

أشيعشلا أرقم دلا أيرناز جلا أيروهمجا

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

يملعنا ثحبناو يلاعنا ديلعنا قرزو

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES



En vue de l'obtention du diplôme de MASTER
Spécialité: Sciences et Génie de l'environnement

Option : Génie de l'environnement

THEME

Application de l'adsorption sur marc de café
activé et sur charbon actif commercial dans
l'élimination du paracétamol

Soutenu le : 02 /07/2018

Par : MENDAS Fatma

DAOUD Razika

Jury de soutenance :

Présidente

F.BOUMECHHOUR

MCB

UMBB

Promotrice

A.ASELAH

MCA

UMBB

Examineur

H.BALLOUL

MAA

UMBB

Année universitaire 2017/2018

Tableau N°I.1	Les différentes formes du médicament	4
Tableau N°I.2	Conditionnement du paracétamol	6
Tableau N°I.3	Les 10 médicaments vendus en France en 2005	7
Tableau N°I.4	La consommation des médicaments en Algérie en 2001	8
Tableau N°II.1	Avantages et inconvénients des méthodes de traitement	18
Tableau N°III.1	Comparaison entre la physisorption et la chimisorption	21
Tableau N°III.2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	23
Tableau N° III.3	Facteurs influençant la cinétique d'adsorption	30
Tableau N° III.4	Les différentes linéarisations de Langmuir	35
Tableau N°IV.1	Produits chimiques et matériel utilisé	37
Tableau N°IV.2	Propriétés physiques et chimiques du paracétamol	38
Tableau N°IV.3	Absorbance des différentes concentrations du paracétamol	40
Tableau N°IV.4	Caractéristiques du CAG	41
Tableau N° IV.5	La composition élémentaire de marc de café	41
Tableau N°IV.6	Les valeurs de ϕ , du TH et du TC du marc de café brute et carbonisé ...	45
Tableau N°IV.7	Les valeurs du pH initial et du (pH initial-pH final) du CAG et MCCA.....	46
Tableau N°IV.8	Identification des groupements fonctionnels relatifs au spectre IR de marc de café.....	50
Tableau N°IV.9	conditions opératoires appliquées pour la procédure expérimentale	55
Tableau N°V.1	Valeurs des constantes du modèle de Langmuir	63
Tableau N° V.2	Valeurs des constantes du modèle de Freundlich	63
Tableau N° V.3	Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre	64
Tableau N° V.4	Constantes cinétiques des modèles du pseudo premier, du second ordre, de Weber et Morris et d'Elovich pour le CAG	67
Tableau N° V.5	Constantes cinétiques des modèles du pseudo premier, du second ordre, de Weber et Morris et d'Elovich pour le MCCA.....	71

Figure N°I.1.	Composants du médicament.....	2
Figure N°I.2.	Le paracétamol.....	5
Figure N°I.3.	Formule chimique du paracétamol.....	5
Figure N°II.2.	Les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement.....	9
Figure N°II.3.	Schéma de bioaccumulation d'une substance au sein d'un écosystème.....	11
Figure N°II.3.	Lit bactérien.....	17
Figure N°II.4.	Bassin d'aération.....	17
Figure N°III.1.	Types de pores.....	24
Figure N°III.2.	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	25
Figure N°III.3.	Catégories de charbon actif.....	26
Figure N°III.4.	Les différentes étapes de l'adsorption.....	29
Figure N°III.5.	Classes d'isothermes d'adsorption.....	33
Figure N°III.6.	Modèle de Langmuir.....	35
Figure N°III.7.	Modèle de Freundlich.....	36
Figure N°IV.1.	Spectre d'absorbance du paracétamol à 20 mg/L.....	39
Figure N°IV.2.	Courbe d'étalonnage du paracétamol à 242 nm.....	40
Figure N°IV.3.	Protocoles opératoires de préparation de l'adsorbant (MC).....	43
Figure N°IV.4.	Points isoélectriques de l'adsorbant CAG (I) et MCCA (II).....	46
Figure N°IV.5.	Diffractomètre Philips x' Pert.....	47
Figure N°IV.6.	Diffractogramme du MCB, du MCC et du MCCA.....	48
Figure N°IV.7.	Spectre IRTF du marc de café brut.....	49
Figure N°IV.8.	Spectre IRTF du MCCA (H ₃ PO ₄).....	51
Figure N°IV.9.	Photo du microscope électronique à balayage.....	51
Figure N°IV.10.	Images MEB du marc de café brut.....	52
Figure N°IV.11.	Image EDX du marc de café brut.....	52
Figure N°IV.12.	Equipement ATG, STA 409PC Luxx.....	53
Figure N°IV.13.	L'analyse thermique (ATG/ DSC).....	53
Figure N°IV.14.	Le montage expérimental des essais d'adsorption.....	54
Figure N°V.1.	Influence de l'activation chimique et thermique du MC sur le taux	

Liste des figures

Figure N°V.2.	d'élimination du paracétamol.....	56
Figure N°V.3.	Effet de la masse de CAG, [paracétamol]=20mg/L, pH=6.5 et V=200tr/min.....	57 57
Figure N°V.3.	Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du paracétamol par le CAG (I) et le MCCA (II).....	58
Figure N°V.4.	Influence de pH pour le CAG (I) et pour le MCCA (II).....	59
Figure N°V.5.	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du paracétamol par CAG [paracétamol]=20mg/L, pH=6.5.....	60
Figure N°V.6.	Isotherme d'adsorption du paracétamol par le CAG.....	61
Figure N°V.7.	Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich.....	62
Figure N°V.8.	Modèles linéaires du pseudo premier et second ordre.....	65
Figure N°V.9.	Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd.....	66
Figure N°V.10.	Modèle linéaire d'Elovich.....	67
Figure N°V.11.	Modèles linéaires du pseudo premier et second ordre.....	69
Figure N°V.12.	Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd.....	70
Figure N°V.13.	Modèle linéaire d'Elovich.....	70

REMERCIEMENTS

Ce travail, que lecteur a sous les mains, a été réalisé sous la direction de madame :

Asselah Amel à qui on exprime notre humble reconnaissance pour toute l'aide qu'elle nous a conférée et le soutien plus que professionnel qu'elle nous a accordé.

On tient tellement à exprimer notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail. Encore merci à :

Madame **F.Boumechhour** d'avoir accepté de présider le jury.

Monsieur **H.Balloul** de bien vouloir examiner ce travail.

On est également reconnaissantes à tout le personnel de FSI Boumerdes, en particulier Madame **N.Ouazene** qui nous ont aidé dans ce travail.

Sommaire

SOMMAIRE

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES MEDICAMENTS.

I. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement.....	01
I.1. Définition des substances pharmaceutiques.....	01
I.2. Les dénominations communes internationales (DCI).....	01
I.3. Constitution du médicament.....	01
I.4. Les familles de médicaments.....	02
I.5. Formes de médicaments.....	04
I.6. La molécule étudiée : le PARACETAMOL appartenant aux antalgiques.....	06
a) Historique.....	06
a) Structure.....	06
I.7. Consommation des médicaments en Europe.....	06
I.8. La consommation de médicaments en Algérie par classes thérapeutiques	07

CHAPITRE II: IMPACT DES MEDICAMENTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET METHODES DE TRAITEMENT.

II. Impact des médicaments sur l'environnement.....	09
II.1. Les sources des effluents liquides pharmaceutiques.....	09
II.2. Toxicité et impact sur la faune et la flore.....	10
II.3. Impact des médicaments sur l'environnement.....	11
II.3.1. Le milieu aquatique.....	11
II.3.2. Les sols.....	12
II.3.3. Le milieu atmosphérique	12
II.4. La réglementation sur les résidus médicamenteux.....	12
II.5. Méthodes de traitement des effluents	13
II.5.1. Les méthodes physico-chimiques.....	14
II.5.2. Les méthodes physiques.....	14
II.5.2.1. L'adsorption.....	14
II.5.2.2. L'incinération	14
II.5.2.2.1. Types d'incinération.....	15
II.5.3. Les méthodes chimiques.....	15
II.5.3.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique.....	16
II.5.3.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	16

SOMMAIRE

II.5.4. Les procédés biologiques.....	16
a) Les lits bactériens	17
b) Les boues activées.....	17

CHAPITRE III:LE PHENOMENE D'ADSORPTION.

III .1.Définition de l'adsorption.....	20
III .2.Types d'adsorption	20
a) Adsorption physique :(physisorption).....	20
b)Adsorption chimique : (chimisorption)	20
III .3.Facteurs influençant l'adsorption	21
III .3.1.La surface spécifique du matériau.....	21
III .3.2.La nature de la liaison adsorbat-adsorbant	21
III .3.4.La température	22
III .3.5.pH de la solution	22
III .3.6.La nature du soluté	22
III .4.Les adsorbants.....	22
III .4.1.Principaux types d'adsorbants	23
III.4.2. Propriétés des adsorbants	24
III .5.Généralités sur le charbon actif (CA).....	25
III .5.1.Applications du charbon actif.....	26
III.5.2.Activation du charbon.....	27
III.5.3. Régénération du charbon actif	28
III.6.Les applications de l'adsorption.....	28
III .7.Mécanisme de l'adsorption.....	29
III .8.La cinétique d'adsorption.....	29
III.8.1.Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren.....	30
III.8.2.Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre de Blanchard	31
III.8.3.Modèle cinétique d'Elovich	31
III.8.4.Modèle de Boyd.....	32
III.8.5.Modèle de Weber et Morris (diffusion intraparticulaire).....	32
III.9. Concept d'isothermes d'adsorptions.....	32
III.10.Classification des isothermes d'adsorption	33

SOMMAIRE

III.11.Modélisation des isothermes d'adsorption	34
III.11.1.Isotherme de Langmuir.....	34
III.11.2.Isotherme de Freundlich.....	35

CHAPITRE IV: REACTIFS, MATERELS ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS.

IV.1.Produits et équipements.....	37
IV.2. La molécule étudiée.....	38
IV.2.1. Préparation des solutions du paracétamol	39
IV.2.2. Dosage des solutions du paracétamol.....	39
IV.3. Les caractéristiques des adsorbants.....	40
IV.3.1.Le charbon actif CAG.....	40
IV.3.2. Le marc de café (MC).....	41
IV.3.2.1. Caractéristiques physiques du marc de café	41
IV.3.2.2. Propriétés chimiques du marc de café	41
IV.3.3. Préparation de l'adsorbant (MC).....	42
IV.3.4.Caractéristiques de l'adsorbant (MC).....	44
IV.3.4.1.Taux d'humidité.....	44
IV.3.4.2.Taux de cendres (TC).....	44
IV.3.4.3.La masse volumique.....	45
IV.3.4.3. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	45
IV.3.4.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	47
IV.4.4.5 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	48
IV.4.4.6.Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage du marc de café brut.....	51
IV.4.4.8.La thermogravimétrie (ATG/DSC)	52
IV.5.Procédé expérimental.....	54

CHAPITRE V: ETUDE PARAMETRIQUE ET CINETIQUE DE L'ADSORPTION.

SOMMAIRE

V.1. L'influence de l'activation chimique du MC.....	56
V.2. Etude paramétrique.....	57
V.2.1. Effet de la masse.....	57
V.3.Effet de la concentration initiale du paracétamol et du temps de contact.....	58
V.4. Influence du pH.....	59
V.5. L'effet de la vitesse d'agitation.....	60
V.6.Isothermes des équilibres d'adsorption.....	61
V.7.Modélisation des isothermes d'adsorption pour le CAG.....	62
V.8.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	64
V.9.Modélisation de la cinétique d'adsorption pour le marc de café.....	69

Introduction

Il serait impossible d'imaginer notre société sans eux : les médicaments hyper efficaces. Ils nous aident à prévenir ou à soigner les maladies. De nos jours, de grandes quantités de substances actives pharmaceutiques variées sont fabriquées pour protéger les humains et les animaux. Suite à l'amélioration des soins médicaux, à l'allongement de l'espérance de vie et à l'industrialisation progressive de l'agriculture, la quantité de médicaments consommés a augmenté. Toutefois, dans de nombreux cas, ces produits ne sont pas entièrement absorbés et métabolisés par le patient mais sont partiellement excrétés. Donc, des traces de ces produits rejoignent le cycle de l'eau.

La question : « Quelles implications ont à leur tour ces médicaments sur la chaîne alimentaire, la biodiversité et par conséquent sur l'ensemble de l'écosystème ? » est actuellement fréquemment posée.

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. Ces composés sont pour la plupart utilisés comme agents anti-inflammatoires, analgésiques, antibiotiques, antiseptiques...etc. Pour éviter l'accumulation de ces produits pharmaceutiques, plusieurs groupes de chercheurs n'ont cessé d'améliorer les techniques d'élimination de ces composés en procédant soit par adsorption sur différentes formes de charbon actif, modifié ou non-modifié, dans différentes conditions opératoires, soit par des procédés d'oxydation avancés (AOP). L'application réussie de l'ozonation et d'autres AOP pour l'oxydation de ces produits pharmaceutiques et de leurs métabolites a été rapportée. Ces études de traitement conventionnel des eaux usées restent cependant insuffisantes et inefficaces pour éliminer et/ou dégrader la majorité de ces composés présents dans les eaux résiduelles et parfois même dans les eaux potables.

Dans notre étude, un procédé d'élimination simple et économique est utilisé, basé sur le phénomène d'adsorption sur deux adsorbants. L'un est commercial : le charbon actif en grains et l'autre est un bioadsorbant : le marc de café, visant comme polluant, l'un des médicaments les plus consommés au monde : le paracétamol.

Nous avons entamé notre travail par la partie bibliographique qui comporte une introduction, suivie de généralités sur les médicaments, leur classification et leur consommation. Par la suite leurs impacts sur l'environnement et sur la santé humaine ainsi que les différentes

méthodes de traitement des effluents industriels ont été abordés. Et enfin, le chapitre relatif au phénomène d'adsorption achève cette partie.

La partie expérimentale est scindée en deux, à savoir : l'étude paramétrique des différents paramètres influençant l'adsorption du paracétamol par le charbon actif en grains et sur le marc de café et l'étude de la cinétique d'adsorption du paracétamol sur ces deux adsorbants.

Chapitre I

Généralités sur les médicaments

I. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement :

A l'échelle mondiale, près de 80% de la production pharmaceutique est consommée par l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon qui ne représentent que 15% de la population totale [1].

Les substances pharmaceutiques font partie du groupe des contaminants émergents du fait de leur intérêt récent dans les études environnementales comparativement à des polluants étudiés depuis plus longtemps. Elles correspondent aux principes actifs des médicaments et, à ce titre, sont responsables des propriétés pharmacologiques des médicaments. Ce sont donc des molécules biologiquement actives qui peuvent agir sur les organismes vivants présents dans les écosystèmes impactés [2].

I.1. Définition des substances pharmaceutiques :

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon :

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine)
- Leurs propriétés physico - chimiques qui leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Elles sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du micro gramme par litre [3].

I.2. Les dénominations communes internationales (DCI) :

Les principes actifs sont désignés par une appellation abrégée en un mot, la dénomination commune. Celle-ci rappelle de plus ou moins loin la formule chimique, qui serait évidemment inutilisable en langage courant, et, surtout, comporte un suffixe commun pour les produits apparentés. Elle est officialisée par l'Organisation Mondiale de la Santé.

Exp: Dafalgan®, Efferalgan®, Doliprane®, Claradol®, Dolko®, Dolotec®, Geluprane® (DCI: paracétamol)[4].

1.3. Constitution du médicament :

- ❖ **Le Principe actif** : C'est une substance qui possède un effet thérapeutique connu pour prévenir ou guérir une maladie. Le principe actif est désigné par sa dénomination commune internationale (DCI).
- ❖ **Excipients** : La présence d'excipients est indispensable pour assurer la conservation du médicament, lui donner un volume et une présentation utilisables par le malade et permettre son identification. Inactifs quant à leur intérêt thérapeutique [5].



Figure N°I.1. Composants du médicament.

1.4. Les Familles de médicaments :

Tous les médicaments n'agissent pas de la même manière et ils ne traitent pas tous les mêmes maladies. C'est pour cela qu'ils appartiennent à des familles de médicaments ou classes thérapeutiques.

❖ Les antalgiques (ou analgésiques) :

Ce sont des médicaments qui suppriment ou diminuent la douleur. Ils sont le plus souvent indiqués pour les maux de tête, les douleurs dentaires et les états fébriles [6].

Médicaments utilisés :

- Acide acétylsalicylique (Aspirine),
- Acétyl salicylate de lysine injectable,
- Ibuprofène,
- Paracétamol.

❖ Les antibiotiques

Ce sont des substances antibactériennes d'origine biologique, produites par des microorganismes (champignons microscopiques ou bactéries) ou par de la synthèse chimique et qui sont capables d'inhiber la multiplication ou de détruire d'autres micro-organismes [7].

❖ Les anticancéreux :

Ces médicaments ont pour but d'inhiber la croissance tumorale où les cellules cancéreuses actives se multiplient et prolifèrent. Ils permettent d'inhiber ou empêcher la synthèse de matériaux utiles à la cellule maligne pour se reproduire [2].

❖ Les antiviraux et anti-VIH :

Ces molécules sont, par définition, destinées à agir contre la multiplication des virus. Elles sont donc administrées en cas d'infection virale. Ces substances vont soit tuer ou soit inactiver le virus, soit d'empêcher la multiplication virale [7].

❖ Les antifongiques :

Les antifongiques (ou antimycosiques) sont destinés à lutter contre les infections dues aux champignons. Le clotrimazole est un agent antifongique (et antibactérien) principalement utilisé dans le traitement des mycoses dermatologiques et gynécologiques chez l'homme mais possédant aussi un usage vétérinaire [8].

❖ Les anti-inflammatoires :

Ce sont des médicaments qui diminuent les réactions inflammatoires. On distingue des anti-inflammatoires hormonaux (ou corticoïdes) et des anti-inflammatoires non hormonaux [8].

❖ Les anti-infectieux :

L'infection est la pénétration et le développement dans un être vivant de microbes (appelés agents infectieux) qui peuvent rester localisés ou diffuser dans l'organisme par voie sanguine. Les microbes sont divisés en plusieurs classes :

- Les bactéries, les virus (hépatite B, sida, ...), les parasites et les champignons (mycoses). Les anti-infectieux visent à supprimer l'infection [6].

❖ **Les anticoagulants :**

Les anticoagulants empêchent le sang de coaguler et préviennent ainsi la formation de caillots dans les vaisseaux sanguins. Ils empêchent la formation de caillots dans le cœur lors de troubles du rythme comme la fibrillation auriculaire [2].

❖ **Les antiépileptiques :**

Les antiépileptiques sont utilisés pour supprimer ou diminuer la fréquence et la gravité des crises épileptiques. L'épilepsie se manifeste par des contractions musculaires pouvant s'accompagner de perte de connaissance et morsure de la langue. On utilise le phénobarbital en comprimés [9].

❖ **Les médicaments destinés aux traitements vétérinaires :**

Il existe 6 classes majeures de médicaments à usage vétérinaire auxquels se rajoutent les vaccins. Il s'agit des antiparasitaires, des anti-inflammatoires, des antibiotiques, des hormones, des vitamines et des anesthésiques [2].

I.5. Formes des médicaments :**Tableau N°I.1.** Les différentes formes du médicament.

Forme solide	Forme liquide
Bâton	Collyre (gouttes ophtalmiques)
Cachet	Émulsion buvable (goutte auriculaire)
Comprimé (enrobé, effervescent, soluble, orodispersible, gastrorésistant ou à libération modifiée)	Liniment
Capsule (à enveloppe molle)	Liquide oral (que l'on n'avale pas)
Dragée	Lotion
Gélule (capsules à enveloppe dure)	Mousse
Granules	Shampooing
Ovule	Sirop
Pastille	Solution qui peut être injectable, buvable...
Pilule	Suspension buvable (peut être en gouttes)
Poudre (orale ou cutanée)	
Poudre lyophilisée stérile (injection)	
Poudre inhalée	
Suppositoire	

I.6. La molécule étudiée : le PARACETAMOL appartenant aux antalgiques:**a) Historique :**

Le paracétamol est aujourd'hui une molécule plus que centenaire. Son utilisation a connu un succès croissant au fil des années. La découverte de cette molécule populaire est pourtant née d'un heureux hasard [10].



Figure N°I.2. Le paracétamol.

En 1878, Harmon Northrop Morse synthétise une molécule appelée acétyl amino phénol. Ce composé reconnu pour ses vertus antipyrétiques a été créé dans le but de substituer l'écorce de Cinchona très utilisée à l'époque, et qui devenait rare et chère.

En 1893, un médecin allemand, J. Von Mering, découvre les propriétés antipyrétiques et analgésiques de l'acétyl amino phénol, et le reconnaît déjà comme médicament. Néanmoins, ce n'est qu'en 1930 que la molécule fut commercialisée sous le nom de **paracétamol** [11].

b) Structure :

Chimiquement, le paracétamol est désigné sous le terme de 1-hydroxy 4-acétamidobenzène. Il est également désigné par d'autres noms, tous désignant la même molécule : N-(4-hydroxyphényl)-acétamide, N-acétyl-para-aminophénol (en abrégé NAPAP ou APAP), acétaminophénol, phydroxyacétanilide, 4'-hydroxy-acétanilide, acétaminophène, N-paraacétyl-aminophénol[10].

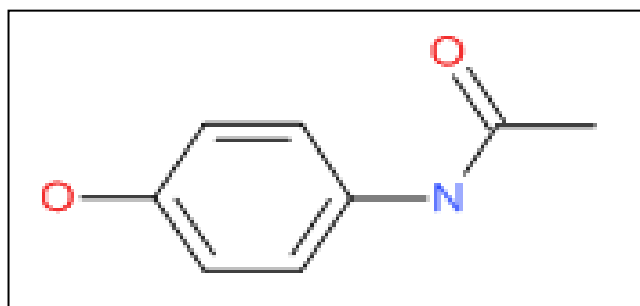


Figure N°I.3. Formule chimique du paracétamol.

Le paracétamol est conditionné sous différentes formes données dans le tableau N°I.2.

Tableau N°I.2. Conditionnement du paracétamol [12].

Comprimés	Doliprane®,Efferalgan®,Tylenol®
Gélules	Dafalgan®
Sirop	Oralgan®
Suspension buvable	Efferalgan®
Suppositoires	Dafalgan®, Doliprane®,Dolko®
Lyophilisats	Paralyoc®
Effervescents	Claradol®, Doliprane®,Panadol®,Efferalgan®

I.7. Consommation des médicaments en Europe:

La France est le premier pays consommateur de médicaments au sein de l'Union européenne aussi bien de médicaments à usage humain qu'à usage vétérinaire.

Pour les médicaments à usage humain, les principaux marchés en 2009, en % du marché mondial, sont :

- USA : 43,6 %,
- Japon : 11,6 %,
- France : 5,9 %,
- Allemagne : 5,9 %,
- Italie : 3,4 %,
- Espagne : 3,0 %.
- Royaume- Uni : 2,9 %.

On constate que la France est le premier marché de l'Union européenne, avec l'Allemagne qui compte cependant 30 % d'habitants en plus; le marché du Royaume-Uni quant à lui, représente la moitié du marché Français. Ces chiffres signifient que la consommation de médicaments en France est importante, que les rejets le sont également [13].

Tableau N°I.3. Les 10 médicaments vendus en France en 2005 [14].

Principe actif	Famille	Tonne de molécules
1. Paracétamol	antalgique	3303
2. Metformine	antidiabétique	716
3. Troxérutine	vasculoprotecteur	444
4. Acide acétyl-salicylique	Anti-inflammatoire non stéroïdien	396
5. Diosmine	vasculoprotecteur	373
6. Amoxiline	antibiotique	330
7. Ibuprophène	Anti-inflammatoire non stéroïdien	240
8. Carbocystéine	Fluidifiant bronchique	232
9. Valproate	antépileptique	132
10. Acétylcystéine	Fluidifiant bronchique	96

1.8. La consommation de médicaments en Algérie par classes thérapeutiques :

En Algérie, à l'instar des autres pays, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante. Pour cela, la consommation de médicaments doit être une préoccupation majeure des organisations chargées de son financement et un élément clé de la politique du médicament, qui est une composante fondamentale d'une politique nationale de santé. Pour répondre aux besoins de cette consommation, le secteur pharmaceutique Algérien a connu de profondes modifications dans son organisation et son fonctionnement jusqu'à la fin des années 80.

La consommation des produits pharmaceutiques par classe thérapeutique montre que les classes thérapeutiques sur lesquelles a porté la demande algérienne de médicaments en 2013 sont l'infectiologie 19% puis le métabolisme – la nutrition – le diabète (18%), suivis de la cardiologie et de l'angiologie (14%) et de l'endocrinologie et des hormones (9%). Les tendances de la consommation algérienne rejoignent celles des pays industrialisés du fait notamment du vieillissement de la population et de l'accroissement des maladies de « civilisation » [15].

Les données du tableau ci-dessous confirment la place prépondérante des spécialités appartenant aux classes des antalgiques notamment (le paracétamol) accessible sans ordonnance.

Tableau N°I.4. La consommation des médicaments en Algérie en 2001 [16].

Classe	Consommation	Dépenses
Infectiologie	24.02%	20.79%
Antalgiques antispasmodiques	11.74%	5.92%
Anti- inflammatoires	9.15%	8.69%
Gastro-entérologie	7.91%	10.18%
Pneumologie	6.31%	4.36%
Dermatologie	6.20%	5.98%
Cardiologie	5.51%	11.21%

En Algérie, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante, elle représente en 2013 plus de 14,12% des dépenses totales de santé et

45,87% dans les dépenses totales de la Caisse Nationale des Assurances Sociales (CNAS). De même, le médicament occupe une première position dans les dépenses de l'assurance maladie de la CNAS avec plus de 59,1436 % en 2011 et la deuxième position dans le budget total des établissements publics de santé.

Chapitre II

Impact des médicaments sur l'environnement et méthodes de traitement

II. Impact des médicaments sur l'environnement :

Les résidus de médicaments sont excrétés essentiellement dans les selles et les urines sous leur forme initiale ou sous la forme d'un ou plusieurs métabolites actifs ou non puis dirigés dans les réseaux d'assainissement par les eaux usées et sur les sols en ce qui concerne la plupart des médicaments vétérinaires [7].

II.1. Les sources des effluents liquides pharmaceutiques :

➤ Les sources diffuses :

Les sources diffuses, représentées par les excréta humains après collecte dans les réseaux d'assainissement et la sortie des stations de traitement ; la quantité retrouvée dans les eaux dépend donc, pour cette voie d'entrée, de la consommation faite par la population, qui ne fait que croître [17].

➤ Les sources ponctuelles :

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels- animaux et des épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs [3].

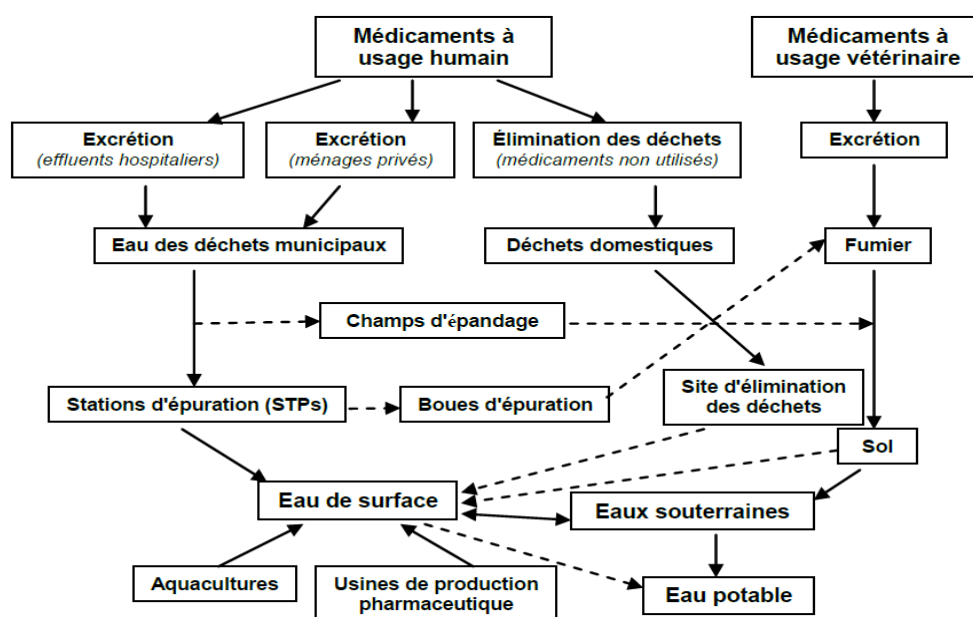


Figure N°II.1. Les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement [18].

II.2. Toxicité et impact sur la faune et la flore :

Les études cherchant à démontrer la toxicité des produits pharmaceutiques sur les êtres vivants sont de deux types. Premièrement, des études de (ou toxicité aigüe) durant lesquelles un organisme va être soumis à une concentration croissante de polluants jusqu'à la mort. Le second type correspond à des études d'observation ou de simulation du milieu naturel (toxicité chronique), à des gammes de concentration en produits pharmaceutiques du même ordre de grandeur que les occurrences maximales constatées dans l'environnement [19].

✓ Toxicité Aigüe :

On appelle toxicité aigüe, une dose de composé organique qui provoque 50% du décès d'une population biologique exposée. De nombreux travaux de mesure de toxicité aigüe ont été menés sur différents types d'organismes exposés à une grande variété de produits pharmaceutiques. Un seul exemple est présent dans la bibliographie rapportant la diminution très importante d'une population de vautours, comparable à une toxicité aigüe, à la suite d'une exposition au diclofénac utilisé dans la « pharmacopée » vétérinaire en Asie du Sud-Est, pour favoriser l'engraissement des bovins. Ce principe actif engendre des insuffisances rénales chez les vautours responsables de la quasi-disparition de ces derniers de la sous-région [20].

✓ Toxicité chronique :

En reflétant les effets provoqués par exposition répétée et à faible dose, la toxicité chronique offre une meilleure idée du potentiel écotoxique des contaminants environnementaux dans des conditions plus proches de celles du milieu. La toxicité chronique est évaluée par les coefficients LOEC et NOEC qui sont respectivement la concentration minimale induisant un effet et la concentration maximale pour laquelle aucun effet n'est observé [21].

✓ Bioaccumulation :

Ce terme est surtout utilisé pour les organismes du milieu aquatique. Définissant une concentration plus importante à la fin d'un écosystème que la concentration initialement retrouvée dans l'eau environnante [22].

On observe une bioaccumulation lorsque la quantité absorbée d'un composé par les organismes est supérieure à celle excrétée ou dégradée. L'absorption peut avoir lieu directement au travers de la barrière cutanée ou via les zones d'échanges que sont les branchies et la paroi digestive [23].

Les résidus médicamenteux se retrouvant dans l'eau pourront être mesurés à des fortes concentrations au fil de la chaîne trophique comme nous montre la figure N°II.2.

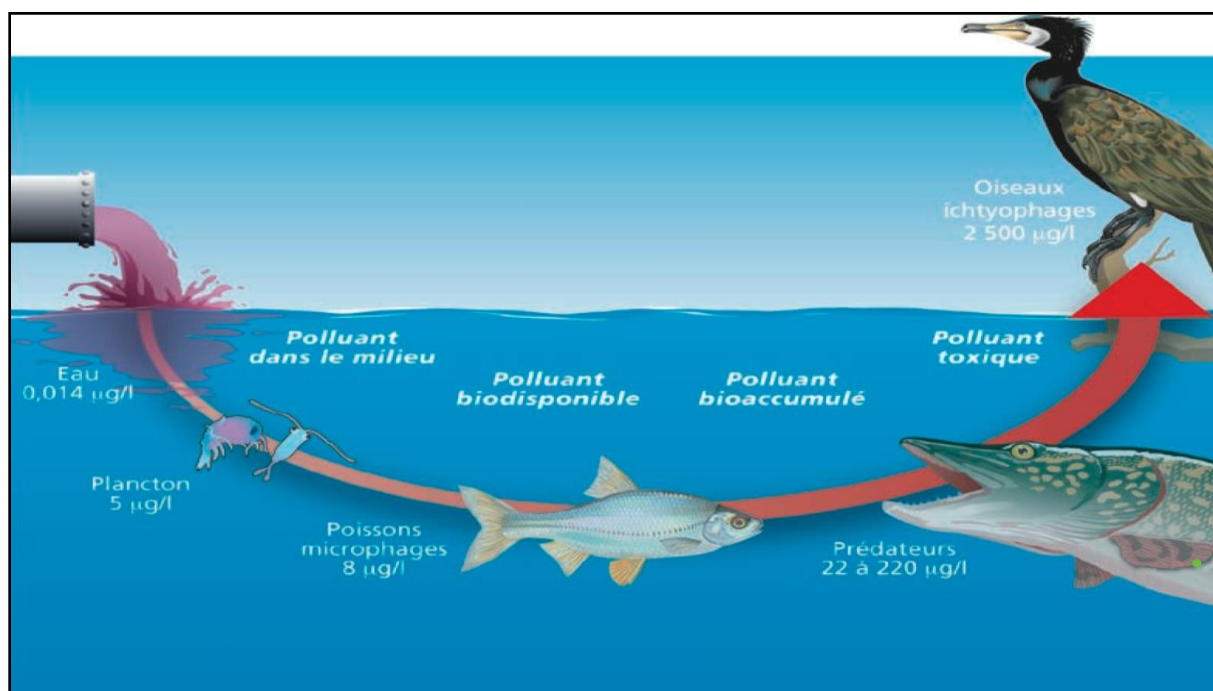


Figure N°II.2. Schéma de bioaccumulation d'une substance au sein d'un écosystème [24].

II.3.Impact des médicaments sur l'environnement :

II.3.1. Le milieu aquatique :

Les médicaments administrés à l'homme et à l'animal vont être plus ou moins transformés dans l'organisme et rejetés principalement par les urines, accessoirement dans les selles, sous forme soit de la molécule-mère, soit de métabolites (molécules issues de la transformation de la molécule-mère au sein de l'organisme par oxydation) [13].

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants. La contamination de tous les milieux aquatiques par les produits pharmaceutiques est de mieux en mieux connue, du fait d'une bibliographie qui connaît une croissance significative. En effet, 500 études étaient publiées en 2000, avec pour objectif de caractériser ces contaminations dans les compartiments aquatiques, plus de 2500 ont été publiées en 2010 sur le sujet.

Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eaux résiduaires, boues de station d'épuration mais aussi dans certains échantillons d'eau de boisson [25].

II.3.2. Les sols :

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies, mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration. La contamination provient aussi des fumiers. Les pluies peuvent ensuite entraîner les substances les plus hydrophiles vers les eaux souterraines et les eaux de surface [26].

II.3.3. Le milieu atmosphérique :

Il n'existe que très peu de données concernant les émissions vers le milieu naturel de composés pharmaceutiques par les usines de fabrication de ces produits. Il est généralement admis que les émissions de composés thérapeutiques sont proches de zéro dans le mode de fonctionnement normal des sites de fabrication, comme en témoignent les bonnes pratiques de la régulation des émissions suivies par les industries pharmaceutiques, aussi bien au niveau des solvants que des résidus de composés [27].

II.4. La réglementation sur les résidus médicamenteux :

Les principaux textes réglementaires concernant les conditions d'autorisation de mise sur le marché des produits pharmaceutiques à usage humain et à usage vétérinaire sont :

- ✓ **La loi 95-101 du 2 février 1995** instaure plusieurs mesures relatives au renforcement de la protection de l'environnement [28], notamment :
 - la gestion des déchets et la prévention des pollutions,
 - le principe de pollueur-payeur,
 - les principes de précaution et de prévention,
 - les principes de réduction à la source et de responsabilité
- ✓ La Directive Cadre sur l'Eau (DCE, directive européenne (2000/60/CE) fixe des objectifs pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles (eaux de surface intérieures, eaux souterraines, eaux estuariennes et eaux côtières) au plus tard en 2027 [23].
- ✓ **La réglementation européenne** stipule, depuis **2004 pour les médicaments à usage humain et 2001 pour ceux à usage vétérinaire** que chaque Etat membre doit mettre en place un système approprié de collecte des médicaments non utilisés (MNU) et

périmés qui seront ainsi éliminés par incinération à haute température de façon à limiter les risques de contamination de l'environnement [29].

- ✓ **Le règlement CE n°726/2004** du Parlement européen et du Conseil du 31 mars 2004 établissant des procédures communautaires pour l'autorisation et la surveillance en ce qui concerne les médicaments à usage humain et à usage vétérinaire et qui institue l'Agence Européenne des Médicaments (EMA).
- ✓ **Le règlement CE n°470/2009** (dernier acte modificatif) du Parlement européen et du conseil du 6 mai 2009 établissant des procédures communautaires pour la fixation des limites de résidus des substances pharmacologiquement actives dans les aliments d'origine animale.

Ainsi, afin d'obtenir l'Autorisation de mise sur le marché de nouvelles molécules, il est nécessaire de fournir une estimation de l'exposition à des risques.

La Directive de l'EMA ou EMA (European Agency for Evaluation of Medical) distingue deux étapes dans l'évaluation du risque environnemental des médicaments à usage humain :

- **phase 1 :**

Estimation de la concentration de la molécule prédictive dans les eaux. Si la molécule reste inférieure à 0,01µg/L, la molécule est considérée comme ne présentant pas de risque environnemental, l'industriel n'est pas tenu de réaliser des études complémentaires.

- **phase 2 :**

Si la concentration est supérieure à 0,01µg/L, ou pour des molécules considérées à risques (par exemple les perturbateurs endocriniens), l'industriel devra réaliser des études complémentaires :

- devenir du produit et ses effets sur l'environnement,
- réalisation de tests sur des espèces biologiques spécifiques [22].

II.5.Méthodes de traitement des effluents :

Le traitement des effluents , compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En effet, ces rejets nécessitent une technique

de dépollution adaptée. La mise en œuvre peut être simultanée ou successive suivant le degré de pollution des eaux à traiter [30].

II.5.1. Les méthodes physico-chimiques:

➤ La coagulation – floculation:

C'est un processus physico-chimique par lequel des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques, en espèces plus visibles et séparables, dites: floccs. Il est utilisé pour l'élimination de la turbidité et de la couleur. Beaucoup d'investissements sont nécessaires pour cette méthode car des quantités de boue importantes résultent de ce procédé et la réutilisation ou la régénération de celle-ci semble la seule issue.

II.5.2. Les méthodes physiques:

II.5.2.1. L'adsorption:

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules organiques extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles sont immergées. Le matériau qui adsorbe est l'adsorbant et la molécule adsorbée, l'adsorbat. Le transfert de masse de l'adsorbat de la phase liquide vers la surface de l'adsorbant est le phénomène de base mis en jeu dans l'adsorption. On distingue deux types d'adsorption: l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique dite chimisorption [31].

II.5.2.2. L'incinération :

L'incinération est un mode de traitement des déchets qui consiste à les brûler à haute température (entre 850°C et 1000°C). Elle est également appelée traitement thermique et se différencie selon qu'il y ait ou non, lors de la combustion, récupération d'énergie. Elle doit être assortie d'un traitement performant des fumées. L'incinération permet une réduction de 70 % de la masse des déchets entrants et de 90 % du volume.

C'est une technologie adoptée depuis 30 ans dans les pays industrialisés et elle reste la plus utilisée aujourd'hui avec des techniques plus avancées et des normes de rejets très strictes, elle est utilisée principalement pour les déchets hospitaliers [32].

La technique d'incinération génère en parallèle des sous-produits toxiques et dangereux sous forme de gaz (CO, CO₂, NO₂, SO₂, etc.) et de résidus solides de métaux

lourds tels que le plomb, le cadmium, le chrome, le mercure et le nickel. En dehors des métaux lourds, le processus d'incinération est accompagné de rejets d'une grande variété de polluants dans les cendres volantes et les mâchefers et de les rejets gazeux (dioxines, furanes, oxyde d'azote et de soufre, HCl, etc...) qui représentent un risque réel pour la santé publique et l'environnement.

Plusieurs études ont associé de nombreux problèmes de santé au fait de vivre à proximité d'un incinérateur ou de travailler dans une de ces installations. Parmi ces problèmes, on a pu répertorier des cancers (aussi bien chez les enfants que chez les adultes), des impacts nocifs sur le système respiratoire, cardiaques, des perturbations du système immunitaire, des allergies amplifiées et des anomalies congénitales [33].

II.5.2.2.1.Types d'incinération :

➤ Incinération directe :

Elle fait en général appel à des fours à lits de sable fluidisé (inertie thermique) et la combustion s'opère en phase gazeuse. Après un préchauffage à 600 °C et admission à l'intérieur ou au-dessus du lit de sable (en un ou plusieurs points selon la taille du four et le constructeur), les boues sont portées à une température d'environ 850 à 900 °C pour un temps de séjour de quelques secondes.

➤ Co-incinération :

On parle de co-incinération lorsque les déchets sont incinérés avec des matériaux. C'est notamment le cas des sidérurgistes et surtout des cimenteries qui sont de très gros consommateurs d'énergie [34].

II.5.3. Les méthodes chimiques:

Les méthodes d'élimination chimiques, contrairement aux méthodes physiques, sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement. Ceci dit, on distingue beaucoup de procédés chimiques, notamment les techniques d'oxydation qui sont généralement appliquées, pour traitement des composés organiques, dits dangereux, présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique,..., etc.

II.5.3.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :

Ces procédés sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$). L'hypochlorite de sodium s'attaque à la fonction amine des colorants et provoque la destruction du motif azoïque. L'inconvénient de son utilisation est son instabilité, d'où sa production sur site. Quant au peroxyde d'hydrogène, il a un potentiel d'oxydation de 1,78 V à 25 °C. Il est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. À l'état pur, ce composé est stable. Cependant, pour qu'il donne un bon rendement, il a besoin d'être activé.

II.5.3.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Ils sont utilisés dans le traitement des rejets industriels complexes contenant des phénols, des nitrophénols, des phényles polychlorés et des colorants. Compte tenu de leur courte durée de vie de l'ordre de 10^{-9} sec, les radicaux hydroxyles $\cdot OH$ sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération telles que les procédés chimiques, photochimiques, électrochimiques et les procédés d'oxydation avancée.

Selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée, les procédés d'oxydation avancée peuvent être regroupés en quatre catégories à savoir :

- ✓ les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2 / Fe^{2+} et H_2O_2 / O_3).
- ✓ les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2 / UV , O_3 / UV , $Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$ et TiO_2 / UV).
- ✓ les procédés d'oxydation sonochimique.
- ✓ et les procédés d'oxydation électrochimique.

Le potentiel oxydo-réduction des radicaux hydroxyles est le plus élevé de 2,81 V après le fluor [35].

II.5.4. Les procédés biologiques:

Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourraient être nécessaire à la dégradation des composés. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO_2) et à la formation de molécules d'eau (H_2O) comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un, ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Les

procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la DBO (demande biologique en oxygène) et de la DCO (demande chimique en oxygène). Principalement, on distingue deux méthodes de traitement, à savoir :

- Les lits bactériens,
- Et les boues activées.

c) Les lits bactériens :

Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler les eaux usées préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes (bactéries) épurateurs. Une aération est pratiquée soit par tirage naturel, soit par ventilation forcée [36].



Figure N°II.3.Lit bactérien.

d) Les boues activées :

Le traitement est basé sur la mise en contact de la biomasse avec la pollution organique et l'oxygène d'une manière intime dans un bassin appelé bassin d'aération.



Figure N°II.4. Bassin d'aération.

❖ **Avantages et inconvénients des méthodes de traitement :**

Les avantages et inconvénients des méthodes de traitement sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Tableau N°II.1. Avantages et inconvénients des méthodes de traitement [36].

Procédés	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	• Équipement simple. • Réduction significative de la DCO.	• Formation de boues. • Adjonction de produits chimiques nécessaire. • Fonctionnement onéreux. • Coagulants non réutilisables.
Adsorption	• Technologie simple. • Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	• Investissement et coûts de fonctionnement élevés. • Lent et limité en volume. • Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible. • Sélectif. • Formation de boues.
POA	➤ Ozone : • Traitement de gros volumes. • Diminution nette de la coloration. ➤ H₂O₂ / catalyseur : • Taux de minéralisation élevé. • Pas de production de NO_x, ni d'aérosol	• Investissements et coûts de fonctionnement très élevés. • Efficacité limitée pour certains colorants. • Produits d'oxydation inconnus. • Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃. • Coût de H₂O₂. • Vieillessement du catalyseur.

Procédés Biologiques	➤ Aérobie : • Approprié pour les colorants insolubles. ➤ Anaérobie : • Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.	• Grandes quantités de boue générées. • Besoins énergétiques importants. • Produits de dégradation inconnus. • Beaucoup de produits toxiques non dégradés. • Nécessite de grands réservoirs d'aération.
----------------------	---	---

Chapitre III

Le phénomène d'adsorption

III .1.Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique réversible se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, qui est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. La fixation des substances s'appelle adsorption, et le phénomène inverse est la désorption. Dans l'adsorption, il y a le transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide, par ailleurs, il y a deux types d'adsorption : physique et chimique [37].

III .2.Types d'adsorption :

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

b) Adsorption physique :(physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible [38].

c) Adsorption chimique : (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [38].

Tableau N°III.1. Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [39].

Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à 20kcal/mol.	Enthalpie d'adsorption entre 20 et 200 kcal/mol
L'adsorption est favorisée par de basses températures.	L'adsorption se manifeste à haute température.
Accroissement de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.	Diminution de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.
La quantité adsorbée sur la surface dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant.	La quantité adsorbée sur la surface dépend autant de l'adsorbat que de l'adsorbant.
Possibilité d'adsorption multicouche.	Une seule couche peut être adsorbée.
Processus généralement réversible.	Processus généralement irréversible.
Pas d'énergie d'activation appréciable impliquée dans le processus.	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus.

III .3.Facteurs influençant l'adsorption :

Il existe de nombreux paramètres qui influent sur l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, nous citons ci-dessous les plus importants :

III .3.1.La surface spécifique du matériau :

Elle varie avec l'état physicochimique des matériaux. C'est une caractéristique importante puisqu'elle détermine directement la capacité de fixation [37]. Elle est définie comme étant la surface par unité de masse exprimée en m^2/g [40].

III .3.2.La nature de la liaison adsorbat-adsorbant :

C'est-à-dire l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface de l'adsorption [37].

III .3.3.Temps de contact entre le solide et les solutés :

A l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution [37].

III .3.4.La température :

L'adsorption étant un phénomène exothermique, le degré d'adsorption augmente quand la température baisse [34].

III .3.5.pH de la solution :

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux plus faibles pH. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [35].

III .3.6.La nature du soluté :

Les chaînes carbonées ramifiées sont mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. La solubilité diminue avec l'augmentation de la chaîne carbonée. L'adsorption est minimale pour les espèces chargées et maximale pour les espèces neutres (molécules) [35].

III .4.Les adsorbants :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, ont été reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [38] et pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de

caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [38].

III .4.1.Principaux types d'adsorbants :

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [41].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH. Dans ce cas, la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [37].

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 suivant :

Tableau N°III.2. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [42].

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

III.4.2. Propriétés des adsorbants :

➤ Structure poreuse :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en trois groupes, comme indique la figure N°III.1.

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

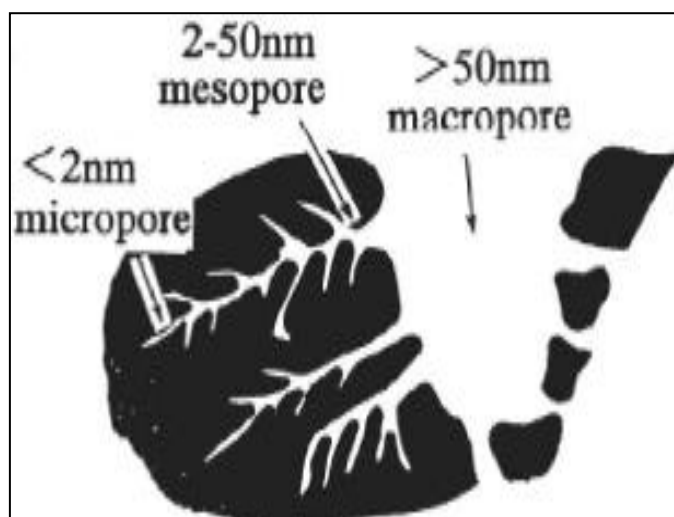


Figure N°III.1.Types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [43].

➤ **La surface spécifique :**

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

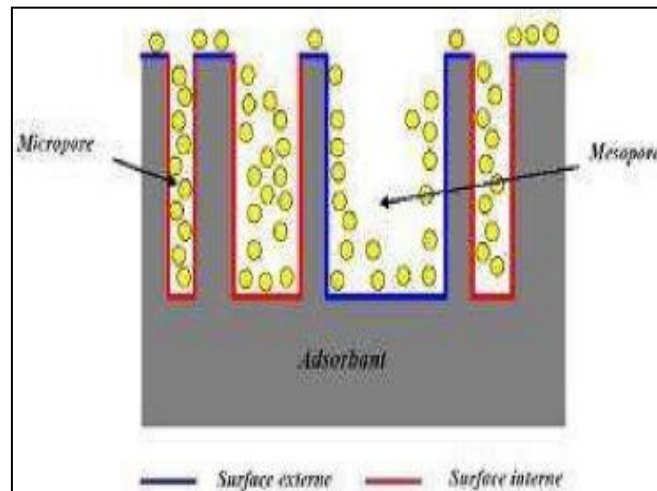


Figure N°III.2. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [44].

III .5.Généralités sur le charbon actif (CA) :

Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau à cause de sa grande surface par unité de volume et sa forme poreuse engendrée par son activation. On peut produire du charbon activé à partir de matériaux comme le bois, la tourbe, la noix de coco et les résidus du pétrole. Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon, du

coke ou de la lignine. Les qualités adsorbantes du charbon activé sont fonction des matières premières, des procédés de transformation et des procédés d'activation. Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (CAP) et les granulés (CAG).

- **Charbon en poudre** : le charbon en poudre se présente sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 μm et est utilisé généralement en combinaison avec les traitements de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation, il se trouve inversé dans les floccs, éliminé ensuite par décantation et/ou filtration. Il est impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré en mélange avec les boues.
- **Charbon en grains** : on constate de larges variétés dont il est fondamental de tenir compte lors du choix du charbon, sa granulométrie varie de 0,45 à 2,2 mm. Il est souvent utilisé sous forme de lit traversé par l'eau à traiter, l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus actives [45].



Figure N°III.3.Catégories de charbon actif.

III .5.1.Applications du charbon actif :

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de

nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation.

➤ **adsorbant :**

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

➤ **Support catalytique:**

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de la taille de pores, polarité de surface ...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres.

➤ **Catalyseur:**

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

III.5.2.Activation du charbon :

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

➤ **L'activation physique :**

Elle permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

➤ **L'activation chimique :**

Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly-dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation [46].

III.5.3. Régénération du charbon actif :

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [45].

III.6. Les applications de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- ✓ La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange ;

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;

- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [44].

III .7.Mécanisme de l'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- Diffusion des molécules à travers la phase liquide,
- Transfert de ces molécules d'adsorption de la phase liquide vers la phase solide,
- Diffusion des molécules le long des macropores,
- Diffusion des molécules adsorbées dans les macropores vers les micropores [47].

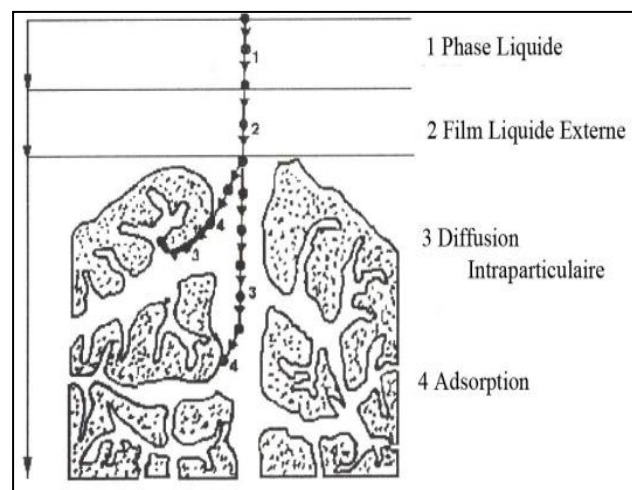


Figure N°III.4. Les différentes étapes de l'adsorption.

III .8.La cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment, la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [48].

Le tableau ci-dessous représente les plus importants facteurs influençant la cinétique de l'adsorption :

Tableau N° III.3. Facteurs influençant la cinétique d'adsorption [49].

Facteurs	Leurs influences
La structure moléculaire des particules.	C'est un facteur régulateur de la cinétique de l'adsorption.
La vitesse du fluide.	Si l'adsorbant est mis en contact avec l'adsorbat, selon un débit élevé, cela conduira à une élévation de la température d'où la diminution de la capacité d'adsorption.
La nature de l'adsorbant.	Elle est décrite par la surface spécifique qui est une caractéristique fondamentale.
La nature de l'adsorbat.	Si la masse moléculaire est élevée, la quantité du soluté adsorbée par un solide augmente.

III.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren :

Selon ce modèle, la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_{eq} - Q_t) \quad (III. 1)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - K_1 t \quad (III. 2)$$

Q_t et Q_{eq} sont la quantité d'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement.

K_1 est la constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 (min^{-1}).

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique $\ln(Q_{eq} - Q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite.

K_1 et Q_{eq} sont obtenus avec la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

III.8.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre de Blanchard :

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard (du pseudo-second ordre) [38]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III. 3})$$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/Q_t en fonction du temps devrait donner une droite.

K_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg. min)

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g. min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{III.4})$$

III.8.3. Modèle cinétique d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption.

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(\beta Q_t) \quad (\text{III. 5})$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{III. 6})$$

α est le taux initial d'adsorption en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et β est la constante de désorption en g.mg^{-1} liées à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption[50].

III.8.4.Modèle de Boyd :

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Avec} \quad B_t = -0,4977 \cdot \ln(1-F) \quad \text{où } F = q/q_e \quad (\text{III.8})$$

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

B_t : fonction mathématique de F .

Si l'évolution de B_t en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante qui contrôle le processus, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [51].

III.8.5.Modèle de Weber et Morris (diffusion intraparticulaire):

L'équation de Weber et Morris permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \quad (\text{III.9})$$

K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}),

C_d : ordonné à l'origine (mg/g).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d [52].

III.9. Concept d'isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique . Elles permettent essentiellement :

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Elles conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [50].

III.10. Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al [53] en quatre principales classes:

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante), pour différents solutés à solubilité limitée. La figure N°III.5 présente cette classification. Les courbes des isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

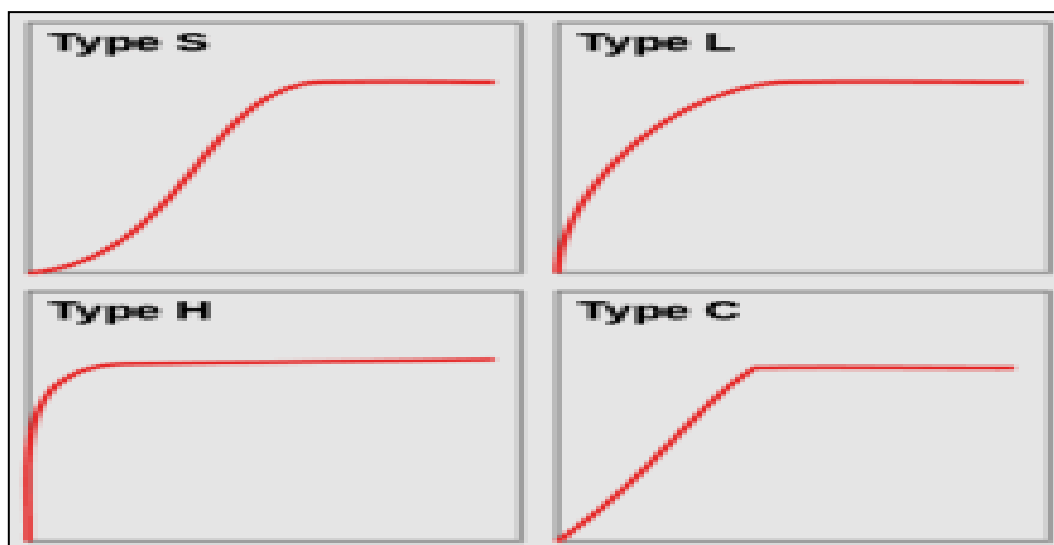


Figure N°III.5. Classes d'isothermes d'adsorption.

✓ Type S:

Il indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

✓ **Type L:**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Dans ce cas, l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

✓ **Type H:**

Il ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

✓ **Type C:**

Ce type est une ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

III.11.Modélisation des isothermes d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté $(Q_e) = f(C_e)$ dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types :

III.11.1.Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

Selon ce modèle, la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées) [54].

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q / Q_m = K.C_e / 1 + K.C_e \quad (III.10)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q = 1/Q_m + 1/K.Q_m \cdot 1/C_e \quad (\text{III.11})$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

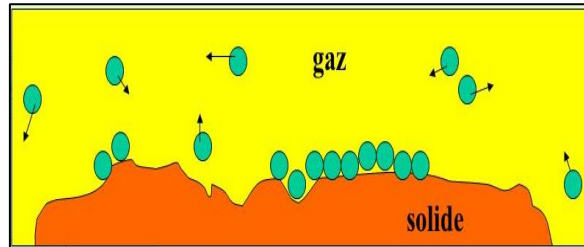


Figure N°III.6.Modèle de Langmuir.

Il y a quatre différentes linéarisations de Langmuir (voir tableau N° III.4) :

Tableau N° III.4. Les différentes linéarisations de Langmuir [43].

Langmuir	Forme linéaire	Le tracé
Type I	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{bq_{\max}}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$	$\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$
Type II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}}$	$\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e
Type III	$q_e = q_{\max} - \left(\frac{1}{b}\right) \frac{q_e}{C_e}$	q_e en fonction de $\frac{q_e}{C_e}$
Type IV	$\frac{q_e}{C_e} = bq_{\max} - bq_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e
Type V	$\frac{1}{C_e} = bq_{\max} \cdot \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e}$ en fonction de $\frac{1}{q_e}$

III.11.2.Isotherme de Freundlich:

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme [55].

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{III.12})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide,

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption,

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \cdot \ln C_e \quad (\text{III.13})$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

Dans ce modèle, l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure N°III.7).

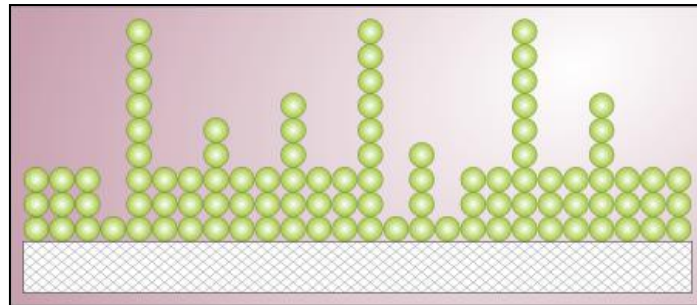


Figure N°III.7. Modèle de Freundlich.

Chapitre IV

Réactifs, Matériels et caractérisation des adsorbants

Le but de ce chapitre est d'exposer les caractéristiques physiques et chimiques des deux adsorbants étudiés, à savoir le charbon actif en grains commercial (CAG) et le marc de café (MC) pour lesquelles les réactifs et les équipements utilisés sont présentés. Les méthodes de caractérisation utilisées sont détaillées en annexes.

IV.1. Produits et équipements :

Les produits chimiques et le matériel nécessaire pour réaliser notre travail expérimental sont représentés sur le tableau ci- dessous :

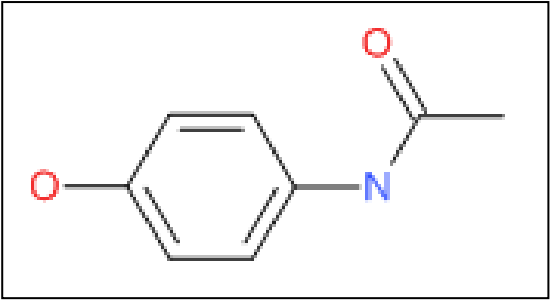
Tableau IV.1. Produits chimiques et matériel utilisé.

Les produits chimiques	Equipements
Paracétamol (Matière active de l'unité Saidal)	Balance analytique 0.0001(OHAUS), Switzerland
Acide phosphorique H_3PO_4	Plaques agitatrices (VELP scientifica), Romania
Hydroxyde de sodium (NaOH)	pH mètre (HANNA), Romania
Acide chlorhydrique (HCl)	Spectrophotomètre UV/Visible, JASCO V-530, Japon
Potassium hydrogénophosphate ($K_2 H_2 PO_4$)	Centrifugeuse (EZ SWING) 3K, Espagne
Acide sulfurique (H_2SO_4)	Etuve de séchage HERAEUS max 210°C, Allemagne
	Four à moufle NÜVE MF 120, Allemagne
	Diffractomètre PHILIPS X' PERT, États-Unis
	STA 409PC LUXX, Allemagne
	Spectroscopie infrarouge SAFAS MONACO, Monaco
	Microscopie électronique à balayage QUANTA 650, France

IV.2. La molécule étudiée :

La molécule étudiée est le paracétamol, sa structure et ses propriétés physico-chimiques sont représentées sur le tableau N°IV.2.

Tableau N°IV.2. Propriétés physiques et chimiques du paracétamol.

Propriétés	Paracétamol
Formule brute	$C_8H_9NO_2$
Masse molaire (g/mol)	151,2 g/mol
Formule développée	
Dénomination	Le paracétamol est aussi nommé : - Acétaminophène - Para-acétaminophénol
La classe chimique	N-acétyl-para-aminophénol
Propriétés physico-chimiques	-Le paracétamol se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère. -La solubilité dans l'eau (assez soluble), à 20°C est de 1.2g pour 100ml. -Sa liposolubilité est relativement faible: ce la explique que le paracétamol ne soit pas retenu par les graisses de l'organisme.
Point de fusion à	168-172°C
Absorption dans l'ultra-violet (U.V)	242 nm

IV.2.1. Préparation des solutions du paracétamol :

Les solutions du paracétamol ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère à une concentration de 100 mg/l. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir de cette solution.

V.2.2. Dosage des solutions du paracétamol :

❖ Balayage spectrophotométrique du paracétamol :

Le spectre d'absorption UV-visible a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 400 nm d'une solution de paracétamol à 20 mg/L.

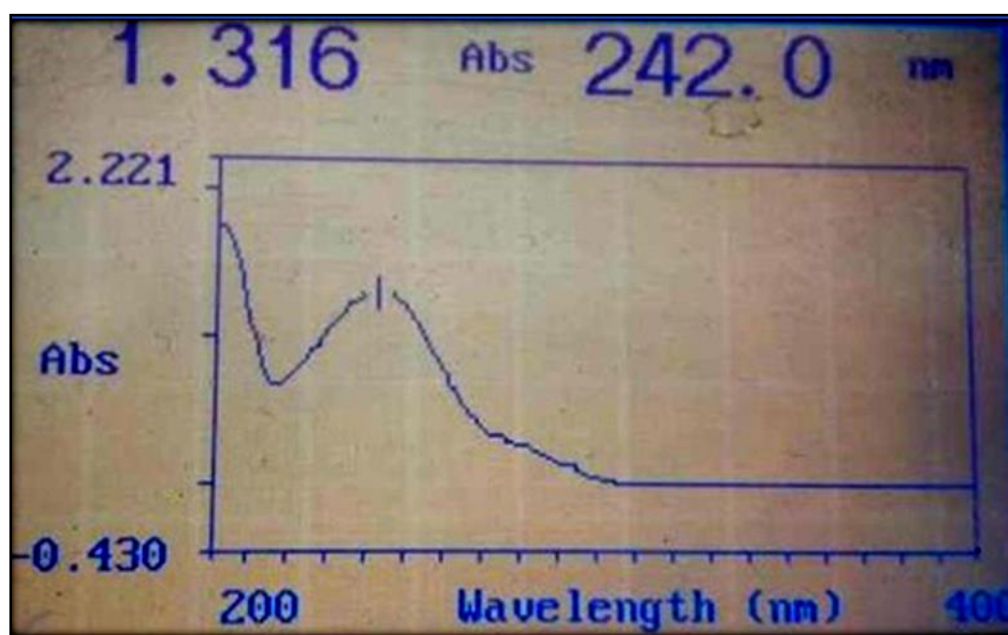


Figure N°IV.1. Spectre d'absorbance du paracétamol à 20 mg/L.

Le spectre d'absorption obtenu montre une bande dans l'U.V à 242 nm.

❖ La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est établie pour une série de solutions diluées à des concentrations allant de 0 à 20 mg/L de paracétamol préparées à partir d'une solution mère à une concentration de 100 mg/L dans de l'eau distillée. L'absorbance (A) de chaque solution est mesurée sur un spectrophotomètre UV/Visible à $\lambda = 242\text{nm}$, permettant de tracer la courbe d'étalonnage (Absorbance = $f(C)$) à un pH égal à 6,65. Les valeurs de l'absorbance des différentes concentrations des solutions filles du paracétamol préparées sont données dans le tableau N°IV.3.

Tableau N°IV.3. Absorbance des différentes concentrations du paracétamol.

[paracétamol] (mg/L)	1	4	8	10	12	16	20
Absorbance (A)	0.062	0.263	0.503	0.631	0.77	1.039	1.316

La courbe d'étalonnage obtenue est donnée dans la figure N°IV.2.

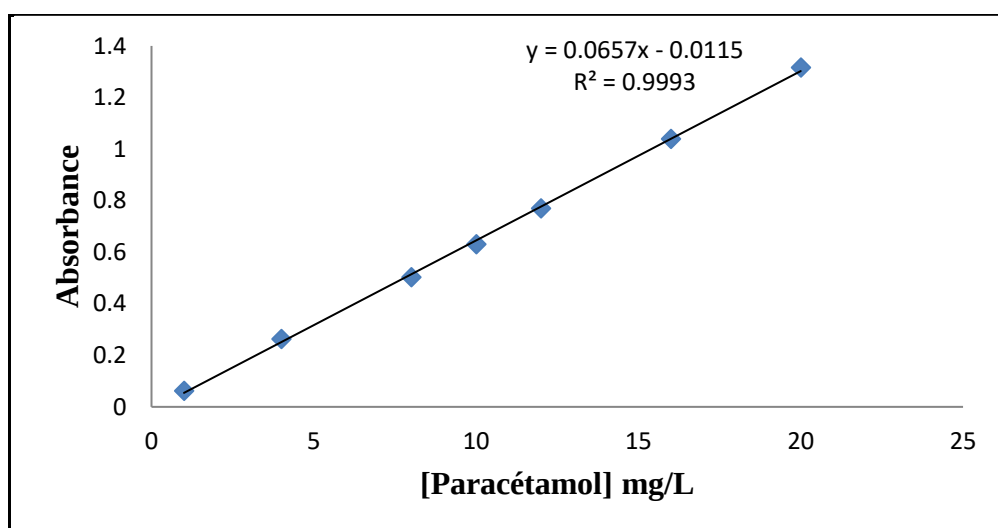


Figure N°IV.2. Courbe d'étalonnage du paracétamol à 242 nm.

La linéarité de la courbe d'étalonnage a été évaluée à partir de cinq concentrations avec trois répétitions. La droite de régression linéaire est obtenue pour par la méthode des moindres carrés sous la forme $y = 0.065x - 0.011$ (Figure N°IV.2) où 0.065 représente la pente et 0.011 représente l'ordonnée à l'origine. y représente l'absorbance et x la concentration. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu vaut 0.999 montrant une bonne linéarité et la possibilité d'analyser le paracétamol par cette méthode. La loi de Beer Lambert, est ainsi respectée ainsi.

IV.3. Les caractéristiques des adsorbants :

IV.3.1. Le charbon actif CAG :

L'adsorbant commercial utilisé pour l'étude du mécanisme d'adsorption du paracétamol est le charbon actif en grains (GAG). Ses caractéristiques données par le fournisseur sont données dans le tableau N°IV.4.

Tableau N°IV.4. Caractéristiques du CAG.

Le fournisseur	PROLABO
Origine	Végétal
La granulométrie (mm)	< 3mm
Taux de cendre (%)	12
Teneur en eau (%)	10
La surface spécifique (m ²)/g	1440

IV.3.2. Le marc de café (MC):

Le marc de café possède plusieurs propriétés, physiques, chimiques et également bioactives. Celles-ci lui donnent des possibilités de valorisation et d'utilisation.

IV.3.2.1. Caractéristiques physiques du marc de café :

Le diamètre des grains du marc de café séchés varie entre 50 et 100 µm pour le marc de café commercial. Cependant, ce diamètre augmente avec le taux d'humidité.

La densité apparente du marc de café est d'environ 0,42 g/cm³ et la densité réelle est d'environ 1,16 g/cm³. En ce qui concerne leur porosité, les grains de marc de café ne possèdent pas de micropores. En général, la porosité est de 0,63, peu importe le taux d'humidité et la taille des pores. La surface des grains est de charge négative [56].

IV.3.2.2. Propriétés chimiques du marc de café :

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau N°IV.3 représente la composition élémentaire du marc de café.

Tableau N° IV.5. La composition élémentaire de marc de café [57].

Eléments	Quantité
Carbone	49,7%
Azote	2,28%
Phosphore	0,06%
Potassium	0,6%
C /N	22

IV.3.3. Préparation de l'adsorbant (MC):

Pour la préparation de l'adsorbant (MC), nous avons retenu un traitement physique et chimique, basé sur les données bibliographiques [58, 59].

Le MC utilisé pour l'étude expérimentale est le résidu de l'infusion d'un café fabriqué à Blida sous le nom commercial : café Boukari, avec une composition de 20% Arabica et 80% Robusta.

Les étapes de préparation de l'adsorbant (MC) sont résumées sur l'organigramme ci-dessous.

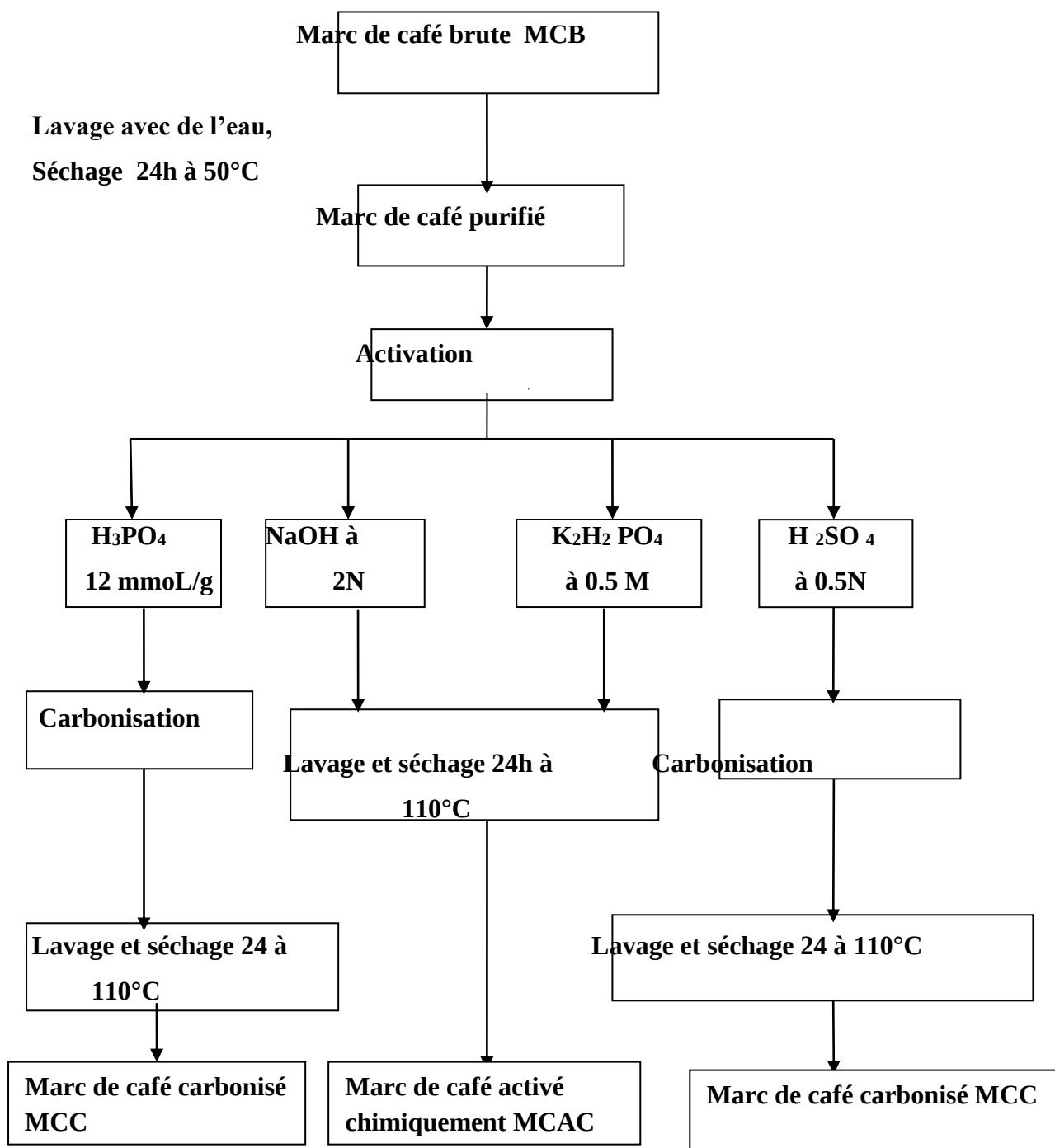


Figure N°IV.3. Protocoles opératoires de préparation de l'adsorbant (MC).

IV.3.4.Caractéristiques de l'adsorbant (MC):

Nous avons choisi le marc du café carbonisé et activé chimiquement MCCA pour la caractérisation et cela suite aux résultats obtenus pour le rendement d'élimination du paracétamol que nous présenterons dans le chapitre suivant.

IV.3.4.1.Taux d'humidité :

Le taux d'humidité renseigne sur la masse réelle du matériau (l'adsorbant) mis en contact avec l'effluent. Ce paramètre a été déterminé par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau (5g), avant et après dessiccation à 105°C jusqu'à masse constante. La formule V.1 permet le calcul de ce taux d'humidité.

$$TH\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (IV.1)$$

Avec:

m_0 : Masse de creuset vide séché à 105°C pendant 2 heures (mg/L) ;

m_1 : Masse du creuset séché plein de l'adsorbant ;

m_2 : Masse constante (creuset + l'adsorbant) après dessiccation à 105°C (mg).

IV.3.4.2.Taux de cendres (TC):

Il représente la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif.

Le taux de cendres a été déterminé en prenant un échantillon de 0.5g qui est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant trois heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

En utilisant la formule V.2, on obtient le taux de cendres.

$$TC\% = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (IV.2)$$

Où :

M_1 : La masse initiale du matériau utilisé en (g) ;

M_2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g) ;

M₃: La masse du creuset rempli après carbonisation en (g) ;

V.3.4.3. La masse volumique :

La masse volumique apparente ϕ est déterminée par remplissage d'une éprouvette de volume V par une masse m de marc de café.

La masse volumique apparente ϕ est calculée par la formule suivante :

$$\phi = \frac{m}{V} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

ϕ : Masse volumique (g/cm³) ;

m : Masse de marc de café ;

V : volume de l'éprouvette (cm³).

Les résultats obtenus relatifs à ces paramètres sont représentés dans le tableau N° IV.6.

Tableau N°IV.6. Les valeurs de ϕ , du TH et du TC du marc de café brute et carbonisé.

Résultats	Taux d'humidité (TH%)	La mase volumique apparente (g/cm ³)	Le taux de cendre (TC %)
Marc de café brute (MCB)	11.69	0.49	1.56
Marc de café carbonise (MCCA)	0.98	0.25	4.55

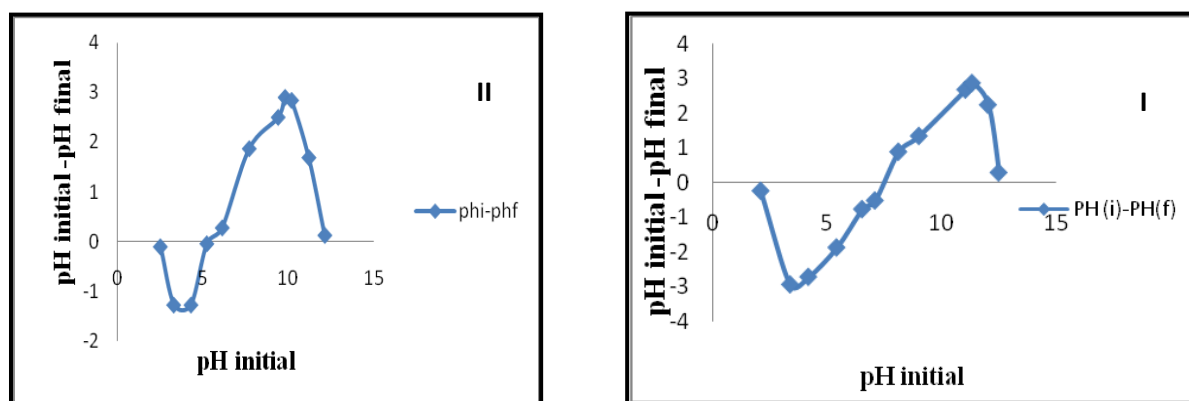
IV.3.4.3. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [38]. Pour déterminer le pH_{pzc} de CAG et MCC nous avons appliqué la méthode décrite par L.J.S.Cerovie [60]. Cette méthode simple et rapide consiste à mettre 20 ml de KNO₃ (0,01N) dans des béchers et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 13) par addition d'une solution de NaOH ou de HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque bécher 0,1g de l'échantillon à caractériser. L'ensemble est maintenu en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau N°IV.7.

Tableau N°IV.7. Les valeurs du pH initial et du (pH initial-pH final) du CAG et MCCA.

Charbon acif commercial (CAG)		Marc de café carbonisé (MCCA)	
Ph initial	PH (i) - Ph (f)	Ph initial	PH (i) - Ph (f)
2.06	-0.23	2.5	-0.1
2.35	-2.94	3.28	-1.27
4.15	-2.72	4.29	-1.27
5.39	-1.87	5.22	-0.04
6.51	-0.76	6.12	0.28
7.07	-0.51	7.7	1.87
8.1	0.9	9.39	2.5
9	1.36	9.80	2.9
11.04	2.7	10.18	2.84
11.33	2.89	11.19	1.69
12.03	2.26	12.12.	0.13

Les courbes du pH isoélectriques des deux adsorbants le CAG et le MCCA sont représentées sur la figure N°IV.4.

**Figure N°IV.4.** Points isoélectriques de l'adsorbant CAG (I) et MCCA (II).

L'intersection de la courbe tracée (pH initial-pH final) en fonction de pH initial avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Les valeurs de pH_{PZC} du CAG et du MCC sont 7,5 et 5 respectivement. Le charbon actif commercial étudié a un caractère neutre, par contre le charbon préparé à base de marc de café carbonisé (MCC) est légèrement acide. Lorsque les valeurs de pH sont inférieures aux valeurs

obtenues de pH, la surface de l'adsorbant sera protonée par un excès de protons H^+ de la solution, ce qui signifie que la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour les valeurs de pH supérieures, la surface est chargée négativement.

IV.3.4.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un solide. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque Philips X Pert, (USA). Les analyses ont été réalisées à l'unité de recherche matériaux de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de Boumerdès (UR-MPE-FSI).



Figure N°IV.5. Diffractomètre Philips x' Pert.

Les résultats de diffraction des rayons X des trois échantillons, MCB, MCC et MCCA sont représentés sur la Figure N° IV.6.

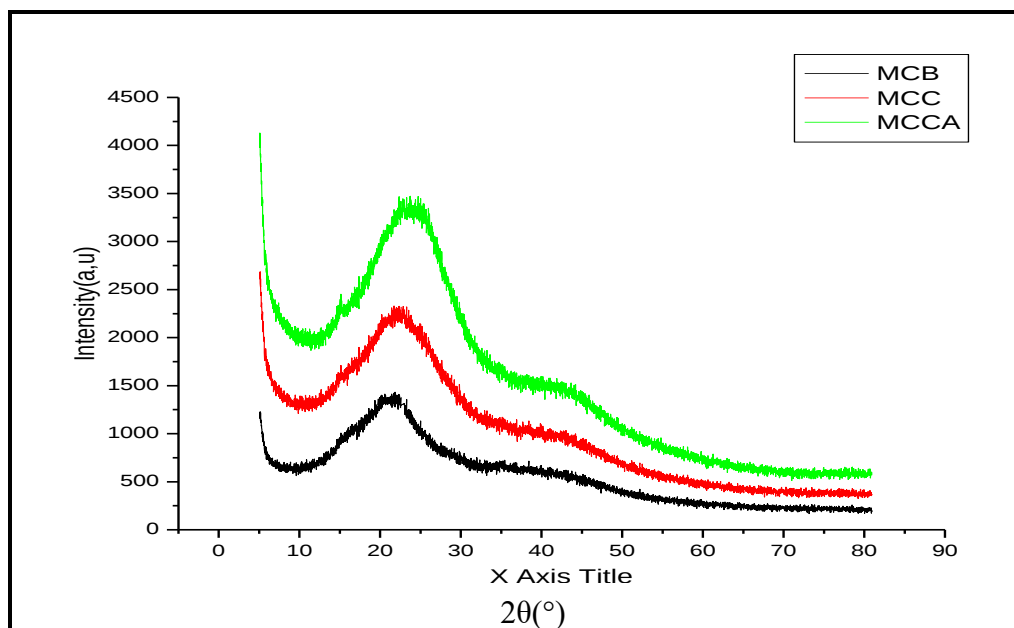


Figure N°IV.6. Diffractogramme du MCB, du MCC et du MCCA.

Les diffractogrammes obtenus des trois adsorbants (MCB, MCC et MCCA) révèlent la structure amorphe. Ces diagrammes de diffraction montrent presque la même allure et présentent des pics de faible intensité allant de 10 à 35°.

D'autre part, nous constatons qu'après activation du matériau brut, le pic principal se déplace de 20° à 24° montrant que le processus d'activation a été bien réalisé.

IV.4.4.5 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une analyse utilisée pour caractériser les substrats. Elle permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatique, ...etc.

Une quantité de l'échantillon de marc de café est mélangée avec du bromure de potassium (KBr) pour former une pastille. Cette dernière est séchée dans une étuve sous vide à 40°C pendant 48 heures. Le traitement des spectres a été effectuée à l'aide d'un logiciel (GRAMS 386) au niveau du DTD Boumerdes. Les spectres des adsorbants analysés (MCB et MCCA) sont représentés dans la figure ci-dessous :

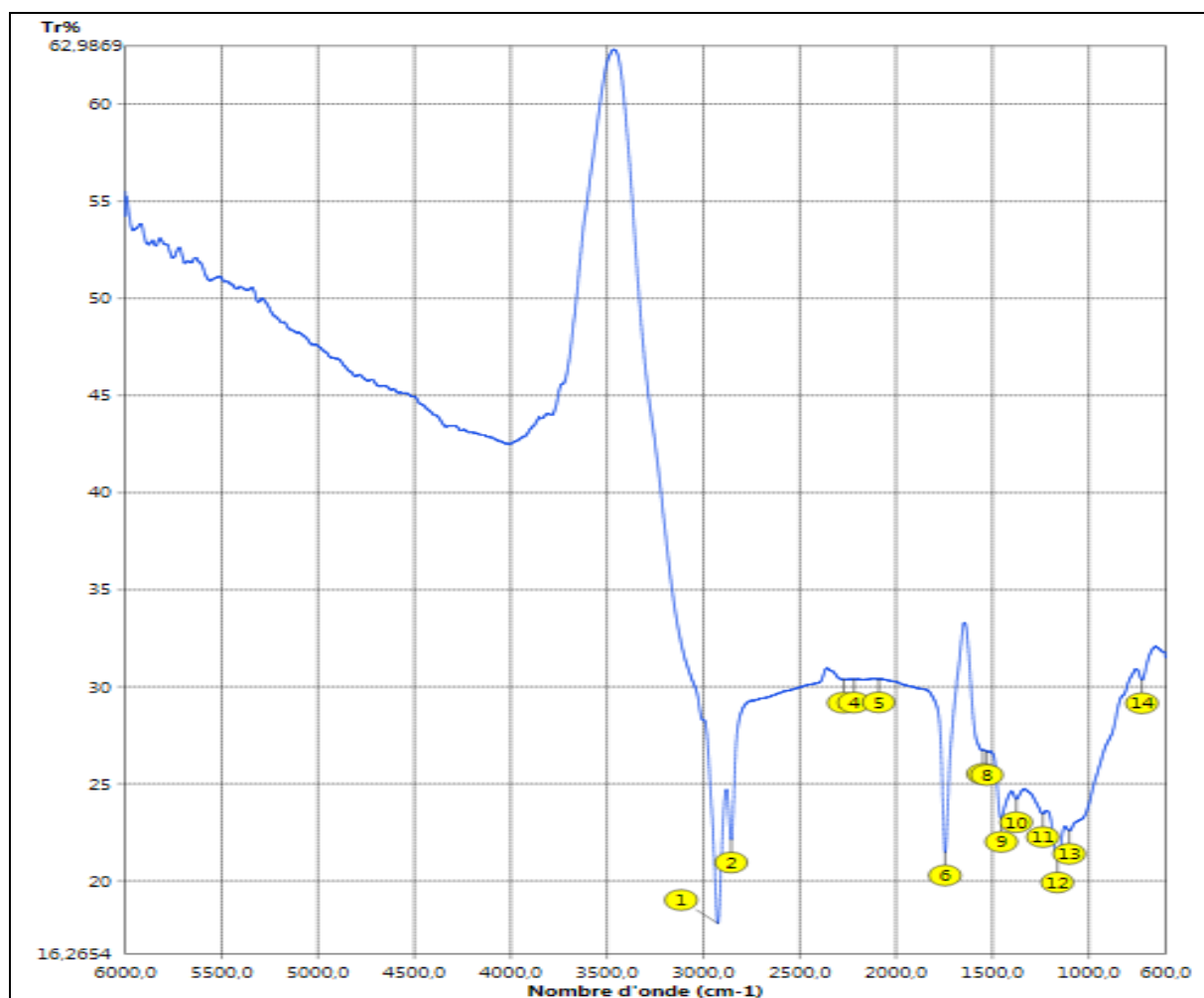


Figure N°IV.7. Spectre IRTF du marc de café brut.

Les valeurs des bandes d'adsorption ainsi que les groupements correspondants possibles sont représentées sur le tableau ci-dessous :

Tableau N°IV.8. Identification des groupements fonctionnels relatifs au spectre IR de marc de café :

2925 et 2855	C–H	Vibrations d'élongation symétrique et asymétrique (C–H) des structures aliphatiques, oléfines et aromatiques.
1745	C=O	Vibrations d'élongation (C=O) des acides carboxyliques.
1454 et 1376	C–H	Vibrations d'élongation symétrique et asymétrique (C–H).
1238	C–N	Vibrations d'élongation (C–N) des amines.
1162 et 1101	O–C	Vibrations d'élongation (O–C) des alcools.
720	C–H	Vibrations de fonction C–H.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature ou c'est rapporté que le marc de café contient les tanins qui sont des polyphénols et une forte teneur en azote et des acides cafféoylquiniques, féruloylquiniques et dicafféoylquiniques [61] et sont également en accord avec les travaux de Cherraye.R [62].

Dans le cas du MCCA (H_3PO_4), le spectre de la figure N°IV.8 montre l'existence de la bande à 1238 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation (C–N) des amines vu la grande teneur en azote du marc de café. On remarque la disparition du pic à 1745 cm^{-1} qui correspond aux acides carboxyliques. Par contre, il y a apparition du pic à 1572 cm^{-1} qui correspond à l'anion carboxylate (C=O) dû aux vibrations d'élongation asymétrique.

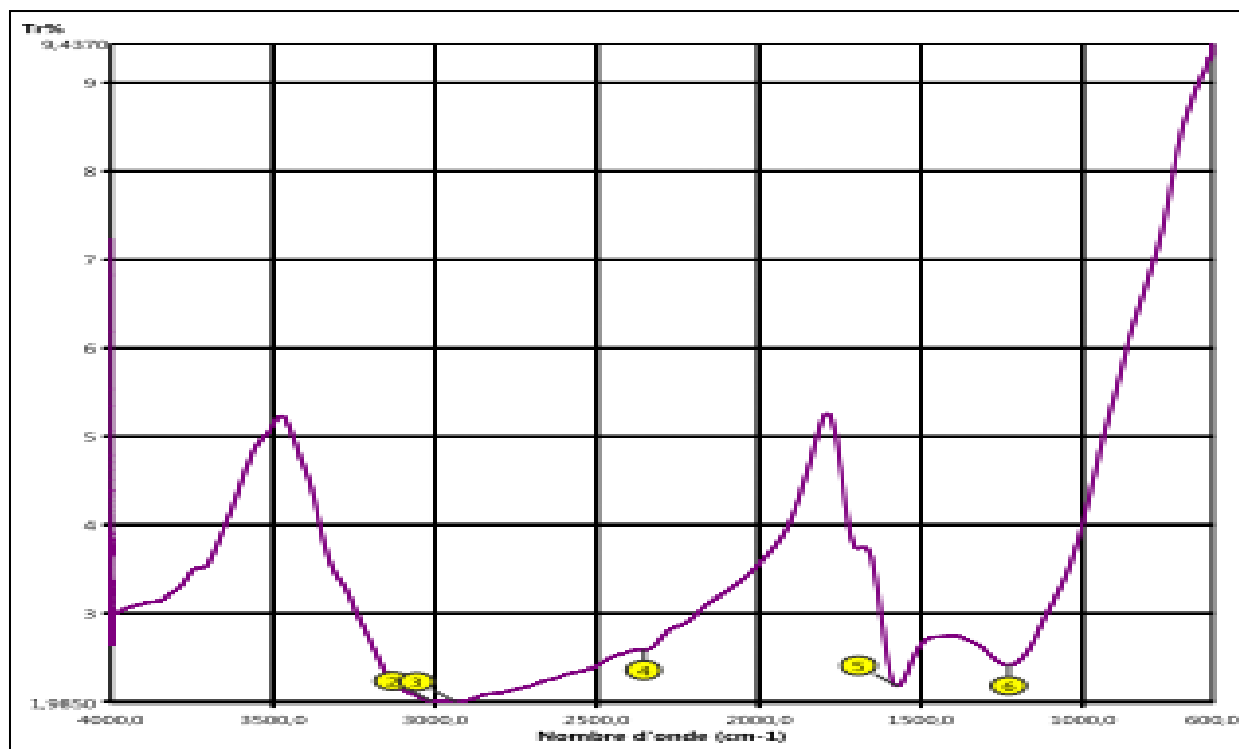


Figure N°IV.8. Spectre IRTF du MCCA (H_3PO_4).

IV.4.4.6. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage du marc de café brut :

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) Quanta produit des images agrandies d'une variété d'échantillon, atteignant des agrandissements 1.000.000x, créant des images de haute résolution dans un format numérique. Cet outil analytique et numérique important est largement utilisé et fournit une profondeur de champ exceptionnelle, il permet de combiner la technique avec la microanalyse (EDX). Cette analyse a été effectuée au DTD Boumerdes.

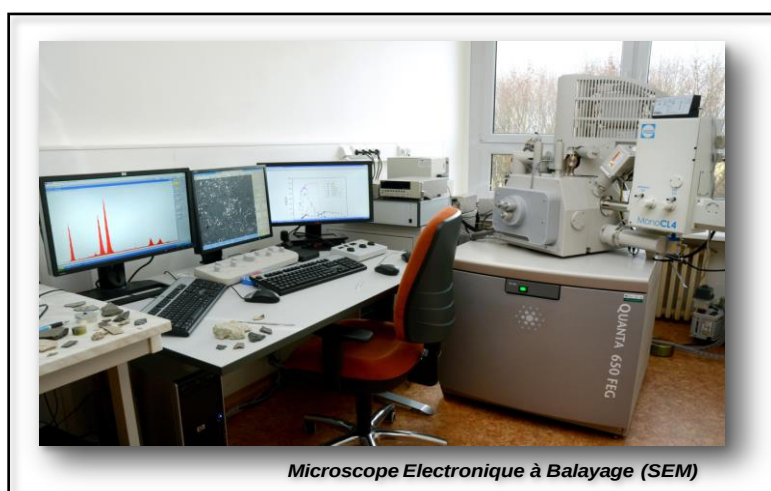


Figure N°IV.9. Photo du microscope électronique à balayage.

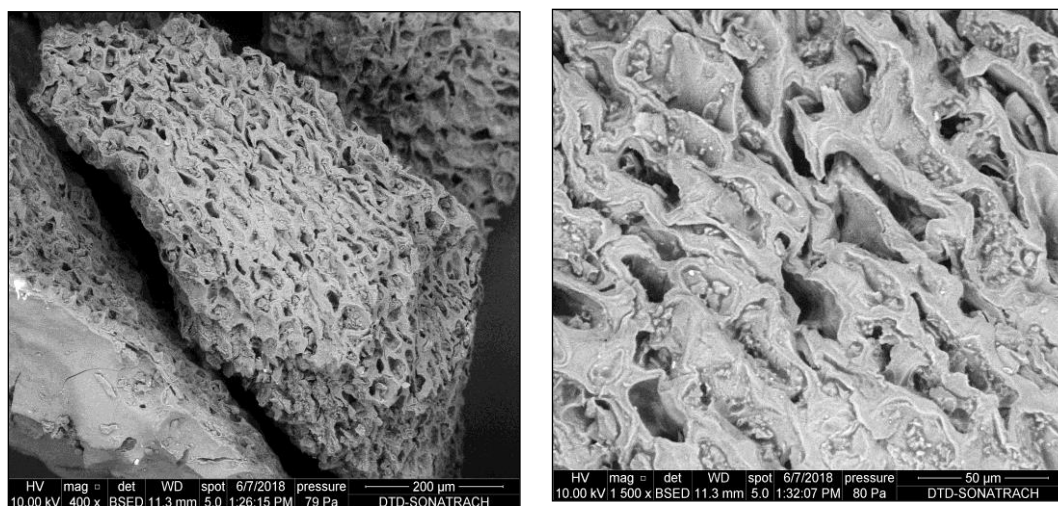


Figure N°IV.10. Images MEB du marc de café brut.

On remarque la présence de pores, ce qui est favorable pour l'adsorption.

IV.4.4.7. Analyse élémentaire par EDX du marc de café brut :

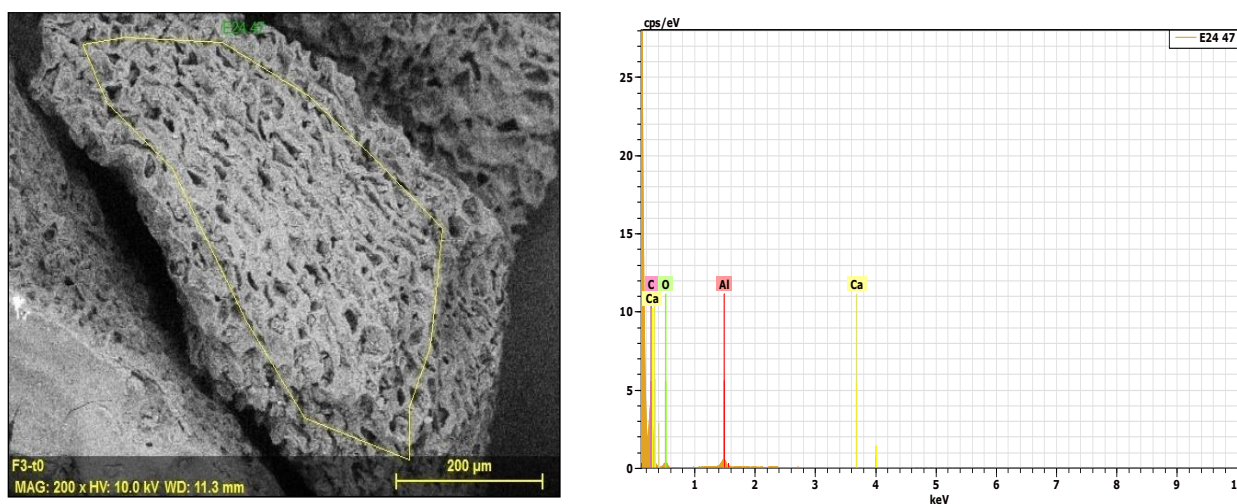


Figure N°IV.11. Image EDX du marc de café brut.

A l'issue de l'analyse par EDX, nous pouvons conclure que la composition chimique de l'échantillon marc de café est constituée essentiellement de matière organique : 83,83 wt % de carbone, 13,13 wt % d'oxygène et un faible taux en aluminium : 2,73 wt % et en calcium : 0,32 wt %.

IV.4.4.8. La thermogravimétrie (ATG/DSC) :

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG/DSC) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [63].

Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, le MCB est analysé à une température de 600°C avec une rampe de 20°C/min.

L'appareil utilisé pour la mesure de l'ATG est le STA409PC Luxx, (Allemagne). (Unité de recherche matériaux (UR-MPE-FSI)).



Figure N°IV.12. Equipement ATG, STA 409PC Luxx.

Le résultat de l'analyse ATG de l'échantillon MCB est donné dans la figure N°IV.13.

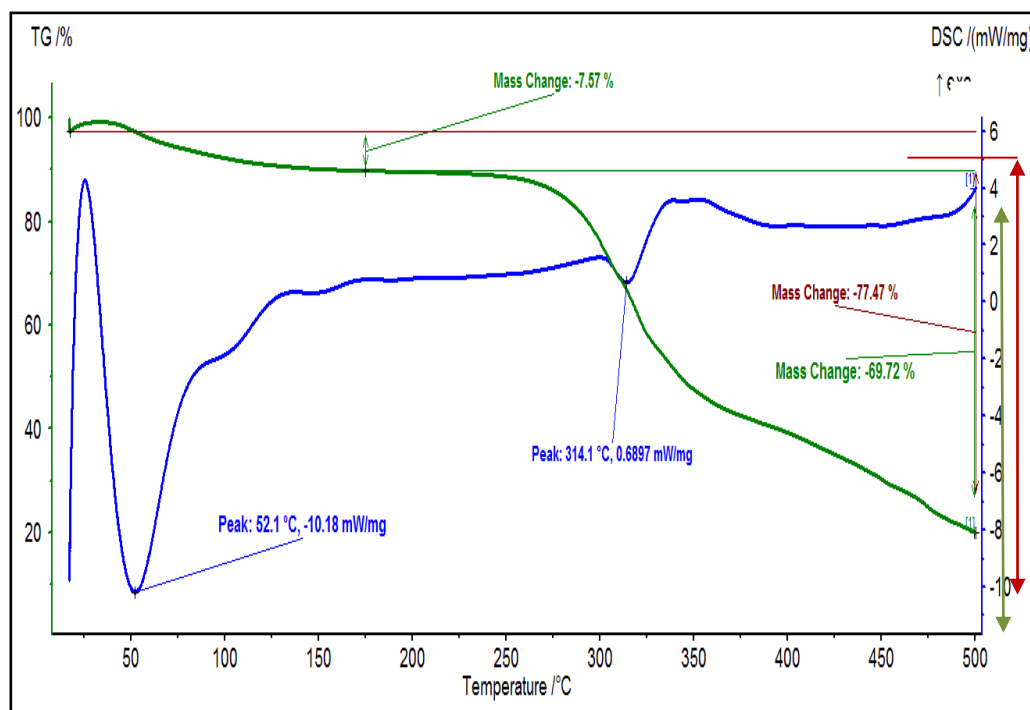


Figure N°IV.13. L'analyse thermique (ATG/ DSC).

L'évolution de la perte en masse du MCB durant le traitement thermique peut être divisée en deux étapes.

La première perte de masse est de 7.57% correspondant à une première diminution de la masse entre 50 et 175°C qui est due à la libération de l'eau adsorbée. La seconde étape de la réaction de décomposition (carbonisation primaire) se produit entre 225°C et 500 et correspond à une plus grande perte de masse égale à 69.72%.

Le mécanisme de la décomposition thermique s'appuie sur la division de la température en intervalles. Cette décomposition est liée au matériau utilisé et en particulier à la composition du marc de café brut. Ce dernier comprenant divers groupements, se décomposera dans des intervalles de temps différents. La décomposition de ces groupements reste difficile à identifier.

IV.5.Procédé expérimental :

Les essais d'adsorption du paracétamol sur les adsorbants CAG et MC (MCB, MCC et MCCA) ont été réalisés à l'aide d'agitateurs magnétiques (VELP Scientifica, Roumanie) dans pour l'étude de l'adsorption. Une masse de 0.15 g de chaque échantillon est introduite dans 100 ml de solution de paracétamol avec différentes concentrations initiales.

Après agitation de 260 min de la série d'essais à température ambiante, les échantillons prélevés sont centrifugés dans une centrifugeuse pendant 15 minutes pour mesurer enfin les concentrations résiduelles des solutés par spectrophotométrie UV-Visible de type (JASCO-530) à une longueur d'onde de 242 nm.

La photo du montage expérimental des essais d'adsorption est présentée par la figure ci-dessous.

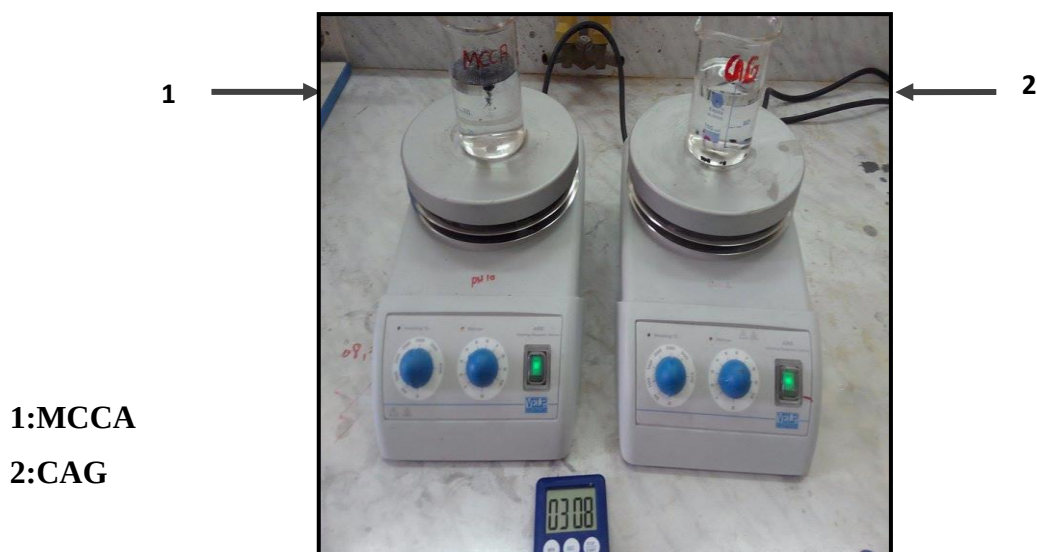


Figure N°IV.14. Le montage expérimental des essais d'adsorption.

La détermination de la quantité de paracétamol adsorbé est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = V \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

q_t : Quantité de paracétamol adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps t (mg/g) ;

V : Volume de la solution de paracétamol (l) ;

m : Masse d'adsorbant en (g) ;

C_0 : Concentration initiale du paracétamol ;

L'évolution du rendement d'élimination du polluant est suivie par la relation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

$R\%$: Taux d'élimination(%) ;

C_0 : Concentration initiale de paracétamol (mg/L) ;

C_1 : Concentration finale de paracétamol (mg/L) ;

Le tableau N°IV.9 récapitule les conditions opératoires choisies pour la procédure expérimentale.

Tableau N°IV.9. Les conditions opératoires appliquées pour la procédure expérimentale.

Volume de la solution du (paracétamol) en (ml)	100
Vitesse d'agitation (trs/min)	200
Temps d'agitation (min)	250
Ph	6,65
Température (°C)	22±1
Masse de l'adsorbant (mg)	150
Le diamètre de MCC (µm)	400

Chapitre V

Etude paramétrique et cinétique de l'adsorption

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans notre étude qui est l'adsorption du paracétamol sur du charbon actif commercial (en grain, CAG) est sur un bio adsorbant qui est marc de café (MC).

Nous avons étudié l'influence de l'activation chimique et thermique sur le rendement d'élimination du paracétamol par le MC, les effets des paramètres opératoires tels que (le pH, le temps de contact, la quantité initiale en paracétamol) sur (le CAG, le marc de café carbonisé et activé chimiquement (MCCA)) et l'influence de la masse du matériau et la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du CAG.

Les résultats sont exploités pour étudier les isothermes d'adsorption et les modéliser. Les différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier ordre, du pseudo second ordre, d'Elovich, Boyd et de Weber et Morris ont été étudiées pour simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

V.1. L'influence de l'activation chimique du MC :

Il existe plusieurs méthodes d'activation pour les quelles des agents activant, sont souvent utilisés pour préparer des charbons actifs à partir de déchets de la biomasse [58, 59] sont le H_3PO_4 , le $ZnCl_2$, le KOH, le NaOH, le H_2SO_4 etc...

Dans le but de préparer un adsorbant à partir d'un résidu de café, avec un meilleur rendement d'élimination de la molécule étudiée qui est le paracétamol, nous avons appliqué différentes méthodes d'activation :

- Activation thermique ;
- Activation chimique avec le NaOH, le $K_2H_2PO_4$, le H_2SO_4 et le H_3PO_4 ;
- Activation chimique et carbonisation.

Le taux d'élimination du paracétamol à une concentration initiale de 20 mg /L est représenté sur la figure N°V.1.

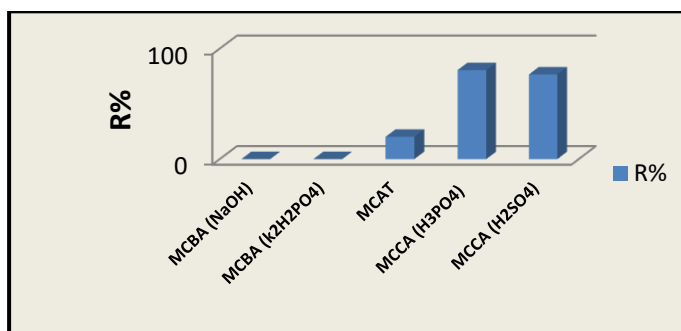


Figure N°V.1 : Influence de l'activation chimique et thermique du MC sur le taux d'élimination du paracétamol.

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que la molécule du paracétamol ne s'adsorbe pas sur le marc de café (MCB) et même avec une activation chimique. Ces résultats peuvent être expliqués par l'absence de micropores et de mésopores sur les adsorbants. Ce ci est confirmé par l'évolution du rendement d'élimination du paracétamol à 20,3% après l'activation thermique qui a permis de développer la structure du MCB avec création d'ouvertures et élargissement de pores.

Les rendements obtenus par les processus d'activation chimique et thermique sont plus élevés qu'avec une carbonisation simple à la même température 450°C à savoir, 80,6% et 76,62% respectivement pour les adsorbants activés par le H_3PO_4 et le H_2SO_4 .

Ces traitements d'activation ont pour but de développer la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique BET.

V.2. Etude paramétrique :

V.2.1. Effet de la masse :

L'effet de la quantité de l'adsorbant CAG sur l'adsorption du paracétamol est représenté sur la figure V.2. Pour se faire la masse de l'adsorbant a été variée de 50 à 200 mg, nous observons une augmentation de l'efficacité d'adsorption lorsque la masse augmente avec un taux d'élimination du paracétamol de 93.53% pour une concentration massique de 150 mg puis elle se stabilise, pour cela cette masse est retenue pour étudier les prochains paramètres.

Ce résultat indique que le transport du paracétamol dans le film externe est contrôlé aussi par la masse de CAG en solution. L'augmentation de la masse CAG en solution contribue à accroître le coefficient de transfert dans le film liquide.

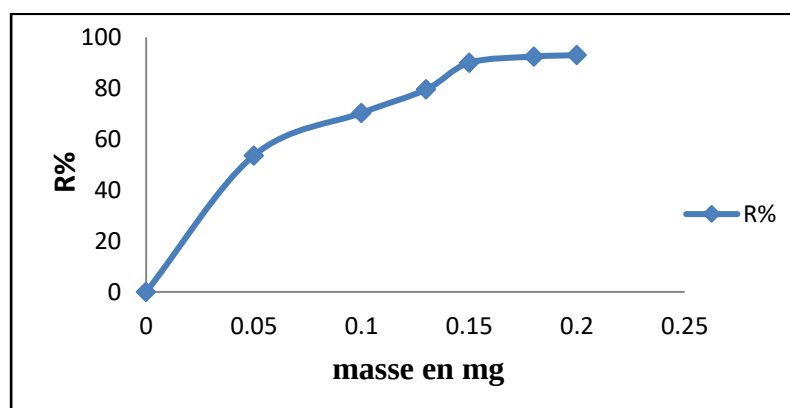


Figure N°V.2. Effet de la masse de CAG, [paracétamol]=20mg/L, pH=6.5 et V=200tr/min.

V.3.Effet de la concentration initiale du paracétamol et du temps de contact :

L'effet de la concentration initiale du paracétamol et le temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat a été étudié en variant la concentration initiale de 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L CAG et 10, 20 mg/L en MCCA (H_3PO_4). Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à température ambiante et à pH=6,5.

D'après les figures ci-dessous, le temps d'équilibre est atteint à 240 minutes. Des résultats similaires ont été également rapportés par d'autres travaux R. C. Ferreira et al et aussi A. Aloui et al [64, 65].

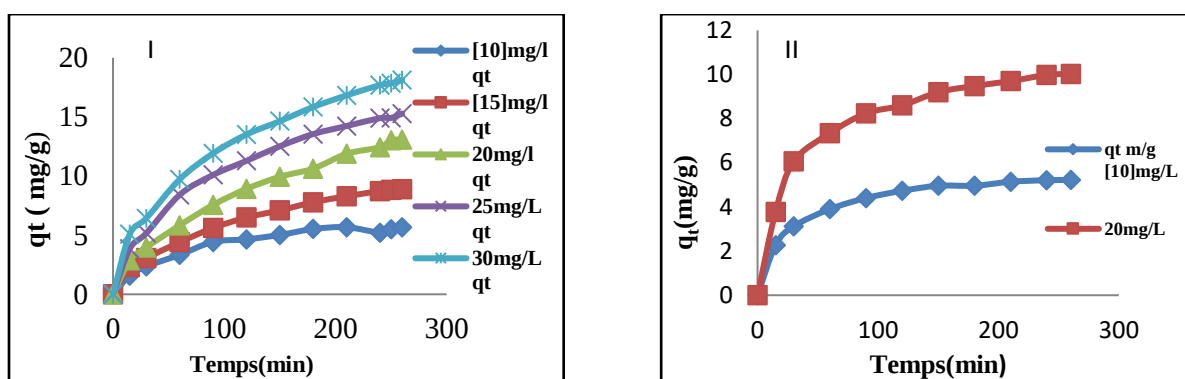


Figure N°V.3. Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du paracétamol par le CAG (I) et le MCCA (II).

Les résultats représentés sur les figures V.3, montrent une augmentation de la capacité de sorption de 5,67 à 17,83 mg/g en augmentant la concentration initiale du paracétamol de 10 à 30 mg/L pour l'adsorbant CAG. Concernant l'adsorbant MCCA, la capacité d'adsorption est de 5,2 à 9,98 mg/L pour les concentrations 10 et 20 mg/L.

Les courbes représentent la même allure, pour la quelle on distingue deux étapes :

- ✓ La première étape : Il y a une adsorption rapide au bout des premières minutes de réaction. Cela signifie qu'il y a une fixation du paracétamol à la surface de l'adsorbant correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- ✓ La deuxième étape : On observe une adsorption plus lente. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

V.4. Influence du pH :

L'influence de pH a été étudié, en ajustant le pH initial des solutions du paracétamol en utilisant les solutions de NaOH (1N) et du HCL (1N) pour les différentes valeurs de pH (2, 4,

6,8 et 10) en utilisant un pH-mètre (HANNA instrument 210) pour les mesures du pH des solutions préparées.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

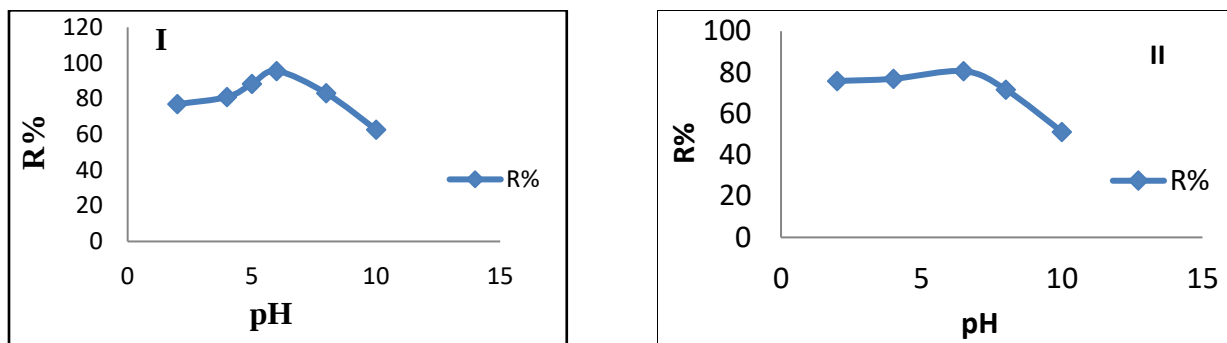


Figure N°V.4. Influence de pH pour le CAG (I) et pour le MCCA (II)

Le pH initial des solutions du paracétamol est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, c'est pourquoi l'influence de ce paramètre a été étudiée.

A partir de la figure N°V.4, on observe que le meilleur rendement d'élimination est obtenu à pH= 6.65 pour les deux adsorbants CAG et MCCA, de l'ordre de 93,53% et 80.6% respectivement confirmant que l'adsorption du paracétamol est favorisée à des pH proches de la neutralité. Une observation similaire a été rapportée par Valentina et al [66].

Ceci peut être expliqué par le fait que la molécule du paracétamol est légèrement acide avec des valeurs de pKa comprises entre 9,0 et 9,50. A ce pH, la forme de la moitié des molécules est neutre, tandis que l'autre 50% est sous la forme anionique. Pour les solutions avec un pH compris entre 2 et 9, la charge de la molécule du paracétamol est neutre. Dans les solutions avec pH> 10 la forme anionique prédomine [64].

Une légère diminution du rendement d'adsorption est observée 88,23%, 80,92% et 76,62% en allant vers des pH acides 5, 4 et 2 respectivement pour le CAG et de 76,93% et 75,85% pour le MCCA. La diminution du rendement d'adsorption pour les pH acides, s'explique par la présence des protons H^+ en solution qui engendre la répulsion électrostatique entre la molécule du paracétamol et la surface des adsorbants de plus en plus positive lorsque le pH devient acide.

A pH basique la diminution du rendement d'élimination pour les deux adsorbants CAG et MCCA est de l'ordre de 62% et 51.2% à pH=10. Cette baisse est due aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat par la présence des ions OH^- en solution et la charge négative des adsorbant CAG et MCCA.

D'après ces résultats, le pH =6.65 est considéré comme un pH optimal donnant le meilleur

résultat d'adsorption du paracétamol.

V.5. L'effet de la vitesse d'agitation :

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de l'adsorption du soluté en fonction des vitesses d'agitation (100, 200, 300, 400 et 500 tr/min) pour un temps de contact de la solution du paracétamol de 240 minutes. De la figure N°5, nous observons que la vitesse d'adsorption dépend de la vitesse d'agitation, La surface d'échange et la distribution des particules de l'adsorbant dans la solution sont intimement liées à la capacité d'adsorption. Le rendement le plus élevé est obtenu à la vitesse 300tr/min.

Un faible rendement de l'ordre de 69,08% est observé pour une vitesse d'agitation de 100 tr/ min, qui est du à une mauvaise dispersion des particules du CAG. Les grandes vitesses peuvent causer le cisaillement des particules du CAG et la formation des tourbillons au sein de la solution.

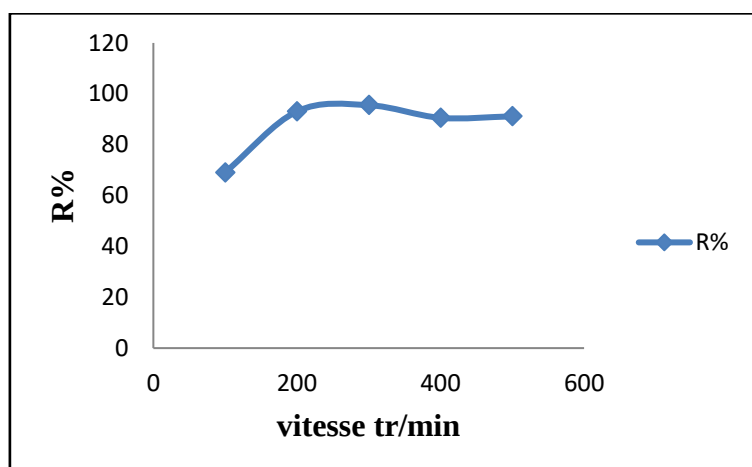


Figure V.N°5. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du paracétamol par CAG [paracétamol]=20mg/L, pH=6.5

V.6. Isothermes des équilibres d'adsorption :

Dans le but de tracer la quantité adsorbée en fonction de la concentration du paracétamol à l'équilibre, nous avons augmenté, de façon progressive, la concentration du substrat tout en gardant fixe la quantité du charbon actif optimale (150mg). Les résultats des tests réalisés sont représentés sur la figure N°V.6.

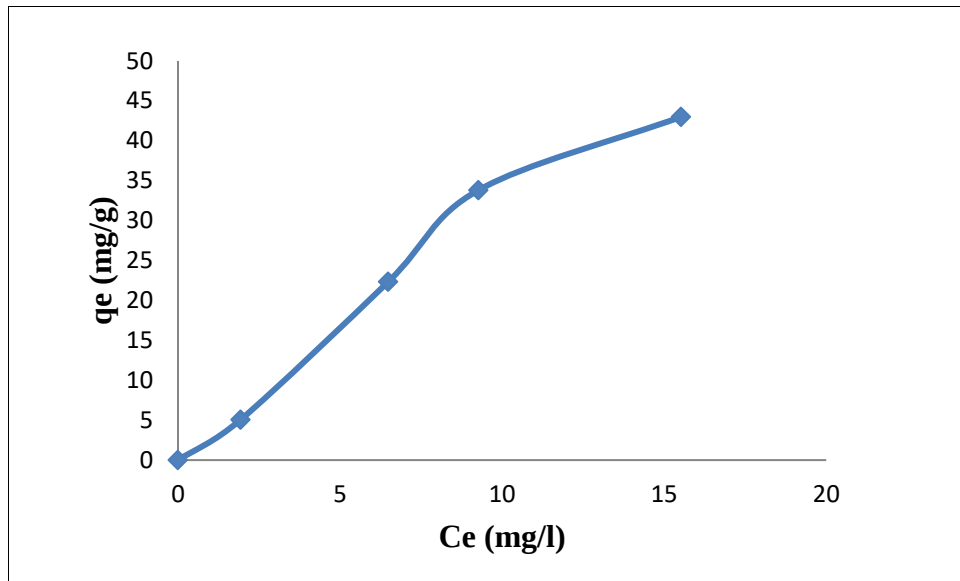


Figure N°V.6. Isotherme d'adsorption du paracétamol par le CAG.

Le tracé de $q_e = f(C_e)$ oriente vers une isotherme d'adsorption de type S de la classification de Giles et al [53]. Elle ne s'obtient que lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement [67].

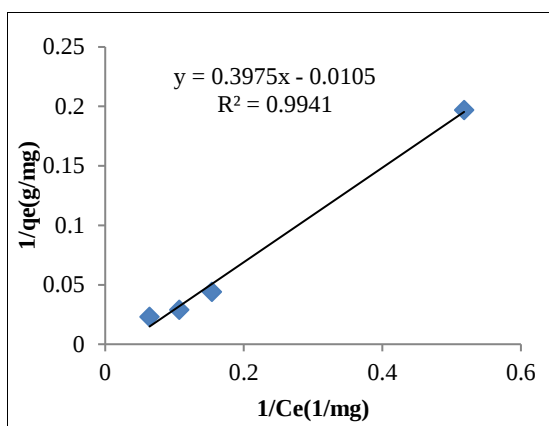
V.7. Modélisation des isothermes d'adsorption pour le CAG :

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le CAG, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

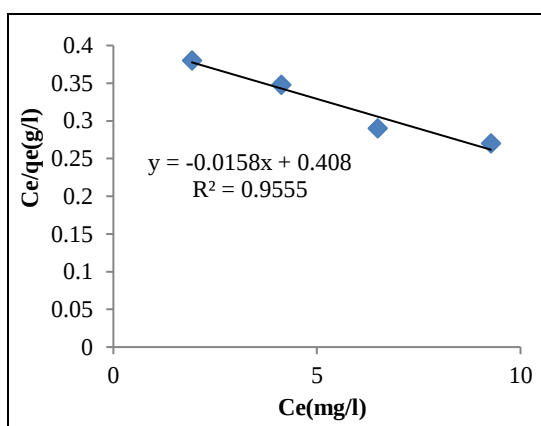
Ces courbes permettent d'obtenir par régression linéaire, les valeurs de $q_{\max}$ (capacité maximale d'adsorption nécessaire à la saturation en mg/g).

K_L représente la constante de Langmuir en mg/g et K_f et n sont les constantes de Freundlich et représentent la capacité d'adsorption en g/mg.min et l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant respectivement.

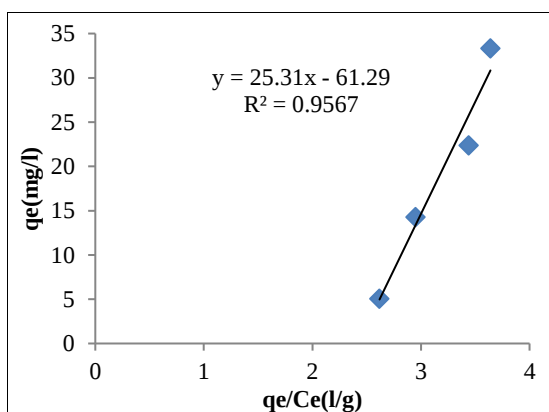
Les différentes linéarisations de Langmuir ainsi que la linéarisation de Freundlich sont représentées sur la figure N°V.7. Ces dernières ont été représentées en utilisant les équations N°III.10 et III.12.



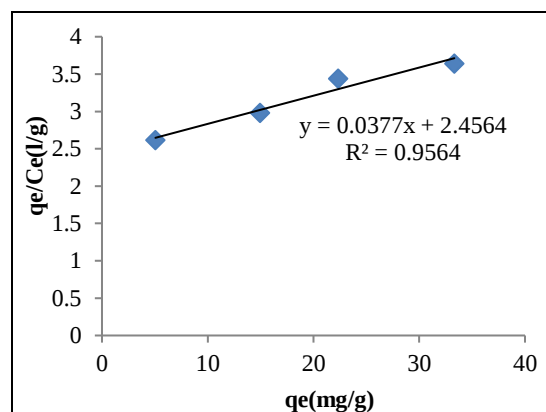
Linéarisation de Langmuir type I
II



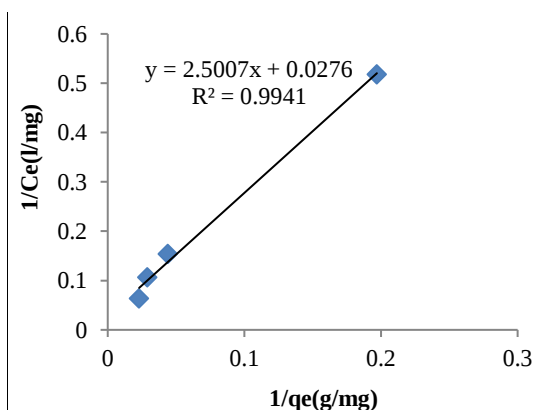
Linéarisation de Langmuir type



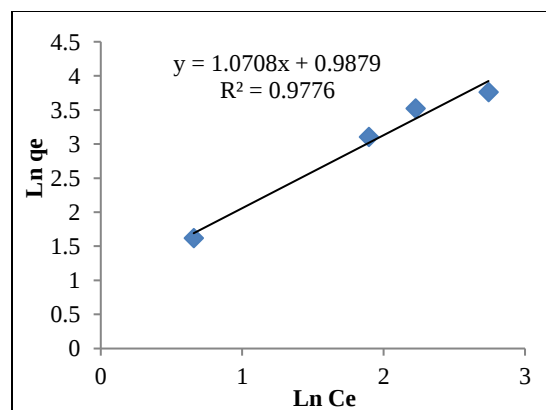
Linéarisation de Langmuir type III



Linéarisation de Langmuir type IV



Linéarisation de Langmuir type V



Linéarisation de Freundlich

Figure N°V.7. Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich.

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur les tableaux suivants :

Tableau N°V.1. Valeurs des constantes du modèle de Langmuir.

Types	K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
Type I	0,025	100	0,994
Type II	0,0367	66,666	0,955
Type III	0,039	61,29	0,956
Type IV	0,037	66,37	0,956
Type V	0,027	92,592	0,994

Tableau N° V.2. Valeurs des constantes du modèle de Freundlich.

n	K_f (g/mg.min)	R^2
0,934	2,683	0,977

A partir de ces résultats, l'isotherme de Langmuir apparaît la plus satisfaisante et est la mieux adaptée pour la modélisation de l'adsorption du paracétamol sur le CAG.

Les coefficients de corrélation R^2 montrent que le modèle de Langmuir s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux que le modèle de Freundlich.

Les types I et V de Langmuir représentent parfaitement l'adsorption du paracétamol par le CAG, avec un $R^2=0,994$ et une capacité d'adsorption ultime (q_{max}) de 100mg/g et 92,592mg/g respectivement.

La nature favorable de l'adsorption peut être exprimée en fonction du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre, qui est défini par:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (V.13)$$

Avec C_0 : la concentration initiale du paracétamol dans la solution en mg/l.

- ✓ Pour $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable
- ✓ Pour $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.
- ✓ Pour $R_L = 1$, l'adsorption est linéaire
- ✓ Pour $0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable [67].

Les valeurs de R_L sont représentées dans le tableau suivant :

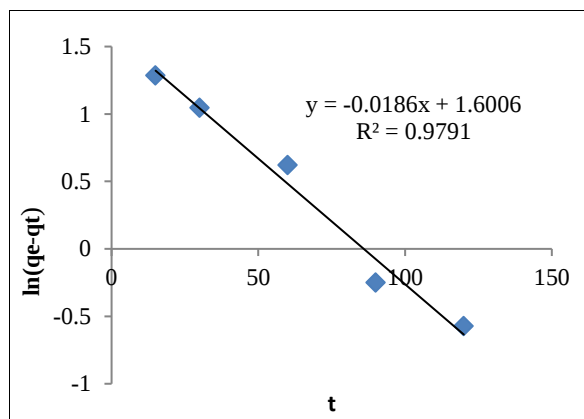
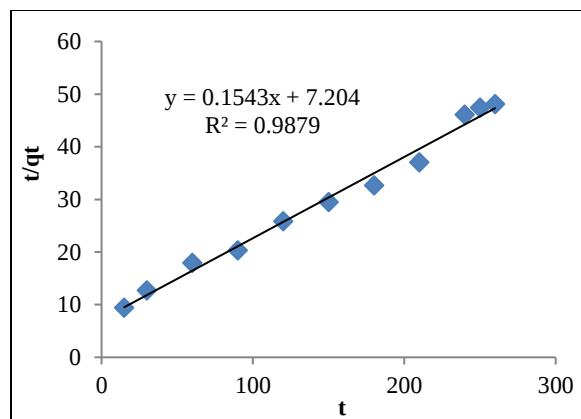
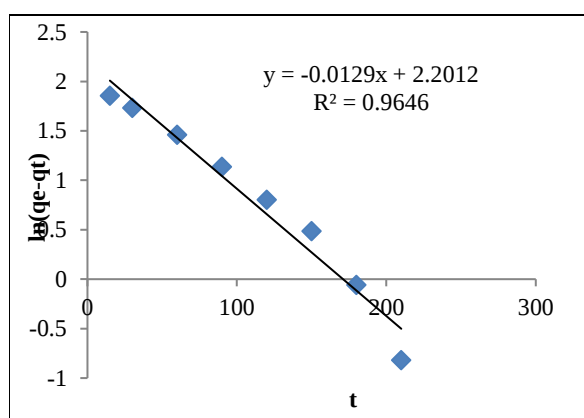
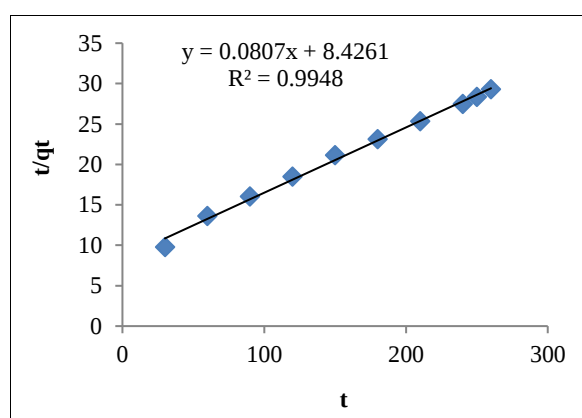
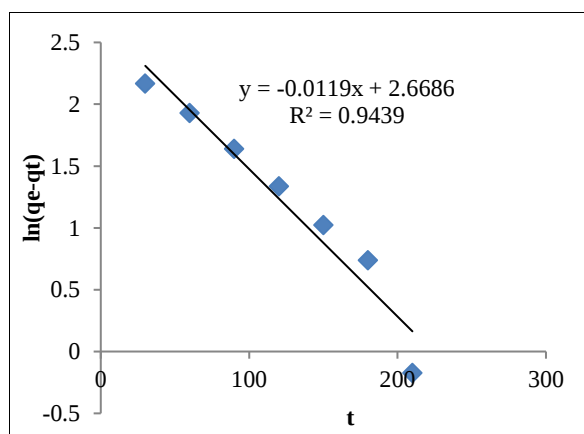
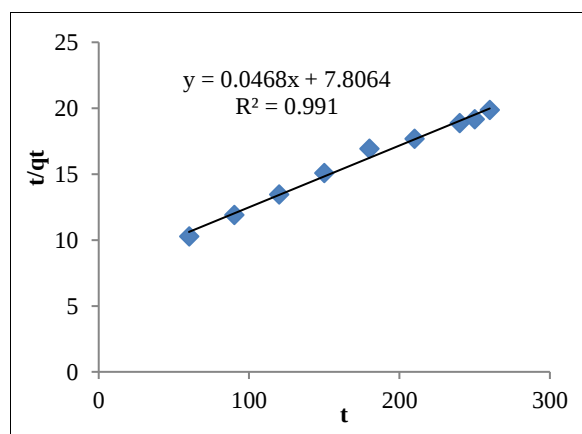
Tableau N° V.3. Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre :

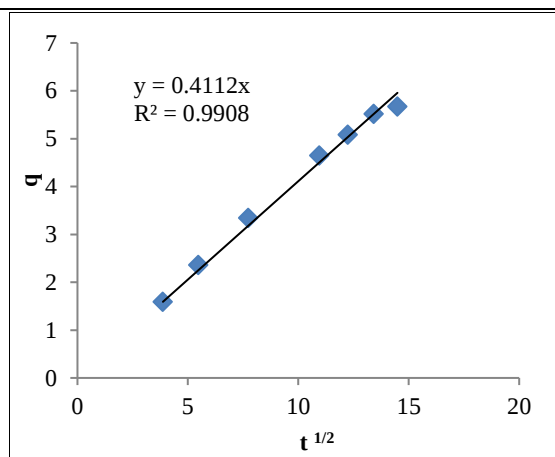
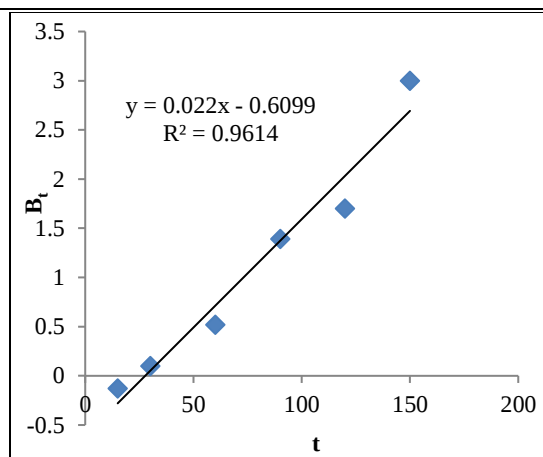
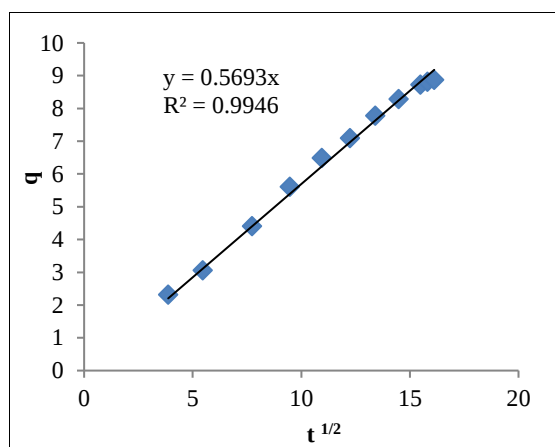
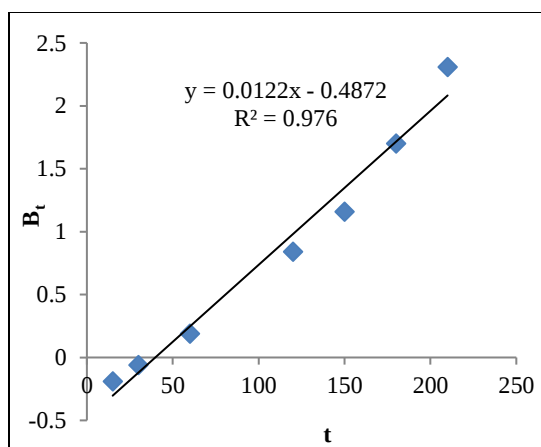
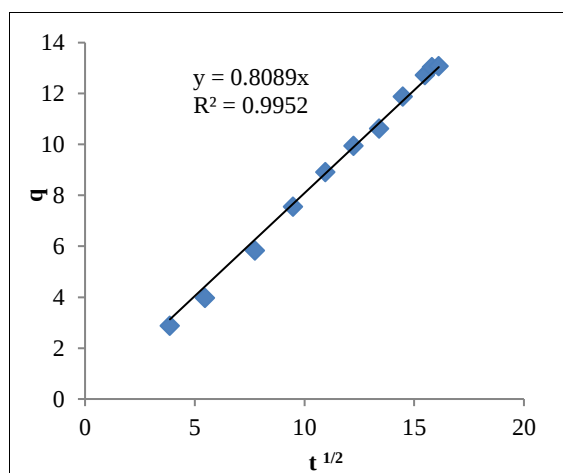
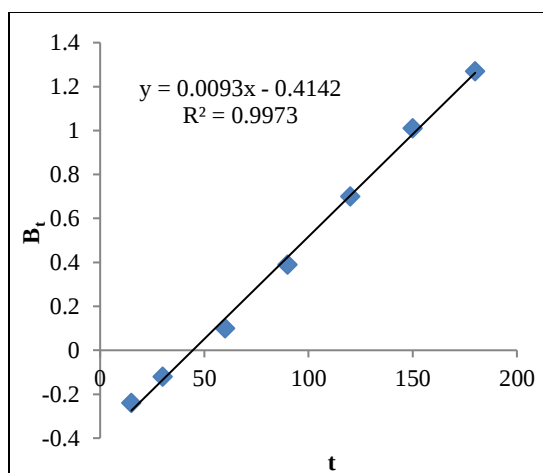
C_0	R_L
10mg/l	0,8
15mg/l	0.72
20mg/l	0,33

Les valeurs du facteur de séparation pour l'adsorption du paracétamol sur le CAG sont inférieures à 1 et supérieures à 0, ce qui indique une adsorption favorable. L'adsorption devient plus favorable à mesure que la concentration initiale du paracétamol augmente. La présence plus importante de molécules du paracétamol favorise l'adsorption sur le CAG.

V.8.Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du paracétamol, cinq modèles cinétiques ont été utilisés : le pseudo premier ordre de Lagergren et le second ordre de Blanchard, Elovich, Boyd et celui de Weber et Morris pour trois concentrations : 10, 15 et 20mg/L. Les tracés de ces derniers sont représentés sur les figures N°V.8, V.9 et V.10 en utilisant les équations N°III.2, III.3, III.6, III.7 et III.9 respectivement.

**Pseudo premier ordre (10mg/l)****Pseudo second ordre (10mg/l)****Pseudo premier ordre (15mg/l)****Pseudo second ordre (15mg/l)****Pseudo premier ordre (20mg/l)****Pseudo second ordre (20mg/l)****Figure N°V.8. Modèles linéaires du pseudo premier et second ordre.**

**Modèle de Weber et Morris (10mg/l)****Modèle de Boyd (10mg/l)****Modèle de Weber et Morris (15mg/l)****Modèle de Boyd (15mg/l)****Modèle de Weber et Morris (20mg/l)****Modèle de Boyd (20mg/l)****Figure N°V.9.** Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd.

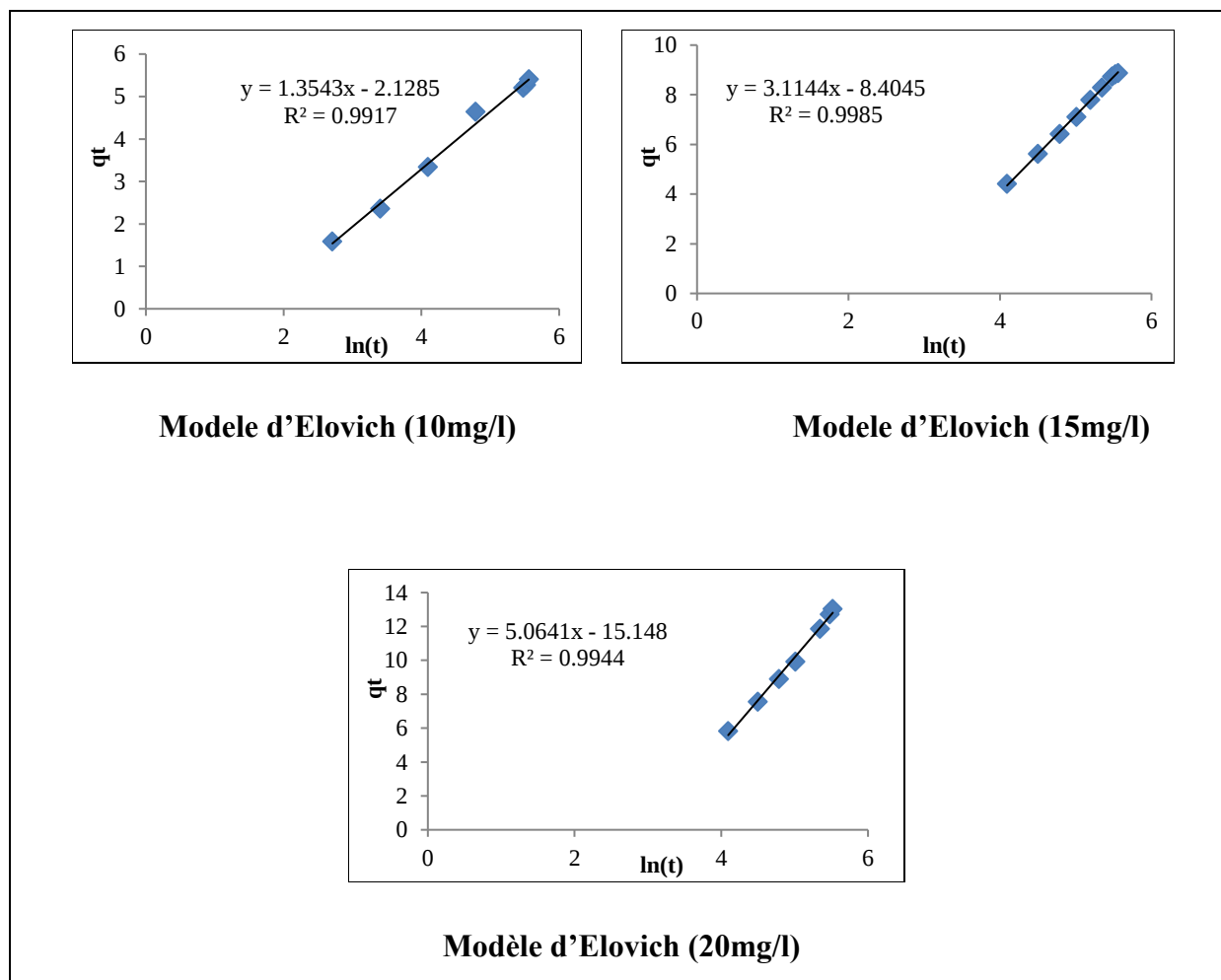


Figure N°V.10. Modèle linéaire d'Elovich.

Dans le tableau N°V.4, les valeurs des constantes cinétiques de ces modèles sont regroupées.

Tableau N° V.4. Constantes cinétiques des modèles du pseudo premier, du second ordre, de Weber et Morris et d'Elovich pour le CAG :

Modèles	Constantes	10mg/l	15mg/l	20mg/l
Pseudo premier ordre	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,018	0,012	0,011
	$q_{\text{exp cal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	4,953	9,034	14,41
	$q_{\text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,21	8,728	13,036
	R^2	0,979	0,964	0,943
Pseudo second	$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0,0032	$7,595 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$
	$q_{\text{exp cal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	6,493	12,5	21,73

ordre	$q_{\text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,21	8,728	13,036
	$h \text{ (mg/g.min)}$	0,13	0,118	0,127
	R^2	0,987	0,994	0,991
Weber et Morris	$K_d \text{ (mg/g min}^{1/2}\text{)}$	0,411	0,569	0,808
	C_d	0	0	0
	R^2	0,990	0,994	0,995
Elovich	$\alpha \text{ (mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,281	0,209	0,257
	$\beta \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	0,738	0,321	0,197
	R^2	0,991	0,998	0,994

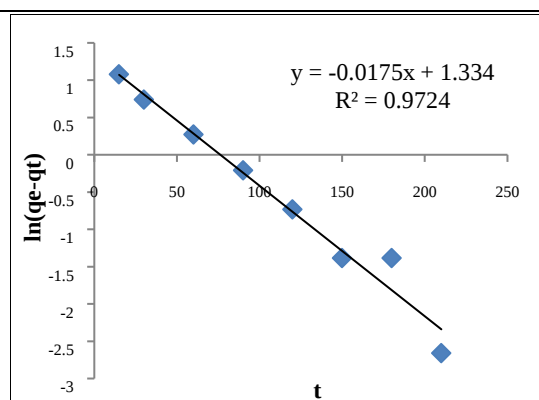
- ✓ Les coefficients de corrélation sont très bons montrant que la linéarisation est de très bonne qualité.
- ✓ Dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Blanchard sont supérieurs à ceux déterminés à partir de la relation de Lagergren. Le modèle d'adsorption pseudo second ordre de Blanchard est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif commercial étudié et que le modèle de Lagergren n'est pas applicable. Ces résultats sont en accord avec les travaux de A. Aloui et A. Zertal [65].
- ✓ les valeurs des quantités sorbées à l'équilibre déterminées théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales.
- ✓ Les résultats montrent que le processus de la réaction d'adsorption est une chimisorption selon le modèle d'Elovich et que la réaction est du second ordre pour les trois concentrations : 10, 15 et 20mg/l.

Le calcul des vitesses initiales d'adsorption à l'équilibre selon l'ordre deux indique que pour une faible concentration, la vitesse initiale d'adsorption est plus importante, ce qui est probablement due à la structure du paracétamol. Les coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les divers systèmes sont supérieurs à 0,9.

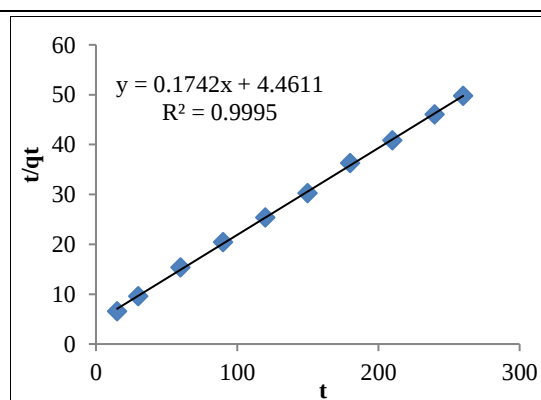
- ✓ Pour le modèle intraparticulaire de Weber et Morris, nous remarquons que les droites tracées $q=f(t^{1/2})$ passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion du paracétamol dans les pores du charbon actif est le mécanisme qui contrôle la cinétique de sorption.

- ✓ Pour confirmer ce résultat, l'introduction du modèle de Boyd qui permet de distinguer entre la diffusion intraparticulaire et extraparticulaire était nécessaire. Les droites obtenues $B_t=f(t)$ ne passent pas par l'origine (voir Figure N°V.9). Ceci nous amène à conclure que la diffusion du paracétamol dans les pores du charbon actif utilisé n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption mais qu'elle est limitée par le transport extraparticulaire.
- ✓ L'existence de groupements chimiques variés sur l'adsorbant, nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. Ceci donne une possibilité à la réaction chimique de contrôler le mécanisme d'adsorption. La quasi parfaite linéarité entre q_t et $\ln(t)$ indique que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type d'adsorption qui correspond à une chimisorption, puisque les valeurs de R^2 sont très proches de l'unité (toutes supérieures à 0,99).

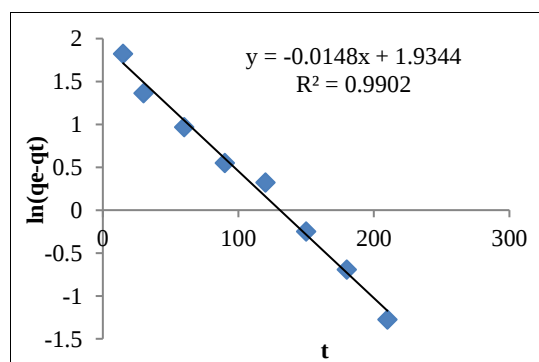
V.9.Modélisation de la cinétique d'adsorption pour le marc de café :



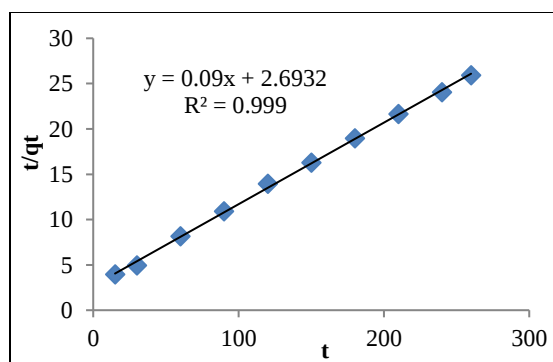
Pseudo premier ordre (10mg/l)



Pseudo second ordre (10mg/l)



Pseudo premier ordre (20mg/l)



Pseudo second ordre (20mg/l)

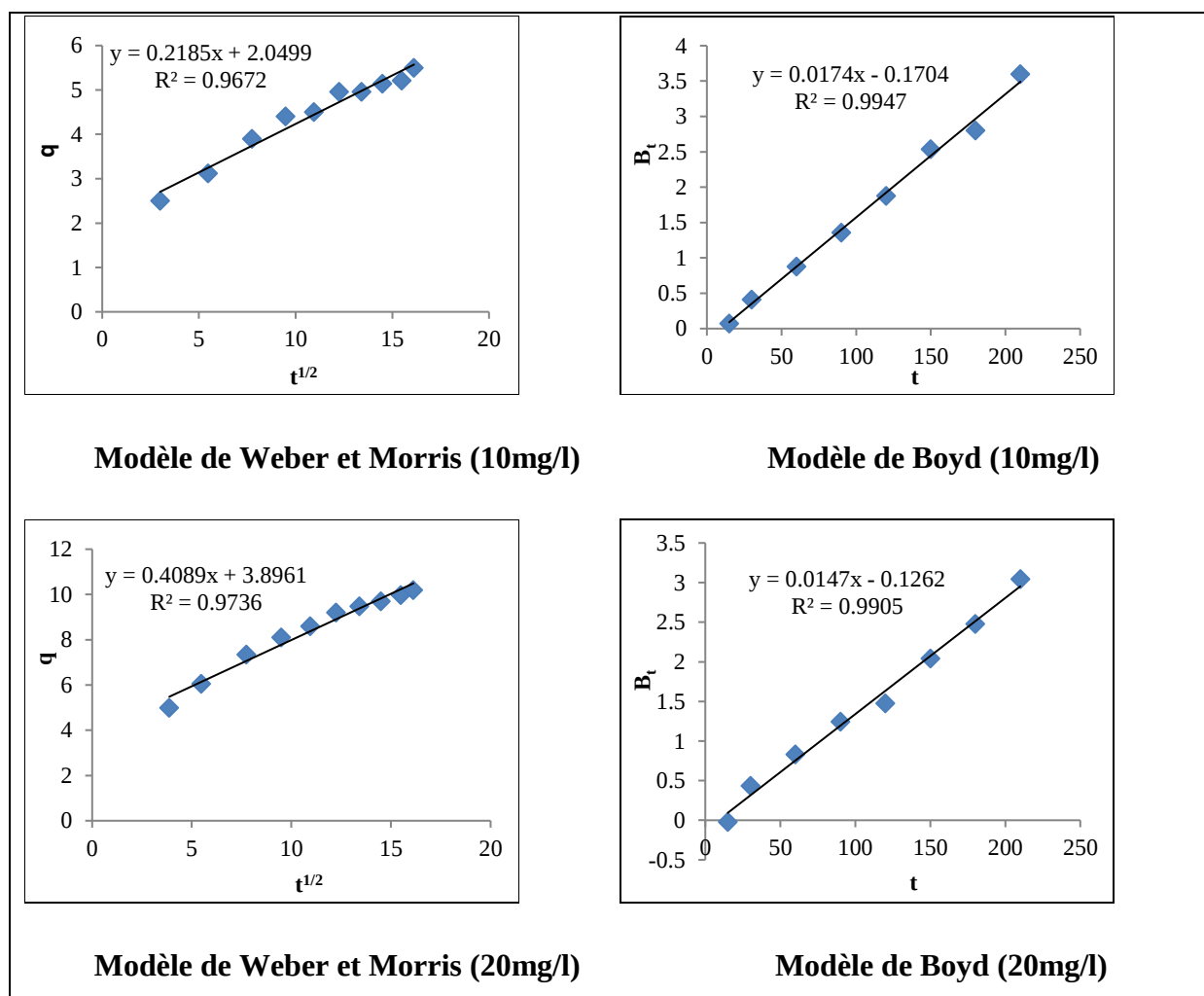
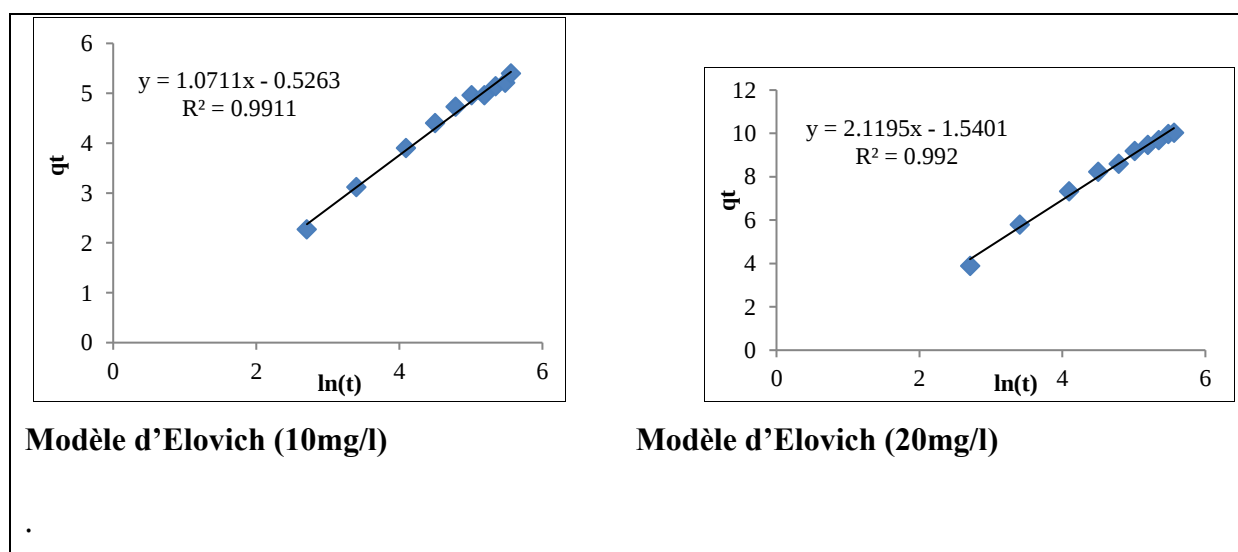
Figure N°V.11. Modèles linéaires du pseudo premier et second ordre.**Figure N°V.12.** Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd.**Figure N°V.13.** Modèle linéaire d'Elovich.

Tableau N° V.5. Constantes cinétiques des modèles du pseudo premier, du second ordre, de Weber et Morris et d'Elovich pour le MCCA :

Modèles	Constantes	10mg/l	20mg/l
Pseudo premier ordre	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,017	0,014
	$q_{\text{exp cal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,796	6,917
	$q_{\text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,21	9,98
	R^2	0,972	0,990
Pseudo second ordre	$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$6,787.10^{-3}$	$3,008.10^{-3}$
	$q_{\text{exp cal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,747	11,11
	$q_{\text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	5,21	9,98
	$h \text{ (mg/g.min)}$	0,224	0,371
	R^2	0,999	0,999
Weber et Morris	$K_d \text{ (mg/g min}^{1/2}\text{)}$	0,218	0,408
	C_d	2,049	3,896
	R^2	0,967	0,973
Elovich	$\alpha \text{ (mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,656	1,028
	$\beta \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	0,933	0,471
	R^2	0,991	0,992

- ✓ Puisque le coefficient de corrélation est plus proche de l'unité dans le modèle du pseudo second ordre de Blanchard donc ce dernier illustre mieux la cinétique d'adsorption .
- ✓ Il a été observé que les vitesses initiales (h) augmentent dans le même sens que la concentration initiale en paracétamol, ceci nous amène à conclure que l'adsorption du mélange est favorisée par des solutions concentrées.
- ✓ Nous constatons que le coefficient de corrélation obtenu pour le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris est relativement plus faible que celui d'Elovich, il s'avère donc que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante du procédé.
- ✓ Le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type d'adsorption qui est une chimisorption, puisque les valeurs de R^2 sont très proches de l'unité (toutes supérieures à 0,99).

- ✓ Les droites obtenues par le modèle de Boyd ne passent pas par l'origine (voir Figure N°V.12). Nous déduisons donc que dans le cas de l'adsorption du paracétamol par le MCCA, c'est la diffusion externe qui tient le contrôle de la cinétique d'adsorption.

Conclusion

L'objectif de notre travail est de valoriser un résidu d'agriculture qui est le marc de café considéré jusqu'à présent comme un déchet, en l'activant afin d'obtenir un charbon actif performant dans le but d'éliminer la molécule du paracétamol.

Plusieurs activations ont été réalisées afin d'obtenir un charbon actif de la même caractéristique d'adsorption que le charbon actif commercial étudié (CAG).

Il a été observé dans les expériences que l'échantillon activé avec H_3PO_4 (MCCAP) présente un taux d'élimination du paracétamol plus élevé que les autres échantillons activés (MCC, MCCA).

Les effets des paramètres opératoires tels que la dose d'adsorbant, le pH, le temps de contact et de la vitesse d'agitation ont été étudiés. Les tests ont montré que.

Le temps d'équilibre est atteint après 240 min de contact pour le CAG et pour le MCAAP.

La fixation du paracétamol sur le CAG et sur le MCCAP est influencée par la variation du pH. Les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus à des pH proches de la neutralité, de l'ordre de 6.65, une masse optimale de charbon à 150 mg et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Nos résultats ont montré que le modèle de Langmuir est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption du paracétamol sur le CAG avec un coefficient de corrélation $R^2=0,994$ et un R_L inférieur à 1 est supérieur à 0, ce qui correspond à une adsorption favorable.

La cinétique a montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du paracétamol. Le modèle du pseudo second ordre est mieux adapté pour la modélisation de la cinétique avec un coefficient de corrélation de 0.994 et que le processus de la réaction d'adsorption est une chimisorption selon le modèle d'Elovich.

- La diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme limitant de l'adsorption du paracétamol.

Le charbon actif préparé à partir du marc de café est d'une efficacité aussi bonne que celle du charbon commercialisé, à concentration égale à 20 mg/L du paracétamol et à température ambiante.

Cette étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, tel que le résidu du café, peut être valorisé en vue de son utilisation dans le traitement des eaux polluées.

En perspective, il serait intéressant de réaliser l'activation chimique avec d'autres agents acides ou basiques et une optimisation de l'activation physique.

Références bibliographiques

- [1]- K. Oberlé, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France, 2012.
- [2]- M. Capdeville, Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1, France, (2011).
- [3]- Z. Bouguebina, mémoire de master, Université des Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [4]- A. Gouraud, Généralités sur la pharmacologie et les médicaments, 2012.
- [5]- A. Berreni, G. Cornaire, Pharmacologie, historique et généralités, 2017.
- [6]- Gestion des médicaments, pharmaciens sans frontières, comité international de l'unité Pharmaceutique, 2004.
- [7]- B. Van Hoi, s, thèse de doctorat université de Bordeaux 1, France, 2013.
- [8]- A. Henry, Gestion de la Pharmacie dans les Centres de Santé au niveau périphérique, 2007.
- [9]- A. Togola, L. Amalric, S. Bristeau, Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines bassin Loire-Bretagne .Rapport final. BRGM/RP-55578-FR, 15p, 2008.
- [10]- L. Jouet, Thèse de Doctorat, université Angers, 2014.
- [11]- Y. Driad, Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincaré - Nancy 1, 2009.
- [12]- L.F. Prescott, Paracetamol, past, present, and future. Am. J. Ther., 7p. 143-147, 2000.
- [13]- M. Bouvier, F. Durand, R. Guillet, La régulation du médicament vis-à-vis du risque Environnemental, Rapport n° : 007058-01, 2010.
- [14]- Conseil général de l'environnement et de développement durable, France ,2010.
- [15]- F. Ziani, mémoire de Magistère, Université de Bejaïa, 2010.
- [16]- A. Keddad, L'officine algérienne par les chiffres, Snapo, 2003.
- [17]- T. Deblonde, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [18]- T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment, a review of recent research data, Toxicology Letters 131, 5-17, 2002.
- [19]- T. Thiebault, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2015.
- [20]- Shore, R.F., Taggart, M.A., Smits, J., Mateo, R., Richards, N.L., S. Fryday, Detection and drivers of exposure and effects of pharmaceuticals in higher vertebrates. Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci. 369, 20130570, 2014.
- [21]- V. Brieudes, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France, 2014.
- [22]- S. Schaff, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [23]- Y. Aminot, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France, 2013.
- [24]- Centre d'Étude du Machinisme Agricole et du Génie Rural des Eaux et Forêts (CEMAGREF).
- [25]- M. Bocaly, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques

Synthèse documentaire, Office national de l'eau et des milieux aquatiques, Paris, 2010.

[26]- J.M. Brignon, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Ibuprofène, DRC-11-118962-11078A, 56 p, (<http://rsde.ineris.fr>), 2012.

[27]- R.Velagaleti, P. K. Burns, et al, Impact of Current Good Manufacturing Practices and Emission Regulations and Guidances on the Discharge of Pharmaceutical Chemicals into the Environment from Manufacturing, Use, and Disposal, Environ Health Perspect 110 (3), 2002.

[28]- F. Pailler, Prise en compte de l'impact des médicaments sur l'environnement par les industries pharmaceutiques, Environnement, Risques et Santé 5 (4), 311, 314, 2006.

[29]- E. Kampa, R .Vidaurre , C.Laaser, State-of-art review of policy instruments to limit the discharge of pharmaceutical products into European Waters, Bruxelles, Commission Européenne, 46 p, 2008.

[30]- B.Gouarir, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2004.

[31]- F.Bamouni, Mémoire de Master, Institut international d'ingénierie Burkina Faso, 2016.

[32]- Zaviska et al, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau, 22(4) 535-564, 2009.

[33]- S.E.Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, livre 2^{ème} édition, 1981.

[34]- W.Dekhil, Mémoire de Master ,Universite de Sétif, 2012

[35]- N.Bouziane, Mémoire de Magister, Universite Mentouri de Constantine, 2007

[36]- N.Nait Merzoug, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Messaadia Souk-Ahras, 2014.

[37]- Dégrement, Mémento technique de l'eau-Tome 1, Edition du cinquantenaire, 1989.

[38]- F.Benamraoui, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014.

[39]- E.Poirier, Thèse de Doctorat, Université du Québec Trois-rivières, 2000.

[40]- S.E. Chitour , Physico-chimie des surfaces , les interferences gaz-solide et liquide-solide, Edition OPU, 1983.

[41]- F.Al Mardini, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2008.

[42]- IYA-SOU Djakaou, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (France),2012.

[43]- A. Benarima, mémoire de Master,Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2017.

- [43]- A. Benarima, mémoire de Master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2017.
- [44]- A. Boucif, Thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [45]- C. Djelloul, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [46]- S. Moumenine, Mémoire de Master, Université AB. Belkaid, Tlemcen, 2011.
- [47]- S. Bouacherine, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras, 2013.
- [48]- C. Ayrat, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [49]- N.J. Krou, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [50]- C.C. Manole, Thèse de Doctorat, Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [51]- G.E. Boyd et al, J. Am. Chem. Soc. 69, 2836-2848, 1947.
- [52]- J.Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley Interscience, N Y, Chap. 5, 199-259, 1972.
- [53]- Giles et al, Studies in adsorption, part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. 10, 3973-3993, 1960.
- [54]- I. Langmuir, Modélisation of adsorption, Phys. Rev 6, 1361-1403, 1915.
- [55]- H. Freundlich, An adsorption in solutions, Phys. Chem, 8, 89-146, 1906.
- [56]- F. Carassou, Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env), Université de Sherbrooke, 2015.
- [57]- L. Limousy et al, Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets, Fuel, vol, 107, p. 323-329, 2013.
- [58]- R. Cherry, mémoire master académique, Université de Kasdi Merbah, Ouargla, 2012.
- [59]- A. Raffas, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [60]- L.J.S. Cerovic et al, Colloid and surface A, Physicochem, Eng, Aspects, 297, 2007.
- [61]- C. Lecasble, Thèse de doctorat vétérinaire, faculté de médecine de Créteil, 2012.
- [62]- Cherraye.R, Mémoire de Master académique, 2012.
- [63]- C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chem. Engin. J. 189, 190, 203, 212, 2012.

- [64]- R. C. Ferreira et al, Adsorption of Paracetamol Using Activated Carbon of Dende and Babassu Coconut Mesocarp, International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering Vol:9, No:7, 2015.
- [65]- A. Aloui et al, Etude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux, Third International Conférence on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP, P. 242-247, Constantine, Algeria, 2016.
- [66]- B. Valentina et al, Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Cra 30 No. 45-03, Bogotá D.C. 110231, Colombia, vbernal@unal.edu.co (V.B.); lgiraldogu@unal.edu.co (L.G.), 2017.
- [67]- G. Rivard, Thèse de Doctorat, Université du Québec, Trois-rivières, 2011.
- [68]- T. Djide, Mémoire Magister, Université des de Med-Boudiaf d'Oran Algérie, 2011.
- [69] [Frédéric SERNA (1), Jean LAGNEAU (1), Jean-Marc CARPENTIER]. La diffraction des rayons X une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques.2014
- [70]- C. Ayral, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [71]- I. Laaz, Thèse de doctorat, Université de Université des de Med-Boudiaf d'Oran Algérie, 2017.

Annexes

1. Les méthodes de préparation du MC :

a. Préparation physique :

Le marc de café brut, a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire puis séché à 50°C pendant 48 h à une température de 110°C dans une étuve.

b. Activation chimique :

- **Activation avec H_3PO_4 :**

200 g de MCB sec a été imprégné pendant 18 h par une solution d'acide phosphorique de concentration 12, 78 mmol /g pour former une barbotine. Puis, lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention de pH neutre, le solide est séché à 110 °C pendant 24 h. L'échantillon est ensuite calciné pendant 1h à 450°C [67].

Le taux d'imprégnation (X_p , mmol.g⁻¹) est défini comme étant le rapport de la masse de, H_3PO_4 (mmol) sur la masse de MC sec ayant servi comme précurseur (g).

- **Activation avec NaOH et K_2HPO_4 :**

Une masse de 10g du MCB est placée dans un bécher de 500ml, on fait réagir l'échantillon avec 500ml de solution sous agitation continue à 100tr /min pendant 4 heures

-NaOH à 2N

- K_2HPO_4 à 0.5N

- **Activation avec H_2SO_4 (0,5N).**

Dans un ballon de 250ml, on introduit une masse de 5g du MCC et 100ml d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,5N). L'adsorbant (MCC) chauffé sous reflux pendant 1 heure à une température de 80°C. Ce chauffage est suivi d'une filtration et de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de pH neutre [74].



Figure N°1. La photo du montage d'activation avec H_2SO_4 .

2. Le principe des techniques de caractérisation :

- **Analyse structurale par diffraction de rayon X (DRX):**

La diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille, typiquement de quelques Å constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé. Le principe simplifié est le suivant : un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Où θ est le demi-angle de diffusion, d_{hkl} la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) et n un nombre entier positif [75].

- **Analyse thermogravimétrique (ATG) :**

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène). La thermogravimétrie est le fait de quatre acteurs : l'échantillon, la masse, le temps et l'environnement.

Conclusion

L'objectif est de caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermo gramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz [76].

- **Microscopie électronique à balayage (MEB):**

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau accéléré (1 à 50 keV) d'électrons.

L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface [77].

- **L'analyse chimique par EDX :**

L'analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre de raies (en réalité une succession de pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé [76].

- **L'analyse infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ . Le spectre d'adsorption a été réalisé dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'ondes ($\nu = \frac{1}{\lambda}$) compris entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} .

Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui le composent.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre de valorisation des sous-produits naturels. Nous nous sommes intéressés à l'adsorption du paracétamol par un charbon actif commercial et par le marc de café activé par le H_3PO_4 . Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH et la vitesse d'agitation.

Les adsorbants ont été caractérisés par diffraction aux rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par microscopie à balayage électronique (MEB) couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les taux de cendres, taux d'humidité et les points isoélectriques ont été déterminés. La modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption ont montré que le modèle cinétique est celui du second ordre et que c'est le modèle de Langmuir qui décrit correctement les isothermes d'adsorption.

Abstract:

This study is a part of valorization of the natural by-products. We are interested in the adsorption of paracetamol by a commercial activated carbon and by coffee grounds activated by the H_3PO_4 . We studied the influence of the various parameters on the adsorption capacity, namely, the initial concentration, the mass of adsorbent, the contact time, the pH and the stirring speed.

The adsorbents have been characterized by diffraction to x-rays (DRX), infrared spectroscopy to transformed Fourier (IRTF) and by scanning electron (SEM) microscopy coupled with a x-ray energy dispersion (EDX) spectroscopy. The content of moisture and isoelectric points are also determined. The modelisation of isotherms and kinetics of adsorption modelling showed that the kinetic model is that of the second order and that is the Langmuir model which correctly describes the adsorption isotherms.

ملخص:

هذه الدراسة تدخل ضمن إطار تـثمين بقايا المنتجات الطبيعية. إهتمامنا بادمصاصة البراسيتامول على سطح الكربون النشط التجاريو على ثقلالقهوة المنشطة بـ H_3PO_4 .

لقد تمت دراسة تأثير مختلف المعايير على قدرة الإدمصاص ألا وهي: التركيز الأولي، الكتلة، وقت الاتصال، درجة الحموضة وسرعة الرج.

قمنا بدراسة تحليلية للممتصات بواسطة الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، وفحص المجهر الإلكتروني مقرونا بالأشعة السينية الطيفية.

قمنا أيضا بدراسة نسبة الرماد، الرطوبة ونقاط التساوي الكهربائي، نمذجة حركية الإدمصاص موافقة