbant s'en trouve fortement accéléré par l'augmentation de la concentration locale en antibiotique. Pour des temps de contact élevés, le processus se voit ralentir ; la diffusion des molécules des deux substances à la surface du charbon devient plus difficile pour le reste de la concentration de la TC et de la SMT non adsorbée pour atteindre l'équilibre au bout de 120 min. Ce phénomène peut être attribué au fait que les sites d'adsorption non occupés deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées (encombrement stérique) et à la difficulté des molécules à diffuser dans les pores du matériau, ou éventuellement la saturation de la surface du matériau [1-2]. Compte tenu de ces résultats, nous avons fixé la durée de nos expériences à 180 minutes pour le reste des expériences afin de nous assurer qu'il n'y ait pas de désorption des deux substances adsorbées pour des durées de contact plus importantes.

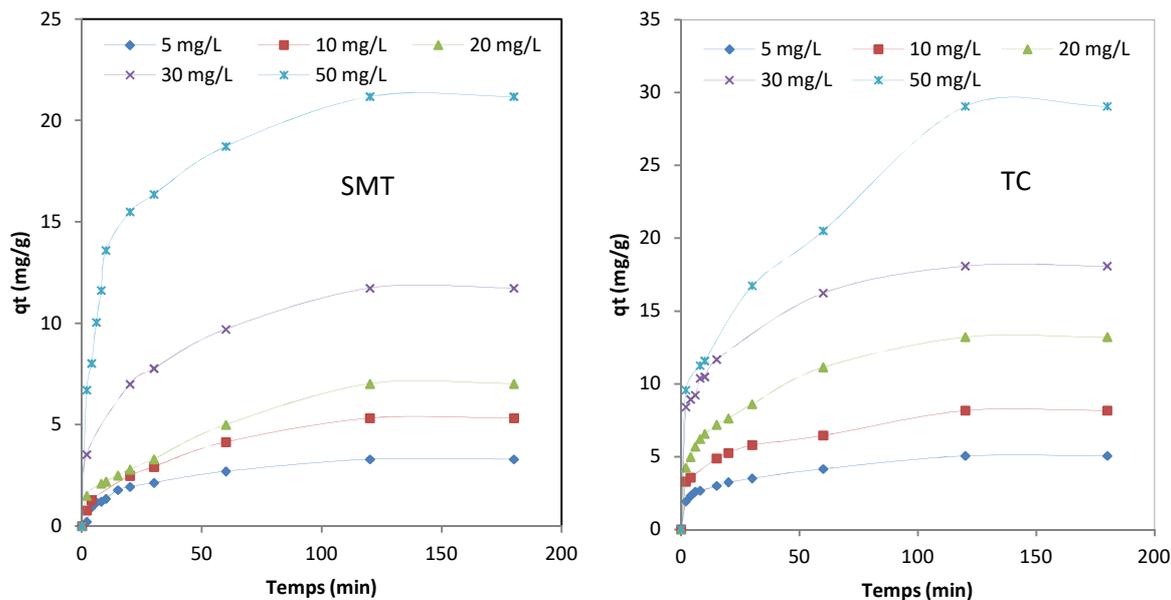


Figure III.2. Effet de temps de contact et de la concentration initiale en soluté (TC/SMT) sur la quantité des deux antibiotiques adsorbée sur le CAF. (conditions : pH=4 (TC) pH=5 (STM), $T_{amb} = 23^{\circ}\text{C}$ $C_{CAF} = 1\text{g/L}$).

III.2.2. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat

La Figure précédente (**Figure III.2**) montre également que le processus d'adsorption des deux antibiotiques sur le charbon actif dépend fortement de la concentration initiale des deux substances. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en soluté engendre une augmentation de la quantité de la sulfaméthazine et de la tétracycline adsorbée. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant ; Le transfert de soluté se fait d'autant mieux que la concentration des solutions est élevée [3].

Les résultats présentés dans le **Tableau III.2** montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente de 3,29 à 21,18 mg/g pour le système SMT/CAF et de 5,03 à 28,93 mg/g pour le système TC/CAF dans le domaine de concentration choisi. De plus, l'efficacité de rétention pour les deux substances est importante pour les faibles concentrations initiales c'est-à-dire pour une concentration initiale de 5mg/L. La valeur du rendement d'adsorption diminue de 62% à 32 % lorsque la concentration massique de SMT varie de 5 à 5mg/L et de 93,97 % à 49,68 % lorsque la concentration initiale de la TC varie dans le même

domaine (5 à 50 mg/L). Par conséquent, le meilleur rendement obtenu pour chaque système est d'environ 97% pour le système TC/ CAF et de 62% pour le système SMT/CAF.

Tableau III.2 Quantité de la sulfaméthazine et de la tétracycline adsorbée à l'équilibre sur le charbon préparé magnétisé

Température (°C)	C ₀ (mg/L)	q _e mg/g (sulfaméthazine)	Rend(%)	q _e (mg/g) tétracycline	Rend(%)
18-28	5	3,290	62	5,031	96,97
	10	5,322	41	9,088	93,831
	20	7,018	33	13,081	62,651
	30	11,34	33	18,176	60,334
	50	21,184	32	28,931	49,676

III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption en général, dépend fortement de temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. La cinétique d'adsorption pour un système quelconque traduisant un transfert inter-facial est assez complexe. La cinétique peut donc être régie par une ou plusieurs étapes cependant, la vitesse de processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente et afin d'interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus.

La **Figure III.2.** correspondant aux systèmes étudiés montre que la quantité de la sulfaméthazine et celle de la tétracycline adsorbée augmente avec le temps de contact. Cette augmentation est linéaire au début suivi par une courbure avec diminution de la vitesse d'adsorption pour enfin atteindre le palier d'équilibre.

.Pour comprendre le mécanisme d'adsorption et l'étape limitant la cinétique de processus, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le pseudo-premier ordre [4], le pseudo-second ordre [4] et le modèle de diffusion intra-

particulaires [4] ont été utilisés dans cette étude. L'application de ces modèles a permis de déterminer les coefficients caractéristiques du processus.

L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chaque modèle. Le coefficient de corrélation (R^2) des droites de régression et les modules de déviation relative notée (APE) ont été calculés afin de vérifier la validité des modèles. Le module de déviation permet d'évaluer l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle [8]. Ce facteur est donné par la formule suivante :

$$APE = \frac{100}{N} \left[\sum_{i=1}^n |q_{texp} - q_{tcal}| / q_{texp} \right]$$

q_{texp} et q_{tcal} sont respectivement les quantités expérimentale et théorique à l'instant t .

N : nombre des points expérimentaux.

1- Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

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

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

q_t (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant t .

k_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

L'application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour les deux systèmes étudiés a conduit aux tracés de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) qui se présentent sous forme de courbes, par conséquent, ce modèle ne peut pas décrire le processus d'adsorption pour les deux systèmes étudiés.

2- Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle est testé sur les deux systèmes, sulfaméthazine-charbon préparé magnétisé et tétracycline-charbon préparé magnétisé, pour les concentrations initiales allant de 5 à 50mg/L

La forme linéaire de pseudo-second ordre s'exprime comme suite :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_t q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$$

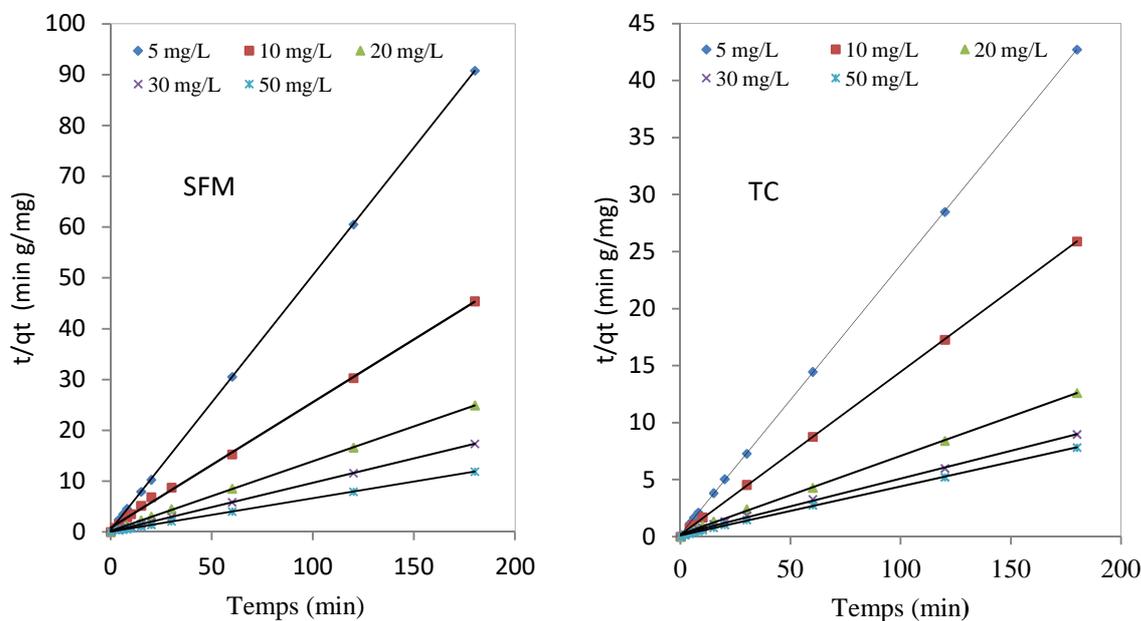


Figure III.3. Modèle cinétique pseudo second ordre lors de l'adsorption de la TC et de la SMT à différentes concentrations sur le CAF ($C_{CAF} = 1$ g/L, pH=5 (SMT), T= 23°C, pH=4 (TC))

Nous remarquons, sur les différents tracés, que l'évolution de t/q_t en fonction du temps de contact (t) pour les différents paramètres expérimentaux ; pH de la solution, la concentration initiale en antibiotiques (TC, SMT) et la concentration massique du charbon actif ferromagnétique CAF respectivement, sont linéaires : des droites ne passant pas par l'origine ; avec des coefficients de corrélation supérieurs à **0,99**. Par conséquent, la condition de validité de modèle est vérifiée ; Nous déduisons, ainsi que l'adsorption des deux antibiotiques sur le charbon CAF suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, ce qui suppose une chimisorption.

3- Modèle de diffusion intra-particulaire

Modèle proposé par Weber et Morris dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps s'exprime comme suit :

$$q_t = k_d t^{0.5} + \delta$$

Avec :

k_d : constante de diffusion intraparticulaire ;

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

L'application et l'exploitation de ce modèle peut conduire à trois cas de figures :

- $q_t = f(t^{0.5})$ est une droite qui passe par l'origine ($\delta = 0$), la diffusion intra-particulaire contrôle le processus ;
- Si $q_t = f(t^{0.5})$ est une droite qui ne passe pas l'origine ($\delta \neq 0$), deux mécanismes de diffusion intra et extra granulaire attribuent au contrôle de la cinétique ;
- Plus l'ordonnée à l'origine (δ) est grande, plus la contribution à la diffusion extra-particulaire est importante.

L'application du modèle pour les deux systèmes a conduit aux **Figures III.4 et 5**.

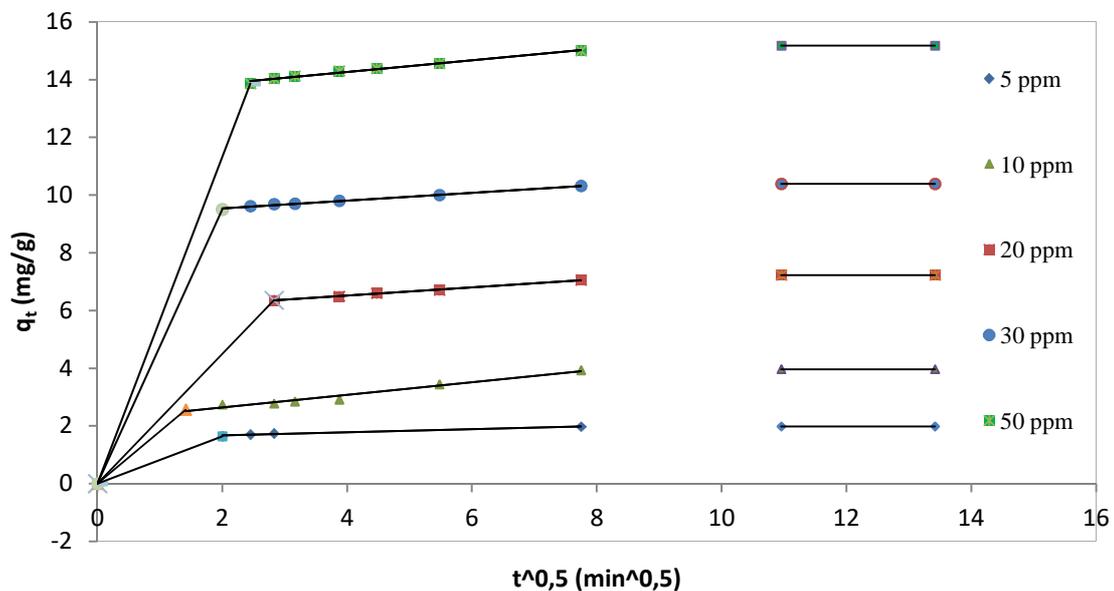


Figure III. 4. Modélisation de la cinétique de l'adsorption de la sulfaméthazine sur le CAF de la diffusion par le modèle intra-particulaire pour différentes concentrations initiales. Conditions (pH=5, T = 18°C, $C_{CAM} = 1\text{g/L}$)

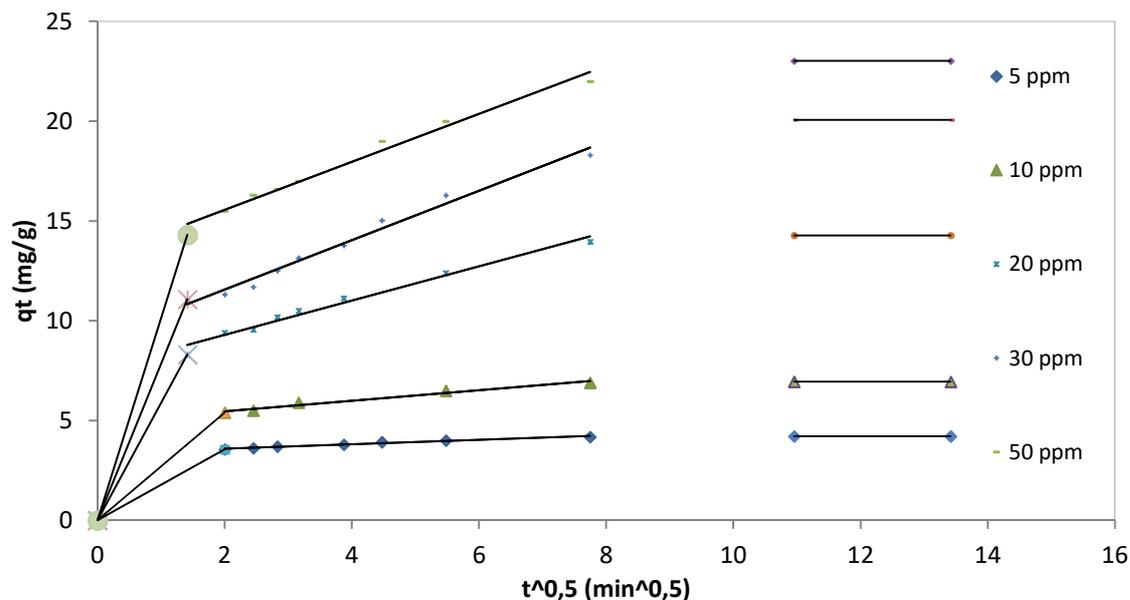


Figure III. 5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption de la tétracycline sur le CAF de la diffusion par le modèle intra-particulaire pour différentes concentrations initiales. Conditions (pH=4 pour la TC, T =18°C, C_{CAM} = 1g/L)

Le premier segment représente la diffusion du soluté dans le film. Le deuxième segment décrit le processus d'adsorption représentant la diffusion du soluté à l'intérieur des pores du charbon. La troisième région représente l'état d'équilibre adsorption-désorption pour les deux systèmes. Résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [5]. Il en ressort que deux mécanismes de diffusion intra et extra granulaire attribuent au contrôle de la cinétique pour les deux systèmes étudiés.

III.2.4. Effet de pH initial de la solution

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend fortement de la charge de surface de l'adsorbant, en plus de la morphologie et de la texture. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement ou négativement. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de zéro charge). Le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe

Le charbon ferromagnétique préparé a un caractère acide puisque son $pH_{pzc}=3,28$. La surface de charbon est chargée positive pour les $pH < pH_{pzc}=3,28$, elle est neutre pour un $pH = pH_{pzc}=3,28$ et négative pour des $pH > pH_{pzc}=3,28$.

L'étude de l'effet du pH sur la quantité de la TC et de la SMT adsorbée sur le CAF a été réalisée dans un intervalle de pH compris entre 3 et 7 dans le cas de la TC et entre 4 et 7 pour la SMT, pour des solutions de 10 mg/L, en présence de 1g/L de charbon et à la température ambiante.

L'évolution des quantités des deux substances adsorbées sur le CAF à différent pH de la solution indique que ce paramètre joue un rôle crucial sur la capacité de rétention de la TC mais aucunement pour la SMT dans le domaine choisi respectivement (**Figure III.9 et 10**)

a- Effet du pH de la solution sur l'adsorption SMT sur le CAF

En général, les performances d'adsorption de SMT dépendent fortement du pH de la solution car elles peuvent modifier la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la spéciation de SMT dans la solution [6]. La SMT possède deux dissociations acides constantes (pK_a) Le pK_{a1} est attribué au groupe ammonium ($-NH_3^+$), qui peut être observé dans la plage de pH de 2- 3, et pK_{a2} peut être attribué à la dissociation de ($-SO_2NH-$), un proton du groupe SMT se produisant à un pH de 5 à 11 [7].

Dans notre étude, l'adsorption de SMT sur le CAF n'est nullement affecté par le pH dans le domaine 4 -7 où la sulfaméthazine existe presque complètement sous forme neutre, comme il est illustré sur la **Figure III. 6** puisque la valeur de quantité adsorbée à l'équilibre est la même pour les trois pH et elle est égale à 5,55, 5,32 et 5,71 mg/g pour $pH = 4, 5$ et 7 respectivement.

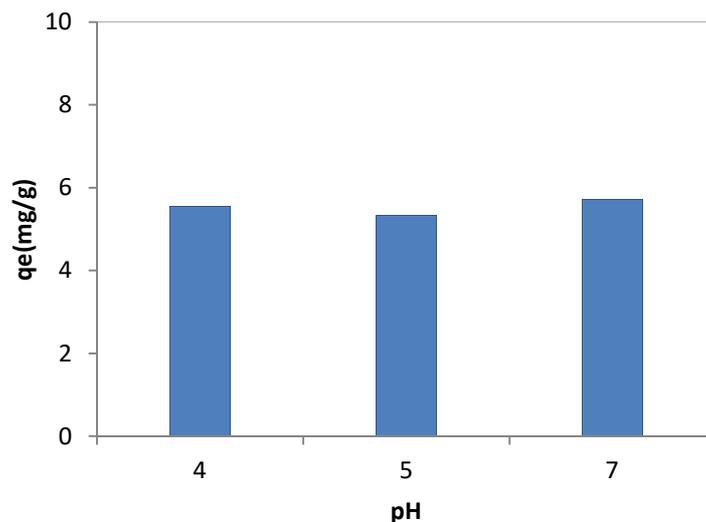


Figure III. 6. Effet de pH initial de la solution sur la quantité de la SMT adsorbée sur le CAF ($T=18^{\circ}\text{C}$, $C_0=10\text{ mg/L}$, $C_{\text{CAF}}=1\text{ g/L}$)

b- Effet du pH de la solution sur l'adsorption TC sur la CAF

Plusieurs travaux de recherches ont montré que la charge de TC dépend de la valeur du pH du milieu réactionnel et peut exister sous forme d'espèces cationiques, zwitterioniques et anioniques dans des conditions acides, modérément acides à neutres et alcalines.

L'adsorption de la TC à $\text{pH}=3$ est plus faible comparée à celle obtenue pour le pH 5 et 7.

La quantité de la TC adsorbée sur le CAF a augmenté de 6.52 mg/g ($\text{pH}=3$) à 8,16 et 8.30 mg/g pour $\text{pH}=5$ et 7 respectivement. Les résultats obtenus sont associés à la fois aux caractéristiques de la TC (spéciations) et de l'adsorbant (le pH_{pzc}).

Lorsque le pH du milieu est supérieur à 3, l'interaction entre les TC et le charbon actif a augmenté principalement pour les $\text{pH}=5$ et 7 en raison des interactions de type $\pi - \pi$ EDA survenant entre la forme zwitterionique de la TC et les noyaux arènes de la surface adsorbante.

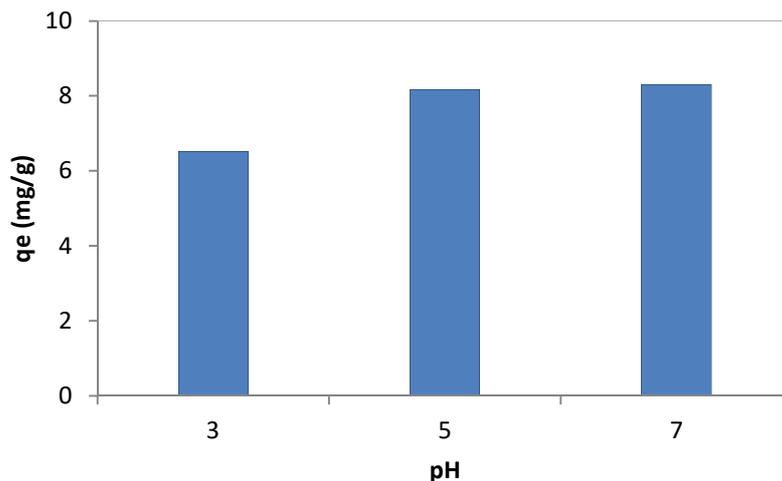


Figure III.7. Effet de pH initial de la solution sur la quantité de la TC adsorbée sur le CAF (T ambiante=18°C, $C_0=10$ mg/L, $C_{CAF}=1$ g/L)

III.2.5. Effet de la masse de charbon sur la quantité de l'antibiotique adsorbée

Afin d'estimer la teneur optimale du charbon actif utilisé CAF pour l'adsorption des antibiotiques (TC, SMT), des expériences d'adsorption de celles-ci ont été menées sur une solution de concentration initiale à 10 mg L^{-1} de chaque substance, à laquelle différentes masses du charbon CAF ont été ajoutés dans un intervalle de 0,5 à 1,2 g/L. Les résultats de l'évolution temporelle de la capacité de rétention à différentes doses de CAF sont illustrés sur la **Figure III.8.**

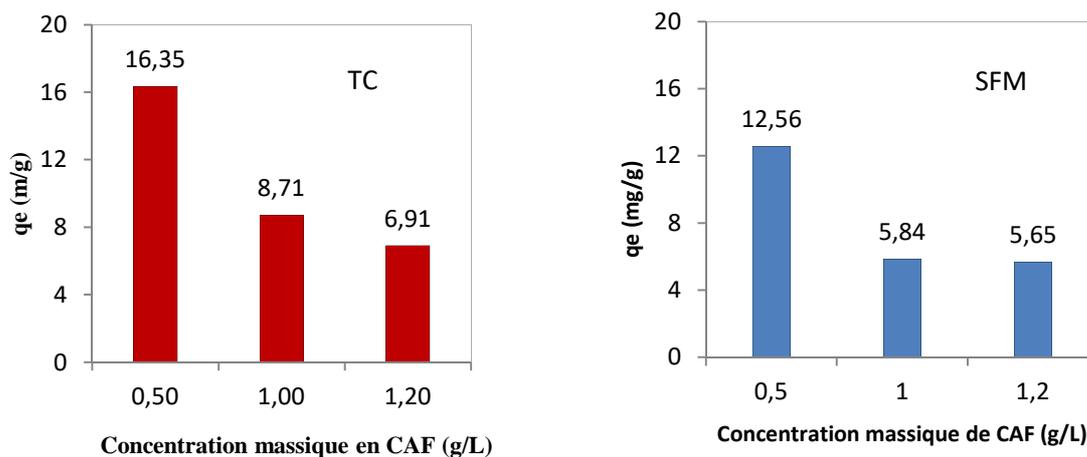


Figure III. 8. Evolution de la quantité de la TC adsorbée (a) et de celle de la SFM (b) à l'équilibre pour différentes concentrations massiques en CAF ; ($C_0 = 10$ mg/L) ; pH=5(SMT) et pH= 4 (TC), T= 18°C, t=180min)

En examinant les résultats de la **Figure III.8**, il en ressort que la quantité de la TC et de la SMT adsorbée à l'équilibre pour une concentration initiale de 10 mg/L, passe de 6,91 mg/g à 16,35mg/g lorsque la concentration massique de CAF passe de 1,2 à 0,5 g/L pour le système TC/CAF. Même comportement a été noté pour le système SMT/CAF puisque la quantité de la SMF adsorbée est passée de 12,56 à 5,65 mg/g lorsque la concentration massique en CAF est passée de 0,5 à 1,2 g/L.

La meilleure rétention a été enregistrée en présence de CAF à 0,5 g/L pour les deux systèmes.

III.2.6. Effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption de la SMT et de la TC sur le CAF a été étudiée dans un domaine de température allant de 18°C à 28°C. Les tests ont été effectués pour des solutions initiales de 10 mg/l à pH libre (pH=5) avec une concentration de la suspension de charbon de 0.5g/L. En se référant à la **Figure III. 9**, les résultats obtenus montrent que la température n'a aucun effet sur le processus d'adsorption des deux substances sur le CAF dans le domaine 18- 28°C.

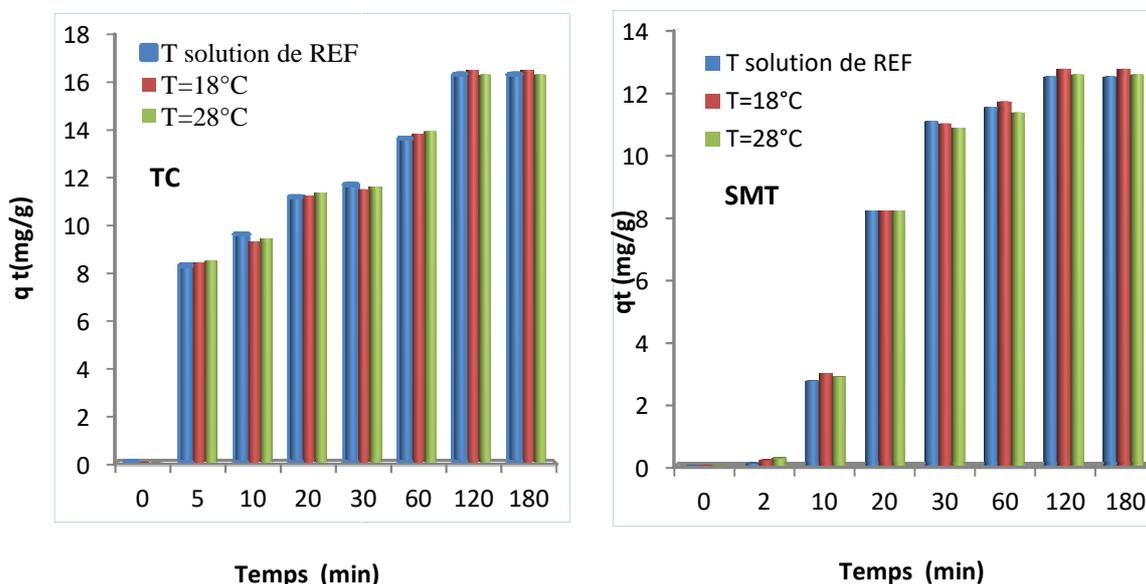


Figure III.9. Effet de la température sur la quantité de la TC et de la STM adsorbée sur le CPF ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$), pH= 4 pour la TC et pH=5 pour la SMT, $C_{\text{CPF}} = 0.5 \text{ g/L}$)

III.2.7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.

Pour établir les isothermes d'adsorption des deux molécules étudiées, nous avons déterminé les capacités d'adsorption de celles-ci à l'équilibre en utilisant différentes concentrations initiales allant de 5 à 50 mg/L et ceci à un pH =5, avec une dose en adsorbant de 1 g/L.

Les isothermes d'adsorption obtenues pour les deux systèmes SFM/CAF et TC/CAF sont représentées sur les **Figure III. 10**

Les isothermes d'adsorption relatives aux deux molécules étudiées (Figure III. 13) sont de type L, selon la classification de Giles et al. [8]. Le type L est largement associé à l'adsorption des composés aromatiques en solution aqueuse. Cela suggère que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant et qu'il existe une faible compétitivité entre les molécules du soluté et du solvant pour occuper les sites actifs.

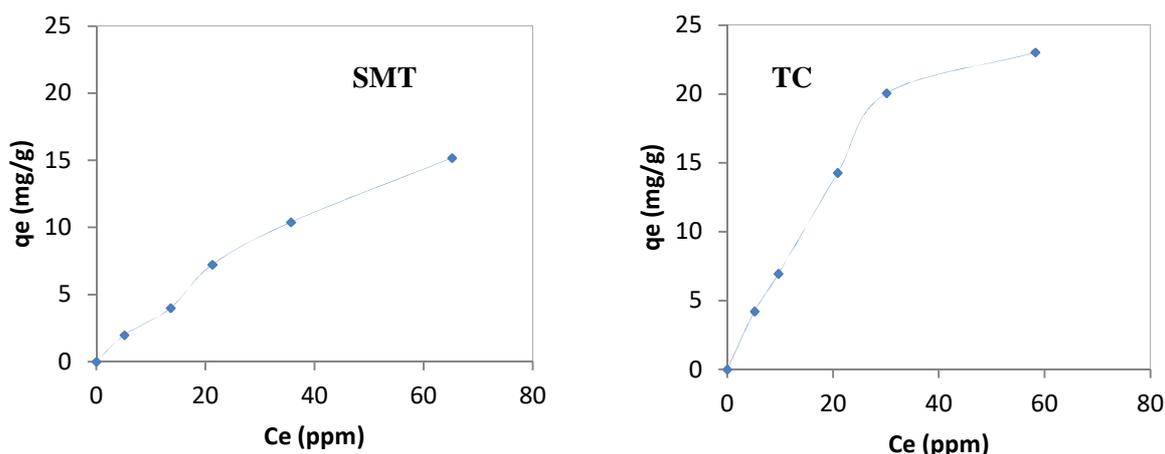


Figure III.10. Isothermes d'adsorption de la SMT de la TC sur le CPM

III.2.8. Modélisation de l'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon préparé magnétisé

Le modèle de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich ont été testés pour évaluer la capacité d'adsorption des deux molécules sur le charbon magnétisé. Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau III.8.**

Tableau III. 8. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour l'adsorption de la sulfaméthazine et de la tétracycline sur le charbon préparé magnétisé.

Modèles /paramètres	Sulfaméthazine	Tétracycline
q_e exp (mg/g)	15,175	23,019
Langmuir (forme 1)		
b (L/mg)	0,014	0,016
qm (mg/g)	28,735	54,054
R^2	0.990	0.995
SSE	14,310	2,132
APE (%)	15,118	58,281
Langmuir (forme 2)		
b (L/mg)	0,008	0,022
qm (mg/g)	47,619	42,735
R^2	0.458	0.906
SSE	1,679	2,609
APE (%)	6,143	52,647
Langmuir (forme 3)		
b (L/mg)	0,003	0,023
qm (mg/g)	138,480	42,374
R^2	0,759	0,706
SSE	2,701	2,583
APE (%)	17,746	52,675

Langmuir (forme 4)		
b (L/mg)	0,009	0,016
qm (mg/g)	41,348	54,409
R ²	0.711	0.706
SSE	1,898	2,119
APE (%)	7,879	58,576
Langmuir (forme 5)		
b (L/mg)	0,013	0,016
qm (mg/g)	30,679	55,596
R ²	0.990	0.995
SSE	2,778	2,347
APE (%)	13,618	66,219
Freundlich		
K _F	0,512	0,947
N	-1,208	-1,120
R ²	0.987	0.99
SSE	15,156	22,985
APE (%)	90,784	91,456
Elovich		
K _E	0,012	0,025
q _m	32,258	36,364

R^2	0.734	0.645
-------	-------	-------

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur des coefficients de corrélation R^2 en premier lieu : plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. De plus, il faut tenir compte de la valeur de l'erreur moyenne (APE) calculée en utilisant les points de l'ensemble du domaine expérimental et celle de la variance.

En tenant compte de tous ces paramètres (**Tableau III.8**), nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des substances étudiées sur le charbon actif magnétisé. Les meilleurs coefficients pour les deux systèmes ont été obtenus avec la forme F_1 et F_5 du modèle Langmuir, cependant, la forme F_5 conduit à des erreurs plus élevées, ce qui l'exclut. Nous avons donc retenu la forme F_1 . Par conséquent, l'isotherme donnée par la forme linéaire F_1 est celle qui semble décrire au mieux le processus d'adsorption pour les deux systèmes, SMT- charbon préparé magnétisé et TC- charbon préparé magnétisé.

Références bibliographiques

- [1] S.Chen, J.Zhang, C. Zhang, Q.Yue, Y. Li, C. Li. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis* Desalination 252 (2010) 149–156.
- [2] X. Zhang, W. Guo, H.H. Ngo, H. Wen, N. Li, W.Wu. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water Journal of Environmental Management 172 (2016) 193-200.
- [3] R. Rostamian, H. Behnejad. A comprehensive adsorption study and modeling of antibiotics as a pharmaceutical waste by graphene oxide nanosheets. Ecotoxicology and Environmental Safety 147 (2018) 117–23.
- [4] H.T. Fan, L.Q. Shi, H. Shen, X. Chen, K.P. Xie. Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media. RSC Advances (2016) 6 109983–109991
- [5] K.Y. Foo, B.H. Hameed. Textural porosity surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation. Chemical Engineering Journal (2012) 187 53–62.
- [6] Z. Qiang, X. Bao, W. Ben, MCM-48 modified magnetic mesoporous nanocomposite as an attractive adsorbent for the removal of sulfamethazine from water, Water Res. 47 (2013) 4107-4114.
- [7] S. Thiele-Bruhn. Pharmaceutical antibiotic compounds in soil sea review Journal of Plant Nutrition and Soil Science 166 (2003) 145-167.
- [8] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science 47 (1974) 755-765.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du travail réalisé dans cette étude est l'élimination de polluants d'origine pharmaceutique, en l'occurrence la chlorotétracycline et la sulfaméthazine par un charbon ferromagnétique préparé à partir du marc de café.

Le charbon ferromagnétique a été fabriqué en une seule étape par imprégnation du déchet de café avec le sulfate de fer heptaédrique. L'analyse chimique rendu possible grâce à l'infrarouge et à la détermination du pH point zéro charge ($\text{pH}_{\text{pzc}}=3,28$) du matériau a révélé que ce dernier a un caractère acide.

La mise en évidence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption des deux substances sur le charbon à savoir, le temps de contact adsorbant adsorbat, la concentration initiale en polluant, la concentration de la suspension, le pH du milieu et la température a été réalisée dans un système batch et dans des conditions opératoires bien déterminées. Les résultats obtenus ont révélé :

- L'efficacité de rétention pour les deux substances est importante pour les faibles concentrations initiales c'est-à-dire pour une concentration initiale de 5mg/L. puisque le meilleur rendement obtenu pour chaque système est d'environ 97% pour le système TC/ CAF et de 62% pour le système SMT/CAF.
- La tétracycline s'adsorbe mieux sur le charbon préparé comparé à la sulfaméthazine à cause de sa forme zwitterionique dans les conditions opératoires fixées qui étaient favorables à sa bonne élimination. Toutefois, les deux systèmes ont atteint l'équilibre autour de 120 min.
- L'élimination des deux molécules n'a pas été affectée par la variation de la température entre 18 et 28°C.
- Une suspension égale 0,5 gramme par litre de solution parait la masse optimale pour tous les systèmes d'adsorption étudiés.
- Le pH de la solution est un facteur très important affectant d'une part la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes. Nous avons fixé le domaine de variation de ce paramètre entre 3 et 7, sachant qu'au-delà de 7 et en deçà de 3 les deux éléments (l'adsorbant et l'adsorbant) porte la même charge et donc, une répulsion systématique. Les résultats obtenus ont montré que

l'élimination de la sulfaméthazine n'est pas affecté par le pH du milieu tant dis que la tétracycline s'adsorbe mieux pour les $3 < \text{pH} \leq 7$.

L'étude de la cinétique d'adsorption pour les deux systèmes a montré que les données cinétiques sont conformes au modèle pseudo-second ordre. Lors de l'adsorption, la diffusion du film et la diffusion intraparticulaire se produisent simultanément, toutefois la diffusion dans le film est l'étape limitant de la cinétique d'adsorption pour les deux systèmes étudiés.

Les isothermes d'adsorption déterminées pour les deux systèmes TC-charbon commercial et SMT-charbon préparé sont de type L, ce qui implique que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant et qu'il existe une faible compétitivité entre les molécules du soluté et du solvant pour occuper les sites actifs.

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux molécules sur les deux charbons actifs a été réalisée en testant les modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich. La courbe théorique obtenue par le modèle de Langmuir tracée à partir de la forme linéarisée de type 1 s'approche des points expérimentaux pour les deux systèmes. Par conséquent, le modèle de Langmuir décrit au mieux le processus d'adsorption pour les deux molécules.

A travers cette étude, nous avons mis en évidence l'efficacité du matériau pour le traitement des solutions polluées par les molécules organiques du type pharmaceutiques. Il serait Intéressant de :

- Réaliser un couplage avec la photocatalyse.
- Compléter l'analyse du charbon ferromagnétique préparé en accédant aux caractéristiques texturales et morphologique afin de pouvoir mieux expliquer le processus d'adsorption et pouvoir enfin valoriser le travail réalisé
- tester d'autres déchets lignocellulosiques est qui est une entreprise très attrayante, tout en jouant sur les différents paramètres influant sur la fabrication des charbons actifs de manière à les optimiser que cela soit les paramètres thermiques et chimiques (tester d'autres d'agent d'activation métalliques).
- Procéder à d'autres types de régénération des charbons élaborés; thermique, biologique . en fonction des moyens disponibles.

Résumé :

La pollution d'origine pharmaceutique a connu une grande ampleur ces dernières années par l'émergence d'une classe de médicament à grande consommation humaine et animale, il s'agit des antibiotiques. Ce type de pollution est causé par les médicaments non métabolisés touche à la fois l'eau de surface souterraine et le sol.

L'élimination de ce type de polluants a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs qui ne cessent de développer les procédés de traitement. Les travaux de recherche réalisés dans ce sens affirment que les procédés de traitement classique permettent d'en éliminer que 5% de cette pollution. Alors que les procédés d'oxydation avancés qui ont prouvé leurs efficacités dans cette pollution sont trop chers et que les sous-produits engendrés peuvent être plus toxiques que la molécule cible.

Certains chercheurs proposent l'adsorption sur les charbons actifs en poudre comme solution ultime. Mais le problème de séparation de phase par filtration et son inconvénient majeur. Donc les charbons actifs peuvent être magnétisés pour faciliter leurs séparations et donc pour pouvoir les régénérer.

Notre travail porte principalement sur l'élimination de deux antibiotiques, la chlorotétracycline et la sulfaméthazine par adsorption sur un charbon actif ferromagnétique en milieux aqueux. Il a été constaté que celui présente une grande efficacité pour l'élimination des composés organiques à pH libre et à température ambiante.

Mots clés : Adsorption, sulfaméthazine, tétracycline, charbon actif ferromagnétique.