REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABEDELHAMID-IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE SEAMM

N° D'ORDRE : /2018

Thèse presentée pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE :CHIMIE

OPTION :CHIMIE

par

Mme **LARBI Karima**

Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques

Soutenu le 19/11 /2018 devant le jury :

Président : A. Belouatek	Pr	Universite Ibn-badis Mostaganem
Examinatrice : L. Reinert	M.C.A	Université Savoie mont blanc France
Examinateur : A. Reffas	M.C.A	Université Mohamed Boudiaf de Msila
Examinateur : A. Belhakem	Pr	Universite Ibn-badis Mostaganem
Examinateur : El. Elandaloussi	Pr	Centre universitaire Relizane
Directeur de thèse : L. Duclaux	Pr	Université Savoie mont blanc France
Codirecteur de thèse : N. Benderdouche	Pr	Universite Ibn-badis Mostaganem
Invité : B. Bestani	Pr	Universite Ibn-badis Mostaganem
Invité : M. Benadjemia	M.C.B	Centre universitaire Relizane

Année universitaire 2018/2019

Mes sincères remerciements

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre du projet national exceptionnel P.N.E 2016/2018 pour la finalisation de thèses de doctorat algérien à l'aide d'une bourse de mobilité entre la France et l'Algérie.
Je tiens en conséquence, à remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien pour son soutien financier tout au long de mon stage longue durée.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre les deux laboratoires LCME laboratoire à l 'université de Savoie - Mont blanc et le laboratoire SEAMM de l'université de Mostaganem

Je tiens à adresser mes sincères remerciements aux membres de jury de ce travail scientifique.

Je voudrais tout d'abord remercier chaleureusement mes directeurs de thèse le professeur N. Benderdouche, professeur àl'université Ibn-Badis de Mostaganem pour m'avoir accordé sa confiance pendant ces années de thèse , merci pour votre aide et votre encouragement , Merci également pour vos conseils et votre disponibilité.

Un grand merci au directeur de thèse le professeur L. Duclaux, professeur à l'université de Savoie-Mont blanc pour m'avoir donné l'opportunitéde réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions. Merci également pour avoir accepté de diriger ce travail pendant un an et demi durant mon stage en France.Merci pour sa volonté de toujours faire le lien entre ce travail et la progression scientifique.

Un grand merci au Monsieur A. Belouatek, professeur à l'université de Mostaganem pour avoir accepté de présider ce jury

Je tiens à remercier énormément l'examinatrice, le docteur L. Reinert, maître de conférences à l'université de Savoie -Mont blanc pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci pour vos conseils toujours pertinents pendant mon stage, pour votre patience ainsi que votre optimisme à toute épreuve lorsque des difficultés se sont présentées. Merci pour votre confiance pour mener à bien ce projet de recherche.

Je souhaite remercier A. Reffas, maitre de conférences à l'université de MSILA pour sa participation à ce jury et pour votre lecture très attentive du manuscrit et les remarques constructives.

Je suis honorée de la présence au jury de Monsieur A. Belhakem professeur à l'université Ibn-badis de Mostaganem et de sa participation autant qu'examinateur de ce modeste travail.

Je remercie avec beaucoup de reconnaissance Monsieur El. Elandaloussi, professeur au centre universitaire Ahmed zabana de Relizane pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Je suis très reconnaissante à l'honneur que m'a fait Monsieur B. Bestani, professeur à l'université Ibn-badis pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail de recherche.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à M. Benadjemia, maitre de conférences au centre universitaire de Relizane pour son aide et son soutien pour moi tout au long de ces années de thèse.

Merci à tous les membres de jury d'avoir bien voulu juger ce travail et participé à son amélioration.

Un grand merci également à madame S. Guitonneau, professeur à l'université de Savoie- Mont blanc, pour ses conseils et qui au travers ses discussions m'ont permis d'avancer dans mes travaux de recherche.

Je tiens à exprimer mes remerciements à J.M. Leveque, maitre de conférences à l'université Savoie- Mont blanc pour sa disponibilité et son implication constante. Travailler à ses côtés a vraiment été très enrichissant, tant du point de vue professionnel que relationnel.

Je souhaite aussi remercier le directeur du LCME, le professeur Jean –Luc Besombes de m'avoir fait accueillir au sein du laboratoire de chimie moléculaire et environnement et aussi tous les enseignants et personnel du laboratoire LCME.

Un merci aussi à tous ceux que j'ai côtoyés pendant mes années de formation en Algérie ainsi qu'en France et que je n'ai pas cités, qu'ils soient enseignants, chercheurs, doctorants ou stagiaires. Je vous souhaite à tous une bonne continuation et je n'oublierai jamais les agréables moments passés ensemble.

Mes nièces et neveux ne seront jamais assez remerciés. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et de mes remerciements fraternels pour leur soutien tout au long de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues enseignants au département de sciences de la nature et la vie, au département des sciences de la matière et au département de chimie de l'université de Relizane ainsi qu'à mes collègues de département de sciences et techniques de l'université de Mostaganem,

Dédicaces

A tous ceux qui me sont chers, je dédie ce travail

A la mémoire de mon défunt père que Dieu lui accorde sa miséricorde.

Un immense merci à ma chère mère, à ma fille Amira-Yasmine et à mes sœurs pour m'avoir soutenue et surtout supportée! Pendant ces années de thèse, cette thèse est aussi la vôtre.

Merci également à mes frères pour leurs précieux soutiens et qui m'accompagnaient par la pensée.

الملخص:

يشكل التلوث بالأدوية مشكلة بالأدوية بالنسبة البلدان المنتجة و المستهلكة للمواد الصيدلانية، بالنسبة للدول النامية تولي انشغال كبير لعدم كفاءة محطاه معالجة المياه الملوثة لحل هذه المشكلة البيئية.

هذه الأطروحة تسجل ضمن إطار دراسة معالجة المياه الملوثة بمخلفات الأدوية، لا تأخذ المياه الملوثة المحملة بأثار من المواد الصيدلانية بالاعتبار في طرق معالجة المياه الكلاسيكية ومن هنا تأتي الحاجة إلى إدخال عمليات طرق جديدة و محددة تتضمن مواد ماصة جديدة قادرة على معالجة المياه من هذه المواد الملوثة وجعلها ذات الجودة المطلوبة للإستهلاك البشري ومن بين هذه المواد المنتزه الكربون النشط المحظر من المواد ليجنو سيلولوزية محظرة من المنتجات الثانوية للصناعة الغذائية كأنوية الفواكه نواة التمر نواة المشمش نوات المشملة .

الهدف من دراستنا هو معالجة مياه تركيبية بها مخلفات أدوية الكارمازيبين بواسطة كربون نشط معد بالمواد المذكورة اعلاه.

تتجلى اهمية هذا البحث في خطة مزدوجة لمعالجة المياه الملوثة وتقييم النفايات ليجنو سيلولوزية، تم إعداد دراسة مسبقة لتحديد تركيب المواد الأولية من حيث الكربون (من 65 % إلى 75%) ومن ناحية البوليميرات الحيوية في المادة الليجنو سيلو لوزية، أوضحت هذه الدراسة أن نواة المشملة تتكون هيمي سيليلوز بينما كشف التحليل الحراري عن العلاقة بين طبيعة السالف من حيث البوليميرات الحيوية ونوع المسامية المطورة داخل الكربون النشط المحظر.

يتم سحق هذه السلائف عالية الكربون وتدخل إلى جسيمات أقل من 71 ميكرو مات وتنشط بحمض الفوسفوريك وتحرق 700^0 ثم تحلل بمختلف الطرق (تحليل كيميائي وكيمياء السطح ودراسة تركيبية) وذلك من اجل معرفة المميزات الكيمائية والفيزيائية للكربون المحظر.

إن الدراسة الحضرية للاد مصاص أزرق الميتيلين من التراكيب من 100 إلى 200 مغ/ل توضح كميات مدمصة من هذا الملون من250 الى 450 مغ/غ أعلى كمية مدمصة هي للكربون النشط محظر من مزيج من النواتين نواة المشمش و التمر بمقارنة إجابيه مع دراسات سابقة لكربونات نشطة تصل إلى 350 مغ/غ بالنسبة لكربون مغناطيسي ترجع القيمة المرتفعة للكمية المدمصة من ازرق الميثيلين غلى الشحنة السالبة لسطح الكربون النشط، الأس الهيدروجيني لسطح الكربون بالنسبة لكل الكربونات المحضرة يتراوح من 2.2 الى 3.8 والس الهيدروجيني لمحاليل الازرق الميتيلين عدلت الى 6 لدراسة الامتزاز

إن العدد الكبير للوظائف الأوكسيجين من 1.5 الى 2.87 عل السطح يساهم كثيرا في هذا الامتزاز مساحة سطح الكربونات النشطة المحصل عليها معتبرة من 800 الى 1500م^2 /غ تفسر بالمسامية الكبيرة المطورة (حجم مسامي إجمالي من 0.51 الى 1.02سم^2 /غ) ساهمت هذه الخصائص في قدرة الامتزاز للكربونات المحظرة.

دراسة حركية امتزاز الكربونات المحظرة الكاربامازبين درست بالنسبة الاهتزاز المداري و تحت تأثير الموجات الفوق صوتية بواسطة (تحليل المائي، عن طريق الضوء واقتران العمليتين معا (إمتزاز بالموجات فوف صوتية)) متابعة تركيز الكاربا مازبين تمت عن طريق الكروماتوغرافيا طور السائل عالية الاداء وخلصت هذه الدراسة ان سرعة الامتزاز مادة الكاربا مازبين على الفحوم النشط المسحوقة سريعة جدا ولا يظهر لأثر الموجات الفوق صوتية على الامتزاز غير ان سرعت

تزداد بتأثر الموجات فوق الصوتية في حالة الكربونات النشطة (النسيجية و المقذوفة) حيث أن الجذور الحرة OH المكونة من تحليل الماء إلى تسريع انتشار الكاربا مازبين من 10% الى 22% في حالة الكربون النسيجي في مدة 6 ساعات.

كلمات مفتاحية: مخلفات الأدوية- مادة الليجنو سيليلوز - موجات فوق صوتية - مسامية

Résumé

La pollution médicamenteuse est une problématique pour les grands pays producteurs et consommateurs de substances pharmaceutiques, ceux en développement ayant comme préoccupation majeure l'inefficacité des stations d'épuration à remédier à ce problème environnemental. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux usées contaminées par les résidus médicamenteux.

Les effluents chargés en traces de substance médicamenteuse ne sont pas pris en compte dans les traitements de potabilisation classique, d'où la nécessité d'introduire de nouveaux procédés spécifiques intégrant de nouveaux adsorbants capables de dépolluer les eaux contaminées et leur rendre la qualité exigée pour la consommation humaine.

Parmi ces matériaux adsorbants, figurent les carbones activés issus des matériaux lignocellulosiques préparés à partir de sous-produits de l'industrie agroalimentaire tels que les noyaux de datte, d'abricot et de nèfle.

L'objectif de notre étude est la dépollution des eaux synthétiques contaminées par un résidu médicamenteux qui est la carbamazépine par un carbone activé préparé de sous- produits sus mentionnés. L'intérêt de cette recherche se manifeste sur le double plan de la dépollution des eaux usées et de la valorisation d'un déchet lignocellulosique utilisé comme précurseur.

Une étude du précurseur a été préalablement faite afin de déterminer la composition en carbone (de 65 à 75 %) et en biopolymères dans le matériau lignocellulosique. Cette étude a montré que le noyau de nèfle est constitué d'hémicellulose tandis que l'analyse thermogravimétrique a révélé le lien entre la nature du précurseur, sa composition en biopolymères et le type de porosité développée au sein du carbone activé élaboré.

Ces précurseurs hautement carbonés sont broyés et tamisés jusqu'à obtenir une taille de particules inférieure à 71 µm puis activés a l'acide phosphorique et calcinés à 700 °C et sont ensuite caractérisés par différentes méthodes (analyse chimique, chimie de surface et étude texturale)

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sont étudiées pour des concentrations initiales allant de 100 à 2000 mg/L.

Les capacités d'adsorption maximales du bleu de méthylène obtenues varient de 250 à 450 mg/g, la plus importante étant obtenue pour le charbon actif issu du mélange de noyaux

abricot/datte, qui se compare favorablement par rapport à d'autres charbons actifs selon des études récentes où la capacité de BM est estimée à 350 mg/g pour des charbons actifs magnétiques

La valeur élevée de la quantité adsorbée est due à la charge négative de la surface des charbons actifs, le pH_{pcz} des matériaux préparés varie de 2,2 à 3,8 mais le pH des solutions a été ajusté à 6 pour l'étude des isothermes d'adsorption. Le grand nombre de groupements oxygénés (de 1,5 à 2,87 meq/g) à la surface contribue fortement à cette adsorption. Les grandes surfaces BET obtenues (800 à 1500 m^2/g) s'expliquent par la grande porosité développée (volume poreux total de 0,51 à 1,02 cm^3/g). Ces propriétés contribuent au pouvoir adsorbant appréciable des carbones activés élaborés.

L'application des charbons activés préparés a été effectuée pour l'élimination de la carbamazépine (CBZ).

Le charbon activé pulvérulent issu des noyaux d'abricot par activation chimique à l'acide phosphorique est comparé à deux charbons actifs commerciaux extrudé et en tissu, lesquels ont été également broyés et tamisés. Une capacité maximale de CBZ adsorbée de 170 mg/g a été atteinte pour le charbon actif issu de noyaux d'abricot.

La cinétique d'adsorption de la carbamazépine sur les charbons investigués a été étudiée en agitation orbitale et sous irradiation ultrasonore et en couplage des deux procédés. La dégradation de la CBZ sous ultrason, par hydrolyse, par la lumière a été suivie par la quantification de CBZ par chromatographie liquide haute performance.

Cette étude a permis de conclure que les cinétiques d'adsorption de CBZ sur charbon en poudre est très rapide et l'effet des ondes ultrasonore est négligeable sur le procédé d'élimination car la CBZ est très persistante et n'est dégradée ni par la lumière ni par hydrolyse. Toutefois, la cinétique d'adsorption de la CBZ est considérablement accélérée par irradiation ultrasonore dans le cas des charbons activés pulvérulents provenant du tissu et de l'extrudé. Les radicaux

libres OH formés lors de la sonolyse de l'eau accélèrent la diffusion de la CBZ passant de 10% fixée par adsorption sur le charbon (en tissu) pendant 6 h à 22 % sous ultrason.

Mots clés : résidu médicamenteux, matériau lignocellulosique, caractérisation, HPLC, ultrasons , porosité .

Abstract

Medicamentous pollution is a problem for the major pharmaceuticals producing as well as consuming countries. Developing countries have as major concern the inefficiency of the treatment plants to remedy this environmental problem. This thesis is aimed at investigating means to decontaminate drug residue laden water.

The effluents loaded with traces of medicinal substance are not taken into account in conventional water treatment methods; hence the need to introduce new specific processes incorporating new adsorbents capable of depolluting contaminated water and make it suitable for human consumption exists.

Activated carbons from lignocellulosic materials prepared from by-products of the food industry such as dates, apricots and loquats may well represent such adsorbents.

The objective of our study is the depollution of synthetic waters contaminated by a carbamazepine drug residue using an activated carbon prepared from the agrowaste mentioned above. The interest of this research lies on the double plan of wastewater depollution and valorization of a lignocellulosic waste used as precursor.

A precursor study was previously done to determine the carbon composition (up to75%) and biopolymers in the lignocellulosic material. This study showed that the loquat stone is composed of hemicellulose while the thermogravimetric analysis revealed the link between the nature of the precursor, its biopolymer composition and the type of porosity developed within the activated carbon.

These highly carbonated precursors were grinded and sieved to a particle size of less than 71 µm and then activated with phosphoric acid, calcined at 700 ° C and later characterized by various methods (chemical analysis, surface chemistry and textural study).

The adsorption isotherms of Methylene blue were studied for initial concentrations ranging from 100 to 2000 mg/L. The maximum adsorption capacities of Methylene blue obtained vary from 250 to 450 mg/g, the highest being obtained for activated carbon from the apricot / date

stones mixture, which compares favorably with other activated carbons, according to recent studies where the MB capacity was estimated to be 350 mg/g for magnetic activated carbons.
The high value of the adsorbed quantity is due to the negative charge present on the surface of the activated carbons. The pH zpc of the prepared materials varied from 2.2 to 3.8 but the pH of the solutions was adjusted to 6 for the study of adsorption isotherms. The large number of oxygen groups (from 1.5 to 2.87 meq/g) at the surface strongly contributes to this adsorption. The large BET surface areas obtained (800 to 1500 m^2/g) can be explained by the highly developed porosity (total pore volume of 0.51 to 1.02 cm^3/g). These properties contribute to the significant adsorbent capacity of the activated carbons.
The prepared powdered activated carbons were utilized to remove carbamazepine (CBZ) from its aqueous solution.
Activated carbon prepared from apricot stones by chemical activation using phosphoric acid is compared to two commercial active carbons, extruded AC and cloth AC, which were also grinded and sieved. A maximum adsorbed CBZ capacity of 170 mg/g was reached for activated carbon stemming from apricot stones.
Adsorption kinetics of carbamazepine on the investigated active carbons was studied under orbital shaking, ultrasonic irradiation, and coupling of the two processes. Degradation of CBZ by sonication, light, hydrolysis was followed by high performance liquid chromatography.
This study concluded that the adsorption kinetics of CBZ on active carbon powder was very fast and the effect of ultrasonic waves on the removal process was negligible because CBZ is very persistent and is not degraded by light or hydrolysis. However, the adsorption kinetics of CBZ is considerably accelerated by ultrasonic irradiation in the case of the cloth and the extruded powdered activated carbons. The free radicals OH formed during sonolysis of water accelerate the diffusion of the CBZ passing from 10% fixed by adsorption on the cloth AC for 6 h to 22% under ultrasound conditions.

Key words: Drug residue, lignocellulosic materials, active carbon, sonication, porosity

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information

Albert Einstein

Communications scientifiques

- Communication orale « Préparation de charbons actifs à partir de mélange de précurseurs lignocellulosiques » Colloque de la societe francophone du carbone SFEC 2017 du 21 au 24 mai 2017 à Saint Pierre d'Oléron (France).

- Communication par affiche « Preparation of activated carbons from mixtures of lignocellulosic precursors » CESEP 2017 du 22/10/2017 au 26/10/2017 à Université Lumière Lyon 2 (France)

- Communication par affiche « Confection d'un nouvel adsorbant hybride » à la Journée de Printemps de la Société Chimique de France section Rhône-Alpes au Bourget-du-Lac, 15 juin 2017.

- Communication orale « Préparation de carbones actives à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques » au Laboratoire de Chimie Moléculaire en Environnement, le 18 mai 2017 dans le cadre des séminaires du laboratoire.

- Communication par affiche « coupling ultrasound treatment and adsorption on activated carbon for the removal carbamazepin » au 10 ème conference internationale « interfaces against pollution » à la grande motte , France du 10-13 juin 2018 .

- Communication par affiche « couplage de traitement ultrasonore et de l'adsorption sur carbone activé pour l'élimination de la carbamazepine » Colloque de la société francophone du carbone SFEC du 15 au 18 mai 2018 – Obernai, Bas Rhin (France)

- Communication par affiche « Removal of carbamazepine by coupling ultrasound treatment and adsorption ,comparison of various texture of activated carbon powder, granulated and fabric »16th meeting of European sonochemistry Society

  Besançon , France (april 15 th to 19th 2018)

Liste des abréviations

R.M : résidus médicamenteux

M.E.B : Microscope Electronique a Balayage

B.E.T : Brunauer-Emmett et Teller

PSD : pore size distribution

nm : nanomètre

ppm : partie par million

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

ATG : Analyse thermogravimétrique

pH cpz : pH point charge zero

P/P0 : pression relative

CAS : Chemical Abstract Service

AFNOR association francaise de normalisation

CPL : Chromatographie en phase liquide

H.P.L.C : Chromatographie liquide haute performance

RMSE: Root mean square error

R-square: Coefficient de regression

C_0 : concentration à l'équilibre

Qe : quantité adsorbée à l'équilibre

BM : bleu de méthylène

CBZ : carbamazepine

UHQ : ultra high quality

Tr : temps de rétention

Liste des figures

Figure I.1.shema du circuit d'eaux usées…….....9

Figure I.2.destination des RM……13

Figure I.3.le cheminement de RM du patient a l'eau potable…….14

Figure I.4.structure de la carbamazepine……19

Figure I.5.concentration de carbamazepine relevées dans le milieu aquatique……..22

Figure I.6.spectre d'adsorption de la carbamazepine…….23

Figure II.1.Compsition typique de la biomasse lignocellulosique…….29

Figure II. 2. représentation schématique de la cellulose……30

Figure II.3.structure chimique de la lignine ……..31

Figure II.4. Structure chimique de l'hémicellulose……31

Figure II.5.noyaux de dattes…….36

Figure II.6. (a) fruit entier (b) coupe longitudinale……..44

Figure II.7.neflier japonais (Eriobotrya)……48

Figure III.1.Representation schématique d'un chromatogramme……..51

Figure III.2. Chromatogramme……..52

Figure III.3.les composants d'un chromatographe HPLC……..54

Figure III.4.Shema d'un circuit de pompage a mode isocratique/b mode gradient d'élution……...55

Figure III.5.Colonne HPLC……56

Figure IV.1.La répartition de la puissance acoustique d'une source……67

Figure V.1. Le procédé de préparation du support adsorbant…….72

Figure V.2 .Phase des extractibles des matériaux bruts……..75

Figure V.3 .Extraction de la fraction holocellulosique des matériaux lignocellulosiques…..76

Figure V.4.Le barbotage d'azote dans les solutions salines……77

Figure V. 5. Titrateur automatique utilisé pour les titrages de Boehm……...78

Figure V.6 .Agitateurs multiposte pour les titrages de Boehm……..79

Figure V.7 .Analyse thermique ATG sous azote pour les 3 précurseurs……84

Figure V.8. Dérivé des courbes d'analyse thermique (dTG) des 3 précurseurs…….85

Figure V.9.Analyse thermique ATG et DTG des biopolymeres ……85
Figure V.10. Type de porosité des biopolymeres activé par l'acide phosphorique ……...86
Figure V .11. Analyse EDS du charbon actif d'abricot (grossissement 2000)……88
Figure V.12. Charbon actif d'abricot microporeux grossissement 2000)……...89
Figure V.13.Charbon actif de nèfle mésoporeux (grossissement 2000)…….89
Figure V. 14. Charbon actif de datte (grossissement 2000)……90
Figure V.15. Spectre infrarouge des différents charbons actifs……..91
Figure V.16. Relation entre pHpcz et le taux d'imprégnation……...92
Figure V.17. Groupement fonctionnels des charbons actifs……...93
Figure V.18 .Histogramme des indices d'iode des C.A a différentes températures……...94
Figure V.19 .Histogramme des indices d'iode des C.A a différentes températures…….95
Figure V.20. Indices diode et indices de bleu de méthylène des C.A élaborés……..95
Figure V.21. Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 k des charbons actifs préparés……...97
Figure V.22 . Isotherme d'adsorption de CO_2 par les C.A seuls et hybrides……98
Figure V.23. Distribution de taille de pores des charbons actifs élaborés…….99
Figure V.24 : Volumes poreux des carbones activés……....100
Figure V.25:.Distribution de taille de pores microporeuse des C.A élaborés……...101
Figure V .26.L'impact de la fraction hemicellulosique du précurseur sur la mesoporosité..103
Figure V.27.Molecule du colorant le bleu de méthylène…….104
Figure V. 28.Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène…….....104
Figure V.29 .Isotherme d'adsorption du BM pour les différents charbons……...105
Figure V.30. Relation entre pH zpc et quantité de BM adsorbée…….108
Figure V.31.Relation entre groupement acides et quantité de BM adsorbée……108
Figure V .32.Appareil de la chromatographie HPLC (LCME)…….112
Figure V.33.Bac ultrason basse fréquence……112
Figure.V.34. Spectre d'adsorption de la carbamazépine de différente concentration……...114
Figure V.35.Courbe d'etalonnage de la CBZ dans la phase mobile…….114
Figure V.36 .Courbe d'étalonnage de la CBZ dans le tampon phosphaté……115
Figure V.37 .Isotherme d'adsorption de la CBZ par 3 charbons actifs préparés…….116
Figure V.38. Détermination de la puissance acoustique du bac ultrason …….117
Figure V.39.Effet de l'ultrason sur la température solution en bac ultrasonore……117

Figure V.40. Effet de l'hydrolyse et de la lumière sur la CBZ…….118

Figure V. 41 . Dégradation de la CBZ sous US (bac sans réfrigérant)……119

Figure V.42 .Effet de l'ultra son (bac avec réfrigérant) et de la lumière sur la CBZ……..120

Figure V.43. Cinétique d'adsorption de CBZ par charbon actif d'abricot……122

Figure V.44. Cinétique d'adsorption de CBZ par charbon actif tissu en poudre……..123

Figure V.45. Cinétique d'adsorption de CBZ par charbon actif extrudé en poudre…….124

Figure V.46 : Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par extrudé……125

Figure V.47 .Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par tissu……. 126

Figure V.48. Adsorption de CBZ sur charbon actif en tissu préalablement traité par US ..126

Figure V.49. Adsorption de CBZ sur charbon actif extrudé préalablement traité par US..127

Figure V.50. Isotherme d'adsorption CBZ par les 3 charbons actifs en poudre

noyaux d'abricot-extrudé-tissu…….128

Liste des Tableaux

Tableau I.1.Propriétés physico-chimiques de la carbamazepine.....20
Tableau.I.2 .Comportement de la carbamazepine dans l'environnement……24
Tableau II.1.La production nationale de datte…….42
Tableau II.2.Classification botanique du Prunus Armeniaca L 45
Tableau II.3.Statistique de la production d'abricot dans le monde.....46
Tableau V.1.Resultats d'analyse élémentaire des précurseurs et des charbons actifs……82
Tableau V.2 : Taux de cendre burn –off et rendement en fonction des taux d'imprégnation en acide ortho phosphorique……83

Tableau V.2 : Taux de cendre burn –off et rendement en fonction des taux d'imprégnation

en acide ortho phosphorique…….83

Tableau V.3.Valeurs de fraction de bioplymere pour chaque précurseur…….87

Tableau V.4 :Valeurs de surfaces BET et distribution de taille de pores des charbons actifs102

Tableau V.5. Valeurs des capacités maximales d'adsorption de BM et de ses taux de recouvrement pour les six charbons préparés……..106

Tableau V.6. Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption du BM……107

Tableau V.7. Valeurs des capacités maximales d'adsorption de BM par différents charbon s actifs ……109

Tableau V.8: propriétés Texturales des charbons actifs tissu KIP1200 et extrudé Chinois obtenus par adsorption / désorption de N_2 a 77K et adsorption du CO_2.....121
Tableau V.1.Résultats d'analyse élémentaire des précurseurs et des charbons actifs

Sommaire

Communications scientifiques
Remerciements
Dédicaces
Abréviations
Table des figures
Table des tableaux
Sommaire

Cadre général et enjeux de la thèse……1

Introduction générale…….3

Chapitre I : Résidus médicamenteux

Introduction……...5
I.1.La pollution ……6
I.2.Classification des polluants…….6
I.2.1 Matière organique ou minérale ……6
1.2.2. Matière soluble ou insoluble……6
I.2.3.Matières toxiques ou non……..7
I.2.4. Matière inerte ou vivante……..7
I.2.5. La température …….7
I.3. Quantification des polluants……7
I.3.1.les matières en suspension(MES) ……7
I.3.2.les matières volatiles en suspension MVES…… 7
I.3.4.La demande biologique en oxygène DBO……...8
I.3.5.Le carbone organique total COT……..8
I.3.6.Les matières toxiques ……..8
I.3.7.Les différentes formes des produits azotés……..8
I.3.8.Les différentes formes des produits phosphorés……..8
I.3.9.Conductivité…….8
I.3.10.Les germes pathogènes……...8
I.4.Circuits de collecte des eaux usées……...9
I.5.Les origines de la pollution aquatique……..9
I.6.Les sources de pollution de l'eau……...10

I.6.1.Pollution biologique……10
I.6.2.La pollution chimique……10
I.7.Les résidus médicamenteux……...12
I.7.1.Les micropolluants……12
I.7.2.Les résidus médicamenteux……12
I.7.3.La découverte des résidus médicamenteux dans le milieu aquatique……13
I.7.3.Les sources de contamination et les voies de transfert des RM……13
I.7.3.a.Consommation des médicaments par la population……13
I.7.3.b.Les rejets de l'industrie pharmaceutique……...14
I.7.3.c.Les médicaments vétérinaires rejetés ou excrétés……. 14
I.7.4.Aspect physicochimique des résidus médicamenteux……14
I.7.5.La répartition des résidus médicamenteux……15
I.8.destinations des RM dans l'environnement……..15
1.9.Risque environnemental des résidus médicamenteux……16
1.9.1. Toxicité……16
I.9.2.Ecotoxicité……..17
I.9.3.Bioaccumulation……..17
I.10.Effets secondaires des résidus médicamenteux……17
I.10.1. Perturbateurs endocriniens……..17.
I.10.2.Les anticancéreux……..17
I.10.3.Antibiorésistance…… 17
I.11.Devenir et dégradation dans l'environnement……18
I.12Devenir et dégradation dans l'eau……18
I.13.La carbamazepine……18
I.13.1 .Définition de la carbamazepine……18
I.13.2.Caractéristiques physico-chimiques……..19
- Le numéro CAS……...19
- La solubilité……19
- Le pKa……19
- Le LogKow……..20
- La constante de Henry……20

I.13.3.Mécanisme d'action…… 21

I.13.4.Cas d'usage…….. 21
I.13.5.Pharmacocinétique……21
I.13.6.Devenir et dégradation de la carbamazepine……22
I.13.7.Concentrations dans l'environnement de la carbamazepine……22
a. Dans le milieu aquatique…….22
b. Dans les eaux usées…… 22
I.13.8.Devenir et dégradation de la carbamazepine dans l'eau……..23
I.13.9.Comportement de la carbamazepine dans l'environnement…… 24

Chapitre II : Matériaux lignocellulosiques

Introduction…… 25
II Matériaux lignocellulosiques……...29
II.1. Un matériau lignocellulosique ……29
II.1.1.La cellulose……29
II.1.2.La lignine…….. 30
II.1.3.Les hémicelluloses…….31
II.1.4. Les extractifs ou extractible…… 32
II.1.2.Transformation d'un matériau végétal en charbon actif……32
II.2.1.La pyrolyse……32
II.2.2.Activation d'un matériau végétal…… 33
II.2.2.a Activation physique……..... 33
II.2.2.b.Activation chimique……34
II.3.Structure poreuse des charbons actifs…….. 34
II.4.Caractérisation des charbons actifs…… 34
II.5.Les précurseurs……. .35
II.5.1.les dattes…….35
II.5.1.a.Le dattier…… 35
II.5.1.b.Situation du palmier dattier en Algérie…… 35
II.5.1.c.La datte……36
II.5.1.d.L a composition biochimique de la datte……37
II.5.1.e.Les variétés de dattes ……37
II.5.1.f.L'importance socioéconomique du palmier dattier……38
II.5.1.g.noyaux de datte…….. 38
II.5.1.h.effet de datte sur la santé……39
II.5.1.i.La datte algerienne…….. 42
II.5.2.Abricotier…… 43
II.5.2.a.Abricotier…… 43
II.5.2.b.Differentes varieties d'abricotier……43
II.5.2.c. L'abricotier (Prunus armeniaca)……...43

II.5.2.d.L’abricot…….44
II.5.2.e.Composition chimique de l’abricot…….45
II.5.3.Le néflier……47
II.5.3.a.La nèfle……47
II.5.3.aLes variétés de néflier……..47
II.5.3.b.Le néflier du japon……. 47

Chapitre III : Chromatographie liquide haute performance

III.1.Decouverte de la chromatographie…….49
III.2. Définition de la chromatographie …….49
III.3. Classification des techniques chromatographiques……...49
III.4.Chromatogramme ……..50
III.5.Elution……51
III.5.1. Le temps mort …….51
III.5.2. Le temps de rétention……..51
III.5.3. Le temps de rétention réduit……52
III.6.Chromatographie en phase liquide……..52
III.7.Chromatographie liquide haute performance…… 52
III.7.1.Principe Chromatographie liquide haute performance……52
III.7.2.Appareillage…… 53
III.7.2.a.Réservoir de solvants…… 54
III.7.2.b.Pompe …… 55
III.7.2.c.Injecteur…….55
III.7.2.d.Colonne …….56
III.7.2.e.Détecteurs…… 57
III.7.3.Application de la chromatographie à l'analyse…….. 58
III.7.4. Interactions moléculaire entre phase…… 59

III.7.5.Caractéristiques de la chromatographes HPLC……. 59

III.7.6. Notion de pression……. 60

III.7.7.Notion de concentration…….. 60

III.7.8. Notion d'efficacité……. 61

III.7.9.Qualité de la séparation de la chromatographie…… 62

III.7.10.Notion de polarité et chromatographie…… 63

III.11. Applications de la chromatographie liquide haute performance…… 64

Chapitre IV : Ultrason

IV. Introduction ……..65

IV.1.Définition des ultrasons …….65

IV.2. Découverte des ultrasons……65

IV.3.Principe des ultrasons…… 65

IV.4.Nature des ultrasons……66

IV.5.Propriétés des ultrasons…… 66

IV.6.Mecanisme de propagation d'une sonore …….. 66

IV.6.1.Caracteristique d'une onde sonore……...66

IV.6.2.Caractéristiques d'une source sonore……...67

IV.7.Les paramètres influençant la cavitation……68

IV.8.Domaine d'application……69

IV.9.les différents bacs à ultrasons……..69

IV.10.Modalités de fonctionnement……70

Chapitre V : Partie expérimentale

V. Matériels et méthodes……71

V.1.Première partie expérimentale : préparation et caractérisation des charbons actifs

V.1.1.Préparation de la matière première……71

V.1.2.Préparation des charbons actifs……71

V.1.3.Caractérisation des charbons actifs…… 72

V.1.3.1. Analyse chimique……..73

a-Analyse élémentaire…….73

b-Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)…… 73

C-La thermogravimétrie (ATG)…… 74
d- Quantification des bioplymeres dans les précurseurs……74

V.1.3.2 .Chimie de surface……. 77
a-Analyse MEB et analyse EDS……. 77

b- Analyse spectrométrique infrarouge FTIR……77

c - pH du Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})……77

d-Titrage de Boehm…….78
V.1.3.3.Analyse texturale……79

a-Détermination de l'indice d'iode…….79

b -Détermination de l'indice du Bleu de Méthylène……...80
C-Détermination des surfaces spécifiques BET…….80

V1.3.4.Adsorption BM……81

b- Adsorption du bleu de méthylène……. 81

v.1.4.Resultats et discutions……....82

V.1.4.1Analyse chimique……82

a-analyse élémentaire……..82

b-taux de cendre-rendement d'activation……...83.

La thermogravimétrie (ATG)……. 84
Quantificatio des biopolymeres…….84.
V.1.4.2.Chimie de surface…….....85

a-analyse par microscope électronique à balayage(MEB) - EDS……..85

b- analyse spectrométrique infrarouge……91

d- Titrage de Boehm……....92

V.1.4.2.analyse texturale…….....94

a-Détermination de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène BM…….....94

b-étude de surface BET, isotherme d'adsorption et distribution de pores…….....97

V.1.4.3.Adsorption de bleu de méthylène…….104

a-Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène…….. 104

b.surface accessible au BM……...105

c. Isotherme adsorption du BM…….105

d- Modélisation Matlab…….107

Conclusion…….110

V.2.Deuxième Partie expérimentale : Elimination de la carbamazepine

V.2.1.Methode de détection de la carbamazepine…….112

V.2.2.Appareil ultrason utilisé ……..112

V.2.3.Elimination de la substance médicamenteuse la carbamazépine (CBZ)…….113

a-Préparation de la solution tampon……. 113

b-Détermination de la longueur d'onde maximale……. 113

V.2.4. Chromatographie liquide haute performance…….. 113

a-Technique de détection et analyse de la carbamazepine…… 113

b-Etablissement de la courbe d'étalonnage de la carbamazepine dans le mélange méthanol /UHQ (phase mobile de la HPLC)……..114

c-Etablissement de la courbe d'étalonnage de la CBZ dans le tampon phosphaté…….115.

V.2.5.Isotherme d'adsorption de la carbamazepine par les charbons actifs préparés…… 116

V.2.6.Étude de la cinétique de dégradation de la carbamazepine sous ultrason……..

a-Détermination de la puissance acoustique du bac ultrason……116

b-Effet de l'ultrason sur la température d'une solution mise au bac US……..117

V.2.7.Etude de la dégradabilité de la carbamazepine par la lumière et par hydrolyse……118

V.2.8.Dégradation de CBZ sous ultrason et élévation de température ……119

V.2.9.L'effet de la lumière et de l'ultrason sur la dégradation de la CBZ……119

V.2.10.Étude de dégradation de CBZ par ultrason et adsorption sur charbon actif en agitation orbitale et en couplage adsorption sur charbon actif sous ultrason…… 120

V.2.11.Cinetique de la dégradation de CBZ par ultrason –par adsorption sur charbon actif d'abricot en poudre en agitation orbitale-couplage de deux procédés adsorption sur charbon et sous ultrason……..121

V.2.12.Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par ca tissu en poudre ……...123

V.2.12.Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par ca extrudé en poudre…….124

V.2.13.Cinétique de dégradation –adsorption sur charbon actif extrudé-us –couplage adsorption et US de la CBZ ……..125

V.2.14.Cinétique de dégradation –adsorption sur charbon actif en tissu-us-couplage de l'adsorption et US de la CBZ …….126

Conclusion……128

Conclusion générale……..130

Perspectives……..132

Références bibliographiques ……

Annexes

Cadre général et enjeux de la thèse

Lors de mon travail de thèse, je me suis consacrée dans un premier temps, à l'étude préalable de la nature de la biomasse, de déterminer la composition en biopolymere des précurseurs choisis dans la préparation des charbons actifs c'est à dire la quantification de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose en recourant à des méthodes séparatives d'extraction (utilisation des solvants). La composition élémentaire des précurseurs a ensuite été déterminée chimiquement

Apres préparation des charbons actifs à base de ces précurseurs par activation phosphorique la caractérisation par différentes méthodes (chimie de surface –étude texturale) afin d'évaluer la porosité des adsorbants élaborés

Ces adsorbants préparés à base de biomasse lignocellulosique issue de l'industrie agroalimentaire dans notre travail les noyaux de fruits, ont été testées dans la dépollution des eaux usées colorées par le bleu de méthylène et les eaux contaminées par la substance médicamenteuse la carbamazepine
Une étude expérimentale a également été menée afin de comprendre l'étroite corrélation qui lie la composition d'un précurseur en biopolymere et la porosité développée du charbon actif élaboré à base de ce précurseur.

Dans ce mémoire nous allons tout d'abord définir et décrire les deux pollutions traitées dans ce travail la pollution aquatique et spécifiquement la pollution due au résidu médicamenteux puis et la pollution due aux industries alimentaires par les sous-produits rejetés dans la nature sans aucune valorisation nous présentons les travaux réalisés pour la valorisation d'un déchet tout en préparant un adsorbant capable de dépolluer les eaux usées contaminées par une molécule pharmaceutique

Ce mémoire subdivisé en deux parties. Une synthèse bibliographique et une partie expérimentale, le manuscrit est composé de cinq chapitres dont nous précisons succinctement le contenu.

• Le premier chapitre a pour but de détailler la problématique et les objectifs de notre étude. Nous présentons la pollution, ses origines en allant vers une pollution spécifique la pollution aquatique en précisant la pollution par résidus médicamenteux. Nous abordons ensuite l'objectif de ce travail qui est la présentation du polluant pharmaceutique la carbamazépine

définition, caractéristique, utilisation toxicité, impact sur l'environnement. Dans cette optique, nous exposons l'intérêt du sujet de thèse la dépollution des eaux contaminées par la carbamazepine

• Le deuxième chapitre présente les matériaux lignocellulosique, composition et les différents biopolymeres Préparation de charbon à partir de matériau lignocellulosique activation de la biomasse

• Le troisième chapitre est consacré à la méthode de détection de la substance pharmaceutique Nous présentons tout d'abord la chromatographie comme méthode d'analyse et les différentes types de chromatographie et son principe et ses caractéristiques et nous nous focalisons sur la chromatographie liquide haute performance

• Dans le quatrième chapitre, nous abordons l'ultrason principe, propriétés et notion des paramètres régissant les ondes sonores

Le dernier chapitre le 5eme est consacré à la partie expérimentale de la thèse comportant :

- La préparation des charbons actifs
- Caractérisation du précurseur (analyse élémentaire de la biomasse, quantification des biopolymeres et analyse thermogravimétrique
- caractérisation des charbons actifs élaborés par analyses chimiques étude de la chimie de surface et étude texturale
- application des adsorbants préparés a la décolorations des eaux contaminé par le bleu de méthylène
- étude de la cinétique d'adsorption de CBZ par les charbons élaborés un charbon microporeux et un autre micro et mesoporeux
- étude de la cinétique de dégradation de la carbamazepine en solution par hydrolyse, sous action de la lumière ou sous ultrason
- étude de la cinétique d'adsorption de la molécule de CBZ en agitation orbitale et sous ultrason
- étude de la cinétique d'adsorption de CBZ sous différentes forme de carbones activés
- poudre, extrudé et tissu sous agitation orbitale et sous ultrason

Introduction générale

Parmi les différents enjeux de ces dernières décennies, la préservation de l'environnement et spécifiquement les milieux aquatiques occupe une place prépondérante.

L'évolution de l'industrie pharmaceutique et la consommation excessive des produits médicamenteux, les rejets de ces substances dans les milieux environnants sans être traités donnent naissance à une nouvelle forme de pollution des eaux par les micropolluants.

Quel est le devenir de ces micropolluants ? Les eaux usées contaminées par ces substances sont-elles dépolluées par les stations d'épuration ? Les procédés classiques de dépollution sont-ils adéquats pour remédier à ce genre de pollution ? D'où provient exactement ce nouveau genre de pollution, y a-t-il vraiment une réglementation bien détaillée et spécifique concernant chaque type de médicament selon sa toxicité et sa persistance dans le milieu aquatique ? Existe-t-il une étude toxicologique pour tout l'éventail de ces micropolluants ? Telles sont quelques questions qui peuvent se poser à tout chercheur dans le domaine de l'environnement.

La présence de micropolluants dans les eaux souterraine ou les eaux de surface ou même les eaux du réseau de distribution urbaine a été détectée à de faibles concentrations allant du ng/l aux µg/l, mais la persistance et l'effet cumulatif et la toxicité de ces composes confèrent à cette pollution sa dangerosité et son grave impact sur l'environnement et particulièrement sur la santé humaine.

Aujourd'hui la principale source de pollution par les résidus médicamenteux est tout d'abord l'absence ou la mauvaise dépollution des eaux de rejet des industries pharmaceutiques. Après le suivi du circuit du médicament de sa prescription au patient jusqu'à sa réapparition dans l'eau de boisson sous sa forme inchangée ou ses différents métabolites, le médicamenta près sa consommation et son administration sera éliminé vers les effluents domestiques ou hospitaliers. Les médicaments non utilisés ou périmés, rejetés directement dans le réseau d'assainissement contribuent dans le cumul de ses substances dans le milieu aquatique. Les stations d'épuration des eaux usées domestiques ou industrielles n'arrivent pas à éliminer ces micropolluants et de suite, certains résidus médicamenteux se retrouvent dans les nappes phréatiques ou acheminées aux eaux du robinet.

La médecine vétérinaire contribue par sa fraction dans cette pollution, les produits vétérinaires retrouvés dans les nappes phréatiques en milieu rural, sont directement introduits dans le sol et acheminés vers le milieu aquatique par percolation ou ruissèlement et infiltration.

Des recherches récemment faites sur la dépollution des eaux contaminées par les résidus médicamenteux montrent l'inefficacité des procédés des STEP pour l'élimination de ces micropolluants et préconisent des traitement plus poussés pour cette dépollution tels que les procédés d'adsorption sur les carbones activés sous ses différentes formes, tissu, granulé extrudé ou poudre, ou des techniques de piégeage sur membranes .ou des procédés d'oxydation avancés.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement et le développement durable, les multiples objectifs de cette étude sont :

- La dépollution des eaux contaminées par les résidusmédicamenteux,
- La gestion des déchets des sous-produits issus de l'industrie agroalimentaire, les noyaux de fruits.
- L'élaboration de nouveaux matériaux adsorbants de noyaux seuls ou en mélange et caractérisations des charbons préparés afin d'estimer leur porosités et propriétés absorptives.
- L'étude de la dégradabilité de la substance médicamenteuse la carbamazépine (CBZ) par :
  - ✓ hydrolyse
  - ✓ la lumière

- L'étude de l'élimination de la CBZ par adsorption sur les charbons élaborés et sur des charbons commerciaux tels que l'extrudé et le tissu.
- L'étude de la cinétique d'adsorption de la carbamazépine sur les différents carbones activés.
- L'étude de l'accélération de la cinétique d'adsorption de la carbamazépine sur les carbones activés par irradiation ultrasonore.

Introduction

Actuellement, le monde est menacé par une nouvelle forme de pollution, la pollution des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques sous forme de traces médicamenteuses issues des rejets des industries pharmaceutiques non traités, des eaux usées des centres hospitaliers ou des médicaments périmés jetés par des particuliers ou des traces contenues dans les urines déversées dans le réseau des eaux usées domestiques. Les bassins d'élevage aquatique sont également une source de contamination de l'eau par les antibiotiques et les hormones.

Avec l'évolution de l'industrie pharmaceutique, 3000 molécules médicamenteuses différentes sont connues et présentées sur les marchés dans le monde [1] et la fabrication de nouveaux principes actifs, la consommation de médicament ne cesse de croitre. En conséquence, cette nouvelle pollution augmente en nombre de molécules pharmaceutiques et en quantités de ces micropolluants présents dans les eaux.

Depuis des dizaines d'années, plusieurs recherches scientifiques sont menées par des écologistes, des chimistes et des toxicologues mettant en évidence la présence de traces d'antidépresseurs anticancéreux anti-inflammatoires des somnifères et des antiépileptiques dans les échantillons d'eau de rivières et de mers en Europe et aux états unis [2], cependant cette problématique n'a jamais été prise au sérieux dans la gestion de l'eau, à cause du manque de procédés épuratifs capables d'éliminer ces micropolluants peu ou non dégradables par les procédés classiques de traitement des eaux dans les station d'épuration [3].

L'effet cumulatif de ces substances sur la santé humaine provoquant des perturbations hormonales ou des mutations sexuelles ou causant des maladies neurologiques ou des cancers est évalué par des expérimentations observées sur des populations animales [4].

La réduction de consommation de produits pharmaceutiques n'est pas envisageable, par contre, traiter l'eau contaminée par ces substances par la conception de nouvelles stations d'épuration modernes dotées d'équipement capable de dépolluer ces eaux et de sensibiliser le citoyen et les établissements hospitaliers pour la collecte des déchets pharmaceutiques sont des mesures préventives à prendre en compte dans la résolution de ce problème des eaux polluées de résidus médicamenteux.

Afin de remédier à ce persistant problème environnemental, plusieurs solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux telles que les stations d'épuration employant des boues activées, des filtres à charbon, etc. Cependant, la demande en eau ne fait que s'accroitre et les normes internationales deviennent de plus en plus strictes quant à la qualité des rejets, particulièrement, les effluents issus des activités industrielles (industrie pharmaceutique) ainsi qu'à nos rejets domestiques qui se révèlent aussi inquiétants, notamment ceux dus à notre consommation de médicaments.

I.1.La pollution

La pollution est définie comme la dégradation ou l'altération d'un milieu par introduction d'un polluant qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. Cette dégradation n'est que la modification physicochimique ou biologique d'un écosystème par l'introduction d'un élément extérieur qui crée des nuisances voir un danger pour le monde du vivant.

I.2.Classification des polluants

Afin de bien choisir les procédés adéquats qui permettront d'éliminer la pollution, la connaissance du polluant est primordiale, d'où la nécessité de les classer. La nature des matières polluantes de l'eau dépend bien sûr, de l'origine de l'eau usée.

On les classe en fonction des caractéristiques suivantes [5] :

I.2.1.Matière organique ou minérale

Matière organique : c'est la matière qui est principalement issue de la matière vivante (végétaux, animaux….) et parfois de l'industrie chimique. Sa composition est structurée autour du carbone. On y trouve des sucres, des protéines, des acides organiques (lactique, acétique...), des acides gras, des macromolécules comme l'amidon, la cellulose….

Matière minérale : les matières minérales sont les sels, toutes les matières structurées autour du silicium, … On y retrouve les métaux lourds, l'ammoniac, les nitrates, les phosphates…, et le gaz carbonique (le CO_2).

Pratiquement, les eaux usées contiennent toujours ces deux types de pollution à des quantités variables suivant son origine.

1.2.2. Matière soluble ou insoluble

Cette matière organique ou minérale peut être sous forme soluble ou insoluble.

Matière soluble : elle est dissoute dans l'eau et se trouve donc souvent sous forme d'unité chimique simple, la molécule, ou de macromolécules comme les protéines, les colloïdes…
Matière insoluble : C'est un agrégat de matière qui se retrouve sous forme particulaire. Les particules solides qui peuvent flotter ou décanter selon leurs densités.

I.2.3.Matières toxiques ou non

Parmi les différentes matières présentes dans des eaux polluées, certaines ont une toxicité élevée pour le monde vivant ; à très faible concentration, elles provoquent un impact nocif sur l'équilibre du milieu naturel. Par exemple, le cyanure, le cadmium, le mercure qui, présents en très faible quantité, modifient forte fortement l'équilibre des écosystèmes.

I.2.4. Matière inerte ou vivante

Les eaux polluées contiennent souvent, des microorganismes (des bactéries, par exemple), qui sont de la matière vivante. Ces microorganismes se développent dès que l'eau est souillée. Ils peuvent être pathogènes ou pas.

I.2.5. La température : C'est un paramètre important, surtout pour les eaux usées industrielles (principalement les industries agroalimentaires, les centrales nucléaires…) qui produisent des eaux chaudes. Le rejet d'une eau propre mais chaude dans un milieu naturel peut créer une pollution ou prolifération microbienne favorisant la pollution biologique.

I.3. Quantification des polluants

Les mesures globales de la pollution par des analyses physicochimiques et biologiques des eaux usées nous renseignent sur la quantité totale de matière présente, la couleur est mesurée par la norme NF-T-90-034 [6] et l'odeur et la température peuvent être indicatives.
Les paramètres mesurés pour caractériser une eau polluée sont [6] :

I.3.1.Les matières en suspension (MES)

Elles sont toute matière qui est sous forme particulaire, colloïdale et qui reste en suspension dans l'eau (de taille 10^{-2} à 10^{-8} mm). Qu'elle soit minérale ou organique ou un mélange des deux. Elle est mesurée par pesée. Un volume connu d'eau usée est filtré ou centrifugé. La matière est sechée à 105 °C (Normes NFT-90-105).

I.3.2.les matières volatiles en suspension MVES

C'est la fraction organique de MES, mesurée en volatilisant les MES dans un four pendant 2 heures à 525 °C (Norme NFT 90-029).

I.3.3.La demande chimique en oxygène DCO

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières de l'effluent. La matière organique sera transformée en CO_2et en H_2O (Norme NF-T-90-101).

I.3.4.La demande biologique en oxygène DBO : c'est la mesure de l'oxygène dissous présent dans l'eau polluée mis en incubation avec des microorganismes inoculés. Ces derniers réalisent la réaction de l'oxydation à 20°C.

I.3.5.Le carbone organique total COT

C'est la mesure du carbone sous forme inorganique (CI), qui n'est que du CO_2, et le carbone organique (CO).

I.3.6.Les matières toxiques

Ce sont des métaux (mercure, cadmium, arsenic, plomb …), des composés phénoliques, des organo-halogénés (lindane, DDT, Poly Chloro Benzènes…), des organo-phosphorés. Pour mesurer la toxicité de ces substances, on utilise des méthodes spécifiques ou des méthodes mettant en jeux des organismes vivants.

I.3.7.Les différentes formes des produits azotés

L'azote se trouve sous plusieurs formes dans l'eau usée.

•l'azote organique où l'azote se retrouve dans des molécules avec de l'hydrogène, du carbone, et du phosphore.

• l'azote ammoniacal où l'azote est sous forme d'ammoniac dissous dans l'eau (NH_3) ou sous forme d'ion ammoniacal (NH_4^+).

On mesure ces deux formes par une réaction colorimétrique, la méthode Kjedahl (Normes NF-T-90-110).

• Les ions nitrate NO_3^-, une forme stable de l'azote dans la nature (NF-T- 906012) ou d'ions nitrite NO_2^- (NF-T – 90-013). Pour quantifier les nitrates et les nitrites, on utilise souvent des techniques de chromatographie ionique.

I.3.8.Les différentes formes des produits phosphorés

Le phosphore existe sous forme organique ou minérale orthophosphate, ou polyphosphate. Dans la matière vivante, le phosphore se trouve notamment dans les acides nucléiques. Il est dosé par spectrométrie selon la norme la norme NF-T-90-023.

I.3.9.Conductivité

C'est la mesure de la quantité de sels dissous. Elle est mesurée par la norme NF-T-90-031.

I.3.10.Les germes pathogènes

Les eaux usées peuvent contenir des organismes (virus, bactéries, protozoaires,…) pathogènes. Les «germes tests » c'est des mesures microbiologiques indispensable à la quantification des germes tels que les coliformes du genre Escherichia coli et les streptocoques fécaux.

I.3.11.Le pH

Le pH est mesuré avec une électrode en verre (norme NF-T-90-006).

I.4.Circuits de collecte des eaux usées

Trois types d'eaux usées sont générés, Les eaux urbaines ou domestiques issues des collectivités, les eaux pluviales, et les eaux industrielles. Les eaux pluviales peuvent être collectées en même temps que les eaux usées domestiques (le système unitaire). S'il existe des réseaux de collectes séparées (réseau séparatif), les eaux industrielles peuvent être traitées sur le site industriel même avant d'être rejetées dans le milieu naturel, ou être raccordées à la collecte urbaine avec ou sans prétraitement, le circuit est schématisé sur la figure ci-dessous [7].

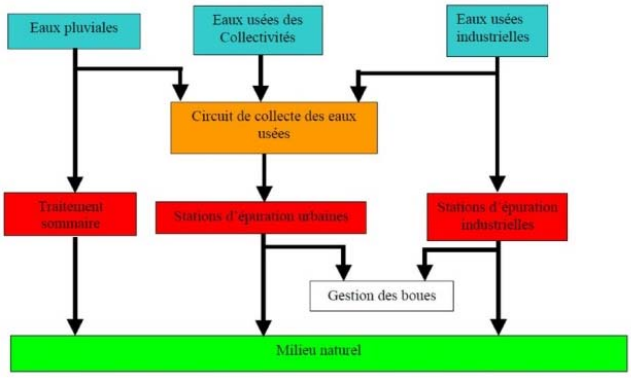

Figure I.1. Schéma du circuit d'eaux usées

III.5.Les origines de la pollution aquatique

Les origines de la pollution du milieu aquatiques sont diverses : naturelle, domestique, industrielle et agricole.

Afin de décrire correctement la notion de pollution par un effluent, il faut citer les facteurs qui caractérisent l'eau usée :

• La nature du polluant
• Sa concentration dans l'eau polluée
• La durée pendant laquelle, elle est rejetée
• La sensibilité du milieu récepteur (l'écosystème)

I.6.Les sources de pollution de l'eau

Selon la provenance du polluant, la pollution est classée en [8] :

I.6.1.Pollution biologique

La pollution d'origine microbienne et parasitaire de l'eau est connue depuis longtemps. Elle présente un problème majeur à l'échelle mondiale du fait de potentielles épidémies aiguës, maladies hydriques transmissibles. Cette contamination est due à des déjections fécales d'origine animale ou humaine. Les parasitoses d'origine hydrique dominent très largement la pathologie des habitants du tiers monde.

Les solutions de prévention et de traitement existent mais dépendent des moyens disponibles dans chaque pays. Dans les pays industrialisés, ce risque a été réduit par la mise en place de procédés de désinfection par chloration dans les installations de stations d'épuration des eaux usées.

I.6.2.La pollution chimique

La contamination chimique est due soit à la contamination directe des milieux aquatiques par le sol avec des déchets solides (ordures ménagères, résidus industriels, …), soit à travers l'atmosphère sous forme de déchets gazeux, ou directement par des déchets liquides (eaux résiduaires urbaines, industrielles ou agricoles, eaux de ruissellement). Cette contamination peut également se produire durant le traitement d'eau, sa distribution ou son stockage.

- Les métaux lourds

Ils sont d'origine industrielle ou artisanale. Ils présentent la particularité de se concentrer dans la chaîne biologique et de s'accumuler dans les sédiments, puis être bio-accumulés par la flore et la faune aquatiques.

Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre ne sont pas dégradables, leur présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies diverses en fonction de leurs natures, pathologies qui peuvent être très graves, voir mortelles.

- Le plomb : l'absorption de plomb provoque le saturnisme, particulièrement grave chez l'enfant, maladie qui revient au premier plan dans les milieux défavorisés, dans les habitats insalubres contenant des canalisations et des peintures au plomb.

  -Le cadmium : provoque des douleurs articulaires et l'insuffisance rénale. Le cadmium et d'autres métaux lourds étant rejetés par les exploitations minières, se sont accumulés dans les sédiments et dans les eaux de surfaces qui ont servi à l'irrigation des cultures. Le cadmium absorbé par ces cultures est bioaccumulé par le corps humain.

  -Le mercure: est un puissant neurotoxique, par intoxication alimentaire au mercure, il est bioaccumulé dans les poissons lors des rejets industriels (pétrochimie) ; le mercure provoque l'hydrargyrisme allant jusqu'au décès.

- Les métaux légers

- Le fer : peut donner un aspect rougeâtre à l'eau, qui devient un lieu hostile à toute forme de vie par acidification de l'eau.

- L'aluminium : le taux admis dans l'eau potable pour l'aluminium doit être inférieur à 0,2 mg/l. Pour l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), entre 0,1 et 0,2 mg/l l'aluminium dans l'eau potable n'est pas dangereux. Mais un taux supérieur à 100 µg/l d'aluminium pourrait être considéré comme un facteur favorisant la maladie

d'Alzheimer, plusieurs études prouvent un lien entre une exposition à l'aluminium et neurotoxicité. Cette dernière est avérée sous forme d'encéphalopathie et de troubles psychomoteurs.

- Le cuivre : la teneur maximum admise est de 2 mg/l. On retrouve des taux plus forts de cuivre en sortie de canalisation par oxydation de ses dernières. Le cuivre est un élément essentiel à la santé de l'être humain. L'OMS recommande une absorption quotidienne de cuivre de 80 µg/kg pour les bébés et les jeunes enfants et de 30 à 40 µg/kg pour les adolescents et les adultes. Le cuivre reste toxique en partie sous forme oxydée lors d'absorption massive et prolongée. Il serait responsable d'atteinte pulmonaire et hépatique

D'autres composés inorganiques :

- Les nitrates: sont issus des engrais agricoles, d'eaux usées domestiques et industrielles (abattoirs, tanneries,). L'OMS recommande un seuil inférieur à 25 mg/L. Le premier risque est lié à la réduction des nitrates en nitrites ayant un fort pouvoir de liaison à l'hémoglobine. Ils peuvent être les précurseurs de nitrosamines, une substance cancérigène.

- Les phosphates : sont issus principalement des engrais et des lessives.

- La pollution organique d'origine anthropique

Les contaminations organiques liées à l'activité humaine sont innombrables et en constante évolution. Ce type de pollution est directement lié aux évolutions de l'industrie chimique et des besoins de notre société. Nous citerons quelques exemples des pollutions organiques les plus significatives d'un point de vue quantitatif avant de revenir sur les résidus médicamenteux qui présentent la plus grande diversité parmi l'ensemble des pollutions organiques.

- Les hydrocarbures : sont issus des carburants et des résidus de combustions (hydrocarbures aromatiques polycycliques, benzopyrène). Une fois absorbés par l'organisme, les hydrocarbures conduisent à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés par transformation enzymatique. Ces métabolites sont eux même toxiques par liaison à des protéines, à l'ARN, ou à l'ADN, entraînant des dysfonctionnements cellulaires.

- Les solvants: trichloréthylène, tétrachloréthylène : Ils sont suspectés d'être cancérigènes, certains ont été classés comme reprotoxiques.

- Les produits phytosanitaires présentent un large spectre d'action, ils comprennent les herbicides, bactéricides, fongicides, insecticides, parasiticides. Cette diversité explique le large spectre de toxicité. Ils peuvent provoquer des atteintes dermatologiques, neurologiques,

hématologiques, cardio-respiratoires, neurodégénératives, des perturbations hormonales, des cancers.

- Les autres molécules d'origines industrielles persistantes dans l'environnement : dont les désinfectants, les détergents et les molécules dérivées de leur oxydation.

Les RM : sont une source de pollution hydrique récemment découverte appartenant aux micropolluants, ils sont décrits en détail ci-dessous.

I.7.Les résidus médicamenteux

I.7.1.Les micropolluants

Les micropolluants sont définis comme des substances présentant une action toxique à des concentrations infimes dans un milieu donné avec des effets directs ou indirects sur la santé humaine et sur les écosystèmes. On retrouve ces substances dans les différents compartiments de l'environnement : eau, air, sol, par émission directe ou indirecte : ruissellement, drainage, retombées atmosphériques.

I.7.2.Les résidus médicamenteux

Les RM sont des rejets de médicaments dans l'environnement.

Le terme RM recouvre : la molécule mère, ainsi que ses métabolites, qu'ils soient issus d'une dégradation lors de son passage rénal ou hépatique, ou lors d'une transformation dans l'environnement par hydrolyse, photolyse.

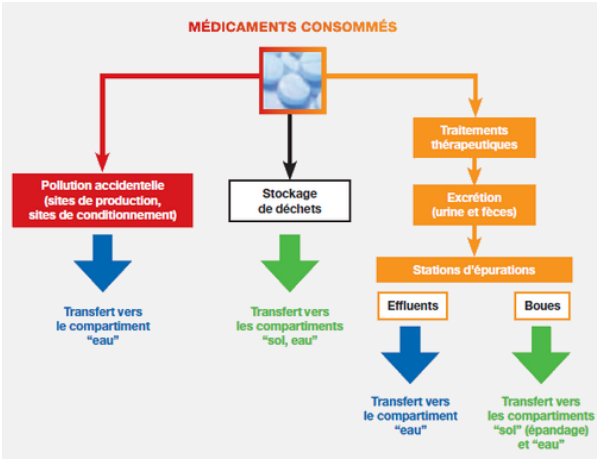

Figure I. 2. Destinations des RM

I.7.3. Découverte des résidus médicamenteux dans le milieu aquatique

En 1976, en sortie de STEP de « Big Blue Rivers » aux Etats-Unis, qu'il a été mis pour la première fois en évidence des RM avec des concentrations de 7,09 µg/L d'acide clofibrique soit 2,13 kg/j, et 28,79 µg/L d'acide salicylique soit 8,64 kg/j [9].

Puis en 1992, Stan et Linkerhägner retrouvent de l'acide clofibrique dans les eaux souterraines de Berlin. Depuis les techniques analytiques, couplant la spectrométrie de masse à la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide ont permis d'augmenter le nombre de molécules détectées et ainsi de révéler, à l'échelle mondiale via des publications, la présence de nombreux RM et de leurs métabolites dans les différents environnements aquatiques, notamment sous forme de traces dans l'eau potable [10 - 12].

I.7.3.Les sources de contamination et les voies de transfert des RM

La présence de RM dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie par ce qui suit :

I.7.3.a. Consommation des médicaments par la population

Cette source est la principale cause de contamination des eaux, après administration du médicament et absorption, le médicament est métabolisé à la fin excrété, rejeté dans le réseau des eaux usées urbaines ; à l'arrivée à la station d'épuration urbaine, il est peu ou non dégradé. Le traitement appliqué à la station urbaine est inefficace pour l'élimination de ces composés.

I.7.3.b. Les rejets de l'industrie pharmaceutique

Ces rejets constituent la seconde source de rejets de ces composés dans l'environnement. Ces rejets peuvent en effet entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement.

I.7.3.c. Les médicaments vétérinaires rejetés ou excrétés

Ces résidus médicamenteux pénètrent dans le milieu par des voies différentes :

-soit par contamination directe des eaux via les élevages de poisson,

-soit de manière indirecte lors du lessivage par les eaux de pluie des sols contaminés par des élevages intensifs.

Donc le transfert des RM se fait depuis :

• la fabrication des principes actifs (PA),

• leurs utilisations en laboratoire,

• leurs utilisations vétérinaires ou nutritionnelles à des fins d'élevage animal, y compris la pisciculture,

• leur utilisation à usage humain en milieu hospitalier ou en ambulatoire, et de leur rejet dans les urines ou les selles des patients,

• jusqu'à la gestion des médicaments de l'armoire à pharmacie des particuliers, à la collecte et la destruction des médicaments non utilisés.

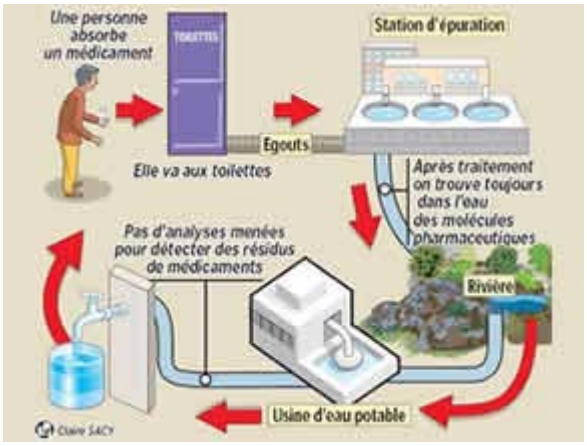

Figure I.3. Le cheminement du RM du patient à l'eau potable

I.7.4. Aspect physicochimique des résidus médicamenteux

Les RM sont plus solubles dans l'eau que les autres polluants environnementaux. Non volatils pour la plupart, ils ne vont pas parcourir de longues distances via l'atmosphère. C'est pourquoi, la répartition géographique des RM sera dépendante de son transporteur : l'eau. Ainsi une partie des RM passera par les réseaux d'assainissement jusqu'aux STEP.

I.7.5. Répartition des résidus médicamenteux

La répartition en phase aqueuse des RM sera très différente au sein même d'une même classe thérapeutique.

Nous pouvons diviser les molécules mères et leurs métabolites en 3 groupes [8] :

- ceux qui se décomposent rapidement : se retrouvent à proximité de leurs sources et uniquement, s'ils ont été libérés en grande quantité. Exemple : l'Acétylsalicylique.
- ceux qui sont solubles dans l'eau et stables : ils ne sont pas forcément dégradés par les STEP, ils seront donc retrouvés sous une forme plus ou moins inchangée. Exemple :

le bézafibrate et autres hypolipémiants.

- ceux qui sont solubles dans les graisses et stables dans l'environnement, ils se retrouvent dans les STEP au niveau des boues avec le problème secondaire de l'utilisation de ses boues par épandage sur les terres agricoles. Exemple : les fluoroquinolones.

I.8. Destinations des RM dans l'environnement

- ✓ Eaux de surface

Les eaux de surface comprennent les eaux courantes (rivières, canaux) et les eaux stagnantes ou plans d'eau (lacs, retenues de barrage, …). Les eaux de surface sont contaminées soit par des rejets directs, soit par des rejets indirects via les effluents des STEP. Leur concentration est abaissée via un phénomène de dilution et l'action de la photodégradation, dépendant pour cette dernière des propriétés physicochimiques de chaque molécule. Par exemple, en hiver la photodégradation de la carbamazépine est de 100 jours, contre 5 jours pour le diclofénac [13]. Les produits de contraste employés en milieux hospitaliers sont rejetés de l'organisme à 95% sous forme de molécule mère, leur biodégradation en STEP étant de l'ordre de 10%, et leur demi-vie longue, l'ensemble de ses phénomènes aboutissent à une accumulation, dans les eaux de surface, élevée et persistante.

- ✓ Eaux souterraines

Les eaux souterraines dont font partie les nappes phréatiques, représentent un groupe d'une vulnérabilité inégale selon la profondeur et la nature du terrain géologique. La plupart des études retrouvant des RM dans les eaux souterraines montrent qu'ils sont issus d'une source de pollution secondaire, de type décharge ou autres sources ponctuelles. Donc, la pollution reste très limitée géographiquement. Toutefois, il a été retrouvé du diclofénac et de l'acide clofibrique dans des eaux souterraines sans avoir retrouvé de source contaminante. Une seule publication rapporte des mesures de carbamazépine dans les eaux souterraines [14]. Dans des forages situés entre 5 et 20 mètres de profondeur une concentration moyenne de 0,17 ng/L a été retrouvée.

.

- ✓ Eaux de mer

La contamination directe existe à proximité des pisciculture avec l'utilisation d'antibiotiques en prophylaxie pour pallier aux carences sanitaires [15].

- ✓ Eaux potables

L'eau potable est définie comme une eau propre à la consommation humaine selon la directive européenne n°98/83/CE du 03/11/1998. Cette directive ne prend pas en compte les résidus médicamenteux. Cependant, il est possible d'y retrouver des résidus médicamenteux. A titre d'exemple, un prélèvement révèle 30 ng/L de carbamazépine [16]. Le risque pour qu'un RM ou ses métabolites atteignent les réseaux de distribution d'eau potable va dépendre de plusieurs facteurs :

- les quantités émises
- leur élimination dans les STEP
- leur persistance et leur bioaccumulation dans l'environnement
- leur taux d'élimination lors du traitement de potabilisation de l'eau.

Ainsi, l'on comprend que les taux retrouvés soient 1 000 à un million de fois inférieures aux doses thérapeutiques. Malgré tout, on ne peut pas conclure à l'absence de risques lors d'une consommation chronique. Jones a réalisé une revue de littérature sur la contamination par les RM de l'eau de boisson. Quel que soit le mode de traitement en STEP, il a en effet retrouvé des RM. Par exemple, en Allemagne, les données suivantes ont été publiées : bézafibrate 27 ng/L, acide clofibrique 270 ng/L, diclofénac 6 ng/L, phénazone 400 ng/L, prophénazone 120 ng/L ; en Italie : diazépam 23,5 ng/L, tylosine 1,7 ng/L ; en Grande Bretagne : bléomycine 13 ng/L ; aux Etats-Unis : carbamazépine 258 ng/L ; au Canada : gemfibrosil 70 ng/L [17].

1.9. Risque environnemental des résidus médicamenteux

1.9.1. Toxicité

Un produit chimique est défini comme un produit toxique lorsqu'il a des effets biologiques nocifs sur les cellules, organes, tissus ou la physiologie d'un organisme vivant entraînant des maladies, voire le décès. Il faut distinguer une toxicité aiguë, d'une toxicité chronique. De façon générale, une toxicité aigüe est néfaste pour un organisme donné, sur une période d'exposition courte avec des conséquences à concentration dépendante alors qu'une toxicité chronique est l'exposition d'une longue durée à des concentrations faibles [8].

I.9.2.Ecotoxicité

Afin de savoir si un produit chimique est toxique pour l'environnement, il convient d'étudier les conséquences de ce produit sur les différentes espèces avec lesquelles il sera en contact. Ainsi, il convient d'étudier dans quelle proportion la substance chimique est absorbée,

dispersée ou accumulée dans les organismes, comme il est indispensable de connaitre la décomposition et la transformation de la substance dans son environnement.

Selon la persistance ou sa libération en continu dans l'environnement, une molécule va pouvoir toucher différentes espèces d'un même écosystème et selon sa persistance dans l'environnement, elle pourra engendrer une bioaccumulation.

I.9.3.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 [8].

I.10. Effets secondaires des résidus médicamenteux

I.10.1. Perturbateurs endocriniens

En 2006, toutes les agences de presse reprenaient l'information de l'US Geological Survey, ayant fait un lien entre un taux anormal dans les poissons mâles produisant des œufs en rapport avec la présence de molécules œstrogènes et de perturbateurs endocriniens.

I.10.2.Les anticancéreux

Essentiellement d'origine hospitalière, une augmentation des traitements de chimiothérapie et leur demi-vie d'élimination longue en fait un problème hospitalier et urbain. Appartenant au groupe cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction, les RM des anticancéreux sont un risque pour l'environnement et l'homme. Ces médicaments ne sont actuellement pas éliminés par les STEP, et sont persistants et peu biodégradables [18]. Giuliani a démontré le pouvoir génotoxique des anticancéreux retrouvés dans les eaux usées d'origine hospitalière [19].

I.10.3.Antibiorésistance

Certains antibiotiques excrétés, restant actifs peuvent engendrer des risques pour l'environnement tels que l'oxytétracycline, la doxycycline ou la lévofloxacine. D'autres, tels que l'érythromycine ont un pouvoir de bioconcentration élevé. L'un des risques secondaires à la présence de RM d'antibiotiques est de créer une plus forte anti-bio résistance [20]. Par ailleurs, la présence de RM issus d'antibiotiques pourrait avoir un pouvoir génotoxique non négligeable sur l'environnement [21].

I.11.Devenir et dégradation dans l'environnement

Le devenir des médicaments dans l'eau est fonction d'une part des caractéristiques physicochimiques de chaque molécule, comme la solubilité dans l'eau, la constante d'acidité de l'équilibre acido-basique (pKa), la constante de la loi de Henry et le coefficient de partage octanol-eau (Kow). D'autre part, le devenir des médicaments est fonction des conditions du milieu. Dans l'eau, la température, le pH, la présence de cations, le potentiel d'oxydoréduction, la présence de matières en suspension et de matières organiques entrent en jeu. Notons que les caractéristiques des molécules sont fixes tandis que celles du milieu sont variables. Tout ceci gouverne la stabilité des molécules dans l'environnement.

I.12.Devenir et dégradation dans l'eau

Dans l'eau, en plus des propriétés physicochimiques propres à chaque molécule, les caractéristiques du milieu jouent un rôle dans leur devenir. Les médicaments sont soumis à différents mécanismes de dégradation comme l'hydrolyse, la photolyse et la biodégradation. L'hydrolyse est la dégradation par l'eau d'une substance, la photolyse est définie par l'interaction entre les photons issus de la lumière et la molécule cible, enfin la biodégradation est la décomposition de la molécule par les microorganismes comme les bactéries, les algues ou les champignons.

I.13.La carbamazépine

I.13.1. Description

La carbamazépine est un médicament antiépileptique, anticonvulsivant et normothymique. Il est utilisé dans la prévention des crises d'épilepsie, efficace dans le traitement des états d'excitation et dans la prévention des rechutes.

Les troubles de l'humeur peuvent se traduire par des manifestations d'excitation qui peuvent alterner avec des périodes de dépression. La carbamazépine permet d'améliorer le fonctionnement neurobiologique du cerveau; cela doit conduire à diminuer progressivement les symptômes liés à la maladie neurologique. Découverte en 1953, elle fut commercialisée en 1962.

Ce principe actif est étudié en particulier en raison de sa forte présence dans les eaux usées, sa persistance et sa non-biodégradabilité et sa faible élimination par les stations d'épuration. Formule chimique de la CBZ : $C_{15}H_{12}N_2O$

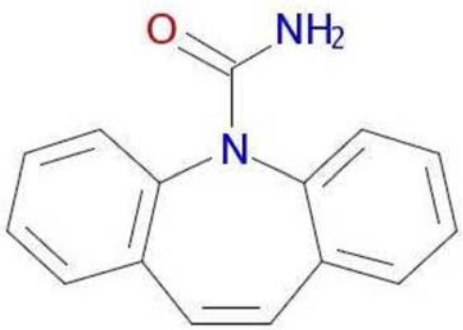

Figure I.4. Structure de la carbamazépine

I.13.2.Caractéristiques physico-chimiques

- **Le numéro CAS**

Le numéro C.A.S. (Chemical Abstract Service) est un identifiant déterminé par informatique. L'algorithme identifie les diagrammes structurels et alloue automatiquement un numéro CAS unique à chaque entité chimique (molécule, mélange d'isomères, produit industriel). Ce numéro se divise en trois parties, séparées par des tirets [22]

Compte tenu de la complexité de la nomenclature chimique et la possibilité de désigner une substance par plusieurs noms, le numéro CAS permet d'identifier les espèces chimiques sans ambiguïté ni confusion. Le numéro CAS de chaque molécule est indiqué sur le site internet de l'American Chemical Society. CAS de la carbamazépine est CAS : 298-46-4.

- **La solubilité**

Elle détermine la capacité d'un composé à se dissoudre dans un solvant liquide. Ici les valeurs données en partie bibliographique ou celle mesurées en partie expérimentale sont à la température de 25°C.

- **Le pKa**

Il s'agit de l'indication de la constante d'acidité Ka d'un équilibre acido-basique,

avec pKa = -log Ka. Elle détermine la capacité d'un acide à libérer son proton. On utilise généralement le pKa plutôt que le Ka pour déterminer la force d'un acide.

Plus l'acide est fort plus le pKa est petit.

- **Le Log Kow**

Le log Kow représente le coefficient de partage du produit chimique entre les deux phases octanol /eau ou « octanol/water » et reflète la solubilité de composés chimiques dans deux solvants. Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une molécule. En effet, si log Kow est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de log Kow = 0 signifie que la molécule se répartit de manière égale entre les deux phases, ainsi sa concentration dans l'octanol sera égale à sa concentration dans l'eau [22].

- **La constante de Henry**

La Loi de Henry, formulée en 1803 par William Henry, énonce : « À température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide ». Autrement dit, la concentration maximale d'un gaz en solution, en équilibre avec une atmosphère contenant ce gaz, est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz en ce point. Par exemple, en un point où la pression est le double de la pression atmosphérique (C'est le cas dans l'eau à 10,3 m de profondeur), chaque gaz de l'air pourra se dissoudre deux fois mieux qu'en surface.

Le partage d'une substance entre la phase gazeuse et la phase aqueuse d'un système à deux phases à l'équilibre est exprimé par la constante de Henry ou « coefficient de répartition air/eau ». Ainsi plus la constante de Henry (Hi) d'une substance a une valeur élevée, plus cette substance est « volatile » dans une solution aqueuse et plus il est facile de l'extraire de l'eau ou d'un sol humide insaturé [22]

Tableau I.1. Propriétés physicochimiques de la carbamazépine

	Valeurs	Source
Poids moléculaire(g/mol)	236,27	[23]
Hydrosolubilité(mg/L)	17,7 à 25 °C	[24]
Pression de vapeur(Pa)	$6,32\ 10^{-4}$ à 25°C	[24]
Constante de Henry ($Pa.m^3/mol$)	10^{-5} à 25°C	[24]

I.13.3.Mécanisme d'action

La carbamazépine est un dérivé de la dibenzazépine dotée de propriétés antiépileptiques, neurotropes et psychotropes. Elle agit principalement sur les canaux sodiques voltage-dépendants. Pour traiter l'épilepsie, la dose initiale de carbamazépine recommandée est de 400 mg/jour chez l'adulte et l'adolescent, de 200 mg/jour chez l'enfant de plus de 6 ans ou 100 mg/jour chez l'enfant de moins de 6 ans. Cette dose est administrée en deux prises initialement et elle est augmentée par paliers de trois à sept jours jusqu'à obtention de la réponse désirée. Contrairement à l'ibuprofène, ce médicament est pris au long cours. Il est commercialisé sous le nom TEGRETOL® ou CARBAMAZÉPINE

I.13.4.Cas d'usage

La carbamazépine est utilisée dans la prise en charge de :

- douleurs neuropathiques
- épilepsies
- névralgies faciales
- troubles bipolaires

I.13.5.Pharmacocinétique

La pharmacocinétique d'une molécule renseigne sur son devenir dans l'organisme. On peut distinguer schématiquement quatre étapes dans la pharmacocinétique d'un médicament, l'absorption qui est le passage dans la circulation systémique, la distribution, fixation plus ou moins forte de la molécule aux protéines plasmatiques la métabolisation, transformation du médicament par le système enzymatique de l'organisme et enfin l'élimination.

En pharmacocinétique descriptive, on note ce processus « ADME » (Absorption-Distribution-Métabolisation-Elimination). Ces quatre étapes sont précisées ci-dessous pour la carbamazépine et ont pour source le site de la BIAM (Banque d'Informations Automatisée sur les Médicaments) géré par la société VIDAL.

a. Absorption

La résorption digestive est lente. Le pic plasmatique est atteint dans les 12 heures suivant l'administration d'une dose unique en comprimé.

b. Distribution

Le taux de liaison de la carbamazépine aux protéines plasmatiques est de 70 à 80 %. La carbamazépine traverse facilement la barrière hémato-encéphalique et les autres membranes. Elle est ainsi rapidement distribuée aux différents organes et tissus [25]

c. Métabolisation

Le métabolisme est hépatique en dérivé époxydé actif à 97-98 % (10,11-époxycarbamazépine).

d. Elimination

Seul 1 % environ de la dose administrée est excrété dans l'urine sous forme inchangée. La demi-vie d'élimination est de 8 à 24 heures [26].

I.13.6. Devenir et dégradation de la carbamazépine

La demi-vie indique la durée au bout de laquelle la quantité de molécules est diminuée de moitié en considérant que la loi de disparition suit une cinétique d'ordre 1.

Dans les eaux de surface, le temps de demi-vie de la carbamazépine est située entre 63 [27] et plus de 100 jours [28]. Concernant la carbamazépine dans les sols ou les sédiments, aucune donnée ne semble disponible dans la littérature à ce jour.

I.13.7.Concentrations dans l'environnement de la carbamazépine

a. Dans le milieu aquatique

Les concentrations relevées dans l'environnement varient considérablement d'un site à l'autre. Pour la molécule étudiée un graphique rapporte le minimum en vert, le maximum en rouge, la médiane en bleu et la moyenne en noir. Cet histogramme permet de visualiser les données dans leur ensemble pour la carbamazépine en montrant ses concentrations dans les eaux usées non traitées, les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable.

b. Dans les eaux usées

Selon Bazard et al, dans les eaux usées, les concentrations du composé étudié pharmaceutiques sont élevées. Pour la carbamazépine, la moyenne des concentrations retrouvées est de 801 ng/L. Le minimum est de 5 ng/L [29] et le maximum à 6300 ng/L[30]. Le graphe présenté ci-dessous montre la forte présence de la CBZ dans les eaux usées sur différents endroits avec n =nombre d'expériences [22].

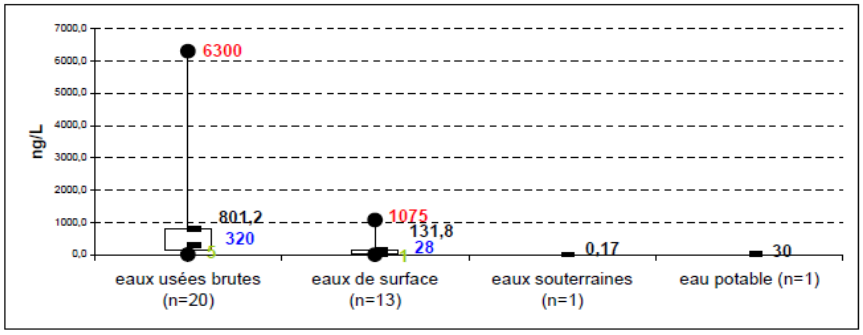

Figure I.5 . Concentration de carbamazépine relevées dans les eaux usées [22]

I.13.8.Devenir et dégradation de la carbamazépine dans l'eau

Le temps de demi-vie cité ci-dessus indique que la carbamazépine persiste dans le milieu aquatique. Son spectre d'absorption s'étend entre 200 et 325 nm

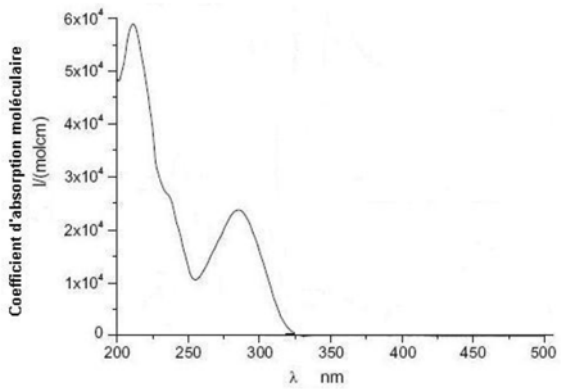

Figure I.6.Spectre d'absorption de la carbamazépine entre 200 et 500 nm [31]

Dans l'étude de Kim et Tanaka (2009), la carbamazépine est détruite à hauteur de 40 % avec des lampes à UV-C de longueurs d'onde λ = 185 nm et 254 nm. Or les UV-C sont filtrés par l'ozonosphère. Cette étude n'est pas représentative de la photolyse naturelle de la molécule. C'est pourquoi l'utilisation d'une lampe UV émettant à des longueurs d'onde supérieures à 280 nm est plus pertinente [32].

Une autre étude de Tusnelda *et al.* (2003) [31], montre qu'une lampe au Xénon de 1000 W équipée de filtres d'atténuation atmosphérique permet d'obtenir une proportion d'UV-B et UV-C semblable aux rayons touchant la surface terrestre. Les auteurs montrent que la

dégradation par photolyse de la carbamazépine est très dépendante des matières présentes en suspension.

Cette étude a montré que la présence de matières organiques naturelles (MON) dans l'eau modifient la dégradation photochimique de la carbamazépine. Une faible concentration de MON accélère la dégradation par la formation d'espèces réactives comme l'anion superoxyde ou le peroxyde d'hydrogène. Cependant, à une concentration plus élevée en MON, la dégradation diminue.

I.13.9.Comportement de la carbamazépine dans l'environnement

Selon des recherches bibliographiques, (voir tableau ci-dessous)

Tableau I.2. Comportement de la carbamazépine (la persistance)

	Persistance	Source
Hydrolyse	CBZ contenant pas de groupes hydrolysables, n'est pas susceptible d'être dégradée par hydrolyse dans les conditions environnementales.	[33]
Photolyse	CBZ est sensible à la photolyse avec une demi-vie probable de 1 jour.	[33]
Biodégradabilité	CBZ est très persistante dans un système eau- sédiment, considérée non dégradable	[34]

Introduction

Suite aux grandes quantités de substances polluantes générées par l'être humain et ses activités domestiques et industrielles, l'environnement ne cesse d'être altéré et dégradé. La dépollution des eaux contaminées se fait par différents procédés d'épuration biologique floculation , coagulation , chloration, ozonation , osmose inverse ou adsorption, cette dernière technique est la plus utilisée , vu son faible cout et la facilité de sa mise en œuvre. Plusieurs recherches ont fait l'objet de cette méthode, des études sur les divers adsorbants et les différents polluants à éliminer comme pour la rétention des antibiotiques [35], la rétention des microcystines [36] , l'élimination des perchlorate) [37].

Par conséquent, plusieurs recherches citent les méthodes d'élaboration de ces adsorbants selon leurs matériaux de base qu'il soit d'origine animale (os) utilisé dans l'élimination des métaux cuivre ,zinc, cobalt[38,39] ou d'un matériau de base synthétique comme le styrene- divinylbenzene [40] à base de résines phénoliques [41,42] ou à partir de polyacrylonitrile [43] ou préparé d'une source végétale telle que les matériaux lignocellulosiques , qu'ils soient activés physiquement ou chimiquement, les propriétés des adsorbants préparés différent de point de vue porosité et nombre de site actifs à la surface[44-50].

Catalina Rodriguez Correa et al., [51] montrent parmi les biopolymères que les plus grandes surfaces spécifiques étaient attribuées à la cellulose, suivie de l'hémicellulose et que plus de 90% des pores développés sont des micropores, ils montrent aussi que l'hémicellulose activée à la potasse KOH développe une faible microporosité, et que l'hémicellulose étant présente dans le matériau ligncellulosique perd une partie de sa surface et ses propriétés absorptives. Cette diminution en microporosité est expliquée par l'instabilité thermique de cette dernière.

L'élaboration des charbons actifs à partir de biomasse locale activée à l'acide phosphorique a été très utilisée vu la disponibilité de l'acide phosphorique, la facilité du

lavage des adsorbants à la suite de l'activation, et les résultats prometteurs obtenus par cette méthode d'activation [52-57].

M. Jagtoyen et al. décrivent l'action de l'activation phosphorique sur le bois par des étapes, en premier l'attaque par l'acide phosphorique de l'hémicellulose et de la lignine. Etant donné que les biopolymères amorphes sont plus accessibles que la cellulose, cette attaque est assurée par hydrolyse des liaisons glucosidiques dans l'hémicellulose. Ces réactions favorisent la déshydratation, la dégradation et la condensation. M. Jagtoyen et son équipe montrent que la gazéification de départ de CO_2, CO et CH_4, les composés volatils, la perte d'eau conduisent à la rupture des liaisons aliphatiques et renforcent le caractère aromatique du charbon, cette perte de masse du matériau lignocellulosique provoque la dépolymérisation tout en développant la stabilisation et la dilatation du matériau qui crée sa porosité [47-58,59].

L'industrie agroalimentaire représente une proportion importante de l'industrie dans le monde, cependant, elle génère de grandes quantités de sous-produit tels que les noyaux de fruit comme l'industrie de conservation – la production de confiture et de jus de fruits, de nectar ou de sirop, ou la préparation de pate de datte, l'industrie des fruits sec et d'oléagineux.

Notre recherche s'intéresse à la valorisation de ces sous-produits dans l'élaboration des charbons actifs à base de précurseurs lignocellulosiques tels que les noyaux d'abricot, de datte et de nèfle, seuls et en mélange entre précurseurs par activation phosphorique.

Plusieurs études ont été menées dans cet axe de recherche pour la préparation de charbon actif à base de ces précurseurs sans les mélanger et avec différents modes d'activation et par conséquent, pour l'obtention de résultats concernant les caractéristiques et les propriétés des charbons élaborés

HADAYATI et al., en 2016 ont préparé le charbon actif par imprégnation à l'acide phosphorique à 85%, carbonisation à 100°C pendant 24h avec une surface S_{BET} = 307.6 m^2/g et un volume poreux total de 0.19cm^3/g [60]. Pour le même précurseur, L.MOUNI et al., en 2011 ont imprégné à l'acide sulfurique (50%) chauffage à 200°C /2 heures et carbonisé par la suite à 650°C pour obtenir une surface de charbon actif de 393 m^2/g et un volume poreux total de 0.16 cm3/g [61].

Ce précurseur activé physiquement SIG SENTORUN SHALABY et al.,(2006) en une seule étape : pyrolyse des noyaux d'abricot pendant 4 h sous vapeur d'eau a mené à un charbon

préparé avec une surface de 477m^2/g et un volume poreux total de 0.3 cm^3/g. Dans ce travail, le charbon élaboré a une surface de 1500 m^2/g et un volume poreux total de 0.83 cm^3/g [62].

Selon L. SEKIRIFA et al ., 2013, les noyaux de datte pyrolysés à 700°C sous N_2 et activés à 900 °C sous CO_2 avaient des surfaces BET 502 et 554 m^2/g, respectivement et des volumes poreux totaux de 0.29 et 0.32 cm3/g. Dans cette étude Datte, la surface S_{BET} atteinte est de 1204 m^2/g et un V_{tot} = 0.65 cm3/g [63].

Pour les nèfles, HALE SUTCU et al., 200, ont montré que l'activation chimique du noyau de nèfle par pyrolyse à 600°C suivie d'une activation avec la NaOH sous N_2 entre 600-1000°C et avec la KOH a abouti à des surfaces BET de 1590 et 2915 m^2/g respectivement pour une température de 100°C [64].

D'après Plaza Recobert et al., 2017, la super activation des noyaux de nèfle entre 800 et 1100°C pendant 30min sous CO_2 a permis de développer une surface BET de 3500m^2/g et un volume poreux de 1.84 cm^3/g. Une récente étude publiée atteste d'une surface de 1036 m^2/g et un volume poreux de 1.02 cm^3/g [65].

Le choix des précurseurs choisis dans notre travail était basé sur l'abondance de ces sous-produits en Algérie et sur les résultats d'analyse thermogravimétrique montrant la différence de ces matériaux lignocellulosiques du point de vue de la composition en biopolymère. Ces matériaux de base sont intéressants sur le plan économique (le cout de charbons actifs préparés par rapport au cout d'importation des charbons commerciaux) et sur le plan environnemental (valorisation de déchet et réduction de décharge).

L'étude thermogravimétrique a permis de déterminer les biopolymères contenus dans les précurseurs choisis.

J.YU et al., en 2017 ont montré les intervalles de températures de décomposition de chaque bio polymère [66] tandis que le type de porosité (microporosité) ou (mésoporosité) pour les biopolymeres était étudié par Y.GUO (2006). La cellulose, lignine et hémicellulose activés à l'acide phosphorique dans un intervalle de température de 250 à 500 °C montrent que la cellulose donne des matériaux mésoporeux entre 400-500 °C et que la lignine donne plus de micropores et que l'hémicellulose développe plus de mésopores que la lignine [67].

Les précurseurs sont d'abord caractérisés par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique. Après, la préparation des charbons actifs, leur caractérisation est assurée par les méthodes d'analyse de chimie de surface, de structure et de texture afin de tester les propriétés et les pouvoirs d'adsorption des charbons élaborés. L'adsorption du bleu de méthylène sur ces supports a montré leurs grandes capacités à retenir ce colorants type avec des capacités maximales allant de 250 à 450 mg/g et un taux de recouvrement très intéressant allant de 0.6 à 1.26. Ces isothermes d'adsorption sont simulés par le modèle de Langmuir –Freundlich avec un R^2 de 95-99.

II. Matériaux lignocellulosiques

II.1.Un matériau lignocellulosique

Trois types de polymères (cellulose, hémicelluloses et lignine) forment les principaux composés d'un matériau et y sont présents à environ 95% en masse. En plus, on trouve une petite quantité de composés de faible masse moléculaire représentant environ 5% en masse [68]. Ils sont désignés en tant qu'extractibles de la biomasse grâce à des solvants. Les quantités relatives de ces composés varient fortement en fonction de la matière étudiée, de son âge, de la saison de récolte et des conditions de récolte.

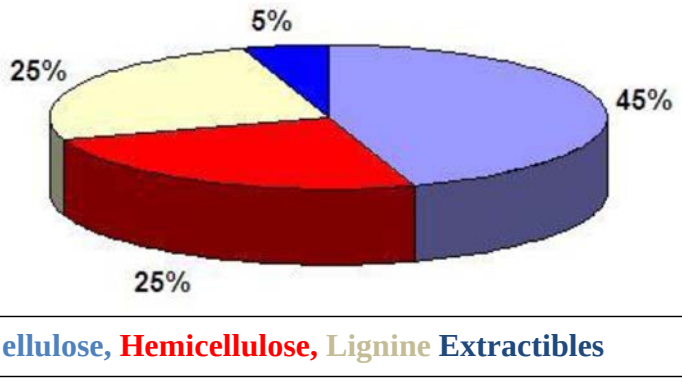

Figure II.1: Composition typique de la biomasse lignocellulosique [68]

II.1.1.La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur terre puisque elle présente la proportion majoritaire dans le règne végétal comme composant principal des parois cellulaires végétales. L'exploitation majeure de ce polymère se limite dans la fabrication du papier et du coton. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement déterminée. La cellulose est un polymère de structure linéaire facilement accessible composée de résidus glucosidiques entre 300 et3000 unitésH-O glucopyranose liés par des liaisons β(1 ⟶ 4) [69]

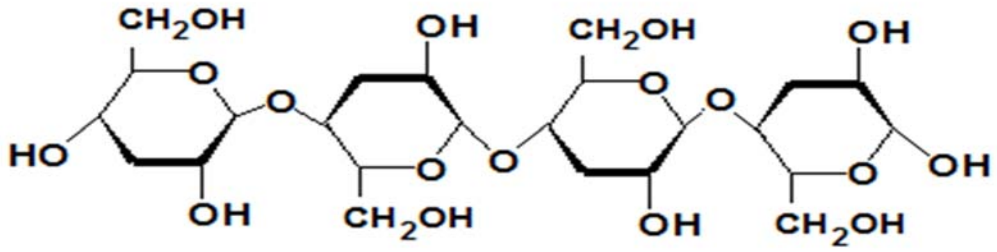

Figure II.2 : Représentation schématique de la cellulose) [70]

La cellulose est la molécule la plus abondamment synthétisée sur Terre en représentant au moins la moitié de la biomasse. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, que ce soit sous forme de fibres textiles, de papiers ou à l'état modifié d'esters (acétates ou nitrates de cellulose) ou encore d'éthers. Ce homopolymère linéaire a pour unité de répétition le cellobiose, motif composé de deux D-glucopyranoses. Le degré de polymérisation (DP) qui représente le nombre d'unités glucosidiques par chaîne de cellulose est très difficile à estimer et ce pour deux raisons. La première est la difficulté de solubiliser la cellulose sans la dégrader. La seconde provient du fait de la très grande variabilité des DP selon la provenance et la situation de la cellulose au sein de la paroi, allant de quelques centaines à plusieurs milliers [70].

II.1.2.La lignine

La lignine est le principal constituant du bois. Elle représente environ 20 à 30 % du carbone de la biomasse végétale. C'est le deuxième composé organique de la biosphère après la cellulose et donc, représente une ressource naturelle renouvelable et abondante. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

Le mot lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de composition et de structure variables et complexes [71].

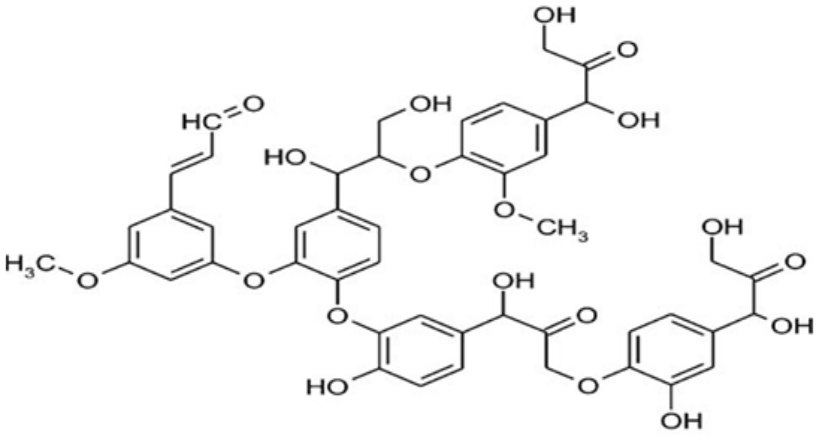

Figure II.3 : Structure chimique de la lignine

II.1.3.Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides omniprésents dans tous les végétaux, caractérisés par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses, (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique [72].

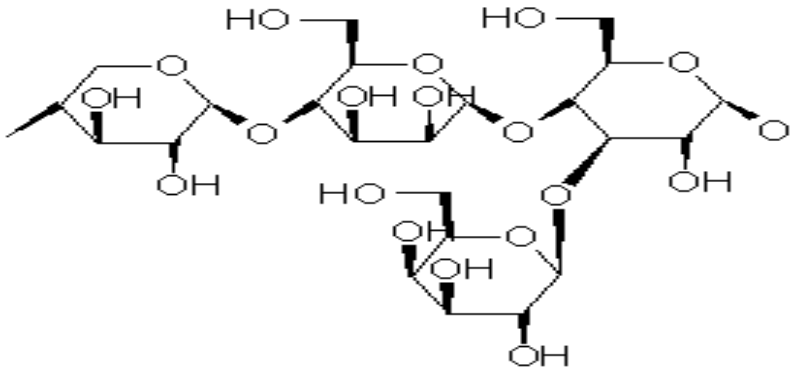

Figure II.4 : structure chimique d'hémicellulose

II.1.4.Les extractifs ou extractibles

Les extractifs n'étant pas un composant de la paroi cellulaire. Ils sont extractibles par des solvants naturels. Ils se composent de plusieurs substances chimiques différentes comme certaines graisses, composés aromatiques, huiles volatiles, alcools à haut poids moléculaire. Les extractifs ne contribuent pas aux propriétés mécaniques du bois, bien qu'ils s'ajoutent au poids du bois. Les extractifs colorent le matériau lignocellulosique et lui confèrent une odeur spéciale au bois; ils sont toxiques et augmentent sa résistance du bois à la pourriture et le protège des insectes [73]

Ils peuvent donc être extraits par des mélanges de solvants tels éthanol-eau, éthanol-benzène ou éthanol-toluène.

II.2.Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

II.2.1.La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, il sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse ; pour une vitesse assez douce, on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [74**]**. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [75, 76].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur est l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

Lorsque l'on soumet la cellulose à la pyrolyse (carbonisation), on observe plusieurs étapes successives qui se déroulent au sein du matériau :

- entre 150 et 300°C, il y a élimination de l'eau adsorbée, et transformation de l'eau structurale en groupements hydroxyle et hydrogène au niveau structural. L'élimination de molécules d'eau favorise la formation de déhydrocellulose, principale source de résidus solides.
- entre 240 et 400°C, la cellulose est brisée en résidus à quatre carbones: il y a rupture des chaînes avec coupures des liaisons C-O et C-C. Cette étape de dépolymérisation entraîne une élimination d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, mais entraîne aussi la formation de goudrons. Il y a aussi une réaction parasite aboutissant à la formation de levoglucosan (ou 1,6-anhydro-β-Dglucopyranose) qui se décompose alors en produits carbonés volatils

-A partir de 400°C, on observe une étape d'aromatisation aboutissant aux couches type graphite [77].

II.2.2.Activation d'un matériau végétal

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [78].

II.2.2.a. Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants, sont en général, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore

homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croit plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

II.2.2.b. Activation chimique

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [79].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [79].

II.3. Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [80], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm
- Mésopores : largeur entre2nm et 50 nm
- Macropores: largeur supérieure à 50 nm

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

II.4. Caractérisation des charbons actifs

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, l'iode, la mélasse, ou le bleu de méthylène peuvent être utilisés pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [81]

L'adsorption de l'azote en utilisant le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est souvent utilisée pour mesurer la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier

indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbée dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le bleu de méthylène est adsorbé dans les macrospores et les mésopores [82]

II.5.Les précurseurs

II.5.1.Les dattes

II.5.1.a. Le dattier

Le palmier dattier a été dénommé Phoenix dactylifera par Linné en 1934.phoenix dérivé de phoinix nom du dattier chez les grecs de l'antiquité qui le considéraient comme arbre des phéniciens, dactylifera vient du latin dactylis dérivant du grec dactylus signifiant doigt (en raison de la forme du fruit) associé au mot latin féro porté en référence aux fruits .Le genre Phoenix dactylifera L fait partie de classe des Monocotylédones, d'une famille de plantes tropicales (Palmoe ou Arecaceae), la mieux connue sur le plan systématique. Elle est représentée par 200 genres et 2700 espèces reparties en six familles. La sous famille des Coryphoideae est elle-même subdivisée en trois tribus [83].

Le palmier dattier (Phoenix dactylifera L.) est considéré comme l'arbre des régions désertiques du globe, connues pour leur climat chaud et sec. En raison de ses utilités alimentaires, écologiques, sociales et économiques, le palmier dattier est l'arbre fruitier le plus apprécié par les populations des oasis [84]

Le palmier dattier commence à produire les fruits à un âge moyen de cinq années, et continue la production avec un taux de 400-600 kg/arbre/an pour plus de 60 ans [85]

II.5.1.b.Situation du palmier dattier en Algérie

La superficie occupée par le palmier dattier couvre 103.129 ha. Elle diffère d'une wilaya à une autre. La superficie la plus importante concerne les wilayas de Biskra et d'El-Oued atteignant toutes les deux 53.533 ha soit 52%, soit plus de la moitié de la superficie totale par le palmier dattier [86].

Selon les statistiques de production de datte dans le monde en 2015, l'Algérie est au 4ème rang avec 12% de la production totale avec 7189789 tonnes

Pour l'année 2016, la production mondiale est estimée à 31048184 tonnes de dattes [87]

II.5.1.c. La datte

Le fruit de dattier est une baie contenant une seule graine, appelée noyaux. La datte est constituée d'un mésocarpe charnu protégé par un fin épicarpe, le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée plus au moins volumineux lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal et sa consistance est dure et cornée. La couleur de la datte est variable selon les espèces jaunes, plus ou moins claire, jaune ambre translucide, brune plus ou moins prononcée, rouge ou noire [88]

La datte a toujours été depuis les temps immémoriaux un élément important de l'alimentation tant pour les humains que pour les animaux. Elle constitue un excellent aliment, de grande valeur nutritive et énergétique, sa production mondiale s'élève à plus de 58 millions de tonnes plaçant ainsi l'Algérie au 4ème rang des pays producteurs de dattes, dont 30% sont des dattes communes à faibles valeurs marchandes pour la plupart destinées à l'alimentation du bétail (FAO, 2007).

Figure II.5 : Noyaux de dattes (Phoenix dactylifera L)

II.5.1.d.La composition biochimique de la datte

La datte est constituée de la pulpe en chair et d'un noyau.la proportion du noyau par rapport à la datte entiere constitue une caracteristique qui dépend non seulement de la variété mais aussi des facteurs climatiques et des conditions de culture .cette caracteristique est utilisée par les sélectionneurs pour evaluer la qualité d'une variete. Une datte Deglet-nour de qualité, pesant environ 10 g, comporte 10% de noyau et 90% de pulpe [89].

Tous les travaux sur l'étude de la composition chimique de la datte, ont montré que le sucre et l'eau sont les principaux constituants de la chair. En effet, la stabilité de la datte dépend du rapport sucres/eau qui doit être d'environ de 2 [90, 91].

Les dattes sont particulièrement riches en sucres et en éléments minéraux. Les fruits de dattes, y compris les variétés sèches, sont un véritable concentré de calories avec plus de 50% de sucres par rapport à la matière sèche [92].

II.5.1.e.Les variétés des dattes

Elles sont très nombreuses et se différencient par leurs saveurs, consistances, formes, couleurs, poids et dimensions

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes et les principales variétés cultivées sont

- Deglet-Nour

Variété commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité, la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présentant une texture fine légèrement fibreuse [93]. .

- Variétés communes

Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les plus répandues sont : Ghars, Degla-Beïda et Mech-Degla.[60]

.

II.5.1.f.L'importance socio-écologique du palmier dattier

Toutes les parties de la plante sont utilisables :

- ✓ Les dattes de bonne à moyenne qualité servant à l'alimentation de l'homme.
- ✓ Les folioles des palmes, les dattes de mauvaise qualité alimentent les animaux domestiques.
- ✓ Le bois des stipes ainsi que les nervures principales et le pétiole des palmes servent de materiaux de construction.
- ✓ Les noyaux de datte sont valorisés dans la production d'energie thermique (chauffage).

L'importance qu'occupe le palmier dattier dans la societé est due au role que joue cette plante dans le système oasien. Elle favorise le developpement d'un microclimat propice à la culture d'arbres fruitiers ; maraichers, fourragers ou céréaliers, le palmier dattier constitue ainsi le pilier sur lequel tout le system oasien [94] repose.

II.5.1.g. Noyaux de datte

Les noyaux comme sous-produits sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale. Leur valorisation dans l'alimentation humaine reste très faiblement explorée en dehors de quelques applications traditionnelles. [95, 96].

La composition biochimique de la partie non comestible "Noyau " présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné, protégé par une enveloppe cellulosique [97].

Selon DJERBI (1994), les noyaux constituent un sous-produit intéressant. En effet, de ces derniers, il est possible d'obtenir une farine dont la valeur fourragère est équivalente à celle de l'orge [98].

Des données analytiques sur la composition chimique des noyaux de dattes montrent qu'ils renferment plusieurs acides gras avec une proportion plus importante d'acides oléiques et lauriques [99].

La transformation des dattes à l'échelle industrielle st générée par le secteur agroalimentaire (pate de datte, sirop, vinaigre,…) à petite ou à grande échelle, des noyaux comme déchets de transformation. La présente étude a pour objectif d'étudier la composition chimique de ces noyaux afin de les valoriser sous forme d'adsorbant.

Chaque seconde, on récolte 117 kilos de dattes dans le monde, dont 70% dans les pays arabes. Cela représente une production de 5 millions de tonnes de dattes par an.

Cela place la datte au 5ème rang des fruits les plus produits dans les régions arides et semi-arides, après les agrumes, la mangue, la banane et l'ananas. Elle est bonne première parmi les fruits séchés, avant les raisins, les figues et les pruneaux. On en produit dans plus de 30 pays, les plus importants étant l'Égypte, l'Iran, l'Arabie saoudite, les Émirats arabes, l'Irak, le Pakistan et l'Algérie.

L'Algérie exporte seulement 2% de sa production de dattes, soit 12 000 tonnes sur 600 000, et n'arrive qu'en 28ème position dans le classement des pays exportateurs de dattes, pourtant, elle est le deuxième producteur mondial après l'Irak La Tunisie est le premier pays exportateur de dattes (en valeur). Le premier importateur est la France (en valeur).
Sur le plan botanique, la datte est une baie, car son péricarpe est entièrement charnu. Le « noyau » de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est en fait une graine très dure, à albumen corné. Considéré comme une des plus anciennes plantes cultivées, le palmier-dattier est présent principalement en Afrique méditerranéenne, au Moyen-Orient et en Asie. La datte est l'aliment de base de nombreuses populations. En outre, ce fruit revêt un caractère religieux pour les musulmans durant la période du Ramadan.
En plus du fruit, qui est récolté à 3 étapes différentes de sa croissance (frais, semi-sec et sec), on consomme le « miel » de datte (le jus du fruit pressé), le sucre de datte et le sucre de sève ainsi que le bourgeon terminal du palmier et le cœur de l'arbre. On fabrique également un alcool avec la sève et un substitut de café avec les noyaux rôtis et moulus.

II.5.1.h. Effet des dattes sur la santé

Elle est riche en vitamine C. La datte sèche est plus fortement déshydratée, elle contient environ 20 % d'eau, contre 70 % pour la datte fraîche. Sa valeur énergétique est de 287 kcal par 100 g. Elle est très riche en sucres (glucose fructose et saccharose). Elle contient également des vitamines (B2, B3, B5 et B6) et une faible quantité de vitamine C, des sels minéraux (potassium et calcium), ainsi que des fibres.

Malgré le fait que la production totale de dattes en Algérie a constamment augmenté ces dernières années, l'exportation par contre a connu une importante fluctuation. C'est le constat établi dans le dernier rapport de l'observatoire national des filières agricoles et agroalimentaires (Onfaa) sur le commerce extérieur des dattes. » Après une hausse de 2009 à 2011, les exportations ont chuté pour connaître à nouveau une hausse à partir de 2013 afin d'atteindre les 31048,184 tonnes en 2016 », indique le rapport.

Ce dernier précise que la principale destination de la Deglet-Nour algérienne est la France, suivi de la Russie et des Emirats Arabes Unis.

Les pays africains sont les principaux pays destinataires de la datte algérienne sèche. Les quantités importées de la datte sèche algérienne par le Niger et la France sont importantes mais, en valeur, elles sont inférieures. Les pics d'exportation sont observés durant les mois d'Avril et de Mai, cela coïncide avec l'approche du mois de ramadhan durant ces dernières années.

En effet, l'exportation de dattes devient plus importante à l'approche du mois sacré surtout dans les pays où la présence de la communauté musulmane est importante, notamment, la France, l'Espagne, la Belgique, la Malaisie…La Tunisie a exporté 6 fois plus que l'Algérie.

Toujours selon le rapport de l'Onfaa, malgré que l'Algérie produit 12% de la production mondiale de dattes, l'équivalent de plus de 4 fois la production tunisienne de dattes, la Tunisie a exporté l'équivalent de plus de 6 fois plus de la valeur de dattes exportées par l'Algérie. L'Algérie est le 8ème pays exportateur de dattes en quantité avec une production de 934 377 tonnes en 2014, elle a exporté environ 3% seulement de sa production totale de dattes contre 44% de la production totale de dattes de la Tunisie en 2014. La superficie occupée par le palmier dattier a représenté en 2015 environ 2% de la superficie totale de l'Algérie. Les 03 wilayas (Biskra, Ouargla et El-Oued) à vocation phoenicicole détiennent 61% de la superficie totale occupée par le palmier dattier. La DegletNour a représenté 53% de la production totale de dattes en 2015. Avec 51% à Biskra, 31% à El-Oued et 13% à Ouargla.

« Ces trois wilayas elles seules représentent plus de la moitié de la production totale de datte en Algérie. La production totale de dattes connaît un essor remarquable en Algérie, elle ne cesse d'augmenter depuis 2012 dont elle est passée de 600 096 de tonnes à presque 1 millions

de tonnes en 2015. Les quantités totales récoltées de dattes et de la Deglet Nour ont connu une augmentation considérable en 2016 par rapport à 2015 pour les 03 wilayas potentiellement productrices de la Deglet Nour », indique-t-on.

La wilaya de Biskra occupe la 1ère place dans la commercialisation des variétés Deglet Nour et Degla Beida. Selon la DSA de Biskra, plus de la moitié de la Deglet Nour récoltée dans la wilaya de Biskra a été commercialisée (s'il n'y a pas un stock déjà déclaré) au cours de la campagne 2015/2016. Quant à la wilaya de Ouargla, elle occupe la 1ère place dans la commercialisation de la variété Ghars. Presque la totalité des dattes toutes variétés récoltées dans la wilaya de Ouargla a été commercialisé (si toujours il n'y a pas un stock déclaré) selon la DSA de Ouargla.

Pour les rendements de la variété Deglet Nour; la wilaya de Biskra a réalisé le rendement le plus performant avec 114 kg/arbre en 2016. En outre, la wilaya d'Ouargla se distingue fortement des autres wilayas par une nette augmentation des rendements de la DN par rapport à 2015, avec une variation de 13.5 kg/arbre; les rendements sont passés de 62.5 kg/arbre en 2015 à 76 kg/arbre en 2016. Concernant les importations, seule la datte sèche est importée par l'Algérie en provenance de la Chine et de l'Inde. L'Algérie débourse moins en important de la chine.

Selon les statistiques mondiales, en 2014, l'Algérie est classée troisième pays producteur de dattes après l'Egypte et l'Iran. En valeur, elle a exporté six (06) fois moins que la Tunisie (1er exportateur mondial de dattes malgré sa faible production). La Tunisie a exporté 44% de sa production totale de dattes en 2014 contre seulement 3% pour l'Algérie, au cours de la même année.

Les exportations algériennes de dattes n'arrivent toujours pas à suivre la courbe de la production qui est en constante augmentation. Le premier destinataire des dattes algériennes est la France ; notamment la datte Deglet Nour et les autres dattes fraîches. Pour ce qui est de la datte sèche, l'Algérie a produit 272 573.8 tonne en 2015, elle a exporté seulement 0.05% de sa production principalement vers les pays africains.

II.5.1.i.la datte algérienne

Selon les statistiques les plus récentes (2015) du Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, le palmier dattier occupe en Algérie une superficie évaluée à 167.000 hectares pour un nombre de palmiers estimé à plus de 18,6 millions d'unités et une production de dattes, toutes variétés confondues, de près de 990.000 tonnes.

Les régions phoenicicoles se situent généralement au sud de l'atlas saharien et couvrent 17 wilayas (en réalité 16 wilayas car la wilaya de Msila a perdu son potentiel phoenicicole).

La wilaya de Biskra et la première région phoenicicole avec 27,4 % de la superficie totale, 23,1 % du nombre total de palmiers dattiers et 41,2 % de la production nationale de dattes. Elle est suivie par la wilaya d'El Oued avec respectivement 22 %, 22,4 % et 25%. Ces deux wilayas totalisent à elles seules plus des deux tiers (2/3) de la production nationale de dattes.

Tableau la production nationale de datte

Wilaya	Production (quintals)	Number of date-palms	Surface area (hectares)
Biskra	4.077.900	4.315.100	42.910
El Oued	2.474.000	3.788.500	36.680
Ouargla	1.296.300	2.576.600	21.980
Adrar	910.300	3.799.000	28.330
Ghardaïa	565.000	1.246.500	10.850
Béchar	300.500	1.639.800	14.120
Tamanrasset	109.400	688.900	7.000
Khenchela	68.200	124.400	770
Tébessa	20.500	61.800	820
Laghouat	16.200	37.300	320
Illizi	15.600	129.100	1.250
Batna	14.000	28.700	190
El Bayadh	10.300	63.900	640
Naama	10.200	50.600	510
Tindouf	8.400	45.200	430
Djelfa	6.800	10.100	100
M'Sila	0	0	0
Total :	**9.903.600**	**18.605.100**	**166.900**

les variétés de dattes sont nombreuses sont plus de 300 variétés, seules quelques-unes ont une importance commerciale.

Les principales variétés de dattes produites en Algérie sont les suivantes :

- Deglet nour,
- Ghars,
- Degla beida ou garbaî,

II.5.2.Abricot

II.5.2.a.Abricotier

L'abricotier est un arbre fruitier du genre Prunus, de la famille des Rosaceae. Cet arbre possède un tronc à écorce croquante aux teintes brun-noir. Ses grandes fleurs, qui poussent avant les feuilles, sont blanches ou roses, avec vingt-cinq étamines. Originaire de Chine, l'abricotier arrive en France via le Roussillon, au Xe siècle après J.-C. Principalement cultivé pour son fruit à la chair orangée, l'abricot est également très apprécié dans certains pays pour son amande avec laquelle on produit, entre autres, de l'amoret.

II.5.2.b.Différentes variétés d'abricotiers

Il existe plusieurs variétés d'abricotiers, on en compte aujourd'hui quinze principales. Parmi les précoces l'abricotier Rouge du Roussillon . Parmi les tardifs le Poman rosé ou l'abricotier Bergeron sont très appréciés. Chaque espèce d'abricotier donne un fruit différent, le goût peut ainsi varier d'un abricotier à l'autre et le fruit se différencie également par sa taille ou encore sa couleur. Les abricots les plus courants sont orangés mais ils peuvent également être rosés ou rouges selon les espèces d'arbres.

II.5.2.c. L'abricotier (*Prunus armeniaca*)

C’est un arbre de petite taille dépassant rarement 6 mètres de hauteur, et appartenant à la famille des Rosacées. Sa durée de vie est en général de 40 à 45 ans, et on peut espérer récolter des abricots 3 ou 4 années après la plantation.

Originaire d'Asie Centrale, il est adapté aux climats chauds, tel que le climat méditerranéen. Cependant certaines variétés peuvent résister à des températures très basses en hiver (jusqu'à -25°C, voire -30°C).

II.5.2.d. L'abricot

Un abricot pèse 45 grammes en moyenne. De forme globuleuse, sa grosseur varie selon les variétés, il est d'une teinte orangée caractéristique, souvent tachetée de rouge, et une peau duveteuse. Sa chair (mésocarpe) est pulpeuse, sucrée et juteuse. D'un apport calorique moyen, l'abricot est un des fruits les plus riches en carotène. L'endocarpe entoure le noyau. La figure II.6 montre les différentes parties d'un abricot et le tableau II.2 en montre la classification botanique.

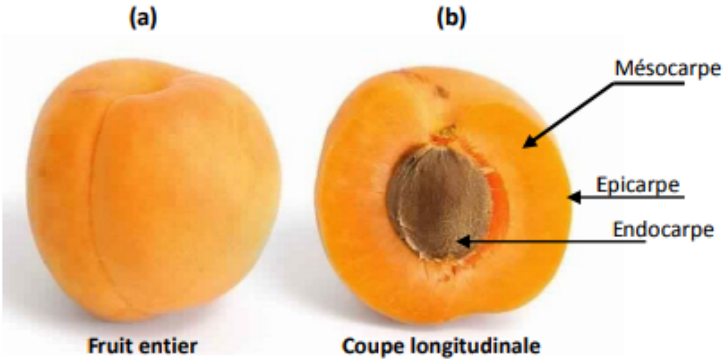

Figure II.6 : (a) : Fruit entier, (b) : coupe longitudinale

Tableau II.2: Classification botanique du Prunus armeniaca L

Règne	***Plantae***
Sous-règne	*Tracheobionta*
Division	*Magnoliophyta*
Classe	*Magnoliopsida*
Sous-classe	*Rosidae*
Ordre	*Rosales*
Famille	*Rosacée*
Sous-famille	*Prunoideae*
Genre	*Prunus*

II.5.2.e. Composition chimique de l'abricot

L'abricot représente une source riche en acides gras, protéines (2,8 a 4,3 % fibres), 0,77 à 2,42 % en sucre avec des teneurs en glucose, fructose et saccharose de 8,1 ; 4.5 et 29,3 g/100 g de fruit frais, respectivement (Danish food composition Databank 2009) [100].

L'abricot est riche en eau, entre 75 % et 90% d'eau, suivant la variété et la maturité du fruit, les acides organique majoritaires présents dans l'abricot sont les acides citrique, malique et ascorbique (Akin et al 2008). Les caroténoïdes représentent une classe de molécules bioactives bien présentes dans l'abricot, ente 70 et85%. La teneur la plus élevée est celle de la beta carotène [101]. C'est un fruit riche en minéraux et éléments traces tels que Na P, Mg, Ca, K, fer et zinc [102]. Le tableau III.3 montre la production mondiale d'abricot.

Tableau II.3: Production d'abricot dans le monde [103]

Pays	Quantité de production x 10^{-4} tonnes	%
Monde	3385	**100**
Méditerranée	2023	**60**
Turquie	860	25
Iran	276	8
Italie	233	7
Pakistan	197	6
France	182	5
Algérie……	**……145……**	**…..4…..**
Espagne	137	4
Japon	123	4
Maroc	104	3
Syrie	101	3
Ukraine	94	3
Fédération Russ	82	2
Chine	78	2
Grèce	73	2
Egypte	73	2
USA	69	2
Roumanie	52	2
Ouzbékistan	52	2
Afrique du sud	44	1
Tunisie	35	1
Liban	32	1
Arménie	30	1

La production mondiale d'abricot (environ 2 millions de tonnes) est localisée à 80% dans le Bassin méditerranéen et à 40% au sein de l'Union Européenne [104].

Nous remarquons que l'Algérie présente une nette augmentation de la production (elle passe de 56354000 tonnes en 2000 à 239700000 tonnes en 2010), En raison de la quantité importante de noyaux qui peuvent être générés, nous avons pensé à l'élaboration d'un adsorbant à faible cout économique à partir de ce déchet alimentaire très répandu dans notre pays.

II.5.3. Le néflier

Le néflier est un arbre qui peut atteindre 4 à 5 mètres de hauteur et s'épanouir dans les régions chaudes. Cet arbre est fréquemment utilisé pour ses qualités ornementales dans les jardins. Ses fruits se dégustent également. Ses fleurs se développent en grappes odorantes.

II.5.3.a. La nèfle

La nèfle du Japon est un petit fruit rond parfois ovoïde, et fait 5 à 6 cm de diamètre, jaune orangé. La nèfle est fruitée, juteuse et légèrement acidulée. C'est un fruit délicieux mais extrêmement délicat, craint donc le transport **;** en effet pour qu'il ne soit pas trop acide, il doit être récolté dans sa pleine maturité. Les nèfles ont le désavantage d'avoir de gros noyaux bruns, noirs qui laissent peu de place à la chair mais qui peuvent constituer un bon précurseur valorisable.

II.5.3.b. Les variétés du néflier

On compte plus de 800 variétés au Japon, une quinzaine en Algérie et une dizaine en Californie.

La variété qui nous intéresse ici est appelée la nèfle du Japon mais il existe également une autre variété que l'on trouve sous le nom de nèfle commune**.**

La nèfle du Japon est un fruit de la fin du printemps tandis que la nèfle commune n'est pratiquement plus commercialisée et se déguste après les premières gelées d'hiver. Elle se mange blette et a un goût vineux très particulier. La nèfle commune est souvent utilisée pour faire des confitures, gelées et autres. Elle est grosse et a la taille d'une petite balle.

II.5.3.c. Le Néflier du Japon

Le Néflier du Japon ou Bibacier (Eriobotrya japonica) est un arbre de la famille des Rosacées cultivé comme arbre fruitier dans les régions chaudes pour son fruit comestible, la nèfle du Japon ou bibasse, ou plus largement comme plante ornementale.

C'est un arbre de 6 à 8 m de haut, à port érigé, s'étalant à l'âge adulte. Les jeunes rameaux et bourgeons sont cotonneux (eriobotrya signifie "grappe de laine" en grec). Les feuilles simples, alternes, persistantes sont de grande taille, 20 à 25 cm de long .

Sa culture est très importante au Japon. Il s'est répandu dans le bassin méditerranéen : Corse, Maroc, Algérie, Tunisie, Liban, Turquie, Albanie, Italie, Espagne, Portugal, ainsi qu'en Amérique du Nord.

Figure II.7: Néflier japonais (Eriobotrya)

III.Chromatographie liquide haute performance

III.1.Decouverte de la chromatographie

Depuis sa découverte par le botaniste russe tswett (1903), la chromatographie est passée d'une simple curiositéscientifique à une technique d'analyse trèsrépondue dans de domaine de techniques d'analyses chimiques

En 1931, la publication de Kuhn et Lederer sur la séparation des isomères du carotène et de la xanthopylle apparue. Kuhn en 1938 reçoit le Prix Nobel sur la chromatographie en phase mince. En 1952, Martin a mis en évidence la chromatographie d'échange ionique et en 1941 la naissance de la chromatographie de partage par Martin-Synge. En 1955 la chromatographie gaz-liquide est apparue sur le marché et en 1965 l'apparition la chromatographie liquide moderne (HPLC). L'excellente séparation des molécules, aussi bien les complexes que les simples rend la chromatographie une technique largement utilisée.

III.2. Définition de la chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation ou de purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification, les différents constituants de ce mélange appelés solutés sont séparés et entraînés par un fluide (un liquide ou gaz) que l'on appelle phase mobile ; ils interagissent ou au contraire n'interagissent pas avec une phase fixe que l'on appelle phase stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. L'origine du mot chromatographie vient de la séparation de composés colorés puisque chroma (Κρωμα) en grec, signifie couleur et graphein signifie écrire

III.3. Classification des techniques chromatographiques

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées de trois façons:

- ***Classification selon la nature physique des phases***

Selon la nature de la phase mobile, on distingue:

*la chromatographie en phase liquide (CPL)

*la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

*la chromatographie en phase supercritique (CPS)

- ***Selon la nature de la phase stationnaire on distingue***

* chromatographie liquide/solide (CLS)

*la chromatographie liquide/liquide (CLL)

*la chromatographie gaz/solide (CGS)

*la chromatographie gaz/liquide (CGL)

- ***Classification selon le mécanisme de rétention***

Cette classification repose sur la nature de la phase stationnaire et son interaction avec les molécules à séparer. On distingue ainsi:

*la chromatographie d'adsorption

*la chromatographie de partage

*la chromatographie d'échange d'ions

*la chromatographie d'exclusion

*la chromatographie d'affinité

- ***Classification selon la technique mise en jeu***

Selon la technologie mise en jeu on distingue:

*la chromatographie sur colonne

*la chromatographie de surface (chromatographie sur papier ou chromatographie sur couche mince)

III.4.Chromatogramme

Un chromatogramme est un diagramme montrant l'évolution du signal du détecteur en fonction du temps d'élution. Ce graphique est utilisé à la fois en analyse qualitative et quantitative.

- ✓ Analyse qualitative : Elle permet l'identification des composés par la position du pic sur chromatogramme le premier compose élué aura le premier pic sortant sur le chromatogramme
- ✓ Analyse quantitative : Elle évalue la concentration ou la masse d'un composé en utilisant l'aire des pics

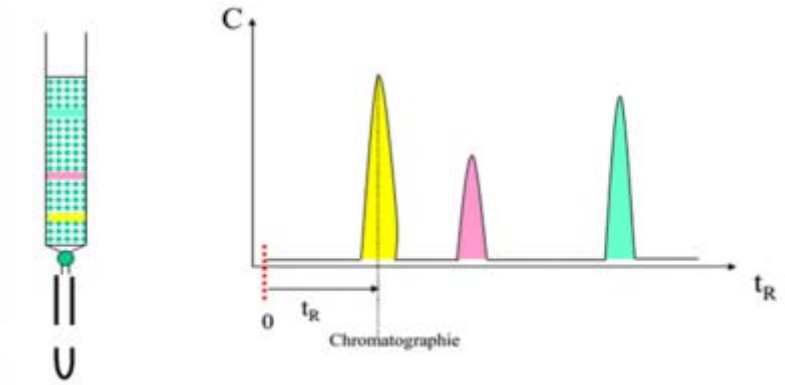

Figure III.1. Représentationschématique d'un chromatogramme

III.5.Elution

L'élution est l'entraînement d'un soluté à travers la phase stationnaire par le mouvement de la phase mobile. En chromatographie liquide solide, la phase mobile est appelée éluant.

III.5.1. Le temps mort

Le temps mort (tm) est le temps mis par un composé non retenu par la phase stationnaire pour parcourir le trajet entre l'entrée de la colonne et sa sortie, en d'autres termes, c'est temps mis par la phase mobile pour traverser la colonne.

III.5.2. Le temps de rétention

Le temps de rétention (tr) est le temps mis par les molécules du soluté pour parcourir le trajet entre l'entrée et la sortie de la colonne. Le temps de rétention est caractéristique d'une espèce pour des conditions d'analyse données et peuvent servir à l'analyse qualitative afin d'identifier le composé à analyser. La surface et la hauteur d'un pic est fonction de la quantité du composé. Le temps de rétention est indépendant du volume d'échantillon injecté, il est fonction de la nature et la vitesse de la phase mobile.

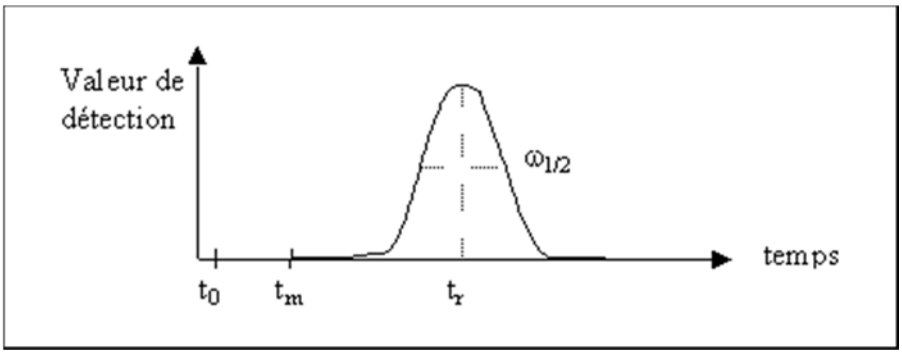

Figure III.2 . Chromatogramne

III.5.3. Le temps de rétention réduit

Le temps de rétention réduit (tr') représente le temps passé par le soluté dans la phase stationnaire.

III.6.Chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide est une méthode d'analyse séparative utilisant la percolation d'un liquide à travers une matière poreuse ou divisée, au cours de ce passage des échanges se produisent entre les phases et les constituants, ainsi les constituants de la phase mobile se séparent selon leurs vitesses de migration.

A l'origine, la chromatographie en phase liquide se faisait sur des colonnes en verre. Le liquide traversait la phase stationnaire par gravité ou sous faible pression. Puis pour augmenter le débit, des manipulations ont été réalisées sous une pression plus forte.

III.7.Chromatographie en phase liquide à haute performance

La chromatographie liquide haute performance appelée HPLC est une technique d'analyse qui permet de séparer les composants d'un mélange non volatil, thermosensible, de polarité élevée afin de les identifier et les quantifier. Selon la nature de la phase stationnaire, des phénomènes de partage, d'adsorption, d'échange d'ions ou d'exclusion sont mis en jeu. Son évolution très rapide, à partir de 1970, est due au fait qu'elle n'a pas les inconvénients de la chromatographie liquide classique qui, en raison de sa lenteur dans la séparation, est peu utilisée.

III.7.1.Principe de la chromatographie liquide à haute performance

Les solutés à séparer sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans l'éluant. Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire. La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique.

Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

La phase stationnaire est un support plus ou moins poreux recouvert d'un gel (liquide greffé) qui a les propriétés désirées pour retenir les molécules de solutés.

III.7.2.Appareillage

Un appareil HPLC se compose de différents organes : un réservoir contenant la phase mobile, un système de pompage, un injecteur, une colonne, un détecteur à travers lesquels un liquide entraîne les substances d'un mélange à séparer et un système d'acquisition de données. Il nécessite un dispositif de dégazage. Les différents organes sont reliés par des canalisations courtes et de très faible diamètre interne (0,1 mm). La figure III.3 en illustre les composants.

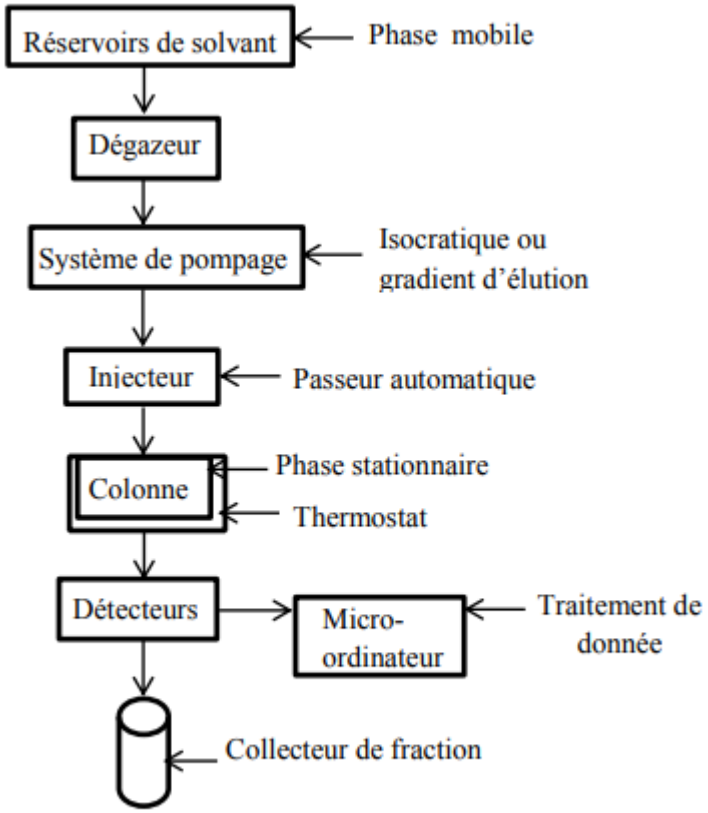

Figure III.3. Composants d'un chromatographe HPLC

III.7.2.a.Réservoir de solvants

Pour l'éluant, on emploie un récipient fermé pour éviter l'évaporation. Le solvant utilisé doit nécessairement :

*maintenir la stabilité de la colonne,

* être compatible avec le détecteur,

*solubiliser suffisamment l'échantillon et ne pas gêner sa récupération.

Il est recommandé d'employer des solvants traités spécifiquement pour la HPLC. Ils doivent être dégazés et filtrés avant usage sur des micro-filtres spéciaux (0,45 μm). Le choix du solvant constitue habituellement la partie la plus difficile de ce type de chromatographie. Il est préférable de faire quelques essais avant analyse.

Dispositif de dégazage

Pendant le pompage, si les solvants ne sont pas dégazés, l'air dissous dans le liquide, soumis à de forte pression, forme des bulles à l'intérieur du système provoquant des dysfonctionnements dans l'appareil. Le dégazage de la phase mobile se fait par barbotage d'hélium, par ultrasons ou par un dégazeur.

III.7.2.b.Pompe

La pompe d'un chromatographe a pour rôle d'assurer l'écoulement de la phase mobile dans la colonne. Tout appareil HPLC comporte au moins une pompe en mode isocratique ou en gradient d'élution. L'élution gradué lors de la séparation de mélanges complexes permet, en modifiant la composition de l'éluant, d'optimiser les facteurs de capacité et de réduire les temps d'analyse. Les pompes les plus utilisées sont les pompes de types piston avec lesquelles les débits sont constants, la pression peut atteindre environ 500 bar.

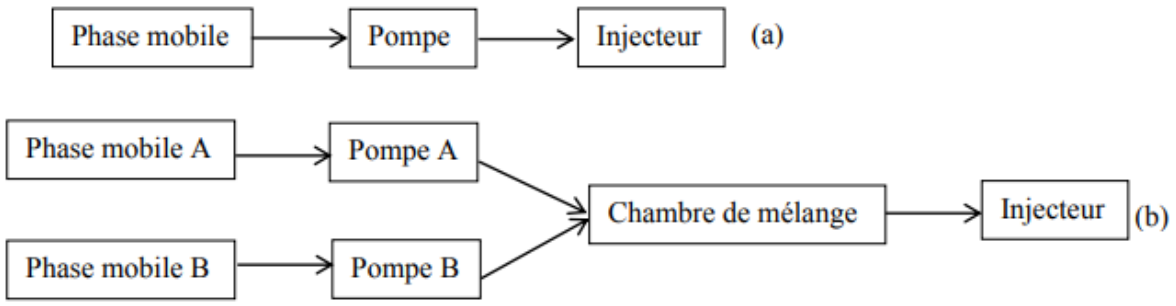

Figure III.4 .Schéma d'un circuit de pompage

*a mode isocratique *b mode gradient d'élution

III.7.2.c. Injecteur

L'introduction d'un volume d'échantillon en tête de colonne doit se faire à l'aide une vanne (boucle d'échantillonnage): On injecte l'échantillon dans une boucle de volume connu (position chargement) après rotation de la vanne de 60° d'un levier qui permet d'inverser le sens de circulation dans la boucle (position Inject), la phase mobile entraîne l'échantillon en tête de la colonne, le volume injecté constant permet de travailler en étalonnage externe pour

une analyse quantitative. Le volume prélevé avec la seringue est donc toujours largement supérieur à celui de la boucle. Aujourd'hui, on utilise des injecteurs automatiques.

III.7.2.d. Colonne

Les colonnes HPLC sont courtes et droites en acier inoxydable caractérisées par leurs géométries (diamètre intérieur de 4 mm et une longueur de 5 à 30 cm) et par la nature des phases qu'elles contiennent. Elles doivent être capables de résister aux fortes pressions. Le débit de la phase mobile ne peut dépasser quelques mL/min. Ces colonnes ont l'avantage de la rapidité de l'analyse, consomment moins de solvant et conduisent à une meilleure résolution de l'analyse.

Figure III.5 : colonne HPLC

❖ ***Les types de colonne***

-La phase normale:

La phase normale est constituée de gel de silice. Ce matériau est très polaire. Sa polarité est due aux groupements silanols Si-OH. Il faut donc utiliser un éluant apolaire. Ainsi lors de l'injection d'une solution, les produits polaires sont retenus dans la colonne, contrairement aux produits apolaires qui sortent en tête de la colonne.

L'inconvénient de cette phase est la détérioration rapide du gel de silice au cours de l'utilisation, ce qui entraîne un manque de reproductibilité des séparations.

- La phase inverse :

La phase inverse est composée de silice greffée par des chaînes linéaires de (C8 et C18).Les particules de silice (support) sont enrobées de paraffine en C 18. Cette phase est apolaire et nécessite un éluant polaire (ACN, MeOH, H_20). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier.

Puisque il n'y a pas d'évolution de la phase stationnaire au cours du temps, la qualité de la séparation est maintenue constante.

- ***les thermostats des colonnes***

La plupart des appareils commerciaux récents sont équipés de dispositifs de régulations de la température; qui la contrôlent de la température ambiante jusqu'à 150°C. De meilleurs chromatogrammes sont obtenus en maintenant la température constante à quelques dixièmes de degrés Celsius.

III.7.2.e. Détecteurs

- Photomètre UV-Visible

Le détecteur UV-Visible mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne et opère à longueur d'onde constante. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que:

*Le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil, et que son coefficient d'absorption soit suffisamment grand,

* La phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur. Ce détecteur détecte seulement les changements dans le soluté, donc on peut l'utiliser dans l'analyse par gradient d'élution. Le détecteur est facile à opérer et ne détériore pas l'échantillon.

- Réfractomètre différentiel

Il mesure la variation de l'indice de réfraction entre la phase mobile contenant le soluté et la phase mobile pure correspondant à la référence. Un composant dont l'indice est voisin de celui de la phase mobile est indétectable. Son utilisation est moins répandue que celle du détecteur à UV à cause de sa plus faible sensibilité

- Détecteur fluorimétrique

Il mesure l'énergie de fluorescence d'un soluté excité par une radiation ultraviolette. L'émission de lumière est mesurée à angle droit du faisceau d'excitation. Ce procédé sert pour les composés fluorescents ou les dérivés fluorescents de certains composés. Ce mode de détection est plus sélectif et plus sensible de tous les détecteurs optiques à condition que les

composés présentent une fluorescence, qu'elle soit naturelle ou obtenue par formation de dérivés.

- Détecteur électrochimique

Cette méthode de détection ne s'adresse qu'à la détection de molécule douée de propriétés oxydoréduction. Son principe repose sur la mesure du courant qui circule dans une cellule d'électrolyse lors de l'oxydation ou de la réduction du soluté contenu dans la phase mobile.

Sur ce principe, on peut utiliser deux méthodes de mesure :

a) soit effectuer une électrolyse partielle à potentiel fixe sur une fraction constante de soluté et mesurer l'intensité du courant (détecteurs ampérométriques),

b) soit réaliser l'électrolyse totale du soluté lors de son passage dans la cellule et mesurer la quantité de courant (détecteurs coulométriques)

- Détecteur par spectroscopie de masse

La chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier clairement un composé grâce à son rapport masse molaire/charge (m/z).

III.7.3.Application de la chromatographie à l'analyse

- **Analyse des chromatogrammes**

Une bonne séparation se traduira par :
-Une séparation distincte des pics correspondant à chacun des produits.
-Un chromatogramme doit être parfaitement reproductible.
-La composition de la phase mobile est un paramètre particulier à la HPLC.
Il faut préciser pour chaque analyse :
- le type de colonne : marque, nature, diamètre, longueur, support,
- la nature de l'éluant : solvant, si c'est un mélange préciser sa composition, débit, mode de détection λ en nm,
- la quantité injectée, le début de l'injection sur le chromatogramme, la sensibilité du Détecteur.

- **Analyse qualitative**

Le temps de rétention (tr en min) est une caractéristique de chaque soluté dans les conditions opératoires fixées.

On peut comparer le « tr « de deux solutés en définissant :

- le facteur de sélectivité α entre les deux solutés,
- l'efficacité d'une colonne qui est mesurée en nombre de plateau théorique :

Nombre de molécule sortant de la colonne en fonction du temps,

l'écart type : distance entre le point d'inflexion (point où la dérivée seconde s'annule) et la moitié de la courbe,

- la largeur du pic à mi-hauteur,
-la largeur à la base (unité de temps),
- le nombre de plateaux théoriques,
- la hauteur équivalente de plateaux théoriques.

III.7.4. Interactions moléculaires entre phase

- Interactions moléculaire entre phase mobile et soluté

Les interactions soluté-phase mobile correspondent à l'établissement d'interactions diélectriques, de liaisons de type hydrogène ou de van der Waals.

- Force éluant et polarité

La polarité d'un échantillon et d'un solvant est la tendance de ces deux composés à interagir fortement par polarité. Les composés polaires interagissent très fortement les uns avec les autres. Pour les composés polaires : Plus la phase mobile sera polaire, plus elle va entraîner les solutés, plus la phase mobile sera apolaire, moins elle va entraîner les solutés.

Pour les composés moins polaires : Plus la phase mobile sera polaire, moins elle va entraîner les solutés. La HPLC (CLHP) est utilisée pour séparer et doser des espèces diverses d'analytes: inorganiques, organiques et biologiques.

III.7.5.Caractéristiques de la chromatographes HPLC

Les évolutions techniques récentes des appareils d'HPLC se caractérise par

- grande vitesse de séparation

- abaissement du seuil de détection
- utilisation à haute température
- précision du volume d'injection
- grande fiabilité

III.7.6.Notion de pression

Au cours de l'écoulement, la phase mobile frotte sur les parois de la colonne mais aussi sur les particules de phase stationnaire. Ces frottements définissent la résistance à l'écoulement.

Les particules de phase stationnaire sont sphériques. Si l'on divise leur diamètre par 10, on diminue leur surface d'un facteur 100 et leur volume d'un facteur 1000. On peut donc placer dans la colonne 1000 fois plus de particules et donc augmenter de 10 fois la surface en contact avec la phase mobile. La résistance à l'écoulement est donc augmentée.

En conséquence, pour maintenir le débit constant dans la colonne il faut augmenter la pression plus la granulométrie de la phase stationnaire est faible.

En HPLC, on travaille à des pressions entre 20 et 250 bar.

III.7.7.Notion de concentration

- Le coefficient de partage K :

Le soluté est à la concentration Cm dans la phase mobile à un temps donné et Cs dans la phase stationnaire. à l'équilibre le coefficient de partage K est déterminé par le rapport

$$K = \frac{Cs}{Cm}$$

Ce coefficient dépend de 3 types d'affinité :

- l'affinité entre le soluté et la phase mobile
- l'affinité entre le soluté et la phase stationnaire
- l'affinité entre les phases mobile et stationnaire

Le rapport de la quantité d'un soluté dans la phase stationnaire et dans la phase mobile est appelé facteur de capacité K', déterminé par la relation suivante

$$K' = \frac{Cs \times Vs}{Cm \times Vm} = K \times \frac{Vs}{Vm}$$

Vs : volume de la phase stationnaire

Vm : volume de la phase mobile ou volume mort

K' peut être défini comme le temps passé par un soluté dans la phase stationnaire sur le temps passé par ce même soluté dans la phase mobile.

$$K' = \frac{tr - tm}{tm}$$

III.7.8. Notion d'efficacité

La largeur d'un pic est caractéristique de l'efficacité de la séparation : plus le pic est fin plus la chromatographie est efficace. L'efficacité est mesurée par :

- le nombre de plateaux théoriques Nth

$$Nth = 5{,}54 \left[\frac{t_r}{\omega_{1/2}} \right]^2$$

où t_r est le temps de rétention

et $\omega_{1/2}$: la largeur du pic à mi-hauteur

Nth est très utilisé en HPLC mais Neff (nombre de plateaux effectifs) est aussi utilisé puisqu'il dépend vraiment du temps passé dans la phase stationnaire.

$$N_{eff} = 5{,}54 \left(\frac{t_r - tm}{\omega_{1/2}} \right)^2$$

Expérimentalement tm est difficile à déterminer, ce qui mène à l'utilisation plus fréquente de Nth.

- La hauteur équivalente à un plateau théorique : HEPT, est définie par:

$$HEPT = \frac{L}{Nth}$$

où L : est la longueur de la colonne

et Nth : le Nombre de plateaux théoriques

III.7.9.Qualité de séparation de la chromatographie

- La sélectivité (α)

Elle est définie comme le rapport des temps de rétention réduits

$$\alpha = \frac{t'_{rB}}{t'_{rA}}$$

α est toujours > 1 car on choisit t'rB > t'rA

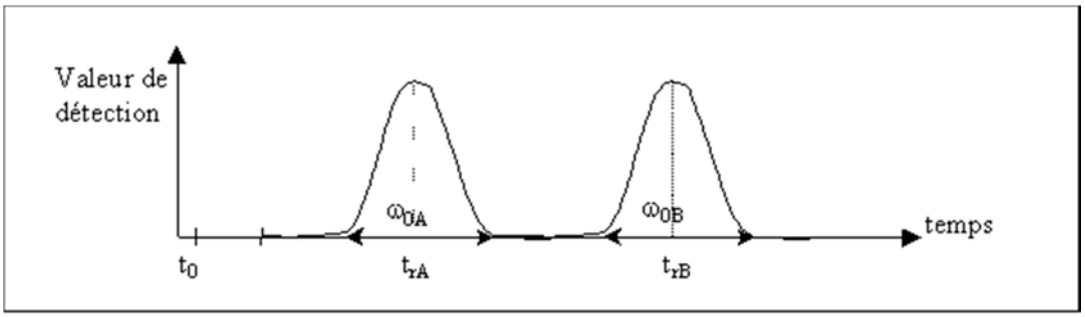

Figure III.6 : chromatogramme de deux solutés

- La résolution (R)

Elle estime la qualité de la séparation en caractérisant le fait qu'il y ait ou non chevauchement de 2 pics contigus.

$$R = \frac{(t'_{rB} - t'_{rA})}{(\omega_{0B} - \omega_{0A})}$$

Avec R < 1 : mauvaise résolution

1 < R < 1,4 : résolution acceptable

1,4 < R < 1,6 : résolution optimale

R > 1,6 : résolution trop bonne car le temps d'analyse est rallongé

III.7.10.Notion de polarité et chromatographie

La polarité d'une molécule est une notion intrinsèque. Certaines molécules étant dissymétriques, les électrons ne sont pas uniformément répartis autour d'elles. D'où, la naissance d'un moment dipolaire permanent créant un champ électrique local. Ces molécules sont dites polaires.

- ✓ **Interactions entre molécules**

Dans la nature, les molécules n'étant pas isolées. Entre elles, il existe différents types d'interactions :

- les interactions diélectriques ou ioniques
- les liaisons " hydrogène "
- les forces de van Der Waals

- ✓ **Polarisabilité des molécules**

Sur certaines molécules isolées qui ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, un champ électrique peut créer un champ dipolaire induit, en déformant les orbites électroniques ou en modifiant la position relative des atomes. Ces molécules sont dites polarisables.

- ✓ **Application à la chromatographie**

La notion de polarité est utilisée comme une donnée comparative entre molécules. Exemple phase mobile et la phase stationnaire sont polaires, peu polaires ou apolaires.

Pour qu'il y ait séparation chromatographique de composés, il faut que leurs molécules interagissent de manières différentes avec au moins une des phases (stationnaire et mobile). Ces phases doivent être de polarité différente.

.

- Si la phase stationnaire est polaire, les composés polaires seront plus retenus que les composés non polaires.
- Si la phase stationnaire est apolaire, les composés apolaires seront plus retenus que les composés polaires.

III.11. Applications de la chromatographie liquide haute performance

La HPLC est l'une des techniques d'analyse les plus utilisées dans les laboratoires de chimie et de biologie. Elle permet l'identification, la séparation et le dosage de composés chimiques dans un mélange. Sa grande précision permet la recherche de traces de composés et il est possible de la coupler à un spectromètre de masse.

La HPLC est utilisée pour séparer et doser des espèces diverses d'analytes: inorganiques, organiques et biologiques

IV. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter l'objectif de la thèse. Il décrit tout d'abord les généralités sur les ultrasons définition, principe mesures, etc. Nous décrivons ensuite dans la partie expérimentale l'objectif de notre travail, qui est la dégradation de la substance médicamenteuse par des procédés ultrason, adsorption ou couplage des deux procédés. Ce point est illustré par l'étude de la cinétique de la dégradation de la carbamazépine.

IV.1.Définition des ultrasons

Les ultrasons sont des ondes acoustiques dont la fréquence peut être basse ou haute. On autrement définit l'ultrason comme une onde sonore, mécanique élastique, qui se propage dans des milieux non vides.

Les ondes ultrasonores se déplacent en milieu liquide de façon sinusoïdale en créant des vagues de compression / dépression. Les ultrasons obéissent donc aux lois générales sur les ondes sinusoïdales: propagation, atténuation et réflexion.

Leurs fréquences, trop élevées pour être audibles par l'oreille humaine (fréquences comprises entre 20 et 20 000 kHz), sont supérieures à 20 kHz.

IV.2. Découverte des ultrasons

Ils ont été découverts en 1883 par un physiologiste anglais nommé Francis Galton. Un peu plus tard, le français Paul Langevin a développé une méthode afin de créer ces ultrasons en utilisant les propriétés piézoélectriques des céramiques.

IV.3.Principe des ultrasons

Les ultrasons sont des vibrations élastiques, de fréquence comprise entre 20 kHz et 100 MHz, qui se propagent dans des milieux fluides ou solides. L'onde ultrasonore subit plusieurs phénomènes tels que la réflexion, la réfraction, la diffusion et l'interférence. Elle est caractérisée par sa longueur d'onde, qui n'est que la distance parcourue par l'onde pendant une période. Une onde ultrasonore se propageant dans un milieu se caractérise par sa célérité, ou par la perte d'énergie qu'elle subit par unité de longueur de milieu traversé, appelé coefficient d'absorption [105].

IV.4.Nature des ultrasons

Les ultrasons sont des ondes mécaniques qui se déplacent dans les milieux élastiques qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Les atomes se mettent à vibrer de proche en proche comme s'ils étaient liés par des ressorts. Les sons sont audibles par l'homme. Leur fréquence est comprise entre 20 et 20.000 Hz. Les US sont inaudibles, leur fréquence est supérieure à 20.000 Hz. Industriellement, on utilise des US de fréquence de l'ordre de quelques MHz.

IV.5.Propriétés des ultrasons

On notera qu'il y a plusieurs sortes d'ondes ultrasonores :

- Les ondes longitudinales

- Les ondes transversales

- Les ondes de surface

- Les ondes de plaques. Chaque type d'onde à sa propre vitesse de propagation. Les ondes se dispersent suivant un cône d'angle d'ouverture donnée.

IV.6.Mécanisme de propagation d'une onde sonore

L'onde ultrasonore est une onde matérielle, qui se propage dans un milieu matériel sans transport de matière. La propagation linéaire, radiale ou sphérique provoque des variations de pression : un point dans l'espace subit des successions de dépression et de surpression, qui l'animent d'un mouvement de va-et-vient parallèle à la direction de propagation.

IV.6.1.Caracteristique d'une onde sonore

Comme toute onde, l'ultrason possède plusieurs paramètres qui caractérisent l'onde mais aussi le milieu de propagation

♣ Paramètres temporels : fréquence f[Hz] et période T [s]

♣ Paramètres spatiaux : longueur d'onde λ [m] et célérité c [m.s-1] de l'onde

♣ Célérité c de l'onde

♣ Impédance acoustique Z [Pa.s/m] du milieu : définie à partir de la masse volumique ρ [kg.cm-3] du milieu et de sa compressibilité χ

Elle permet de décrire le comportement du milieu vis-à-vis des ultrasons en caractérisant sa résistance.

♣ Pression P et intensité I : L'intensité correspond à l'énergie qui traverse une unité de surface pendant une unité de temps. Elle est définie par l'expression

IV.6.2.Caractéristiques d'une source sonore

Pour créer des sons, la source libère une certaine quantité d'énergie qui se répartit sur les ondes. On caractérise une source sonore par sa puissance acoustique W et par ses fréquences de vibration. Ces caractéristiques sont propres à la source.

Le phénomène acoustique en un point précis ne dépend pas seulement de la source et de sa puissance acoustique, mais aussi de la position du point par rapport à cette source.

Lorsque les ondes acoustiques se propagent en s'éloignant de la source, leur surface augmente et l'énergie par unité de surface qu'elles véhiculent diminue. La figure IV illustre la répartition de la puissance sur des ondes sphériques.

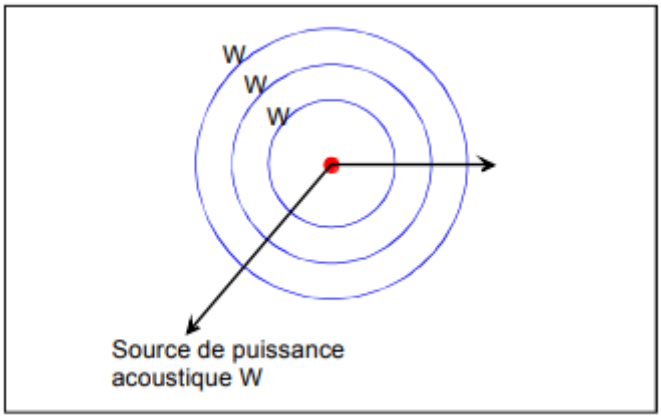

Figure IV .Répartition de la puissance acoustique sur des ondes sphériques de rayon r

L'´énergie de l'onde acoustique produite est caractérisée par l'intensité acoustique (notée I, unité W/m^2).

$I = W/S = W/4¶r^2$

Le niveau d'intensité acoustique permet de prendre en compte la variation de la sensation auditive avec l'intensité. Il se d´définit comme :

$L_I = 10*\log I/10^{-12}$

Niveau de puissance (en dB)

LW = 10 log w/w0avec

W : puissance acoustique de la source

W : puissance acoustique de référence = 10-12 watts

Des grandeurs acoustiques à ne pas confondre :

La puissance acoustique W, en watts et le niveau de puissance acoustique (Lw, en dB) W,

L'intensité acoustique I, en W/m^2 et le niveau d'intensité acoustique (LI, en dB)

La pression acoustique P, en pascal et le niveau de pression acoustique (Lp, en dB)

La puissance acoustique qui passe par la surface S est déterminée à partir de la relation

$W=I*S*COS\theta$ avec :

I : intensité acoustique de la source,

θ : angle entre la normale à S et l'incidence de l'onde acoustique.

IV.7.Les paramètres influençant la cavitation

Il existe plusieurs types de cavitation. La cavitation acoustique est provoquée par un son de forte intensité. Les ultrasons de puissance utilisés pour le nettoyage sont caractérisés par une forte intensité et une faible fréquence. Le phénomène de cavitation se produit lorsque l'énergie produite est capable de vaincre les forces de cohésion du liquide. Les principaux facteurs qui influencent la cavitation sont:

■ la puissance : la puissance minimale requise pour que se développe le phénomène de cavitation est appelée seuil de cavitation. L'effet des ultrasons augmente avec la puissance jusqu'à un certain seuil du fait de la création d'un bouclier de bulles se développant sur la surface émettrice. Si l'équipement ne dispose pas de variateur de puissance, il est possible d'augmenter artificiellement cette dernière en réduisant le volume du bain [106].

■ La fréquence : les basses fréquences sont reconnues pour favoriser les effets physiques. Une fréquence inférieure à 50 kHz est recommandée pour le nettoyage [107].

■ La température : l'augmentation de température diminue l'efficacité des ultrasons. Du fait d'une augmentation de la température par les ultrasons eux-mêmes, une température de 20°C parait optimale lors de la préparation de la solution et du remplissage du bac. Les propriétés du liquide vont également influencer l'effet des ultrasons: tension de vapeur, tension interfaciale et viscosité. Comme pour la température une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition du phénomène de cavitation mais réduit les pressions et les températures atteintes dans la bulle lors de son implosion [107].

IV.8.Domaine d'application

L'utilisation des ultrasons est préconisée pour les dispositifs médicaux réutilisables creux ceux dont la conception ou l'utilisation rendent difficile le nettoyage manuel ou en laveur désinfecteur. [108].

Les ultrasons sont aussi utilisés dans de nombreux domaines ; leurs propriétés permettent d'obtenir des renseignements sur les distances et sur la nature des milieux traversés. La médecine, dans le domaine de l'imagerie médicale et grâce à l'échographie, a su utiliser les ultrasons afin d'explorer les corps humains et de trouver des diagnostics. Cette technique d'imagerie, non invasive et sans risque pour le patient, est fondée sur l'étude d'un écho reçu par une sonde ayant auparavant émis une onde qui se réfléchit sur les différentes interfaces rencontrées dans le corps humain.

IV.9.Les différents bacs à ultrasons

Il existe différents types de bacs à ultrasons: du plus simple, dénué de thermostat et de régulateur de fréquence, au plus sophistiqué comportant des tubulures d'irrigation avec raccords de connexion [109].

IV.10.Modalités de fonctionnement

La qualité de l'eau utilisée dans un bac US sera de préférence adoucie ou déminéralisée pour éviter les dépôts calcaires et les phénomènes d'entartrage. La cavitation est favorisée par la présence de gaz dissous présents dans l'eau [107]. Ainsi l'opération de dégazage préalable à chaque utilisation du bain ultrasons n'est pas obligatoire du fait de l'intérêt de maintenir la présence de gaz dissous pour optimiser le phénomène de cavitation.

Une eau osmosée apporterait une action nettoyante plus rapide qu'une eau adoucie, cas de nettoyage de verrerie de laboratoire en chimie organique ou en domaine pharmaceutique [76]. Pour un équipement disposant d'un thermostat, une température de régulation à 30-35° est proposée. [109]

V. Matériels et méthodes

V.1.Préparation et caractérisation des charbons actifs

V.1.1.Préparation de la matière première

Les trois types de noyaux utilisés dans cette étude sont des déchets issus de l'industrie agroalimentaire. Ils ont été prélevés au niveau des régions suivantes afin de les valoriser:

- Noyaux de datte du sud algérien Ghardaïa (deglet nour - *Phoenix dactylifera L*)
- Noyaux d'abricot de la willaya de Relizane (louzi rouge - *Prunus armeniace*)
- Noyaux de nèfles de la willaya de Blida (nèfle japonais - *Eriobotrya japonisa*)

Les noyaux sont lavés plusieurs fois à l'eau du robinet et à l'eau bouillante pour éliminer les poussières et les impuretés jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis rincés à la fin par l'eau distillée, séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, concassés au mortier, et enfin broyés et tamisés à un diamètre < 0,071mm. Pour la préparation des charbons actifs mixtes, les poudres des précurseurs sont mélangées à 50% en masse de chaque noyau.

V.1.2.Préparation des charbons actifs

Les matériaux bruts ainsi préparés sont imprégnés dans une solution d'acide orthophosphorique concentré à 50% en masse, la solution est chauffées à 110°C avec un reflux total des vapeurs pendant 3 h et sont par la suite séparés par filtration, après 24 h de séchage à l'air libre, les matériaux sont calcinés sous air à 700°C pendant 3 h. L'activation phosphorique de la biomasse a fait l'objet de plusieurs études [110-112]. Après refroidissement, les charbons préparés sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à neutralisation et jusqu'à élimination de l'excès de l'agent activant, confirmée par un test à l'acétate de plomb. Les adsorbants préparés sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h broyés et tamisés de nouveau et conservés par la suite dans des dessiccateurs jusqu'à caractérisation comme l'illustre la figure V.1.

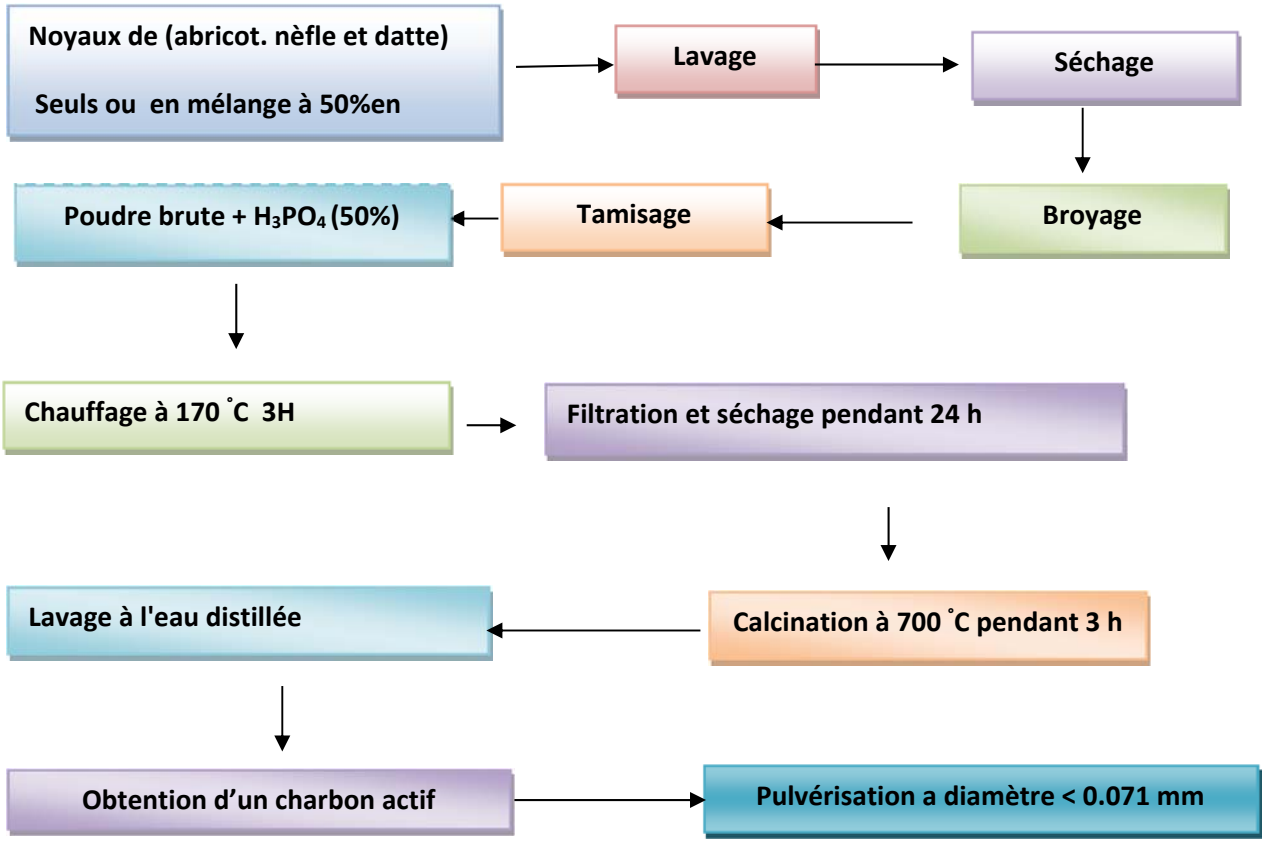

Figure V.1. Procédé de préparation du support adsorbant

V.1.3.Caractérisation des charbons actifs

Les charbons actifs et les précurseurs préparés sont caractérisés par analyse élémentaire afin de déterminer la composition qualitative et quantitative. Les taux d'humidité et de cendre, l'indice d'iode (qui donne une indication de la microporosité) et l'indice du bleu de méthylène (indiquant la méso porosité) sont ensuite déterminés. Une caractérisation plus poussée par B.E.T. afin de déterminer la surface spécifique de chaque charbon et de décrire les isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K et les isothermes de CO_2 suivie de la distribution de taille de pores pour déterminer la microporosité et la mésoporosité est entreprise. Une étude par spectrophotométrie infrarouge pour identifier les nouveaux groupements fonctionnels présents sur la surface des charbons préparés est ensuite effectuée.

Afin de compléter l'examen de la surface des charbons actifs préparés, le titrage de Boehm a été réalisé pour tous les charbons ainsi que la mesure du pH_{PZC}. La morphologie et la composition chimique des matériaux sont fournies par la microscopie électronique à balayage.

En s'appuyant sur ces résultats, nous pouvant identifier le charbon actif adéquat sur lequel pour réaliser des applications d'adsorption d'une substance polluante.

V.1.3.1. Analyse chimique

a-Analyse élémentaire

Les teneurs en pourcentage massique pour les éléments C, H , N ,O et S des précurseurs et des charbons actifs ont été mesurées par l'analyseur Elémentaire CHONS – FLASH 2000 Thermo à l'ICMN, CNRS-Université d'Orléans, France. Les sensibilités absolues sur les résultats obtenus : 1 microgramme pour C, 0.2 microgramme pour N, 0,5 microgramme pour H et 1 microgramme pour O et S.

b-Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)

Le contenu en cendres est déterminé selon la norme ASTMD 2866-70. On chauffe un creuset vide pendant une heure à une température de 650 °C; puis on pèse le creuset après un passage au dessiccateur, après refroidissement, on note son poids. Ensuite, on pèse les creusets avec charbon séché préalablement à l'étuve à 105°C. Le tout est introduit dans le four à 650°C pendant 16 heures; la pesée est effectuée après refroidissement au dessiccateur [113].

La teneur en cendres est le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. La teneur en cendres Ac exprimée en % est donnée par la relation suivante :

$Ac = 100 (F – G) / (B-G)$, où

G : est la masse du creuset vide en g,

B : la masse du creuset + la masse du charbon actif sec en g,

F : la masse du creuset+ la masse de cendre en g.

C-La thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Pour comprendre le comportement d'un matériau et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'appareil utilisé est une thermo balance de type (Labsys TG (TG-DSC 1600°C)). La pyrolyse des matériaux bruts abricot, datte, nèfle est effectué pour une masse de 25 mg de la température ambiante 25°C jusqu'à 900°C suivant une rampe de 4°C/min. Les résultats d'analyse thermique des trois matériaux bruts pour l'ATG et la DTG sont représentés graphiquement sur les thermogrammes suivants.

d- Quantification des bioplymères dans les précurseurs

1-étape : Extraction de la fraction des extractibles du matériau lignocellulosique

Les extractibles organiques (résines, acides gras, cires, graisse, etc.) influencent la qualité de la lignine extraite et doivent être préalablement éliminés. Cette étape a pour but d'extraire les composés solubles présents dans la poudre des noyaux de fruits qui interféreront par la suite lors des dosages des lignines et cellulose. Pour ce faire, la poudre va subir une extraction à chaud par le mélange éthanol – toluène.

La pré-extraction des extractibles est effectuée selon la méthode décrite dans la norme ASTM D1107-56. Cette opération nécessite l'utilisation d'un chauffage à reflux et en agitation continue pendant 8 h d'un mélange contenant une masse de 2 g de poudre de noyaux de fruit (abricot, datte et nèfle) réduit en particules fines de l'ordre de 71 µm et introduit dans le ballon avec 100 mL de mélange éthanol - toluène dans un rapport volumique 1:2, le mélange est ensuite filtré et le résidu récupéré et séché à l'étuve à une température de 100°C jusqu'à poids constant [114]. Le pourcentage des extractibles est donné par la relation.

$\%$ des extractibles $= (m_1 - m_2) / m_1 * 100$

m_1, m_2 masse avant et après extraction. La figure V.2 montre les extractibles des matériaux utilisés.

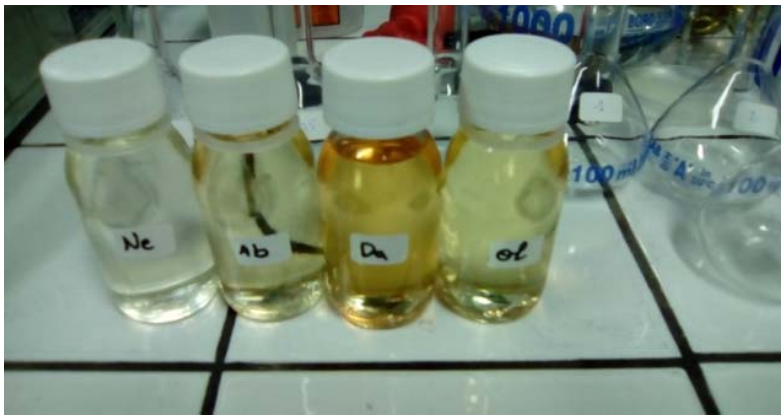

Figure V.2 .Phase des extractibles des matériaux bruts

2- étape : Extraction de la lignine

La méthode, selon la norme ASTM D1106 – 56, consiste en la dissolution par de l'acide sulfurique concentré, puis dilué à l'ébullition, de la totalité de la matière organique à l'exception des lignines. Le protocole suivant a été suivi :

Introduire dans un ballon de 1 litre environ 1 g de poudre de chaque noyau obtenue de la première étape précédemment citée. Ajouter 15 ml d'acide sulfurique à 75%. Agiter le mélange pendant 2 heures. Ajouter 560 ml d'eau afin de diluer l'acide à 3%. Porter l'ensemble à ébullition sous reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, filtrer sous vide sur un filtre Wattman préalablement pesé, rincer abondamment le résidu avec 500 ml d'eau distillée. Laisser sécher à l'étuve à 100°C et peser. La différence de masse du filtre avant et après filtration constitue la quantité de lignines dans le précurseur

% de la lignine = $m_2/m_1*(100 - m_3)$, où

m_1, m_2 sont les masses de la poudre du précurseur avant et après extraction, m_3 est le % de la fraction des extractibles dans le précurseur [114].

3 étape : Extraction de l'holocellulose

On introduit 2 g de la poudre obtenue après traitement au mélange éthanol - toluène dans une fiole, on y ajoute 150 ml d'eau distillée, 0, 2 ml d'acide acétique glacial et 1g de chlorite de sodium $NaClO_2$, le mélange est chauffé à 70°C sous agitation en continu. A chaque heure, on introduit 1g de chlorite de sodium et 0,2 ml d'acide acétique glacial. Après 5 heures de chauffage, on refroidit le mélange jusqu' à 10°C en plaçant la fiole dans un bain glacé, puis

on filtre par la suite et lave le filtrat avec 500 ml d'eau distillée, on sèche le résidu à 100 °C jusqu'à poids constant.

% Holocellulose = $m_2/m_1*(100 - m_3)$

avec m_1, m_2 masses de la poudre du précurseur avant et après extraction et m_3 le % de la fraction des extractibles dans le précurseur [114].

Figure V.3 .Extraction de la fraction holocellulosique

des matériaux lignocellulosiques.

La couleur jaune verdâtre de la fiole est due au dichlore échappé lors de la réaction

3 étape : Extraction de la cellulose

Une masse de 3g du résidu extrait par l'étape précédente « holocellulose » est traitée par une solution de soude à 17,5 % en poids pendant 30 min, un volume de 50 ml d'eau distillée est ajouté, le mélange est agité pendant 5 min, filtré par la suite. Le filtrat est lavé avec de la solution de soude à 8.3 %, suivi d'un lavage avec 40 ml de l'acide acétique à 10%, et en dernier, par un lavage avec de l'eau distillée par un volume de 1000 ml. Le matériau est séché à 100°C jusqu'à poids constant.

% Cellulose = $m_2/m_1* m_3$

m_1, m_2 masse de la poudre du précurseur avant et après extraction

m_3 est le % d'holocellulose obtenu de l'étape précédente [114]

V.1.3.2 .Chimie de surface

a-Analyse MEB et analyse EDS

La morphologie et la composition chimique du matériau adsorbant sont fournis sous forme d'images lumineuses à différents grossissements par des analyses EDS par la microscopie électronique à balayage « Leo-stereosccan 440 et par la sonde quantax EBSD bruker AXS ».

b- Analyse spectrométrique infrarouge FTIR

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre à transformée de Fourier de type (*thermo scientifique Nicolet IS10)*. Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde 4000-400 cm^{-1}.

c - pH du Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH_{PCz} a été déterminé par la méthode de dérive du pH [115]. Le pH des solutions aqueuses désoxygénés de Na Cl (50 mL, à 0,01 $mol.L^{-1}$) a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 12 en ajoutant soit 0,1 $mol.l^{-1}$ de HCl, soit de NaOH , le barbotage de l'azote dans les solutions préparées a été assuré pendant 2 heures avant l'ajustement du pH. Les suspensions ont été préparées en ajoutant du charbon actif (0,15 g) pour chaque solution. Après agitation pendant 48 h, le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{PCZ} a été déterminé à la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au $pH_{initial}$. (Le pH_{PCZ}est le point où la courbe $pH_{final} = pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$

la figure ci-dessous montre le système de barbotage d'azote

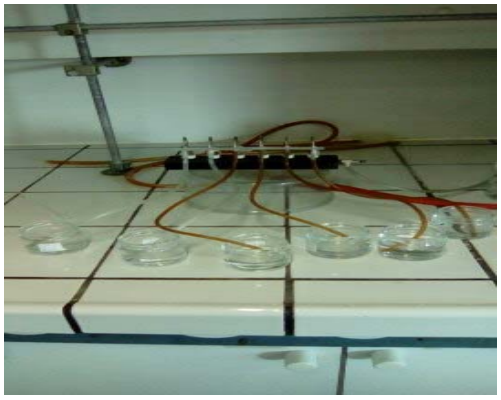

Figure V.4. Barbotage d'azote dans les solutions salines

d-Titrage de Boehm

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, $NaHCO_3$ (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, $NaOC_2H_5$ (pKa =20,58) [119,120].

Une masse de 0,15 g de chaque échantillon a été mélangée dans un flacon fermé avec 50 ml d'une solution aqueuse 0,01 $mol.L^{-1}$ de réactif de (NaOH, ou Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$, ou HCl). Les mélanges ont été agités pendant 24 h à une vitesse constante de 650 tours/min et à la température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées sur des filtres à membrane à 0,45µm (Durapore®-Millipore). Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (10 ml) ont été réalisés avec HCl standard (0,01 mol/L). Les teneurs des groupes basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat avec NaOH (0,01 $mol.L^{-1}$) après agitation du charbon actif (0,15 g) dans HCl (0,01 mol/L) pendant 24 h.

Figure V. 5. Titrateur automatique utilisé pour les titrages de Boehm

Figure V.6 . Agitateurs multiposte pour les titrages de Boehm

V.1.3.3.Analyse texturale

a-Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant. Il donne une indication sur la surface microporeuse disponible pour l'adsorption. Cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules; comme il est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å.

Pour déterminer l'indice d'iode des adsorbants, nous avons suivi le protocole ci-dessous: Peser avec précision 1 gramme de charbon en poudre et l'introduire dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon soit mouillé. Ensuite, placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente secondes. Filtrer, écarter les 20 à 30 cm^3 du filtrat et récupérer le reste et en prendre 50 mL pour transférer dans un autre erlenmeyer de 250 mL. Titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

Indice d'iode = $((V_2 - V_1) \times N \times 126{,}93)/ m$ où

m : est la masse de charbon actif (g),

V_2 : le volume de thiosulfate pour le titrage à blanc,

V_1 : le volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption,

N : la normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

b -Détermination de l'indice du Bleu de Méthylène

L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est estimée à 130 $Å^2$ [121].

Une masse de 0,1g de charbon actif est introduite dans un bécher , mélangée à 25ml de solution de BM à 1200 mg/l est agitée pendant 30 min. Apres filtration le filtrat est analysé par spectrophotométrie à 620 nm.

La quantité de BM adsorbée est calculée à partir de l'équation suivante :

$x/m\ (mg/g) = (c_o - c_{eq})*v / m$ soit $x/m\ (mg/g) = (1200-ceq)*0.025 / 0.1$

Où

x/m : quantité de BM adsorbée par gramme d'adsorbant

C_0: concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

C-Détermination des surfaces spécifiques BET

Les surfaces spécifiques BET, les volumes microporeux et mésoporeux des carbones ont été déterminés par adsorption-désorption de N_2 à 77K et adsorption de CO_2 à 273K à l'aide d'un sorptomètre (ASAP 2020, Micromeritics).

Les échantillons ont été préalablement séchés et mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice puis dégazés à 250°C pendant un temps de 12 heures et sous vide à 2×10^{-2} mm Hg.

La surface BET a été déterminée sur une plage de P/P° allant de 0,01 à 0,05. La distribution de tailles de pores est obtenue grâce à un modèle de pores en (modèle N_2@77-Carb Finite Pores, As=12, 2D-NLDFT, Régularisation = 0,0316, simulé par NLDFT (Non Linear Density

Functional Theory) et appliqué à l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K. Dans le domaine des ultramicropores, la distribution est obtenue par une simulation DFT avec un modèle de pore en modèle Carbon Slit Pores (en fente), 10 atm, NLDFT, régularisation = 0,1 appliquée à l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 273K

V1.3.4.Adsorption BM

a- Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b \,.\, N \,.\, S}{M_m}$$ Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g)

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

N : nombre d'Avogadro ($6{,}023 \,.10^{23}$ par mole).

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène ($119 Å^2$).

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène (319,86g/mol).

b- Adsorption du bleu de méthylène

Dans une série de béchers, on introduit successivement 0,1 g de charbon actif issu d'abricot, datte et nèfle**,** avec 25 mL du Bleu de Méthylène de concentration initiale C_o allant de 100 à 2000 mg /L, le mélange est agité pendant 2 heures, puis filtré et analysé par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 665$ nm.

v.1.4.Resultats et discussion

V.1.4.1Analyse chimique

a-analyse élémentaire:

Les précurseurs sont des matériaux lignocellulosiques qui contiennent majoritairement du carbone (65 à 75%), de l'oxygène (14-24 %) et l'hydrogène (9 %) et +-1% d'azote et des traces de soufre < 0,2%.

Pour les charbons actifs, les résultats obtenus montrent une nette augmentation des teneurs en carbones (près de 85%) et une importante diminution du taux d'oxygène (11-12%) et du taux d'hydrogène (2%) avec une faible augmentation en azote et une absence totale du soufre, ceci est dû à la décomposition thermique lors de la calcination à haute température.

Tableau V.1.Résultats d'analyse élémentaire des précurseurs et des charbons actifs

Echantillon	N	C	H	S	O
nèfle brute	1.45	65.04	9.25	0.07	24.19
abricot brut	0.73	75.29	9.34	0.01	14.63
datte brute	1.26	71.94	8.74	0.14	17.92
CA nèfle	1.83	85.06	1.69	0	11.42
CA abricot	0.74	85.62	1.33	0	12.31
CA datte	1.7	86.27	1.31	0	10.72

L'analyse élémentaire de précurseur abricot, selon Gergova et al. a donné pour : C (51,57%) H (6,34 %), N (0,57%) O (40, 68%) S (0,027%). Le charbon préparé par pyrolyse de poudre d'abricot à 700°C pendant 3 h en présence de vapeur d'eau a donné une surface S_{BET} de 500 m^2/g et un volume poreux total de 0,29 cm^3/g [122]. L'abricot examiné dans notre étude est relativement plus carboné (75%). Une étude par Sentorun et al. montre que la préparation du charbon d'abricot en une seule étape par pyrolyse à 700 °C pendant 4 h sous vapeur d'eau avec un débit de vapeur de 30 g/min a donné une teneur en carbone de 48,07% en H de 6, 39%, en N de 0,6% et en O de 43,80%). La surface spécifique obtenue est de 477 m^2/g avec un volume poreux total de 0,3 cm^3/g et des volumes microporeux et mésoporeux de 0, 09 cm^3/g et 0.2 cm^3/g, respectivement [123].

Selon Sekirifa et al., les noyaux de datte séchés à 120 °C/24h 1 min- 250 µm, pyrolysés à 700 °C sous N_2 ou activés sous CO_2 à 900°C a donné les résultats suivants :

L'analyse élémentaire du précurseur en % se décline comme suit: C : 45.9, H : 6.43 , N : 0.66 ,O : 47.62 et S : 0.38.

Et l'analyse du charbon actif de datte en % C : 84.53, H : 1.16, O : 7.67, N : 2.23, S : 0.2

Pour une granulométrie différente (1mm, 250 µm) et une activation à 900°C et une pyrolyse à 700°C, les surfaces BET obtenues respectivement sont de 554 et 502 m^2/g et des volumes poreux totaux de 0.32 et 0.29 cm^3/g [124].

Remarque : dans quelques recherches publiées la teneur en soufre est plus élevée dans l'analyse élémentaire du noyau d'abricot collecté à cause du procédé de séchage par SO_2 pour l'industrie agroalimentaire lors de la production de l'abricot sec

b-Taux de cendre-rendement d'activation

Les rendements d'activation des charbons préparés sont de 23 à 35 % avec des pertes de masse allant de 65 à 77 %. Les résultats obtenus montrent que la perte de masse augmente avec l'élévation du taux d'imprégnation, ainsi la décomposition du matériau lignocellulosique est d'autant plus importante que le taux d'imprégnation est plus élevé, i.e., 77% pour les dattes avec le taux d'imprégnation de 2.25 et une perte de masse de 65% avec un taux de 1.6.

Le rendement le plus faible, 23% a été observé pour le charbon actif obtenu des dattes avec le taux d'imprégnation le plus élevé.

Pour le charbon actif à base d'abricot préparé par activation à l'acide phosphorique 85% -1/1 et carbonisé à 100°C pendant 24 h, le rendement de l'activation était de 26% avec une surface spécifique de 307.6 m^2/g et un volume poreux total 0.19 cm^3/g. Le rendement obtenu dans notre étude est de 33% avec une surface de 1500 m^2/g et un volume poreux total de 0.83 cm^3/g [125].

Tableau V.2 : Taux de cendre, burn –off et rendement en fonction des taux d'imprégnation en acide ortho phosphorique

Charbon actif	Taux de cendre	Taux d'imprégnation	Perte de masse burn-off
CA abricot	1	2.2	67.2
CA datte	0.1	2.3	76.7
CA nèfle	1.2	1.8	73.9
AB/N	3.7	1.6	65
AB/D	2.1	2	68.4
D/N	1.8	1.4	69.7

La thermogravimétrie (ATG)

Les résultats d'analyse thermique des trois matériaux bruts pour ATG et DTG sont représentés graphiquement sur les thermogrammes suivants :

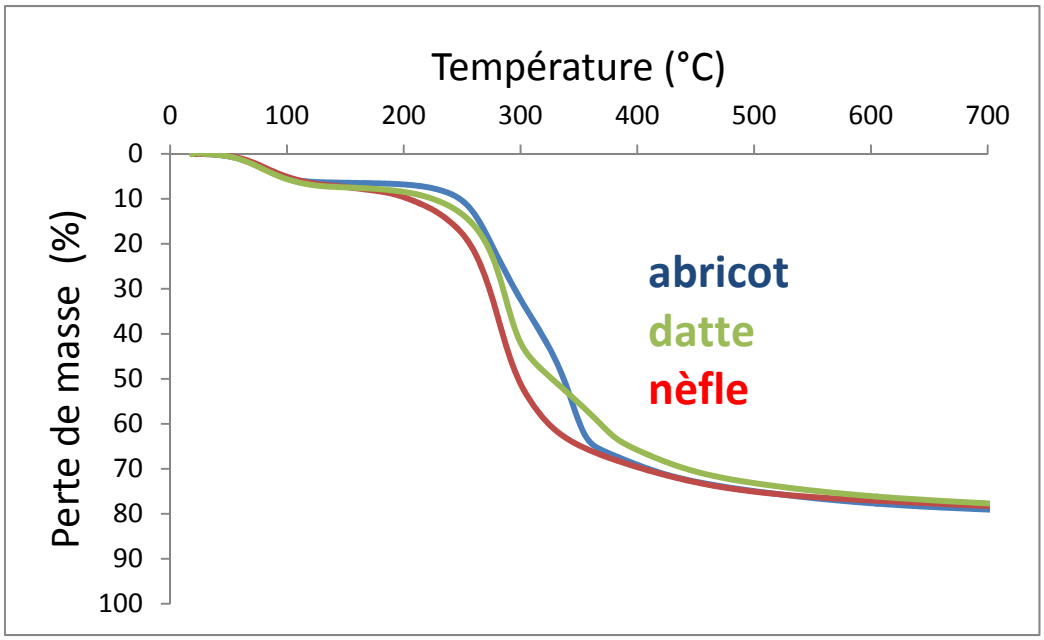

Figure V.7 . Analyse thermique ATG sous azote pour les 3 précurseurs

L'évolution de la perte de masse des précurseurs durant le traitement thermique peut être divisée en deux étapes pour les noyaux de nèfle et en trois étapes pour l'abricot et la datte.

La première étape est commune pour tous les précurseurs. La perte de masse des noyaux est de 7%, due à la l'évaporation de l'eau sur un intervalle de température de 90-143°C.

Pour les nèfles brutes, la deuxième perte de masse est due à la décomposition de l'hémicellulose à 278°C. Les deux précurseurs d'abricot et de datte se décomposent selon trois étapes, pour l'abricot les 2ème et 3ème décompositions correspondent à une perte de masse de 50 % à 269°C et 76% à 340°C, respectivement. Les deux autres pics concernant les noyaux de datte bruts sont attribués aux pertes de masses de 80% et 20% à des températures de décomposition 285 et 352°C.

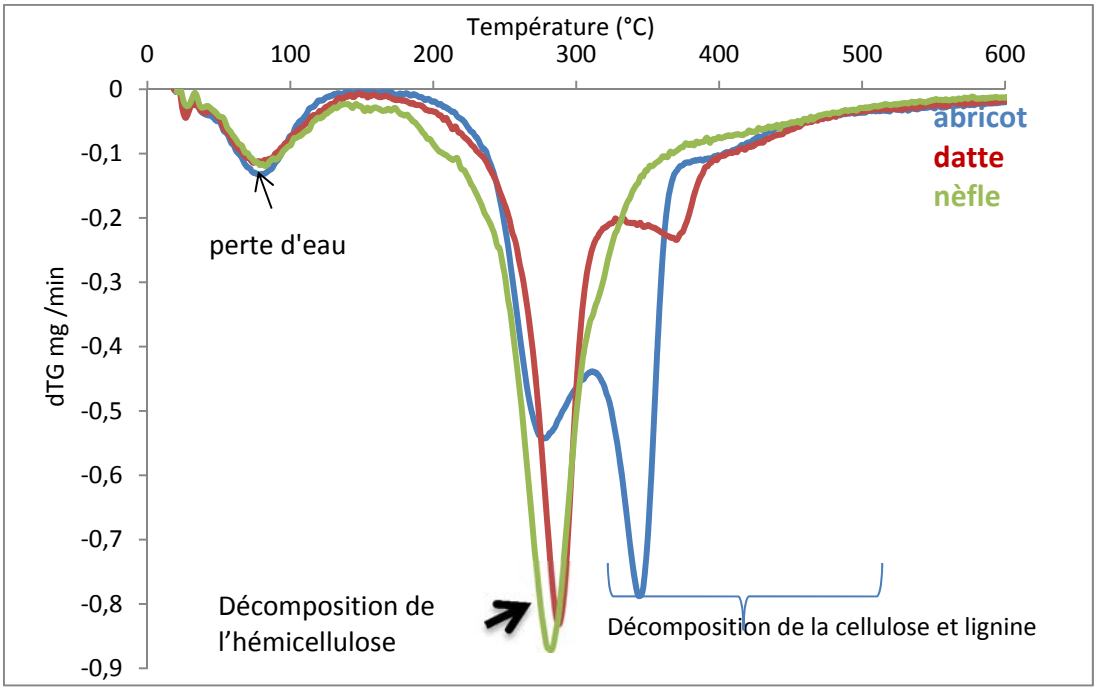

Figure V.8. Dérivée des courbes d'analyse thermique (dTG) sous N_2 des 3 précurseurs

Selon J.Yu et al., le mécanisme de la décomposition thermique des matériaux lignocellulosiques repose sur la division de la température en intervalles. Premièrement, l'hemicellulose (xylan) se décompose entre 250 et 350°C, ensuite la lignine entre 250 et 450°C avec une dégradation lente, la cellulose entre 320 et 420°C dans une phase de décomposition rapide [126].

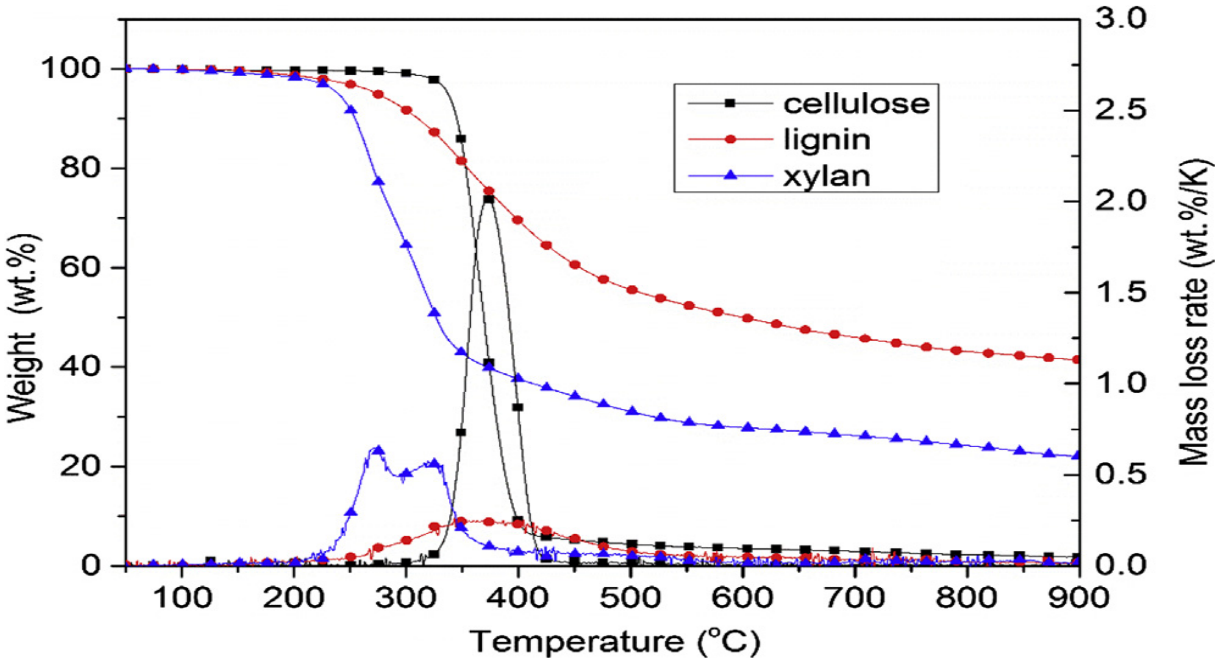

Figure V.9. Analyse thermique ATG et DTG des biopolymeres [126]

La température de décomposition dépend des liaisons dans le squelette du biopolymere. Donc les précurseurs peuvent contenir de la cellulose et de la lignine et de l'hemicellulose. Cependant, il est est difficile de les quantifier par ATG. De ces résultats d'analyse gravimétrique, on peut conclure que les noyaux de nèfle sont constitués majoritairement d' hémicellulose, par contre les deux autres précurseurs sont constitués des 3 bio polymères : hémicellulose, lignine et cellulose avec différentes proportions dans les noyaux de fruits et qui seront quantifiés dans la suite du travail. Selon Guo et al., ces différents biopolymères activés à l'acide phosphorique dans un intervalle de température d'activation de 250 à 500°C étudiés du point de vue micro et mésoporosité, la cellulose donne plus de mésopores tandis que la lignine et l' hémicellulose conduisent aux charbons microporeux [127].

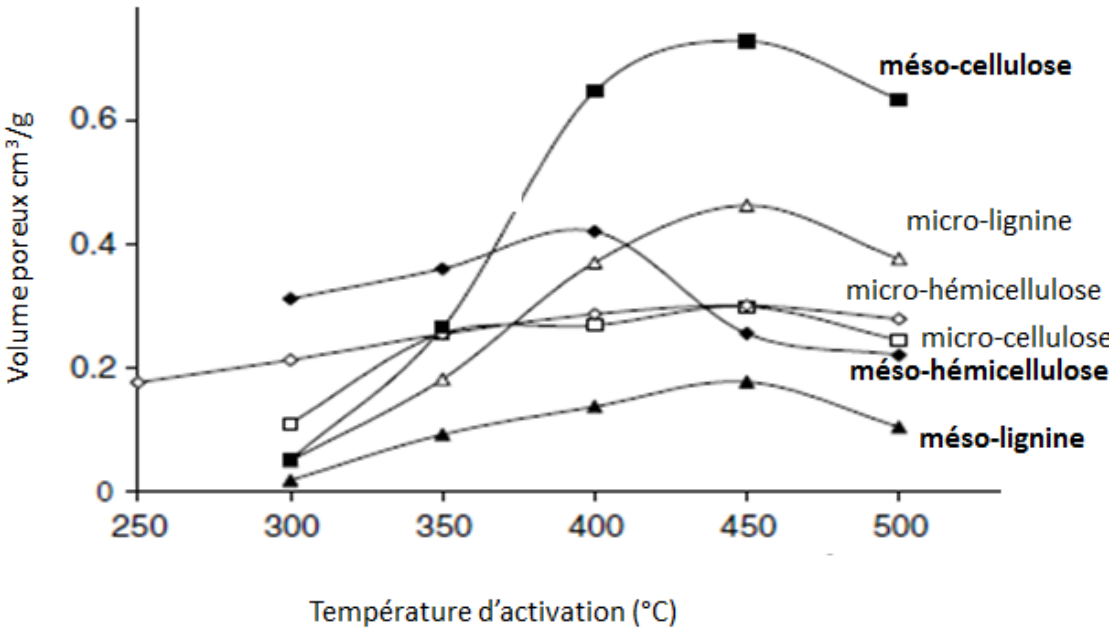

Figure V.10. Type de porosité des biopolymeres activé par l'acide phosphorique [127]

Quantification des biopolymères

Après pesée, les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.3 .Valeurs de fraction de biopolymère de chaque précurseur

	% extractibles	% lignine	% cellulose	% hémicellulose
Noyaux d'abricot	8.45	18.13	31.11	39.07
Noyaux de datte	17.85	14.87	9.29	41.37
Noyaux de nèfle	16.05	**8.24**	**2.46**	**50.29**

Les résultats de la quantification des principaux biopolymeres contenus dans les précurseurs choisis dans notre étude montrent que :

1-Les taux les plus faibles en lignine et en cellulose sont ceux des noyaux de nèfle d'où, étant donné que parmi les noyaux le moins dur et le plus mou figurent les noyaux de nèfle car la lignine donne plus de rigidité au matériau lignocellulosique,

2-le taux le plus élevé en hémicellulose est attribué au noyau de nèfle avec une valeur de 50%, ce qui signifie que ce bioplymère constitue principalement le noyau de nèfle, en bonne corrélation avec l'analyse ATG démontrée ci-dessus.

V.1.4.2.Chimie de surface

a- Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB) - EDS

La figure ci-dessous représente l'analyse par microscopie électronique à balayage (EDS) pour le charbon actif de noyaux d'abricot

Les éléments chimiques suivants sont présents dans les différents charbons:

C, Ca, Na , Si ,P ,S ,K , Mg avec présence d'éléments métalliques Fe, Cu, Zn, Al

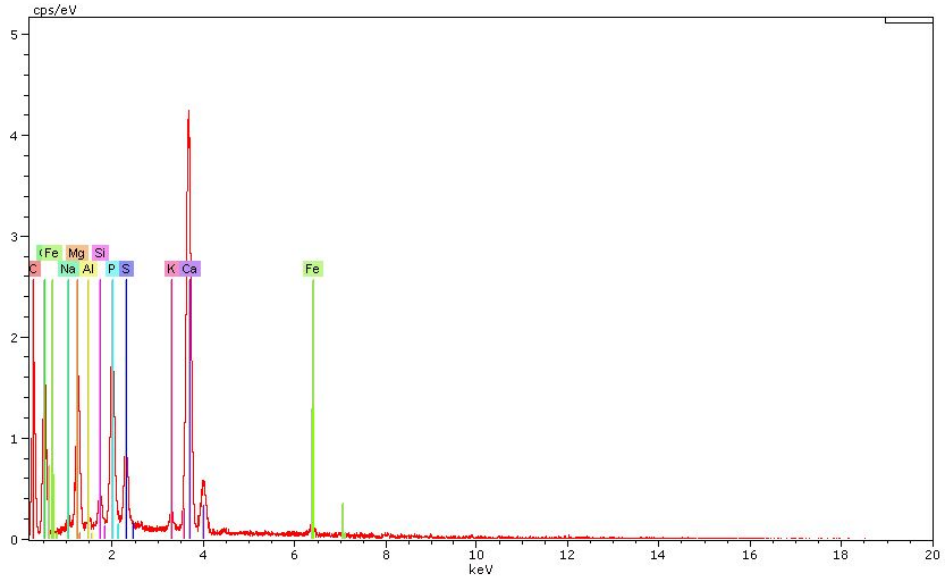

Figure V .11. Analyse EDS du charbon actif d'abricot (grossissement 2000)

L'étude de la morphologie des charbons préparés par analyse MEB montre par les micrographes que les charbons actifs préparés à base de noyaux de fruits possèdent une structure hétérogène, la porosité développée par activation phosphorique de la biomasse est nettement claire à un grossissement de 2000.

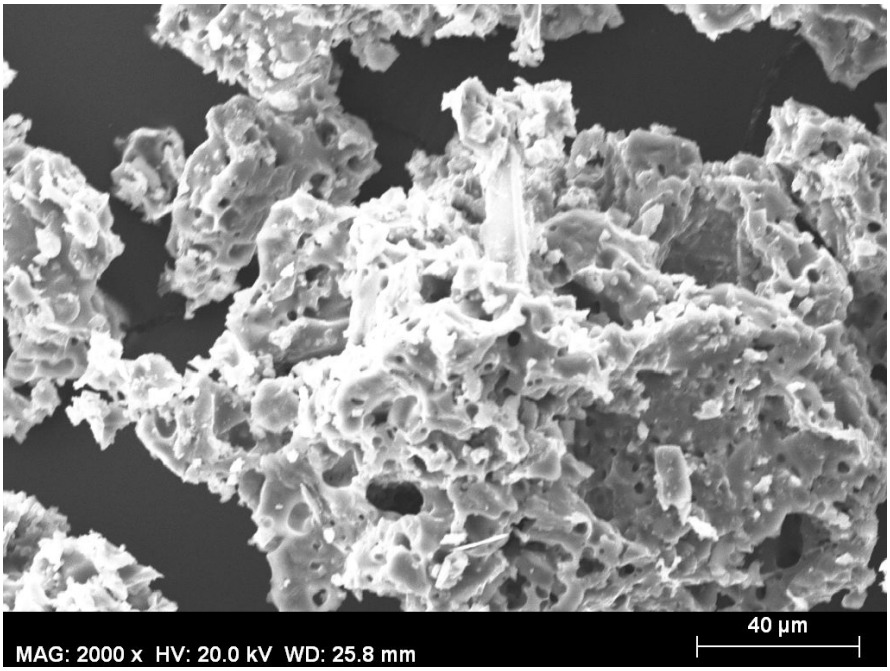

Figure V.12. Charbon actif d'abricot microporeux grossissement 2000)

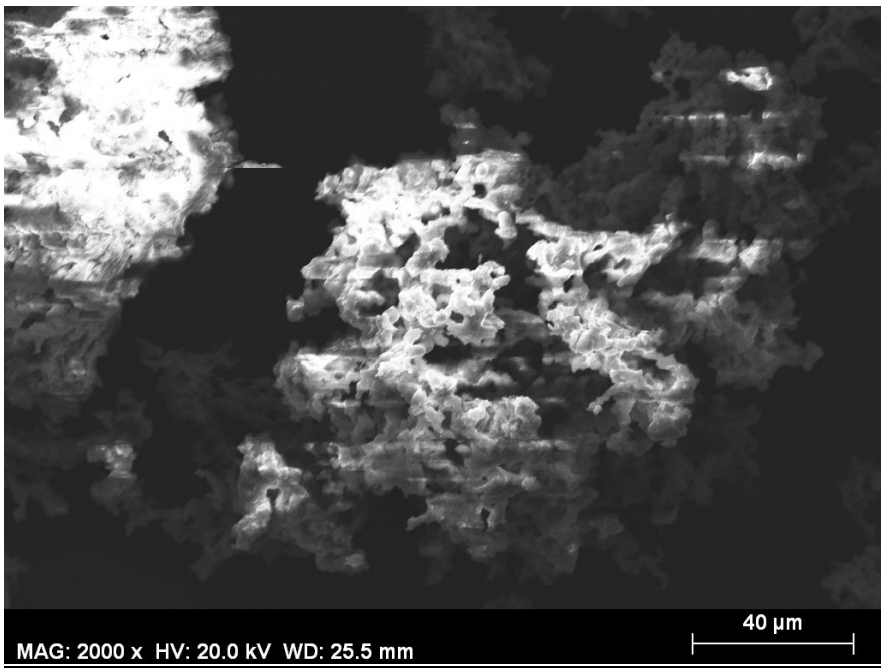

Figure V.13. Charbon actif de nèfle mésoporeux (grossissement 2000)

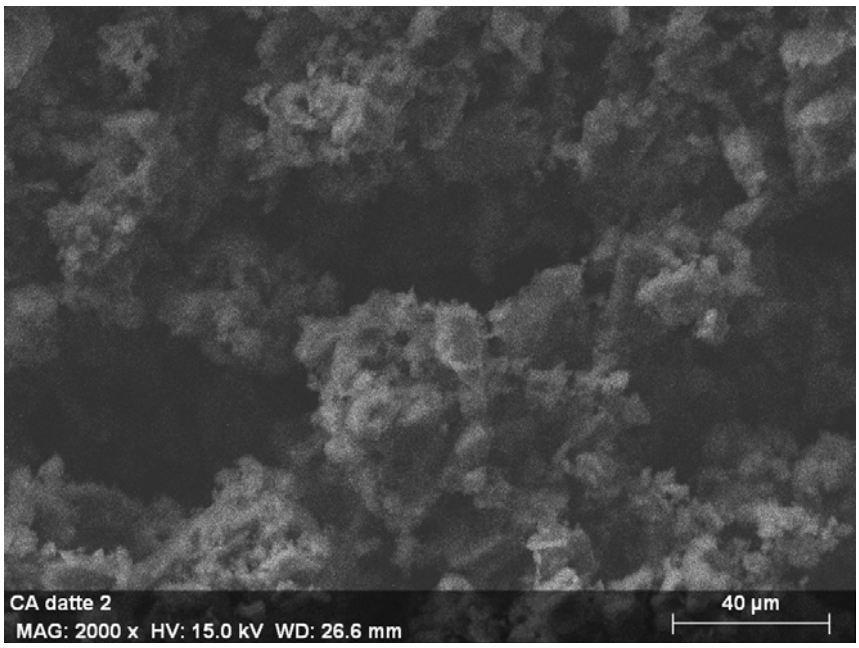

Figure V. 14. Charbon actif de datte (grossissement 2000)

Les micrographes ci-dessus montrent la présence des mésopores et micropores dans les charbons élaborés et la présence des mésopores dans le charbon actif issue de nèfle

b- analyse spectrométrique infrarouge

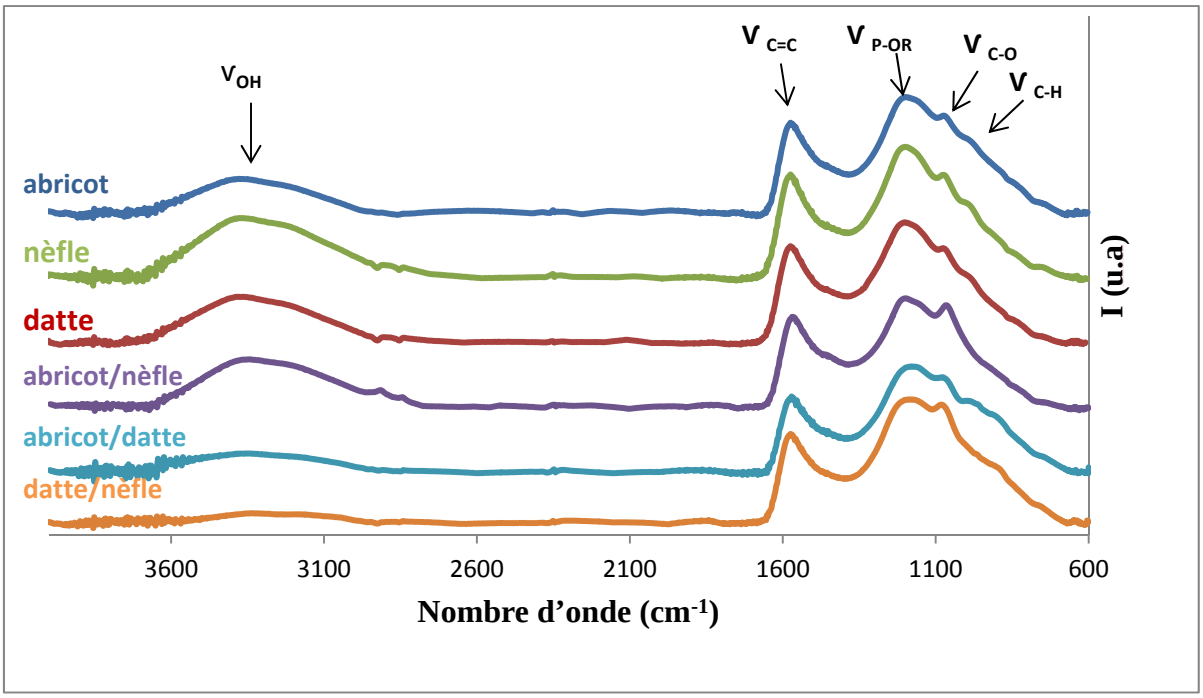

Figure V.15. Spectre infrarouge des différents charbons actifs

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Les pics observés les plus importants sont :

Pour les charbons activés par l'acide phosphorique :

- Un pic à 1032 cm^{-1} pour le charbon d'abricot, la présence de ce pic décalée jusqu'à 1052 cm^{-1} pour les autres charbons, caractéristique de la bande (C-O) désigne les groupes (acide carboxylique, phénol, ester ou lactone). Ces groupes dont la présence est montrée en IR seront quantifiés par la suite par titrage de Boehm.
- Dans le domaine 1100 -1300 cm^{-1}, le pic dominant et assez net est observé autour de 1108-1138 cm^{-1} pour chaque charbon, suggérant la présence des groupes phosphates (l'EDS indique la présence du phosphore).
- Un pic très intense apparaît à 1531 cm^{-1} de 1516 à 1535 cm-1 correspondant au groupe carbonyle,
- Un pic très large à 3300 cm^{-1} de (1884-3664) correspondant à la liaison O-H hydroxyle des groupes acides carboxyliques.

Des bandes similaires ont été obtenues pour une activation phosphorique de noyaux d'abricot [125].

D'après les valeurs du pH final obtenues, le pH pcz est inversement proportionnel au taux d'imprégnation des charbons élaborés.

Le pH pcz est d'autant plus élevé que les groupements fonctionnels acides à la surface est moins faible. Le charbon actif datte/nèfle au pH pcz le plus élevé 3.8 a un total de groupement acide le plus faible (1.97 meq/g), et le charbon issu des dattes a un pH pcz de 2.18 le plus faible, a un total de groupement acide le plus important de 2.5 meqg/g.

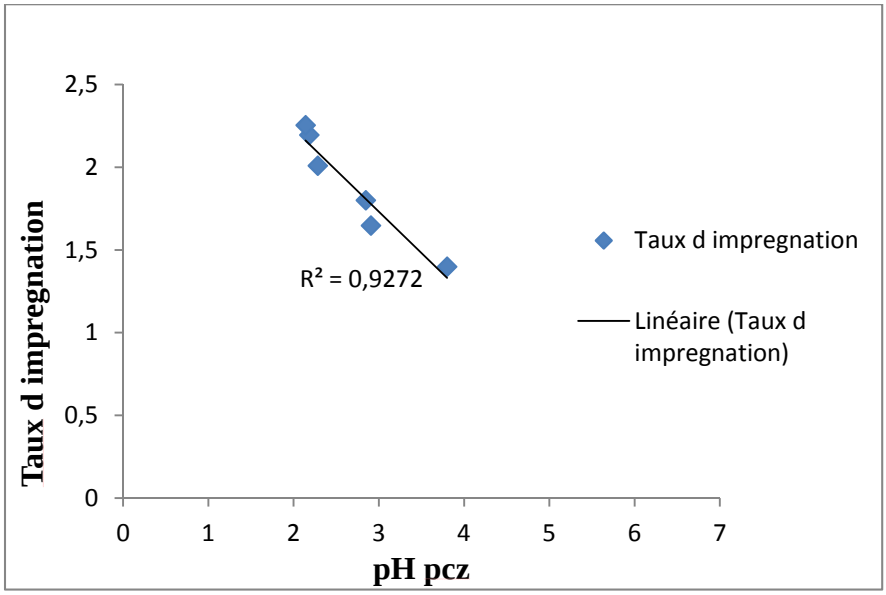

Figure V.16. Relation entre pHpcz et le taux d'imprégnation

Le pH pcz obtenu pour l'abricot activé à l'acide phosphorique à 85% est de 2.13, une valeur proche de celle trouvée de 2.184 [125].

d- Titrage de Boehm

Les résultats obtenus de la quantification des groupements fonctionnels des charbons actifs montrent bien leurs caractères acides prédominants par les groupements oxygénés. L'analyse spectrale IR a bien prouvé la présence de groupements fonctionnels (analyse qualitative).

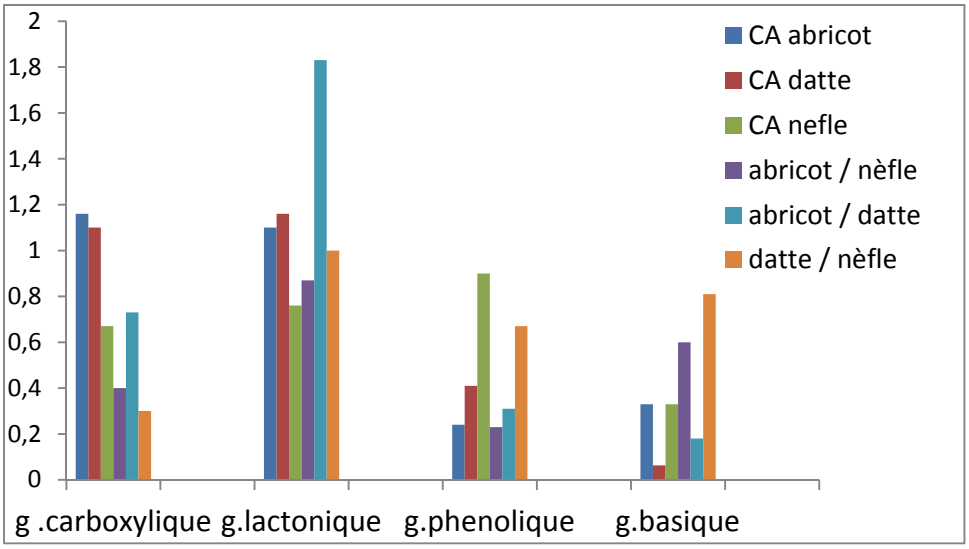

Figure V.17. Groupement fonctionnels des charbons actifs

Le charbon d'abricot et celui de datte sont plus acides au vu de leurs quantités de fonction carboxylique plus importante, leur teneur en fonctions oxygénés est respectivement de 2.5 et 2.67 meqg/g contre 0.33 et 0.063 meqg/g en fonction basique. Le charbon de nèfle a des fonctions carboxyliques et lactoniques moins importantes mais présente une forte teneur en groupement phénolique avec une teneur en groupe oxygéné de 2.33meqg/g contre 0.33 en groupe basique.

Le charbon actif mixte datte/nèfle possède le groupement basique 0.81 meqg/g le plus important de tous les charbons, ce qui est bien montré avec un pH pcz le plus élevé et avec un faible nombre d'équivalent en groupement carboxylique. Le charbon de nèfle et le charbon mixte datte/nèfle ont les groupes phénoliques les plus importants (le CA de datte/nèfle a une quantité de 1.97 meqg/g de fonction oxygène et 0.81meqg/g de fonction basique).

Pour les groupes laconiques, le charbon mixte abricot /datte, une quantité de 1.83 meq/g, la la plus élevée, a été enregistrée.

D'après Hazourli et al., une préparation de charbon à base de datte d'une granulométrie de 0.5-2 mm .un précurseur est pyrolyse à 600°C sous vapeur d'eau et le deuxième est activé par HNO_3 et le dernier par l'acide phosphorique .Les fonctions acides sont plus importantes sur les charbons activés par l'acide phosphorique que les autres charbons préparés [128].

V.1.4.2.Analyse texturale

a-Détermination de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène BM

Les résultats d'indice d'iode des précurseurs montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé pour les matériaux bruts a été obtenu pour l'abricot avec 293 mg/g tandis qu'une valeur minimale de 11mg/g a été obtenue pour les nèfles, pour les dattes, la valeur est de187 mg/g. Ces résultats prévoient que les abricots sont des matériaux de microporosité moyenne à l'état brut qui peut être bien développée après activation.

Afin de déterminer la température d'activation, la poudre de précurseur imprégnée est carbonisée à différentes températures 500°C., 600°C et à .700°C pendant 3 h. Les valeurs d'indice d'iode obtenues sont représentées sur l'histogramme ci-dessous :

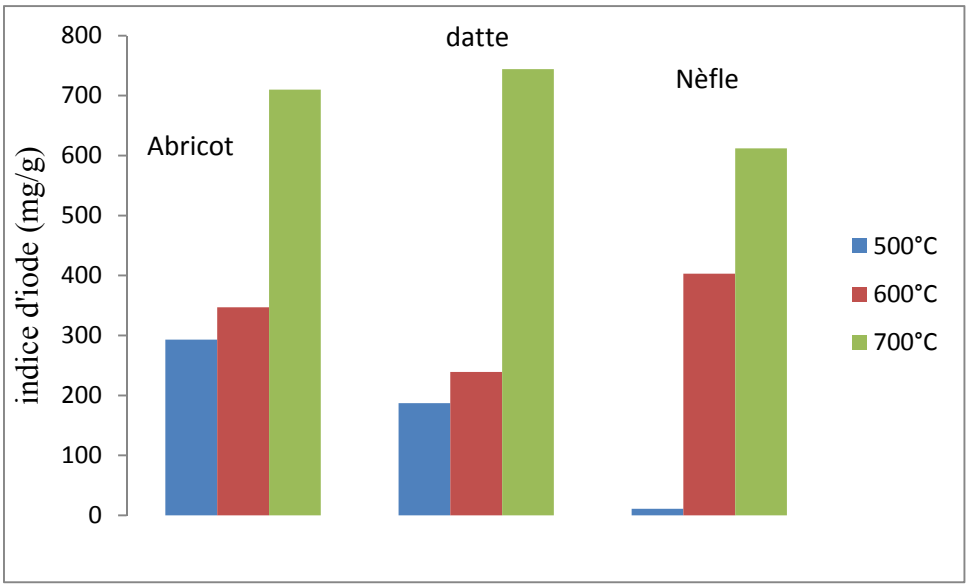

Figure V.18 . Histogramme des indices d'iode des charbons activés à différentes températures

Dans le but de réduire le temps d'activation et afin de minimiser l'énergie, la durée de carbonisation à 700°C a été réduite.

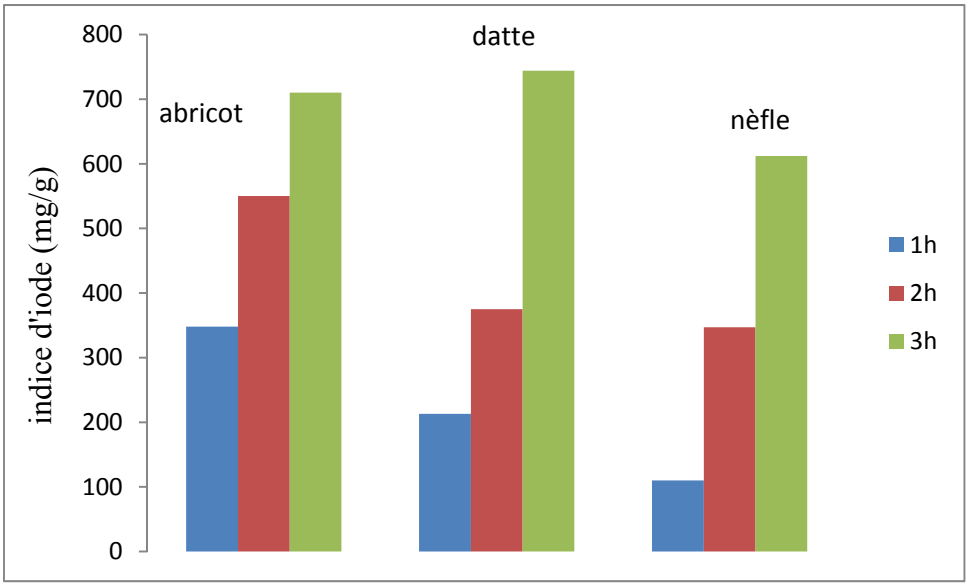

Figure V.19 .Histogramme des indices d'iode des charbons activés a différentes températures

Le meilleur indice des différents temps de carbonisation est obtenu pour la durée de 3 h à 700°C de ce fait toute l'activation sera faite à ces conditions.

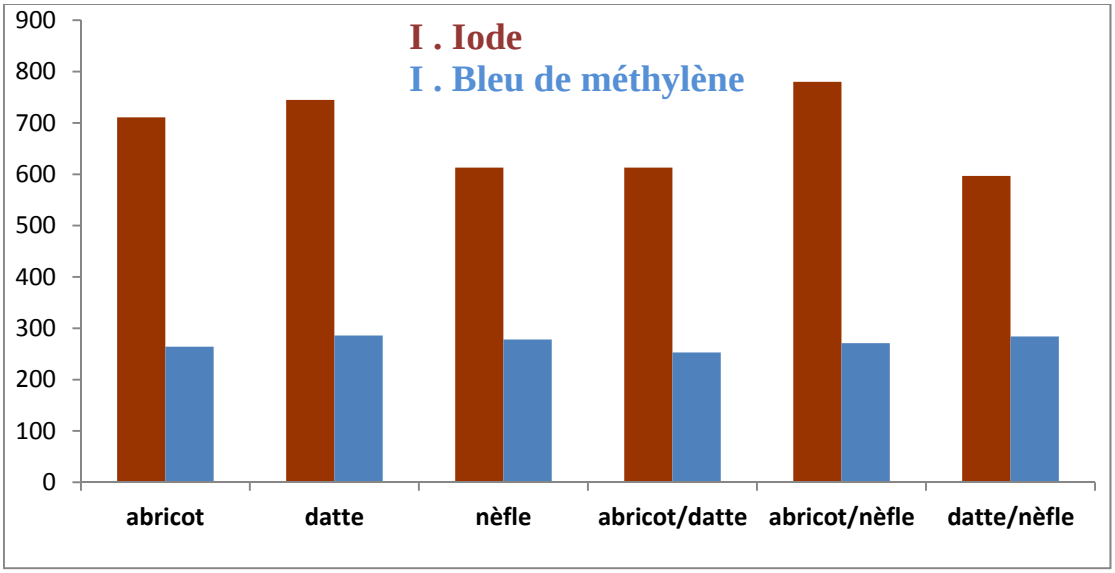

Figure V.20. Indices diode et indices de bleu de méthylène des charbons actifs élaborés

Les résultats obtenus par la détermination des indices d'iode montrent que l'indice le plus élevé pour les charbons actifs seuls a été obtenu par les noyaux d'abricot activés avec 711

mg/g, ce qui montre que l'activation chimique telle qu'elle est appliquée aux précurseurs permet d'obtenir des matériaux de porosité bien développée et une microporosité similaire.

L'indice d'iode le plus élevé de tous les charbons actifs préparés en mélange est de 780 mg/g, obtenu pour le charbon actif mixte abricot/nèfle (AB/N) activé. La valeur de 613 mg/g a été obtenue pour le charbon actif mixte abricot /datte (AB//D), suivie de celle du charbon mixte datte/nèfle (D/N) avec une valeur de 597 mg/g.

La valeur de l'indice de bleu de méthylène BM la plus élevée 286 mg/g est attribuée au charbon actif de datte, suivie du charbon actif mixte datte/nèfle 284 mg/g et celle de nèfle avec278 mg/g. Ainsi, les charbons actifs préparés sont dotés d'une importante mésoporosité, en bonne corrélation avec les isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K pour ces adsorbants.

Une étude récemment faite sur la sciures de bois activées chimiquement à l'acide phosphorique a montré une nette amélioration des deux indices en fonction de l'augmentation de la concentration d'H_3PO_4, sauf pour les concentrations de 70% et 85% où les deux indices diminuent considérablement. Cette diminution est expliquée par la constitution biologique du matériau lignocellulosique utilisé qui devient désordonnée à une forte concentration de l'H_3PO_4 favorisant la destruction des pores au lieu de leur création entrainant ainsi une diminution de la microporosité. Une concentration de 60% d'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse à 600°C a donné les meilleurs indices (indice d'iode de 745 mg/g) [129]. Une élévation de l'indice d'iode au fur et à mesure de l'augmentation du temps d'imprégnation de l'acide phosphorique jusqu'à 180 min puis une diminution à 240 min a mené à une amélioration de l'indice d'iode et du bleu de méthylène en augmentant simultanément la température (Indice d'iode de 1210 mg/g et du bleu de méthylène de 299,5 mg/g observés à une température de pyrolyse de 800°C pendant trois heures) [129]. Une recherche publiée montre que la poudre d'abricot brut imprégné à l'acide sulfurique à 50% puis chauffé à 200°C pendant 2 h et filtré, par la suite carbonisé à 650°C a donné comme indice d'iode 154 mg/g et indice de BM 91 mg/g avec une surface spécifique de 393 m^2/g et un volume poreux total de 0.192 cm^3/g [130].
Dans ce travail, le charbon actif d'abricot a présenté un indice d'iode de711mg/g et un indice de bleu de méthylène de 264 mg/g mais avec une surface spécifique importante de 1500 m^2/g et un volume poreux total de 0.83 cm^3/g.

Les noyaux de datte sont, à leur tour, agités dans l'eau pour le lavage et par la suite séchés à 130°C pendant 24 h puis broyés et mélangés à l'éthanol 98% afin d'éliminer les huiles contenues dans les noyaux.

La poudre du précurseur est imprégnée à l'acide phosphorique 85% avec un taux d'imprégnation allant de 0.2 à 1.4. Les matériaux activés chimiquement sont lavés, filtrés et séchés et puis pyrolysés sous atmosphère inerte (d'une température de 200 à 800°C pendant 1 h), ils sont ensuite lavés et séchés à 120°C pendant 24h. Les même étapes de traitement ont été suivies en changeant d'agent activant par le $ZnCl_2$.

Le meilleur indice d'iode obtenu pour les dattes activées est de 495 mg/g en utilisant l'acide phosphorique avec un taux de 0.4 et une activation à 800¨°C pendant 1 h, à comparer aux dattes activées au $ZnCl_2$ avec 300 mg/g [131]. présente étude l'indice diode était de 746 mg/g

b-Etude de surface BET, isotherme d'adsorption et distribution de pores

Selon la classification des isothermes d'adsorption d'azote par l'IUPAC, les isothermes d'adsorption des charbons élaborés sont de type IV qui résulte de la combinaison de deux isothermes I et V (le type I avec une marche 2 moins marquée), le cas des charbon fortement oxygéné (prouvé par titrage de Boehm)

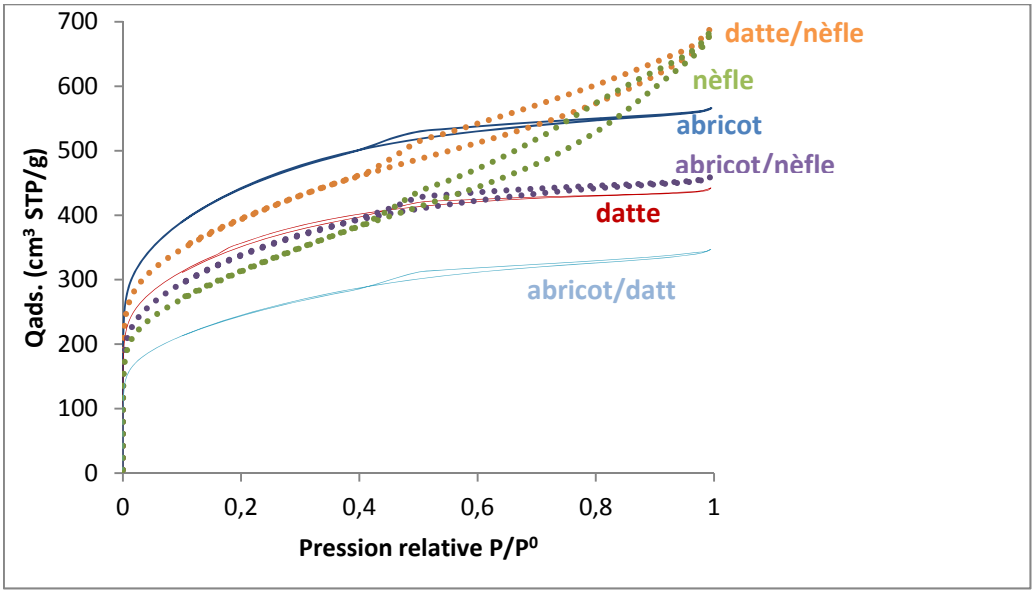

Figure V.21. Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 k des charbons actifs préparés

Les isothermes d'adsorption de N_2 à 77k pour les charbons actifs élaborés sont majoritairement micro et mésoporeux cependant les charbons présentés en pointillé sur la

figure ci-dessus, contenant des noyaux de nèfle seuls ou en mélange (datte/nèfle –abricot nèfle) représente une hyterisis bien importante, caractéristique de la mesoporosité.

Les quantités adsorbées d'azote à 77 K sont très importantes pour les charbon micro et mésoporeux. Le charbon actif mixte datte/nèfle présente une capacité maximale de 678 cm^3/g suivi du charbon de nèfle avec, 676 cm^3/g et le charbon actif d'abricot avec 561 cm^3/g. Pour le charbon mixte abricot/nèfle, une valeur de 454cm^3/g a été observée.

Selon une étude faite par Muthanna et al., la préparation de charbon actif à base de datte par pyrolyse du précurseur sous atmosphère inerte a donné une S_{BET} =725m^2/g, les dattes imprégnées à l'acide phosphorique, pyrolysées sous vapeur d'eau pendant 3 h à 600°C a donné un charbon actif d'une surface spécifique de 1100 m^2/g et un volume poreux total de 0.85cm^3/g , comparativement aux noyaux de datte imprégnés qu'à l'acide phosphorique développant une surface de 952 m^2/g et un volume poreux total de 1.38 cm^3/g [132].

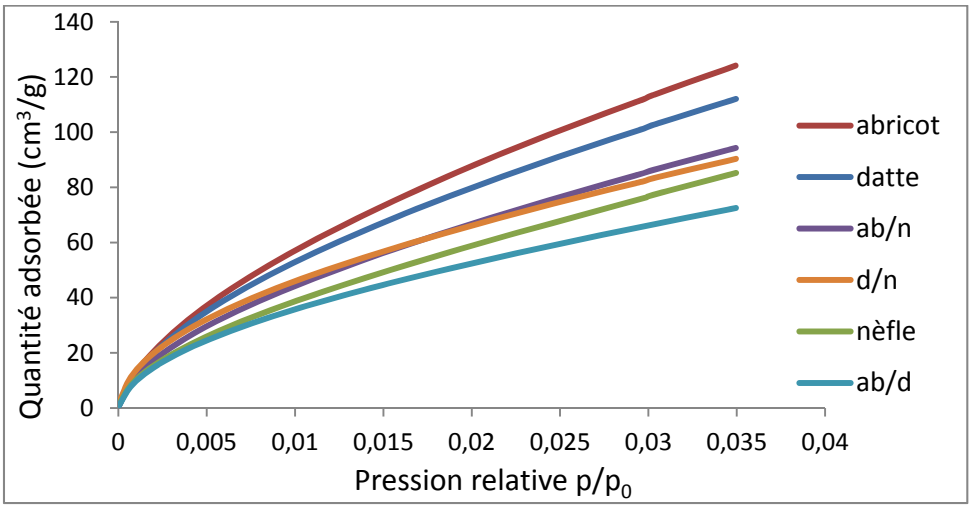

Figure V.22 . Isotherme d'adsorption de CO_2 par les charbons actifs seuls et mixtes

La représentation graphique de la distribution de taille de pores (PSD) des charbons actifs préparés est présentée sur la figure ci –dessous qui montre bien la micro et la mesoporosité développée dans ces charbons.

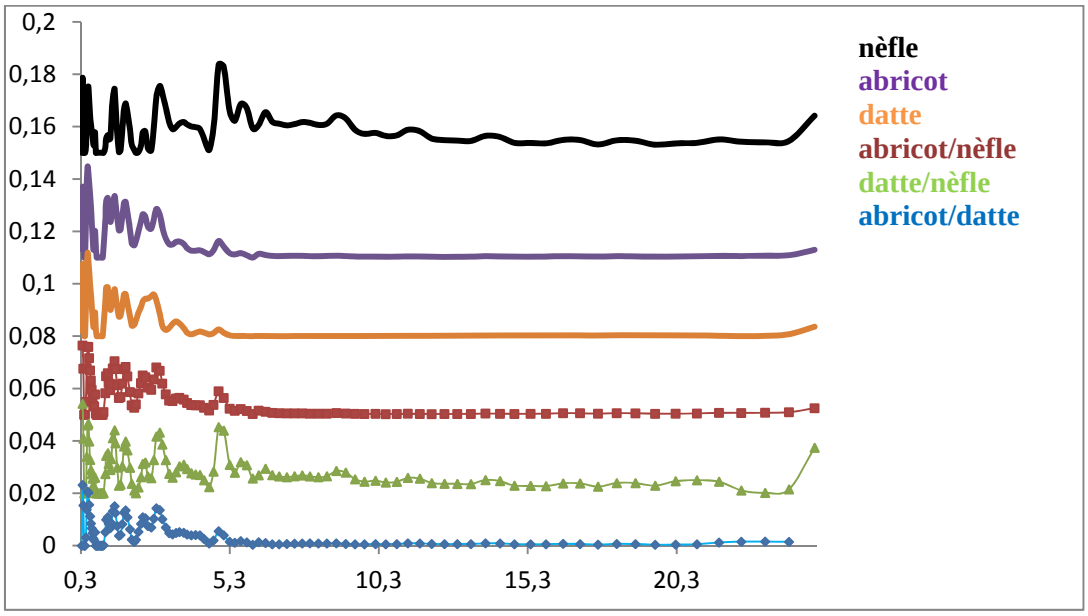

Figure V.23. Distribution de taille de pores des charbons actifs élaborés

La distribution de la taille de pores des charbons actifs seuls et en mélange est déterminée par l'adsorption d'azote à 77k dans le domaine de largueur des pores 0.56-25 nm et par l'adsorption du CO_2 à 273k dans le domaine 0.33 à 0.8 nm.

Le volume poreux total le plus élevé est attribué au charbon actif de nèfle (1.02 cm^3/g) et au charbon actif contenant la nèfle 1.02 cm^3/g (mixte datte/nèfle).

Le volume poreux total des charbons est important variant de 0.51 à 1.02 cm^3/g.

La présence des mésopores dans les charbons préparés représentée par des hystérésis importantes sur les isothermes d'adsorption de N_2 est bien déterminée par un volume mésoporeux allant de 0.18 à 0.65 cm^3/g. Le volume le plus élevé est celui du charbon de nèfle suivie du matériau mixte contenant de la nèfle (datte/nèfle) avec 0.53 cm^3/g mais le moins mésoporeux des charbons est le charbon de datte avec un volume de 0.18 cm^3/g.

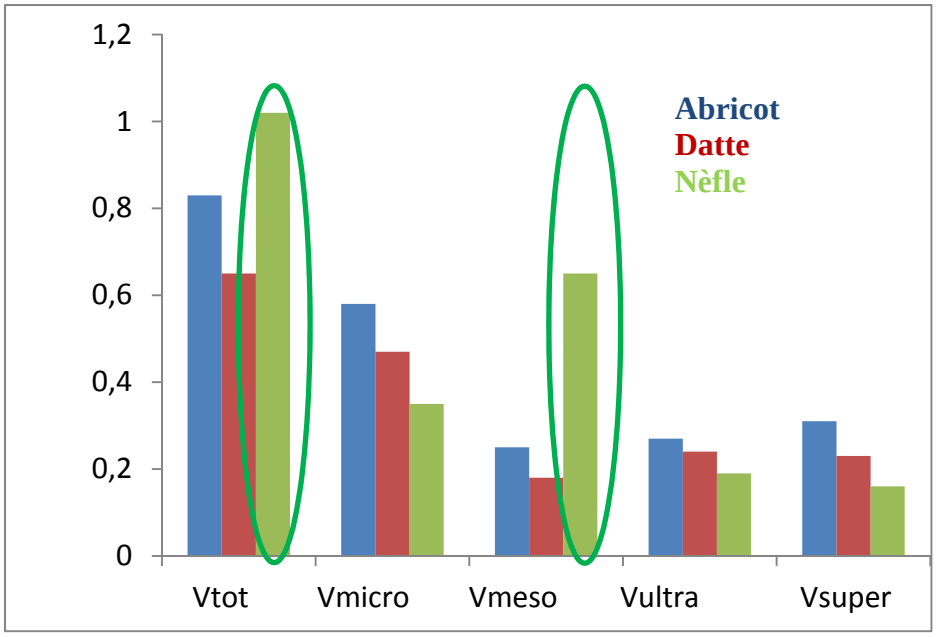

Figure V.24 : Volumes poreux des carbones activés

Selon Girgis et al., les noyaux de datte lavés et séchés à 80°C pendant 48 h broyés à une granulométrie de 0.5 à 2 mm, imprégnés à l'acide phosphorique à une concentration allant de 30-70 % pendant 24 h puis pyrolysés au four tubulaire de 300 à 700°C, lavés et séchés a 110°C pendant 24 h ont donné un charbon activé pour les conditions : 50% d'acide phosphorique, pyrolyse à 700°C, avec une teneur en carbone de 75%, une surface spécifique de 945 m^2/g et un volume poreux total de 0.545 cm^3/g et un volume méso de 0.187 cm^3/g [133].

La distribution de taille de pores microporeuse, diamètre de pore inferieur à 2 nm pour tous les charbons élaborés est représentée ci-dessous :

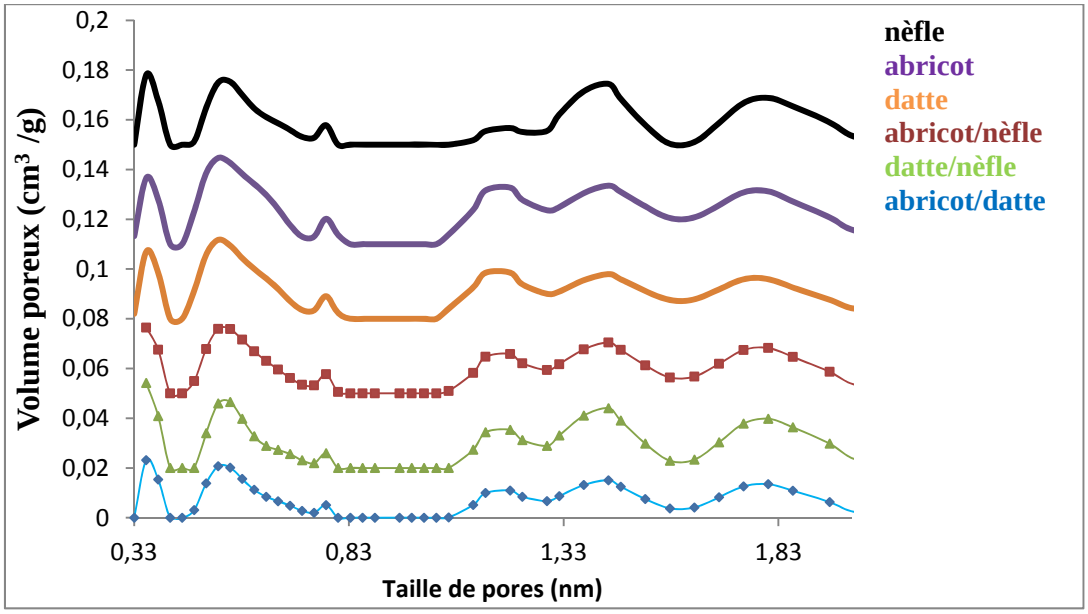

Figure V.25:.Distribution de taille de pores microporeuse des charbons actifs élaborés

Les distributions de la taille de pores déterminées par adsorption-désorption de dioxyde de carbone sur les charbons préparés dégazés à 250°C sont faites dans le but d'étudier plus précisément les plus petits pores dans le domaine des micropores (0,33 à 2 nm). La figure montre clairement le caractère microporeux des charbons étudiés avec des volumes microporeux allant de 0.31 à 0.58 cm^3/g pour le charbon d'abricot, le plus microporeux, suivi du charbon datte /nèfle avec 0.49 cm^3/g.

Pour le domaine ultra microporeux, le volume poreux varie de 0.15 à 0.27 cm^3/g avec une porosité proche pour tous les charbons préparés.

La surface BET a été déterminée pour les différents charbons actifs sur une plage de P/P° allant de 0,01 à 0,05. Les surfaces spécifiques BET obtenues sont de 816 à 1500 m^2/g avec le charbon actif d'abricot qui possède la surface spécifique la plus élevée de 1500 m^2/g, suivi du charbon mixte datte/nèfle avec1345 m^2/g et le charbon de datte avec 1204 m^2/g et le charbon mixte abricot /nèfle avec 1128 m^2/g tandis qu'une valeur de 816 m^2/g a été obtenue pour le charbon abricot /datte.

Les valeurs des S_{BET} et les volumes poreux sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau V.4 : Valeurs de surfaces BET et distribution de taille de pores des charbons actifs

éch	abricot	datte	nèfle	ab/d	ab/n	d/n
S BET(m^2/g)	1495	1204	1036	816	1128	1345
V ultra (cm^3/g)	0.27	0.24	0.19	0.15	0.2	0.19
V super	0.31	0.23	0.16	0.16	0.23	0.3
Vmicro	0.58	0.47	0.35	0.31	0.43	0.49
Vméso	0.25	0.18	0.65	0.2	0.24	0.53
V total	0.83	0.65	1.02	0.51	0.68	1.02

Selon Sentorun le charbon préparé à base de noyaux d'abricot broyés à une granulométrie de 0.85 à 1.7mm, activé par pyrolyse à 850°C pendant 4 h en présence de vapeur d'eau a donné une surface spécifique de 1157 m^2/g et un volume microporeux de 0.39cm^3/g [123] .

Cependant, dans notre cas, le noyau d'abricot avec une granulométrie de 0.071 mm, activé par l'acide phosphorique calciné à 700°C, a donné une surface spécifique plus importante de 1500 m^2/g et un volume microporeux plus important de 0.58 cm^3/g.

Selon Youssef et al. ; l'activation à l'acide phosphorique pour le charbon actif préparé à base d'abricot est liée à l'augmentation de la capacité d'adsorption comparativement au charbon préparé uniquement par pyrolyse à 600°C. Cette augmentation augmente avec la concentration de l'acide activant de 25 à 75 % et avec la température d'activation de 400 à 600°C. Les résultats de cette étude montrent que le charbon actif préparé à base d'abricot et activé l'acide phosphorique à (50% en masse) à 600°C a une surface de 551m^2/g ; un volume poreux total de 0.264 cm^3/g et un volume micro de 0.235cm^3/g [134].

Afin de comprendre l'effet de la composition de la nature de la biomasse, la composition du précurseur en bioplymère et la porosité développée lors de l'élaboration des charbons actifs, nous avons tracé l'impact de la fraction hémicellulosique sur la mésoporosité comme l'illustre la représentation graphique ci-dessous.

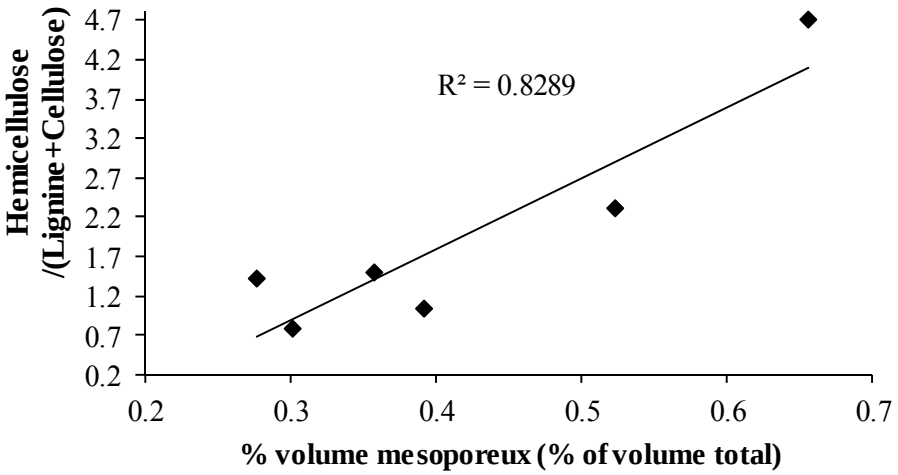

Figure V .26. Impact de la fraction hemicellulosique du précurseur sur la mesoporosité

Cette figure nous montre la corrélation entre la fraction du biopolymere hémicellulose et la fraction du volume mésoporeux. Le développement de la mésoporosité au sein d'un matériau lignocellulosique activé chimiquement par l'acide phosphorique est du à la richesse de ce matériau en hémicellulose.

Ce qui montre que parmi les précurseurs choisi dans cette étude ; le noyau de nèfle, plus riche en hémicellulose, donne naissance à des mésopores, observation confirmée par l'analyse BET et PSD (présence d'hystérésis et la thermogravimétrie).

V.1.4.3.Adsorption de bleu de méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes.

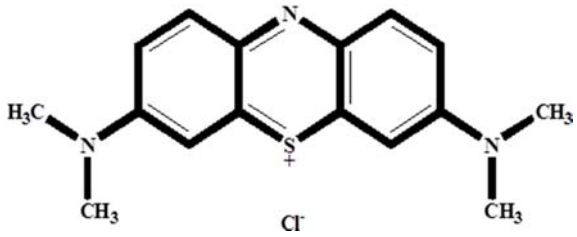

Figure V.27.Molécule du colorant bleu de méthylène

a-Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Dans une série de béchers, une masse de 0.1g de charbon actif est introduite dans 25 ml de solution de BM de 1000 mg/l à pH ajusté à 6, l'ensemble est agité pendant des temps de 15, jusqu'à 240 min. Les résultats obtenus sont présentés graphiquement sur la figure ci-dessous :

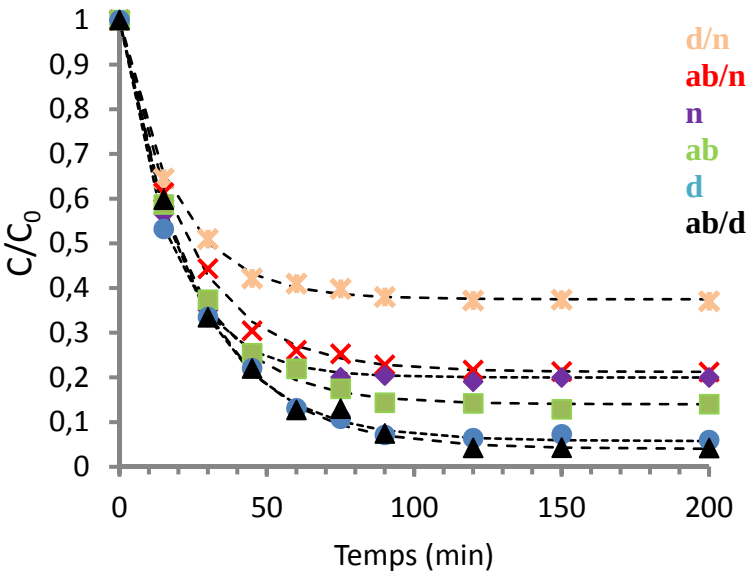

Figure V. 28. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

b.surface accessible au BM

En se basant sur les données des surfaces obtenues par adsorption d'azote et de CO_2 on conclut que les charbons étudiés sont des charbons microporeux et mésoporeux

s_{micro} =1163 m^2/g pour le charbon d'abricot et 1053 m^2/g pour le charbon de datte et des charbons micro et mésoporeux le cas du nèfle s_{meso} = 258 m^2/g et datte/nefle (227 m^2/g) on peut prevoir une bonne adsorption du BM sur les charbons elaborés

c. Isotherme adsorption du BM

Le pH $_{PCZ}$ le plus élevé de tous les charbons actifs préparés est de 3.8, au-delà de cette valeur le charbons présentent une surface chargée négativement. A pH = 6 (conditions de l'adsorption), la surface est négative, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique tel que le BM.

Les charbons élaborés présentent des capacités importantes de 252 à 443 mg/g. Cette adsorption est due à la grande surface spécifique et au volume poreux des charbons et à la forte présence des groupements oxygénés à la surface et à la charge de la surface (force d'attraction adsorbat-adsorbant).

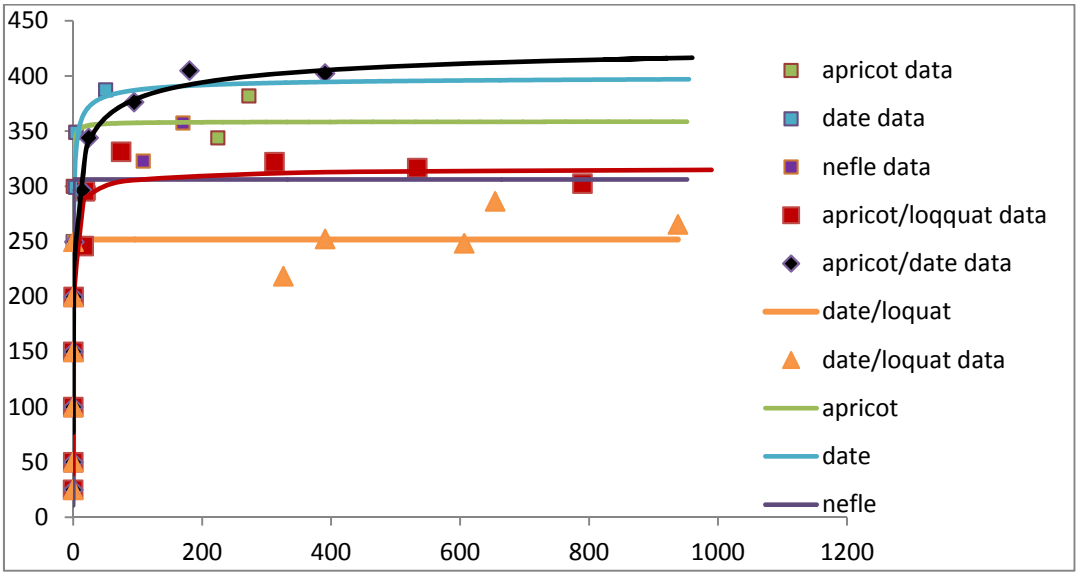

Figure V.29 . Isotherme d'adsorption du BM pour les différents charbons

Tableau V.5. Valeurs des capacités maximales d'adsorption de BM et de ses taux de recouvrement pour les six charbons préparés

	abricot	nèfle	datte	abricot/nèfle	abricot/datte	datte/nèfle
q_{max}(mg/g)	**359**	**306**	**401**	**319**	**443**	**252**
S_{BM} (m^2/g)	804	686	899	715	992	252
S_{TOTALE}(m^2/g)	1320	856	1176	957	787	968
S_{MESO} (m^2/g)	157	258	123	152	118	227
S_{MICRO} (m^2/g)	1163	598	1053	805	669	740
S_{BM}/S_{TOT}	**0,61**	**0,80**	**0,76**	**0,75**	**1,26**	**0,58**

Le tableau V montre les valeurs de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène obtenues pour les divers adsorbants utilisés dans ce travail.

Une valeur de 443 mg de bleu de méthylène par gramme de charbon a été obtenue pour le charbon actif issu du mélange de noyaux datte et d'abricot, ce qui est encourageant par rapport aux capacités d'adsorption des charbons actifs issus des noyaux de datte et d'abricot seuls (401 mg/g). On remarque bien le taux de recouvrement de BM pour tous les adsorbants qui dépasse 0.5 et qui atteint un taux très élevé pour le cas du charbon issu du mélange abricot /datte et atteint 1.26, ce qui indique la grande efficacité de ce charbon pour l'adsorption du BM et que ce charbon présente une porosité de taille adaptée à la taille du colorant choisi.

Ce tableau compare également la surface occupée par le BM aux surfaces microporeuse, mésoporeuse et totale.

On constate que la surface recouverte par le BM est nettement supérieure à la surface mésoporeuse, cela signifie que le BM occupe à la fois les surfaces microporeuse et mesoporeuse.

d- Modélisation Matlab

Les données de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les six charbons actifs préparées sont simulées par matlab selon les modèles d'isotherme.

Tableau V.6. Constantes des modeles d'isotherme d'adsorption du BM

Modèle d'adsorption	Equation du modèle	R-square	RMSE
Langmuir	$Q = q_{max} k c_e / 1+kc_e$	0.89-0.97	25-52
Langmuir-Freundlich	$Q = q_{max}(kC_e)^n / 1+(kCe)^n$	0.95-0.96	18-34
Freundlich	$Q = q_{max} (C_e)^n$	0.76-0.91	45-72

Le modèle Dubinin kacgner ne correspond pas à cette isotherme, vu la valeur de la régression très faible, R-square, de l'ordre de 0.4 et la valeur de la RMSE (root mean square error) très élevée : 137.

Le modèle de Redlich-Peterson représente bien les isothermes avec des valeurs proches du modèle de Langmuir-Freundlich.

Le modèle de Langmuir –Freundlich est le modèle qui représente convenablement cette isotherme avec une régression R-square allant de 95.18 à 98.73 %.

***Corrélation entre p H zpc et quantité de BM adsorbée**

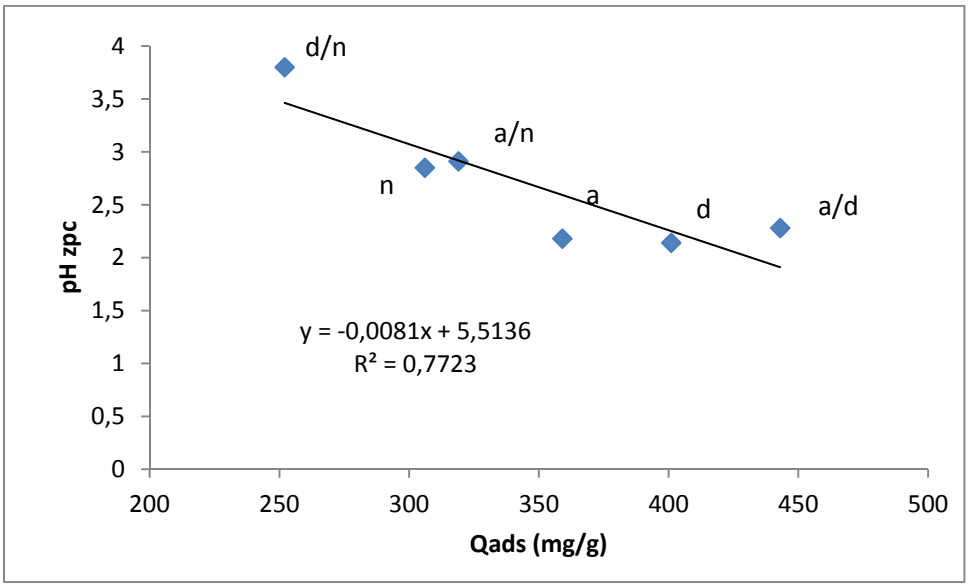

Figure V.30. Relation entre pH zpc et quantité de BM adsorbée

Les charbons actifs possédant le pHzpc le plus faibles avaient des groupement fonctionnels considérables ce qui conduit a une bonne fixation de BM d'où la grande capacité d'adsorptions des charbons élaborés pour cette molecule

***Corrélation entre le nombre de groupements acides et la quantité de BM adsorbée**

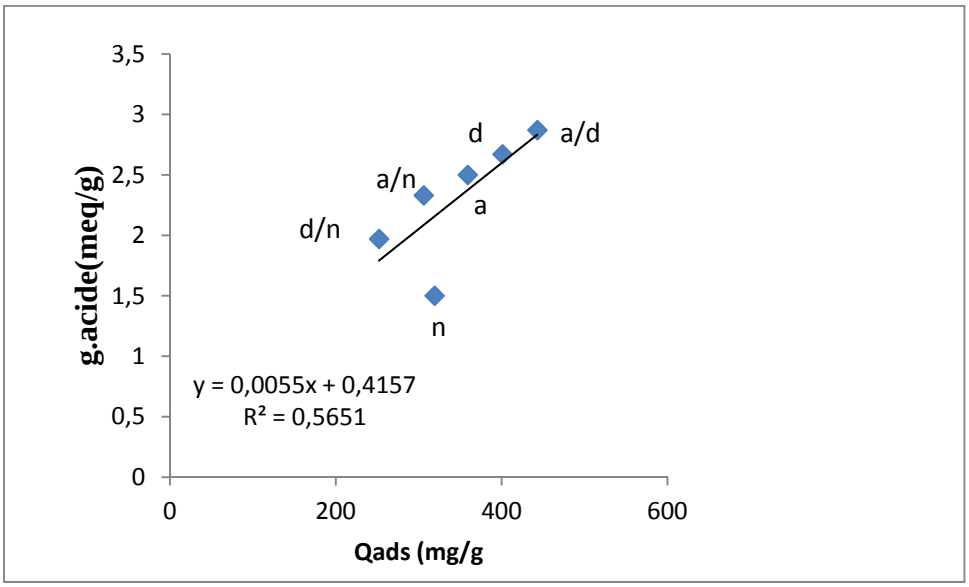

Figure V.31.Relation entre groupement acides et quantité de BM adsorbée

On voit clairement par le tracé ci-dessus que la quantité adsorbée de BM est d'autant plus élevée que les groupements fonctionnels oxygénés sont importants à la surface. Le charbon actif issu du mélange de noyaux d'abricot et de datte posséde le plus grand nombre de groupement acides avec 2.87 meq/g et le plus faible groupe basique avec 0.18 meq/g, ce qui confère à la surface du charbon une grande réactivité et une grande force attractive vis-à-vis du colorant du BM.

Le nombre de groupements acides à la surface des charbon actifs allant de 1.50 à 2.87 est considérable mais le nombre de groupements basiques à la surface varie de 0.063 pour le charbon préparé des noyaux de datte à 0.81 pour le charbon issu du mélange de noyaux datte et nèfle est faible.

Déterminent la grande capacité des charbons élaborés a adsorber le bleu de méthylène

Dans notre travail, les résultats obtenus pour l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs élaborés sont appréciables et intéressants du point de vue dépollution des eaux usées colorées par le bleu de méthylène ou colorant similaire, vu les capacités d'adsorption obtenues.

Selon une recherche publiée récemment Altunge et al. montre que la capacité d'adsorption du BM par les charbons actifs magnétiques est de 357 mg/g [135].

Tableau V.7. Valeurs des capacités maximales d'adsorption de BM par différents charbon s actifs [135]

Adsorbent	pH	Temperature	Dosage	Initial concentration	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Oil palm shell-based AC	6.5	303 K	0.1 mg/100 mL	50–500 mg/L	243.9	Tan et al. (2008)
Rattan sawdust-based AC	n.a.	313 K	0.1 mg/100 mL	100–500 mg/L	294.14	Hameed et al. (2007)
AC-modified surfactant	7.0	298 K	12 mg/20 mL	150–200 mg/L	322.6	Mahmoud et al. (2006)
Chitosan flakes-based AC	11.0	303 K	1 g/L	25–400 mg/L	121.45	Marrakchi et al. (2017)
Groundnut shell-based AC	7.2	303 K	8–11.6 g/L	100–400 mg/L	164.9	Kannan and Sundaram (2001)
Jute fiber-based AC	5.0–10	301 K	0.02–0.2 g/50 mL	50–200 mg/L	225.6	Senthilkumaar et al. (2005)
Piassava fibers-based AC	7.0	298 K	10 mg/10 mL	50–1000 mg/L	276.4	Avelar et al. (2010)
Ferric AC (FAC)	7.0	323 K	0.5 g/L	50–450 mg/L	255.3	Theydan and Ahmed (2012)
P. oceanica-based AC	6.5	318 K	10 g/L	250–750 mg/L	285.7	Dural et al. (2011)
Walnut shell-based AC	7.0	298 K	0.75 g/L	50–500 mg/L	315.0	Yang and Qiu (2010)
Pistachio shell-based AC	4.2	298 K	0.1 g/L	50–250 mg/L	129.0	Attia et al. (2003)
Euphorbia rigida-based AC	6.0	313 K	2.0 g/L	100–400 mg/L	114.5	Cercel et al. (2007)
AC	4.0	298 K	0.05 g/100 mL	50–250 mg/L	303.0	This study
Fe-AC	4.0	298 K	0.05 g/100 mL	50–250 mg/L	357.1	This study

Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir, à partir de noyaux de sous-produit agricole, un charbon activé par voie chimique acide en utilisant l'acide H_3PO_4 et avec un procédé de calcination sous air. En plus, le charbon final se caractérise par des propriétés physico-chimiques globalement comparables aux charbons commerciaux issus d'autres types de biomatériaux.

En conséquence, une telle valorisation de déchets lignocellulosiques qui restent une biomasse disponible et sous-utilisée, pourrait présenter un intérêt auprès des différents secteurs industriels, ce qui peut contribuer à la gestion des déchets agroalimentaires.

Les résultats de ce travail suggèrent une relation entre la composition en biopolymère et le type de porosité :

- la richesse du noyau de nèfle en hémicellulose 50% favorise le développement de la méso porosité
- la richesse des noyaux d'abricot et datte en cellulose et lignine permet le développement de la microporosité
- Le mélange de précurseurs permet la préparation des carbones activés dans une large gamme de tailles de pores
- Les surfaces spécifiques obtenues pour les charbons actifs élaborés à partir de noyaux de fruits de l'industrie alimentaire sont intéressantes allant de 816 m^2/g à1500 m^2/g.
- Une grande porosité est développée au sein des adsorbants préparés avec des volumes poreux variant entre 0.51cm^3/g à 1.02 cm^3/g. Une forte présence des groupements oxygénés à la surface des carbones activés (1.5 à 2.87 meq/g) est observée.
- Les charbons actifs préparés montrent des propriétés d'adsorption du bleu de méthylène très appréciables et les isothermes d'adsorption du BM sont bien simulées par le modèle de Langmuir –Freundlich avec une régression allant de 0.95 -0.99 avec une faible RMSE inférieur à 34.
- La capacité maximale d'adsorption pour ce colorant type varie de 250 à 443 mg/g ; cette capacité obtenue est importante comparée à d'autres capacités obtenue par d'autres charbons (tableau comparatif).
- Cette adsorption est bien favorisée par l'acidité des charbons obtenus pH pcz <3.8 confirmé par le titrage de Boehm.

- Le taux de recouvrement des surfaces par le BM trouvé varie de 0.61 à 1.26.

L'étude de l'isotherme d'adsorption et désorption N_2 et l'étude des isothermes d'adsorption de BM montrent que la molécule du colorant BM est adsorbée par les mesopores et par une partie des micropores. Une adsorption multicouche ou adsorption à la surface extérieure est observée pour le charbon actif préparé du mélange de noyaux d'abricot et datte.

- L'industrie agroalimentaire polluante génère de grande quantité de déchets comme

sous-produit riche en biomasse, tels que les noyaux de fruits, noyaux de datte et noyaux d'abricot et noyaux de nèfle qui peuvent être valorisés par l'élaboration d'adsorbants à porosité contrôlée et avec une capacité d'adsorption importante.

V.2.Deuxième Partie expérimentale : Elimination de la carbamazépine

V.2.1.Methode de détection de la carbamazepine

La molécule pharmaceutique en solution a été quantifiée par Chromatographie Liquide Haute Performance (pompes Waters 515 HPLC, injecteur automatique Waters 2707, colonne C18, détecteur à barrette d'iode Waters 996, logiciel Empower, mode isocratique .Le domaines de calibration utilisé couvre la gamme de 0.1 à 100 ppm.

Figure V .32. Appareil de la chromatographie HPLC (LCME)

V.2.2.Appareil ultrason utilisé

Les expériences de cinétique de dégradation de la CBZ sont faites sur le bac ultrasonore

Eu max UD80SH-1.3 L de basse fréquence 40 KHz

Figure V.33. Bac ultrason basse fréquence

V.2.3.Elimination de la substance médicamenteuse la carbamazépine (CBZ)

a-Préparation de la solution tampon

Pour préparer I L de solution tampon phosphate, on ajoute une masse de 1.1792 g de dihydrogèno-phosphate de potassium KH_2PO_4 une masse de 4.3042g d 'hydrogenophosphate de sodium Na_2HPO_4 on ajuste avec l'eau UHQ .Cette solution aura un $7.4 < pH < 7.6$

b-Détermination de la longueur d'onde maximale

Afin de déterminer la longueur d'onde de la carbamazépine, il a fallu d'abord mesurer l'absorbance dans la région du spectre UV (de 200 à 350 *nm*) ; la longueur d'onde optimale est celle à laquelle l'absorbance mesurée est la plus grande.

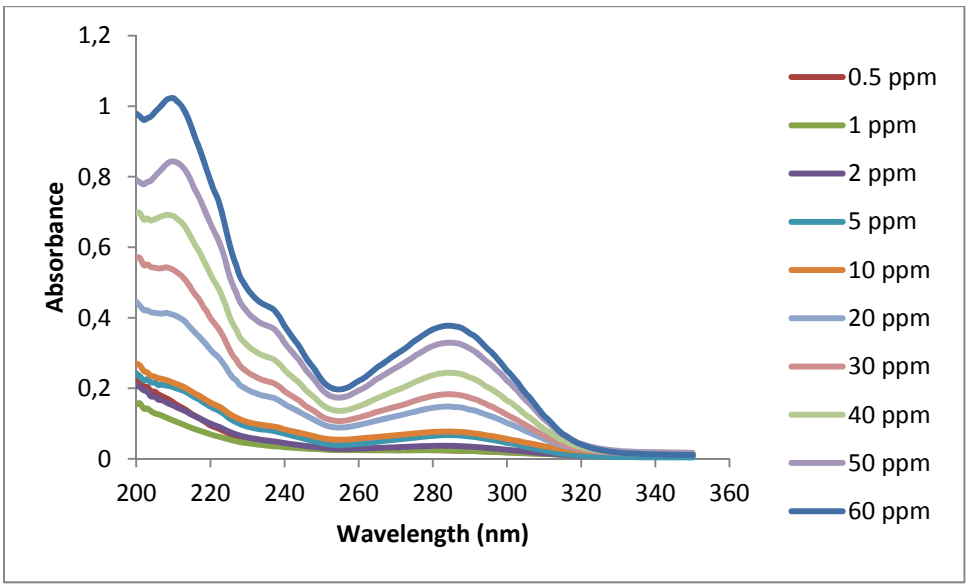

Figure.V.34. Spectre d'adsorption de la carbamazépine de différente concentration

V.2.4. Chromatographie liquide haute performance

a-Technique de détection et analyse de la carbamazepine

La molécule pharmaceutique en solution a été quantifiée par Chromatographie Liquide Haute Pression (pompes Waters 515 HPLC, injecteur automatique Waters 2707, colonne C18,

détecteur à barrette d'iode Waters 996, logiciel Empower, mode isocratique ou gradient).Le domaines de calibration utilisé couvre la gamme de 0.1 à 30 ppm. Le débit a été fixé à 0.9 mL/min. La longueur d'onde préalablement déterminée de la carbamazépine est de 285 nm.

Phase mobile CH_3OH/H_2O 60v/40v (méthanol utilise est spécifique pour appareillage HPLC. l'eau utilisée est l'eau ultra pure UHQ)

Temps de rétention de la carbamazepine (10 min)

Le calcul d'erreur sur l'analyse effectué sur l'appareil HPLC est 22.8679+-0.033959.

b-Etablissement de la courbe d'étalonnage de la carbamazépine dans le mélange méthanol /UHQ 60/40 en volume (phase mobile de la HPLC

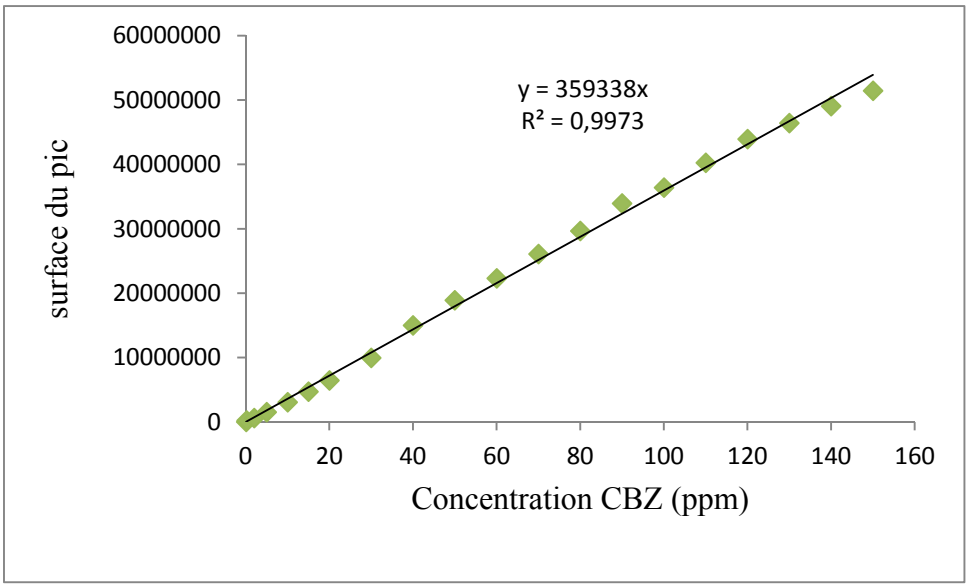

Figure V.35. Courbe d'étalonnage de la CBZ dans la phase mobile

D'une concentration de CBZ allant de 0.1 ppm à 150 ppm, on remarque la grande solubilité de la CBZ dans la phase mobile de la chromatographie.

c-Etablissement de la courbe d'étalonnage de la carbamazepine dans le tampon phosphaté

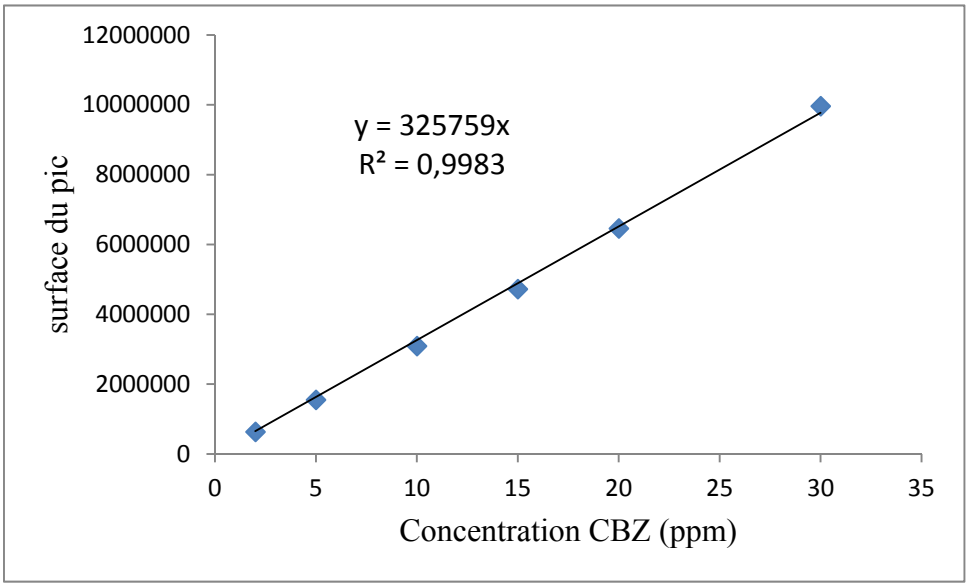

Figure V.36 . Courbe d'étalonnage de la CBZ dans le tampon phosphaté

La limite de détection de la CBZ par la HPLC est de 0.1 ppm, sa solubilité dans le tampon phosphaté était de 95 ppm

V.2.5.Isotherme d'adsorption de la carbamazepine par les charbons actifs préparés

100 ml de solution de carbamazepine de concentration allant de 0.05 ppm à100 ppm sont mélangés à 10 mg de charbon actif préparé à base de noyaux d'abricot, de datte, de mélange de noyaux de datte et nèfle et agités au shaker à une vitesse de 200 rpm à une température de 25°C pendant 24h ont donné mes isothermes suivantes :

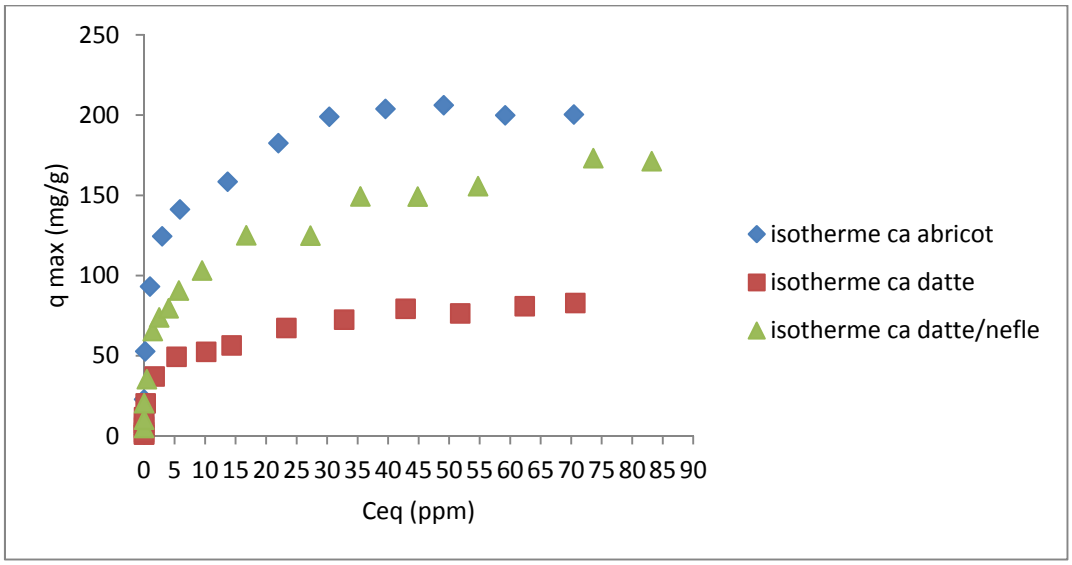

Figure V.37 . Isotherme d'adsorption de la CBZ par 3 charbons actifs préparés

Les quantités adsorbées de la CBZ par les 3 charbons actifs préparés issus de noyaux d'abricot, de datte et de mélange de noyaux datte / nèfle sont respectivement de 204, 78 et 167 mg/g. Le charbon issu des noyaux d'abricot a présenté la plus grande capacité de fixation de la CBZ.

V.2.6.Étude de la cinétique de dégradation de la carbamazepine sous ultrason

Le bac à ultrason utilisé est de basse fréquence 40 kHz de capacité de 1.3 litre

a-Détermination de la puissance acoustique du bac ultrason

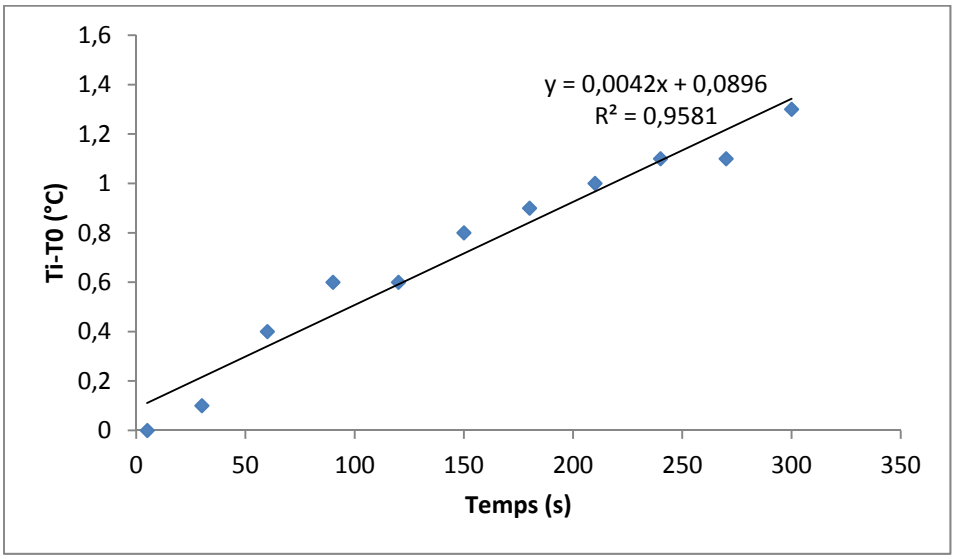

Figure V.38. Détermination de la puissance acoustique du bac ultrason

Afin de caractériser le bac ultrasonore utilisé, une calorimétrie a été faite pour calculer la puissance acoustique du bac

$W = \Delta H = n C_P \Delta t$

$W = 700*4.18*0.0042$

$W = 12.3$ w

b-Effet de l'ultrason sur la température d'une solution mise au bac US

Le bac ultrason augmente la température de la solution considérablement, d'où l'intérêt de mettre le réfrigérant dans le bac pour maintenir la température constante tout au long des expériences.

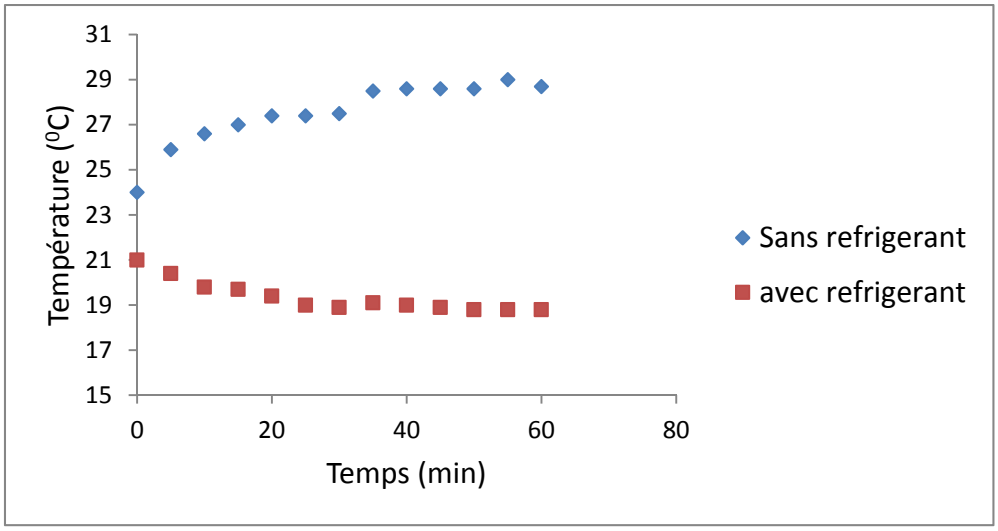

Figure V.39. Effet de l'ultrason sur la température solution en bac ultrasonore

V.2.7.Etude de la dégradabilité de la carbamazepine par la lumière et par hydrolyse

-par hydrolyse et photolyse en agitation orbitale

-par hydrolyse (solution au bac sous obscurité)

-Par ultrason (basse fréquence 40 kHz et basse puissance acoustique 12 W)

700 ml de solution de carbamazepine de concentration de 20 ppm, soumis à l'ultrason de fréquence de 40khz pendant 6h

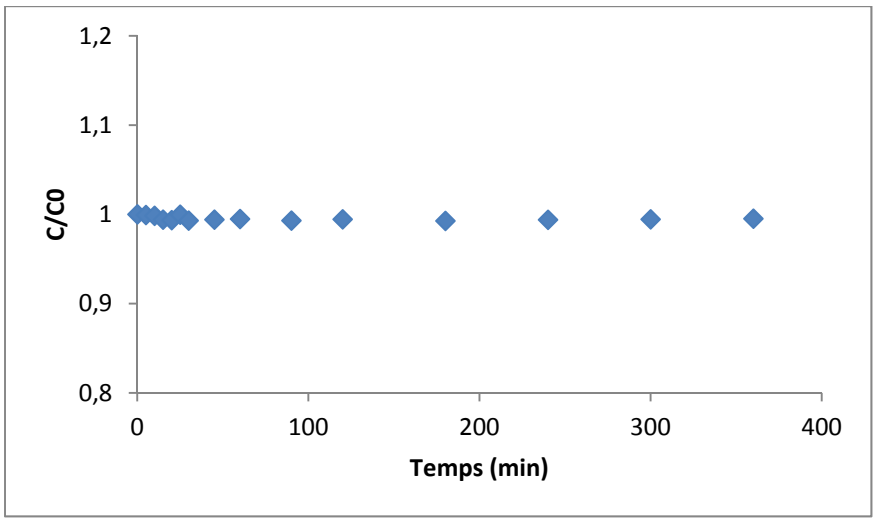

Figure V.40. Effet de l'hydrolyse et de la lumière sur la CBZ

La CBZ n'est dégradée ni par la lumière ni par hydrolyse. A cet effet, lors des expériences sur la dégradation de la CBZ en ultrason ou son élimination sur charbon actif, on éliminera l'effet de l'hydrolyse ou de la lumière sur cette substance (la persistance de la CBZ est précédemment citée en synthèse bibliographique au premier chapitre).

V.2.8.Dégradation de CBZ sous ultrason et élévation de température

L'ultrason fait augmenter la température de 22 °C à 54 °C au bout de 6h

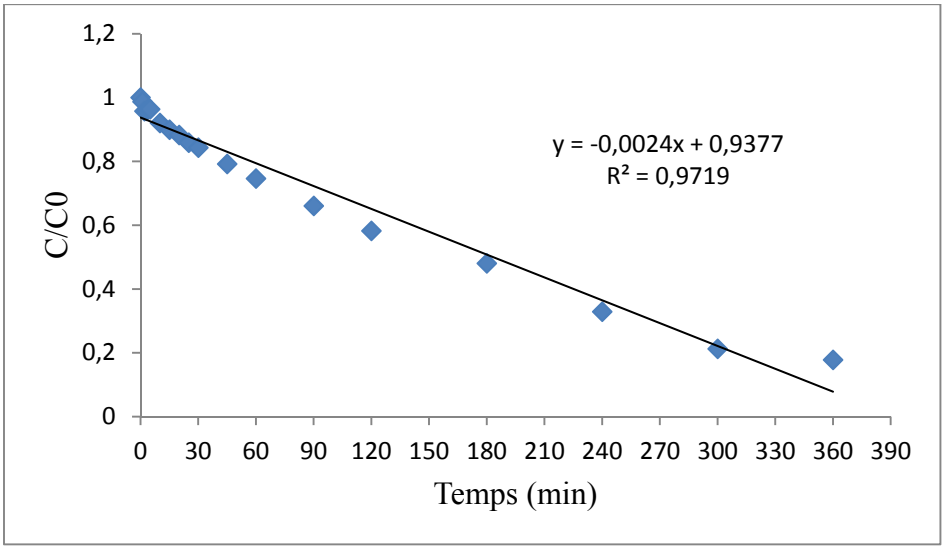

Figure V. 41 . Dégradation de la CBZ sous US (bac sans réfrigérant)

Le graphe ci-dessus montre la cinétique très rapide de la dégradation de la CBZ sous les deux effets, au bout de 6 h la carbamazepine est dégradée à 81%.

V.2.9.L'effet de la lumière et de l'ultrason sur la dégradation de la CBZ

8% de CBZ est dégradée pendant 120 min. au bout de 6 h, la dégradation atteint 21% de CBZ sous l'effet de l'ultrason au bac menu de réfrigérant.

La figure montre que la lumière n'a aucun effet sur la dégradation de CBZ (bac US à l'obscurité).

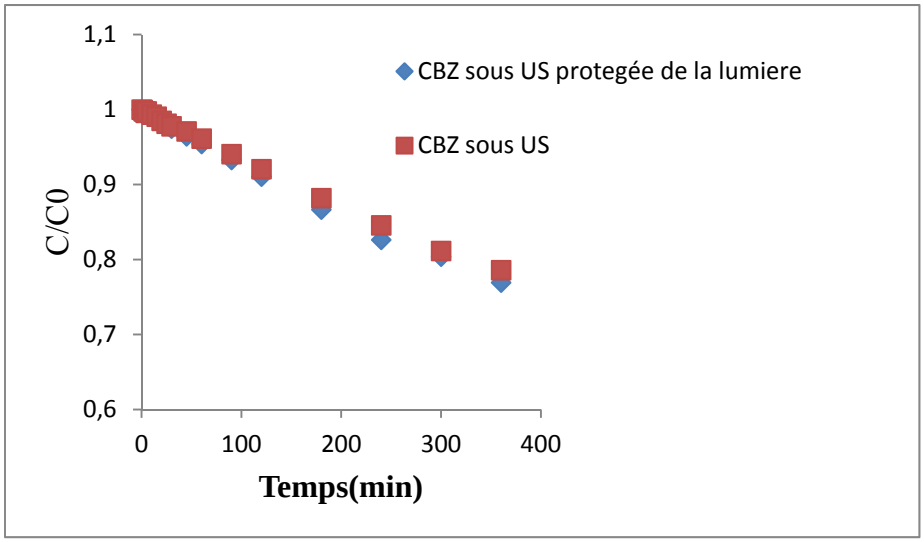

Figure V.42 . Effet des ultrasons (bac avec réfrigérant) et de la lumière sur la CBZ

V.2.10.Étude de dégradation de CBZ par ultrason et adsorption sur charbon actif en agitation orbitale et en couplage adsorption sur charbon actif sous ultrason

Les charbons actifs utilisés pour ces études de cinétique de dégradation de carbamazepine

sont le charbon actif préparé au laboratoire SEAMM et caractérisé au LCME, le charbon actif issu de noyaux d'abricot et charbons actif commerciaux tissu en cercle et extrudé en bâtonnet, broyés et tamisés à la même granulométrie (0.071 mm) que le charbon actif préparé.

Caractéristiques des charbons actifs utilisés

- charbon actif en poudre préparé par l'activation phosphorique des noyaux d'abricot (71µm)

S_{BET} =1495 m^2/g , V_{pore} =0.83 cm^3/g)

- charbon actif extrudé (bâtonnet cylindrique, Chine,

S_{BET} =1044 m^2/g , V_{pore} =0.35 cm^3/g)

- En tissu (kip 1200 –Dacarb, France)

S_{BET} =1560 m^2/g , V_{pore} =0.54 cm^3/g)

Tableau V.8: propriétés Texturales des charbons actifs tissu KIP1200 et extrudé Chinois obtenus par adsorption / désorption de N_2 a 77K et adsorption du CO_2

Charbon actif	**Surface BET ($m^2.g^{-1}$)**	**Volume Ultramicropore ($cm^3.g^{-1}$)**	**Volume Supermicropore ($cm^3.g^{-1}$)**	**Volume Mesoporous ($cm^3.g^{-1}$)**
Extruded Chinese AC	1044	0.15	0.20	0.04
Fabric KIP1200	1560	0.33	0.21	0

V.2.11.Cinetique de la dégradation de CBZ par ultrason –par adsorption sur charbon actif d'abricot en poudre en agitation orbitale-couplage de deux procédés adsorption sur charbon et sous ultrason

Conditions expérimentales

$V_{solution}$ =700 ml , m_{ca} = 14mg , pH=7.4 , 200 rpm à 25°C ,6H, 40khz ,12 w acoustique

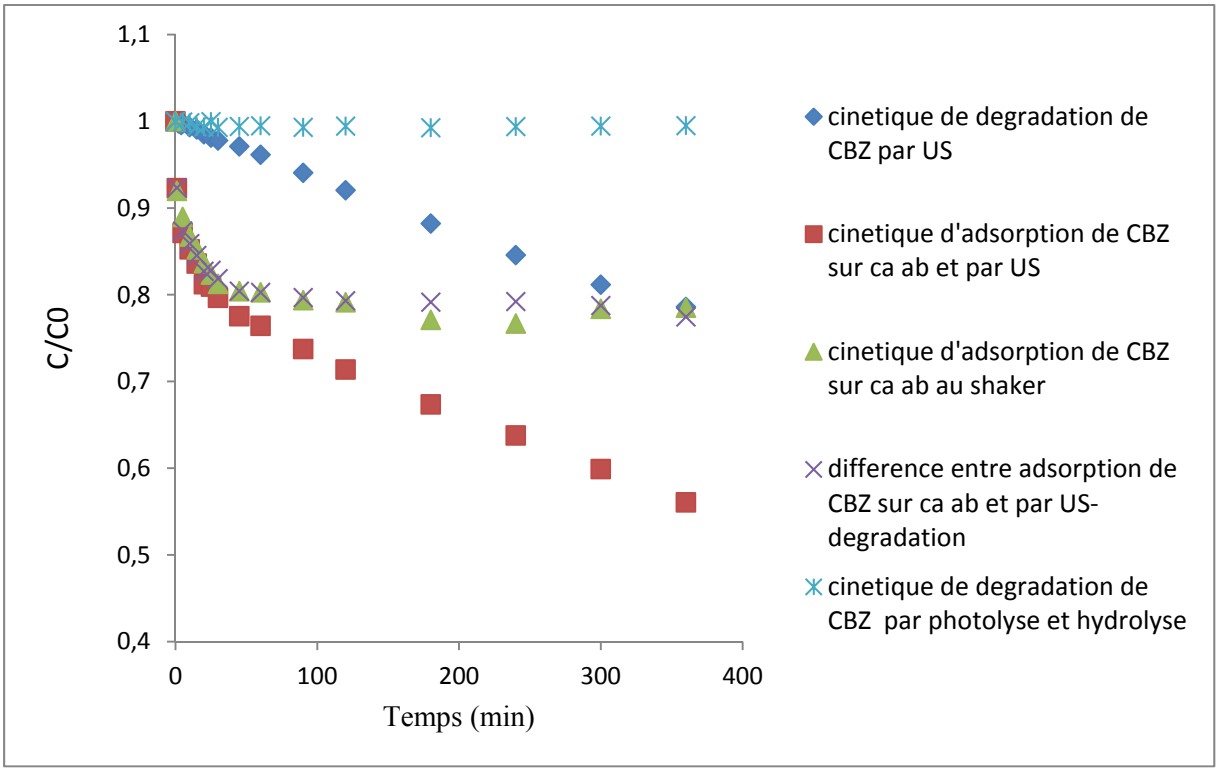

Figure V.43. Cinétique d'adsorption de CBZ par charbon actif d'abricot

La courbe de la différence entre le couplage (US et Ads sur charbon actif en poudre) et la dégradation de CBZ est superposable à l'adsorption de CBZ au shaker (dans le cas du charbon actif en poudre, le couplage n'a pas d'effet sur la cinétique d'adsorption à cause de sa rapidité.

V.2.12.Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par ca tissu en poudre

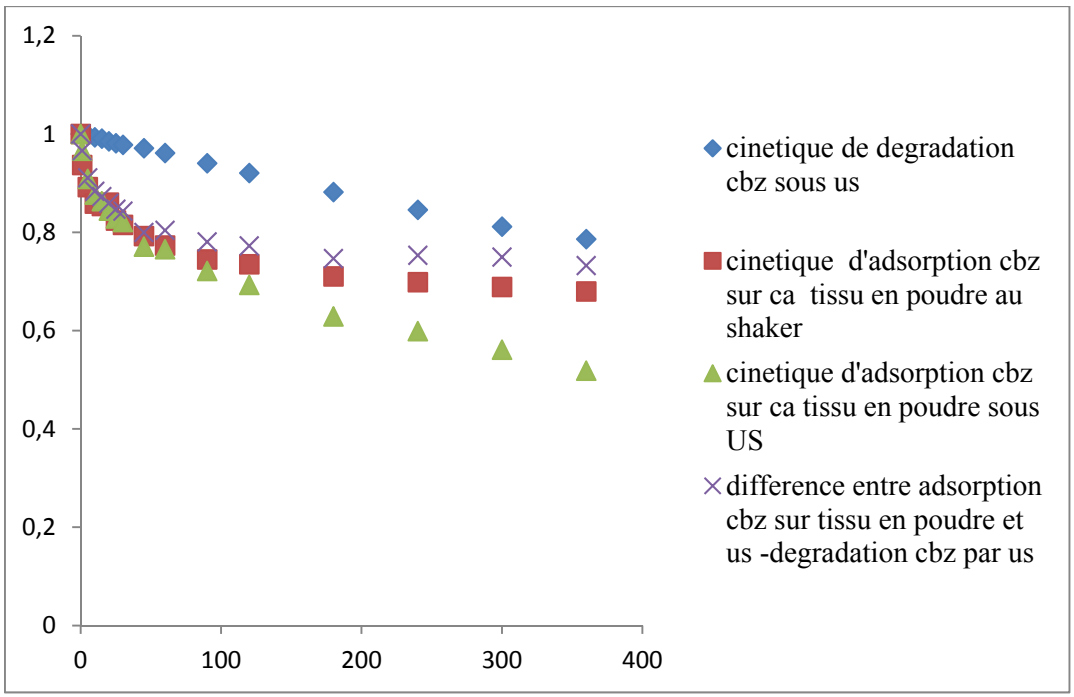

Figure V.44. Cinétique d'adsorption de CBZ par charbon actif tissu en poudre

Cette figure nous montre que les ultrasons n'ont pas d'effet sur l'adsorption de la carbamazepine dans le cas du tissu pulvérulent et de ce fait l'adsorption de la carbamazepine est rapide dans les carbones en poudre est ne peut être accélérée par les ultrasons.

V.2.12.Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par le CA extrudé en poudre

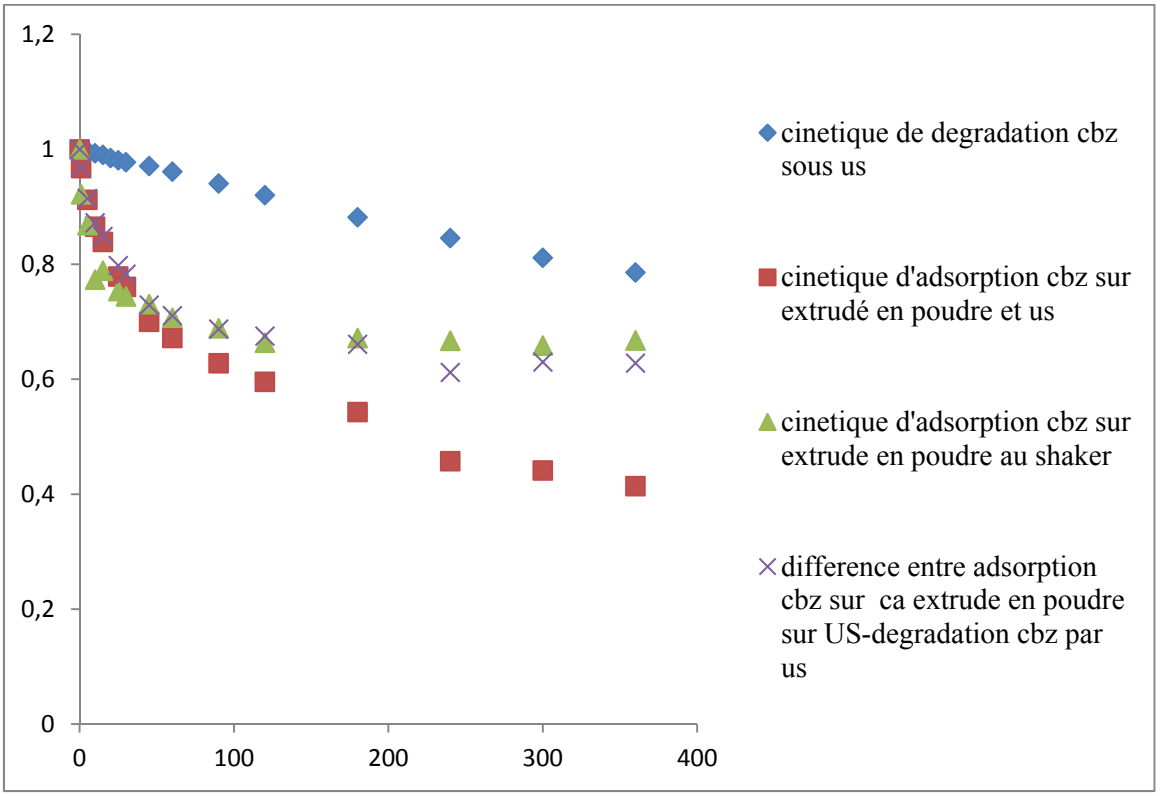

Figure V.45. Cinétique d'adsorption de CBZ par charbon actif extrudé en poudre

La figure ci-dessus confirme que l'adsorption de la carbamazepine sur des supports pulvérulents dans le 3 ^{eme} cas le carbone activé extrudé pris dans la texture pulvérulente est de même cinétique que l'adsorption de la carbamazepine sous agitation orbitale

V.2.13.Cinétique de dégradation –adsorption sur charbon actif extrudé-us –couplage adsorption et US de la CBZ .

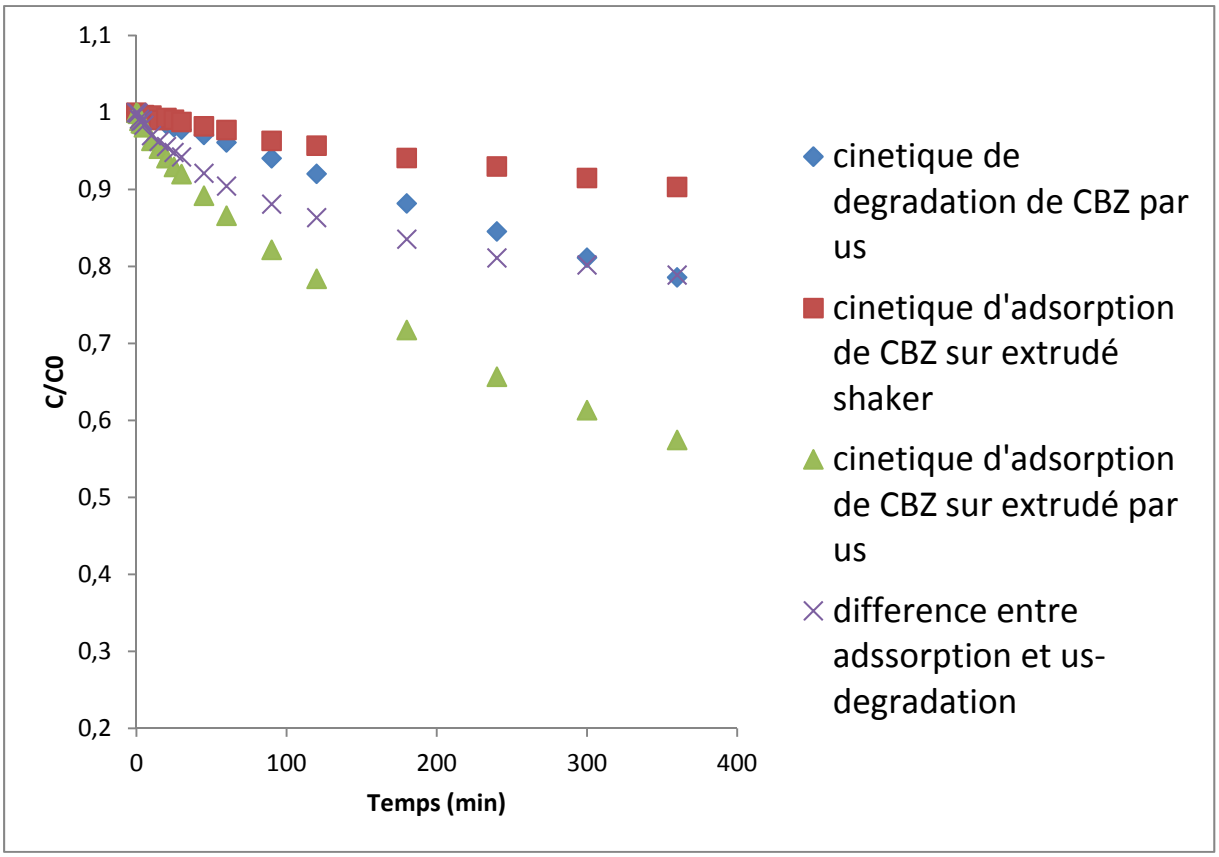

Figure V.46 : Cinétique de dégradation -adsorption-us de la CBZ par le CA extrudé

La différence entre couplage et dégradation est plus rapide que l'adsorption sur le CA extrudé au shaker, ce qui montre l'effet de US sur l'accélération de la cinétique d'adsorption sur extrudé.

Dans le cas des carbones activés en extrudé l'adsorption de la carbamazepine est considérablement accélérée si l'adsorption est couplée au ultrason

V.2.14.Cinétique de dégradation –adsorption sur charbon actif en tissu-us-couplage de l'adsorption et US de la CBZ

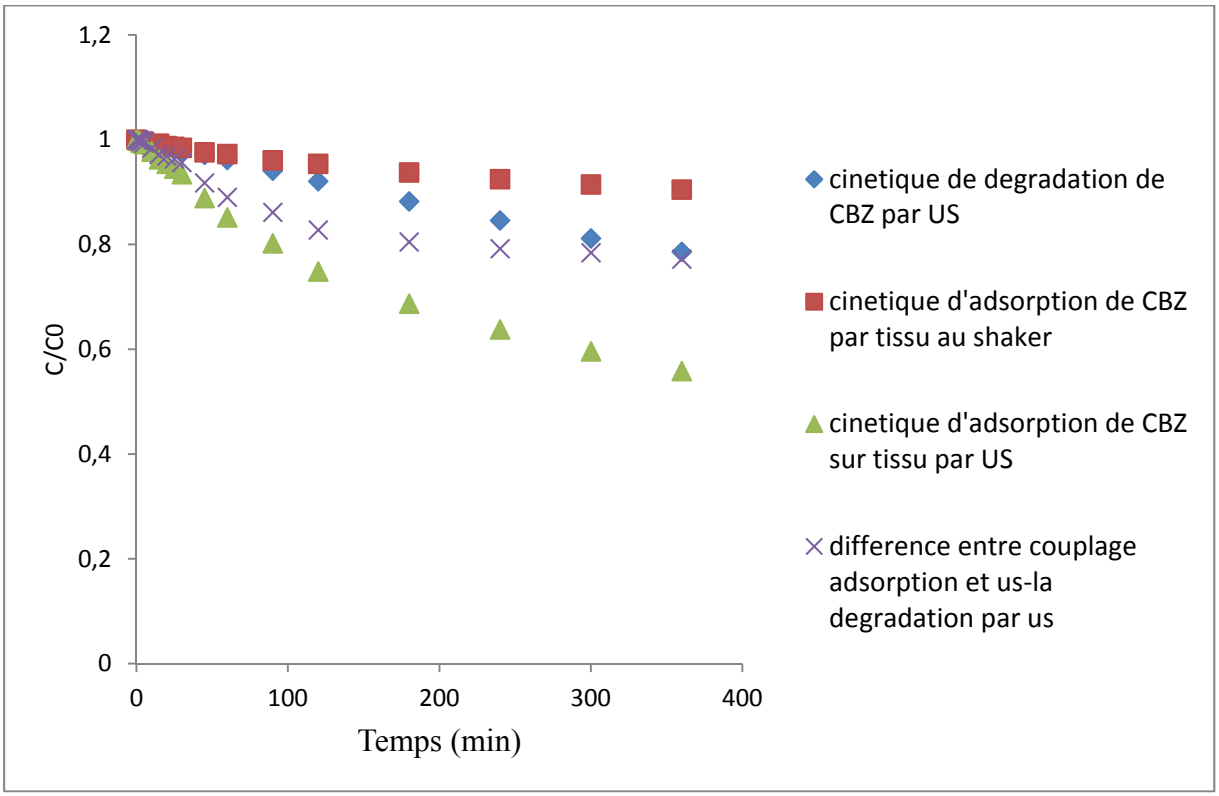

Figure V.47 . Cinétique de dégradation -adsorption de la CBZ par tissu-ultrason

La différence entre couplage et dégradation et plus rapide que l'adsorption au shaker dans le cas de ca tissu -us accélère l'adsorption de l'adsorption de CBZ sur le tissu

Résultats obtenus de l'étude de la cinétique de l'élimination de la carbamazepine

- pas de photolyse ou hydrolyse observées par la CBZ
- 21% CBZ est dégradée par us au bout de 360 minute
- de 45 min à 6h 20% de CBZ est retenu par ca en agitation orbitale
- 21% CBZ est dégradée et adsorbée par us et charbon actif au bout de 30 minutes

en couplage de us au ca le double de CBZ est adsorbé et dégradé pour 6h 44%, CBZ est dégradée et adsorbée par us et charbon actif au bout de 360 minutes.

La cinétique de l'adsorption sur charbon actif est considérablement accélérée par ultrason dans le cas du charbon actif extrudé et dans le cas du charbon actif en tissu , ceci est du aux radicaux $OH^{\bullet}$ présents dans la solution qui sont formés par la sonolyse de l'eau durant l'ultrason

***Adsorption de CBZ sur charbon actif en tissu préalablement traité par ultrasons**

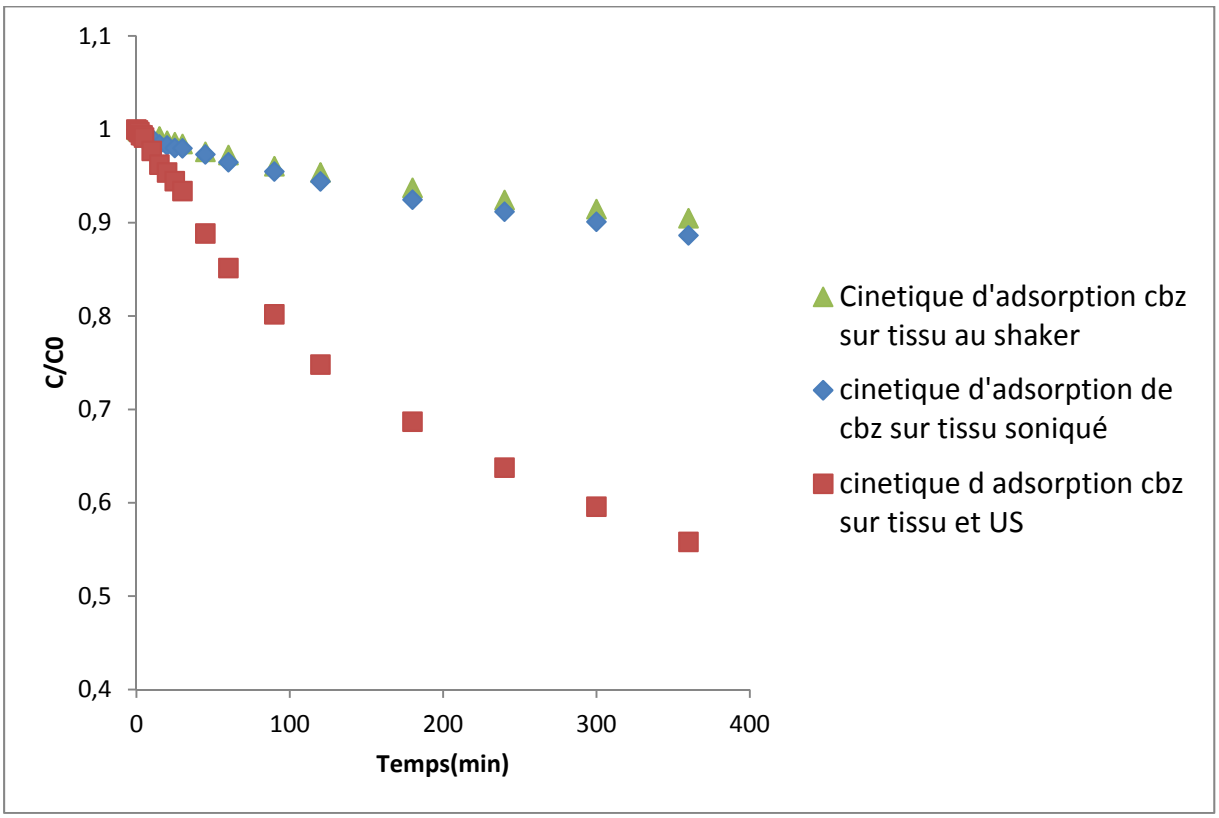

Figure V.48 . Adsorption de CBZ sur charbon actif en tissu préalablement traité par ultrasons (6h)-sur charbon actif en tissu au shaker - sur charbon actif en tissu et sous ultrason (couplage)

Traiter préalablement le tissu aux ultrasons n'accélèrent pas la cinétique d'adsorption de CBZ par contre l'adsorption simultanément sous US accélèrent bien l'adsorption de CBZ .12% de CBZ est retenue pendant 6h dans les deux cas (ads au shaker ou ads sur tissu soniqué le taux passe a 44 % dans le cas du couplage (ads et us) (la superposition des courbes des deux adsorption montrent que le traitement du tissu au us avant adsorption ne changent pas le tissu..(morphologie ou fonctions de surface)

***Adsorption de CBZ sur charbon actif extrudé préalablement traité par ultrasons**

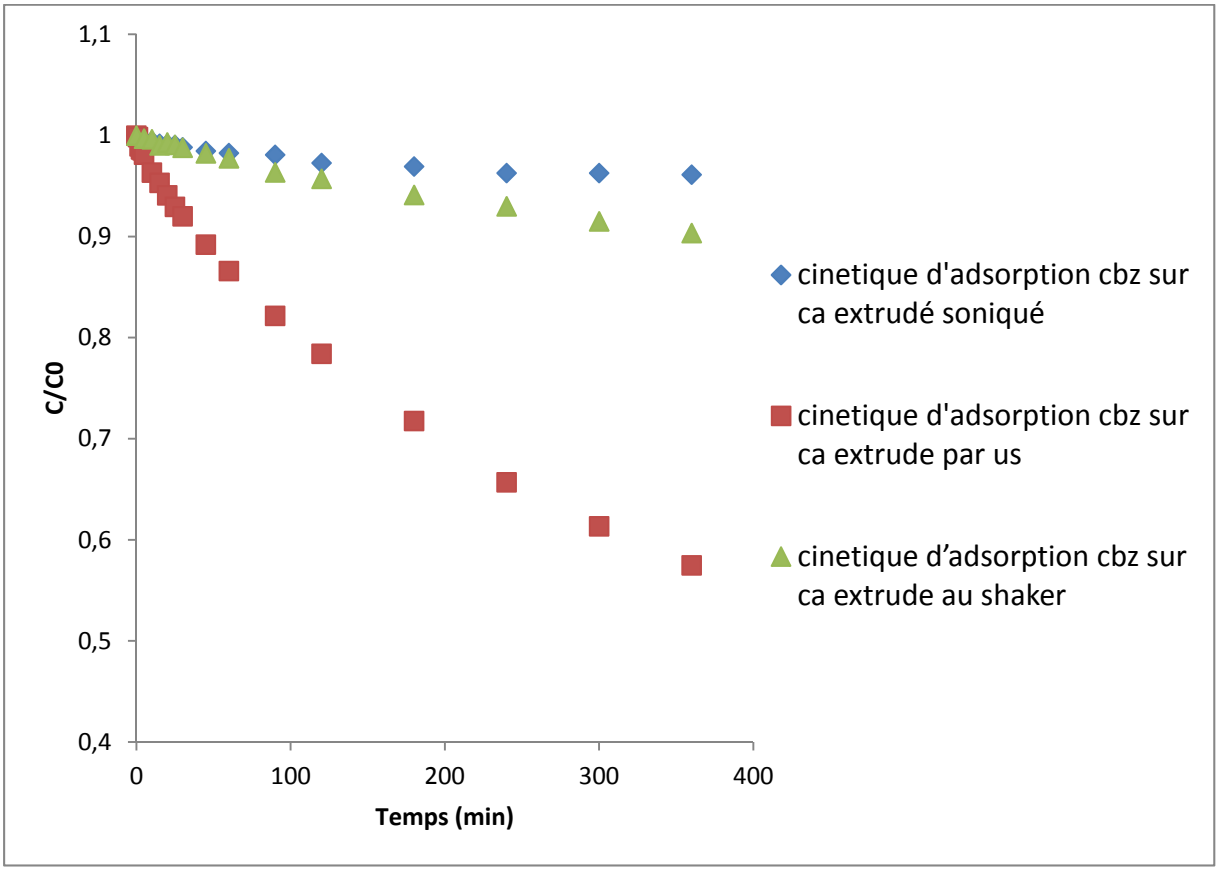

Figure V.49. Adsorption de CBZ sur charbon actif extrudé préalablement traité par ultrasons (6 h) sur charbon actif extrudé au shaker - sur charbon actif extrudé et au ultrason

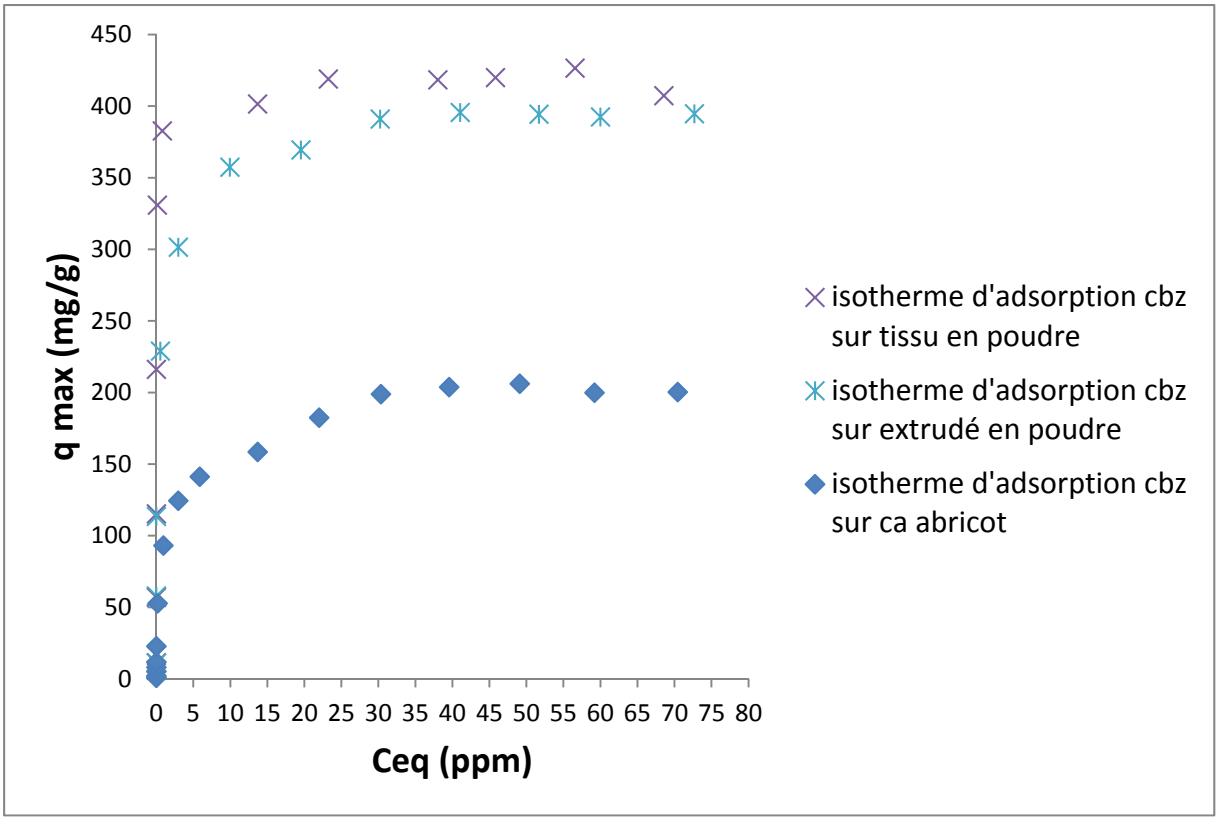

Figure V.50. Isotherme d'adsorption CBZ par les 3 charbons actifs en poudre noyaux d'abricot-extrudé-tissu

Les quantités adsorbées de carbamazepine sur les carbones pulvérulents issus de n

q_{max} ca abricot = 204 mg/g

q_{max} extrudé poudre = 400 mg/g

q_{max} tissu en poudre = 416mg/g

Conclusion

L'étude des cinétiques d'adsorption de la carbamazepine a montré que :

- cette molécule est persistante, aucun effet de l'hydrolyse ni l'exposition à la lumière sur la dégradation de cette molécule pharmaceutique n'est observé.
- Une cinétique d'adsorption très rapide de la carbamazépine sur les charbons actifs en poudre est constatée en comparaison aux résultats obtenus par Masson et al. Il est montré que la cinétique d'adsorption de la CBZ sur les carbones activés tissu ou feutre sous agitation orbitale est lente (8 jours pour atteindre 90 % de Q_e sur le charbon actif un tissu kip 1200 a pour précurseur une résine phénolique et 2.3 jrs sur le BBV 800 tissu a pour précurseur viscose et 6.3 jrs sur le feutre CSV 4 à base de viscose [27]

- La cinétique d'adsorption de la CBZ sur les charbons actifs en poudre est la même pour le charbon actif préparé à base de noyaux d'abricot ou pour les deux carbones activés commerciaux tissu et extrudé réduits en poudre. La cinétique est rapide et atteint son équilibre après 50 min et la CBZ est éliminée à 0.78 après 6 h, l'effet de l'ultrason sur la cinétique d'sorption n'est pas remarquable, les deux tracés l'adsorption de la CBZ sur charbon actif sous agitation orbitale et la différence entre le couplage des deux procédé adsorption - ultrason et la dégradation de la CBZ par US sont superposables, expliqué par la grande diffusion des molécules de CBZ dans la poudre.

- Dans les deux cas des charbons actifs en tissu et en extrudé, on voit clairement l'accélération de l'adsorption par le couplage de l'adsorption à l'ultrason qui favorise et accélère la diffusion des molécules de CBZ par les radicaux OH formés lors de la sonolyse de l'eau. L'adsorption sur charbons actif extrudé ou tissu sous agitation orbitale avec un taux d'élimination de CBZ passe de 10% pendant 6 h à un taux d'élimination de 23% pendant 2 h après le couplage de l'adsorption à l'ultrason.

Conclusion générale

Plusieurs objectifs visés par cette étude ont été motivés par les raisons suivantes :

- Le choix du précurseur a été fait sur la base de son abondance sur le territoire national comme déchet local et sur les grandes quantités générées par les industries agroalimentaires locales telle que l'industrie de la confiture, de jus de fruit, la confiserie et pâte de datte.
- Le choix de l'agent activant était basé sur sa disponibilité, la simplicité de son élimination lors du lavage des charbons actifs, la simplicité du test d'acétate de plomb pour vérifier sa présence et son absence, sur son coût par rapport à d'autres agents activants.
- Le choix du polluant, la carbamazépine est basée sur sa toxicité sur la santé humaine, sa dangerosité sur le milieu aquatique (faune et flore) et sur sa persistance dans l'environnement.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la préparation de charbons actifs à partir de matériaux lignocellulosiques. Dans la deuxième partie, l'objectif était de caractériser les adsorbants préparés par les différentes méthodes de caractérisation, à savoir, l'analyse chimique, la chimie de surface et l'étude texturale. Enfin, à partir des résultats précédents, nous avons testé les propriétés adsorptives des charbons élaborés pour un colorant type qui est le bleu de méthylène ; ces expériences ont permis de déterminer les quantités maximales d'adsorption, au demeurant, très appréciables vu la large porosité développée dans les charbons préparés.

L'optimisation de l'adsorption de la carbamazépine sur les carbones activés a été investiguée en étudiant l'accélération de sa cinétique d'adsorption par irradiation ultrasonore.

L'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption du micropolluant sur les différents carbones activés pulvérulents, extrudé et en tissu, montre la rapidité des cinétiques sur les charbons en poudre pour les deux modes en agitation mécanique (agitation orbitale) ou en irradiation ultrasonore. Pour les 3 carbones activés en poudre le charbon préparé à partir de noyaux d'abricot, tissu et extrudé broyé et réduit en poudre, la cinétique était proche et rapide avec un effet minime de l'ultrason sur l'adsorption de la CBZ dans le cas du charbon en poudre.

Enfin, l'utilisation des ultrasons dans le cas de carbones activés en extrudé ou en tissu est très intéressante au vu de la rapidité du procédé du couplage entre l'adsorption sur charbon et les ultrasons, ce qui est expliqué par la grande diffusion de la CBZ dans l'extrudé et le tissu à cause des radicaux OH formés lors de la sonolyse de l'eau.

Au vu des résultats obtenus et pour faire suite à notre travail,

- Il serait intéressant d'élargir l'éventail des micropolluants et utile d'étudier plus de substances pharmaceutiques et de micropolluants en compétition, donc de se rapprocher du cas réel des rejets hospitaliers contaminés par de nombreuses substances médicamenteuses,
- d'étudier la faisabilité du procédé d'adsorption des micropolluants à l'échelle des stations d'épuration comme un traitement de dépollution dans les filtres et de concrétiser cette recherche sur le terrain du traitement des eaux et de passer d'une échelle laboratoire a une échelle représentative d'une STEP.
- Il serait utile d'envisager une méthode de régénération des charbons actifs utilisés afin que le procédé soit de faible coût économique et applicable à la dépollution des eaux contaminées par les résidus médicamenteux dans les stations d'épuration.

Perspectives

Les recherches effectuées au cours de cette étude ont permis de rendre compte de la complexité du lien entre la biomasse choisie comme précurseur et le type de porosité développée lors de la préparation du charbon actif à partir de cette biomasse.

Quelques optimisations et améliorations de l'un des paramètres mis en place au cours de ce travail d'élaboration de nouveaux adsorbants pourraient être expérimentées à plus grande échelle (nature de la biomasse).

Les molécules extraites découlant de l'utilisation de ces protocoles ouvrent également d'autres voies de valorisation des sous-produits de la filière de l'industrie agroalimentaire.

Enfin, les propriétés adsorptives des carbones activés préparés nous permettent d'envisager des applications à plus long-terme en traitement des eaux polluées par les substances pharmaceutiques.

Concernant les perspectives d'avenir, il serait souhaitable de tester ces adsorbants pour d'autres polluants pharmaceutiques et notamment sur d'autres principes actifs et d'effectuer d'autres tests d'adsorption qui permettront dans ce cas précis d'élargir le domaine de compétence et d'expertise scientifique sur la dépollution des eaux usées.

Références bibliographiques

[1].Jorgensen SE, Halling-Sorensen B. Drugs in the environment. Chemosphere. 2000 Apr;40 (7):691-9.
[2].Hignite C, Azarnoff DL. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicyclic acid in sewage water effluent. Life Sci. 1977 Jan 15;20(2):337-41.
[3]. Bendz D, Paxeus NA, Ginn TR, Loge FJ. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. J Hazard Mater. 2005 Jul 15;122(3):195-204.
[4]. Dorne JL, Skinner L, Frampton GK, Spurgeon DJ, Ragas AM. Human and environmental risk assessment of pharmaceuticals: differences, similarities, lessons from toxicology. Anal BioanalChem. 2007 Feb;387(4):1259-68.
[5] Thèse de doctoratj.p Besse « impact environnemental des medicamentsà usage humain sur le milieu récepteur :evaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les ecosystemes d'eau douce Universite de Metz Cemagref -2010

[6]plan sur national sur les residus de medicaments dans les eaux 2010-2015 plan interministeriel co piloté par le ministere chargé de la santé et le ministre chargé de l'écologie

[7] wikipharma base de données rassemblant des données toxicologiques et écotoxicologiques pour de nombreuse substance pharmaceutique 2012

[8].Thèse de doctorat de médecine Ségolène SCHAFF Résidusmédicamenteux : prise en compte dans la prescription du devenir environnemental des résidusmédicamenteux université de lorrainefaculté de médecine de nancy 2012
[9] Hignite C, Azarnoff DL. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicyclic acid in sewage water effluent. Life Sci. 1977 Jan 15;20(2):337-41..
[10]. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. ToxicolLett. 2002 May 10;131(1-2):5-17.
[11]. Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? Environ Health Perspect. 1999 Dec;107Suppl 6:907-38
[12]. Ternes T, Bonerz M, Schmidt T. Determination of neutral pharmaceuticals in

wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. J Chromatogr A. 2001 Dec 14;938(1-2):175-85.
[13]. Médicaments et environnement. septembre 2008(rapport de l'académie nationale de pharmacie).
[14]. Godfrey E., Woessner W., Benotti, M.J. (2007). Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana.Ground Water 45(3), 263-71.
[15]. Cabello FC. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. Environ Microbiol. 2006 Jul;8(7):1137-44
[16]. Ternes T.A. (2001). Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In: Daughton, C.G., Jones-Lepp, T. (Eds.), Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791, American Chemical Society, Washington DC, 39–54
[17]. Jones OA, Lester JN, Voulvoulis N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? Trends Biotechnol. 2005 Apr;23(4):163-7.
[18]. Kummerer K. Drugs, diagnostic agents and disinfectants in wastewater and water--a review. SchriftenrVerWasserBodenLufthyg. 2000;105:59-71
[19]. Giuliani F, Koller T, Wurgler FE, Widmer RM. Detection of genotoxic activity in native hospital waste water by the umuC test. Mutat Res. 1996 May;368(1):49-57.
[20]. Cabello FC. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. Environ Microbiol. 2006 Jul;8(7):1137-44
[21]. Médicaments et environnement. septembre 2008(rapport de l'académie nationale de pharmacie).
[22]. olivier bazard les medicaments dans les eaux : presence et impact ecotoxicologique. exemple de trois molecules : ibuprofene, carbamazepine et ethinyl-estradiol -these de doctorat de pharmacie 2011 universitehenripoincare - nancy 1
[23]. WHO (1999). Poisons Information Monograph 100 : Carbamazepine. World Health Organization, Geneva http://www.inchem.org/documents/pims/pharm/pim100.htm
[24]. US-EPA (2008). EPI Suite, v.4.0, EPA's office of pollution prevention toxics and Syracuse Research Corporation (SRC)
[25]. Lévy R.H., Mattson R.H., Meldrum B.S., Perucca E. (2002). Antiepileptic Drugs. Ed. Lippincott W&W., USA.227-235.
[26].Dorosz P. (2007). Guide pratique des médicaments, Ed. Maloine.

[27].Andreozzi R., Marotta R., Pinto G., Pollio A. (2002). Carbamazepine in water : persistence inthe environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. Water Res 36(11), 2869-77.
[28].Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere 50 (10), 1319-30.
[29]Leclercq M., Mathieu O., Gomez E., Casellas C., Fenet H., Hillaire-Buys D. (2009). Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. Arch Environ ContamToxicol 56(3), 408-15

[30].Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers,

Water Res., 32, 3245-3260.

[31]Tusnelda*et al.* (2003) Fate of Pharmaceuticals – Photodegradation by Simulated Solar UV-Light,
[32].Kim I., Tanaka H. (2009). Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. Environ Int 35(5), 793-802.
[33].HSDB (2007). Carbamazepine.Hasardous Substances Data Bank, National Library of Medecine http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~Z3aYex:1.
[34].Pait A.S., Warner R.A., Hartwell S.I., Nelson J.O., Pacheco P.A. et A.L. M. (2006). Human Use Pharmaceuticals in the Estuarine Environment: A Survey of the Chesapeake Bay, Biscayne Bay and Gulf of the Farallones. NOS NCCOS 7. NOAA/NOS/NCCOS/Center for Coastal Monitoring and Assessment., Silver Spring, MD. August 2006. http://ccma.nos.noaa.gov/publications/HumanUsePharma.pdf.
[35].Hao Fu, Xuebing Li, Jun Wang, Pengfei Lin, Chao Chen, Xiaojian Zhang, I.H. (Mel) Suffet ,2017 Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling. Journal of environnemental sciences 56 145-152
[36].Jeong-Ann Park , Sung-Mok Jung , In-Geol Yi , Jae-Woo Choi , Song-Bae Kim , Sang-HyupLee ,2017 Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source Chemosphere 177 , 15-23
[37]. Rekha Krishnan G. , R. Radhika, Jayalatha T., Salu Jacob, Rajeev R., Benny K. George, Anjali B.R. 2017 Removal of perchlorate from drinking water using granular activated carbon modified by acidic functional group: Adsorption kinetics and equilibrium studies.Process safety and environnemental protection 109,158-171

[38]. Maria Alice Prado Cechinel,Selene Maria Arruda GuelliUlson de Souza,

Antônio Augusto Ulson de Souza ,2014. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating fromcow bone. Journal cleaner production 65, 342-349,

[39].Yun-Nen Chen, Li-Yuan Chai, Yu-De Shu ,2008 Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solutionjournal of hazardous materials 160 ,186-172

[40]. A.M. Puziy , O.I. Poddubnaya , A.M. Ziatdinov 2002 .On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. Carbon 40 ,8036-8038

[41].ZHAO Xuefei, LAI Shiquan, LIU Hongzhao, GAO Lijuan 2009.Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resin journal of Environmental Sciences Supplement S121– S123 ,

[42].K. Nakagawa, S. R. Mukai, K. Tamura and H. Tamon2007 Mesoporous activated carbons from phenolic resins (chemical engeneering research and design 85,1331-1337

[43].Muhammad Abbas Ahmad Zaini, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, 2010 Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber journal hazardous materials 180,552-560

[44]. N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk,

[45]. Arvind Kumar, Hara Mohan 2016. Preparation and characterization of high surface area activated carbonfrom Fox nut (Euryale ferox) shell by chemical activation with H3PO4. Results in physics 6-651-658,

[46]. SonglinZuo , Jianxiao Yang , Junli Liu 2010 Effects of the heating history of impregnated lignocellulosic material on pore development during phosphoric acid activation carbon 48 3293-3311

[47]. M. jagtoyen and f.derbyshire 1998 ACTIVATED CARBONS FROM YELLOW POPLAR AND WHITE OAK BY H,PO, ACTIVATION .Carbon 36 ,1085-1097

[48]. M. S. SOLUM,' R. J. PUGMIRE, M. JAGTOYEN~ and F. DERBYSHIRE 1995 .Evolution of carbon structure in chemicallyactivatedwood**.**Carbon 33 ,1247-1254

[49].BenoîtCagnon , Xavier Py , André Guillot , Fritz Stoeckli , Gérard Chambat 2009 Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors Bioresource Technology 100 , 292–298

[50]. L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart 2005 Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. Powder Technology 157 , 48 – 56

[51].Catalina Rodriguez Correa ,Thomas Otto , Andrea Krusse 2017 Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon Biomass and Bioenergy 97 ,53-64

[52].H. Benaddi , T.J. Bandosz , J. Jagiello , J.A. Schwarz , J.N. Rouzaud , D. Legras, F. Be´guin 2000 Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood.Carbon 38 Carbon 38 669–674 ,

[53]..M.Molina-Sabio ,F.Rodriguezrenoso , F.Caturla and M. J. SELLS 1995 .Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid . Carbon 33,1105-1113

[54]. V. Go´mez-Serranoa, E.M. Cuerda-Correaa, M.C. Ferna´ndez-Gonza´leza,M.F. Alexandre-Francoa, A. Macı´as-Garcı´a 2005 Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension materials letters 59, 846-853

[55]V. Fierro , V. Torne´-Ferna´ndez , A. Celzard 2006 .Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation.Microporous and mesoporous materials 92 , 243-250

[56].A. Kriaa , N. Hamdi , E. Srasra 2010 Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation.Dessalination 250,179-187

[57]I.A.W. Tan, J.C. Chan, B.H. Hameed, L.L.P.Lim 2016 Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoricacid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbonJournal of water process engineering 14,60-70

[58]Hui Deng, Genlin Zhang, XiaolinXu, Guanghui Tao, Jiulei Dai 2010 .Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. Journal of hazardous materials 182 , 217-224

[59]Lili Wang, YupengGuo, Bo Zou, ChunguangRong, Xiaoyu Ma, YuningQu, Ying Li, Zichen Wang 2011. High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation.Bioressorce technology 102 ,1947-1950

[60]MojtabaHedayatiMarzbali, MohamadEsmaieli, HosseinAbolghasemi , MostafaHedayatiMarzbali 2016 .TetracyclineadsorptionbyH3PO4-activatedcarbon produced from apricot nut shells .Process Safety and Environmental Protection 102 , 700–709

[61].LotfiMouni ,DjoudiMerabet , AbdelkrimBouzaza , LazharBelkhiri 2011 .Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone Desalination 276 148–153

[62]C, igˇdemS_entorun-Shalaby, Mine G. Ucak-Astarlıogˇlu b, LeventArtok , C igdemSarıcı 2006. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones .Microporous and MesoporousMaterials 88 126–134

[63]Mohamed L. Sekirifa ,MahfoudHadj-Mahammed, Stephanie Pallier , LotfiBaameur, Dominique Richard, Ammar H. Al-Dujaili 2013 Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide .Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 99 , 155–160.

[64].H. SUTCU ¨ , H. Demiral 2009. Production of granular activated carbons from loquat stones by chemical activation.J.analytical .applied pyrolysis 84 , 47–52

[65].M. Plaza-Recobert , G. Trautwein , M. Pérez-Cadenas , J. Alcañiz-Monge 2017Superactivated carbons by CO_2 activation of loquat stones.Fuel processing technology 159,

[66]Jie Yu, Nigel Paterson, John Blamey, Marcos Millan.2017 Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosicbiomass *Fuel 191 140–149*

[67]YanpingGuo, David A. RockstrawPhysical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation 2016.*Carbon 44, 1464–1475*

[68]. 1.4 J.L. WERTZ, O. BEDUE and J.P. MERCIER*, Cellulose Science and Technology*, EPFL Press, 2010

[69]. E. Soltes and T. Elder. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass.CRC press, Boca Raton, FL, 1981.

[70]. E. Soltes and T. Elder. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass.CRC press, Boca Raton, FL, 1981.

[71]Robert D., Roland J. C., Les parois. In *Biologie végétale: caractéristiques et stratégieévolutive des plantes*, Doin, Ed. **1989**; Vol. Tome 2: L'organisation cellulaire, 35-113

[72] .H.Mellouk. Extraction des volatils a partir du bois par détentes instantanée contrôlée (DIC) :valorisations industrielle des extraits et des résidus solides.
[73] Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.

[74]. Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
6 nadiadouara
[75] H.Mellouk. Extraction des volatils a partir du bois par détentes instantanée contrôlée (DIC) :valorisations industrielle des extraits et des résidus solides.
[76] C.E. Byrne and D.C. Nagle.Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.

[77] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. Ads.Sci. & Tech. Vol.19, 8, (2001) 645-53.

[78]Bacon R., Tang M. M., *Carbon*, **2**, 1964, 211-220.
[79]Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University

[80] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. 2000. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 4166-4172.

[81] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl.Chem,57(1985),63.

[82] Michelle Clements. Granular activated carbon management at a water treatment

Plant.MagisterIngeneriae, Faculty of engeneering, Rand Afrikaans University. F (2002).

[83].A.Riedacker ,E.Dreyer, C.Pafadnam, H.Joly, G.Bory 1990 (physiologie des arbres et arbustes en zones aride et semi arides ,John Libbey, Eurotext ,pp 323-327

[84]A.Riedacker ,E.Dreyer, C.Pafadnam, H.Joly, G.Bory 1990 (physiologie des arbres et arbustes en zones aride et semi arides ,John Libbey, Eurotext ,pp 323-327

[85].TIRICHINE H S., 2010- Etude ethnobotanique, activité antioxydants et analyse photochimique de quelques cultivars de palmier dattier (Phœnix dactylifera L.) du Sud-Est Algérien. Mémoire du diplôme de Magister en biologie. Université d'ORAN Es Senia.106p

[86].IMAD A., ABDUL WAHAB K. A et ROBINSON R. K., 1995-Chemical composition of date Varieties as influenced by the stage of ripening. Food Chem., 54: 305-309 pp

[87].MAKHLOUFI A., 2010- Etude des activités antimicrobienne et antioxydants de deux plantes médicinales poussant à l'état spontané dans la région de Bechar (Matricariapubescens (Desf.) et Rosmarinusofficinalis L) et leur impact sur la conservation des dattes et du beurre cru. Mémoire de obtenir le grade de doctorat d'état en biologie. universitéAboubakerBelkaid. Bechar.166P.

[88].P.Munier 1973 Le palmier dattier, Paris Maisonneuve et Larose, pp 15-72

[89]..J.Arnaud 1970 Récolte et conditionnement de la datte .Programme de l'enseignement professionnel ,p 267

[90].M.Husson 1931 Cité par DOWSON V.H.W ,ATEN A. 1963 Récolte et conditionnement des dattes F.A.O. Rome

[91].S.Maatalah 1970 Contribution à la valorisation de la chute de la datte algerienne .memoire d'ingéniorat en agronomie ,I.N.A Alger p.120

[92].BEN AHMED DILALI A., AMRANI M., AZOUAOU M., DAMIR A., BENAMARA S., 2010- Possibilité de fabrication d'un jus naturel à base d'un sirop de dattes communes et d'un extrait de Spiruline et jus de citron naturel. Vol. 10 (3) :1-14. 22.

[93]. HANACHI S., KHITRI D., BENKHALIFA A., BRAC DE PERRIERE R.A, 1998- Inventaire variétal de la Palmeraie Algérienne. 225 p.

[94].M.Ouinten 1996 diversité et structure génétique des populations algeriennes de Fusrium oxysporum f.sp albedinis ,agent causal de la fusariose vasculaire du palmier dattier these de doctorat de monpellier II 170 pp

[95].F. Lecheb, S. Benamara, H. Gougam, Valorisation de l'huile du noyau de dattes, Editions universitaires europeennes EUE, (2011), 192p.

[96]. D. Genin, A. Kadri, T. Khorchani, K. Sakkal, F. Belgacem, M. Hamadi, Valorisation of date-palm by-products (DPBP) for live stock feeding in Southern Tunisia. I-Potentialities and traditional utilisation, in Ben Salem H. (ed.), Nefzaoui A. (ed.), Morand-Fehr P. (ed.), Nutrition and feeding strategies of sheep and goats under harsh climates, CIHEAM Options Méditerranéennes : Série A. SéminairesMéditerranéens, n.59 (2004), pp: 221-226

[97].ESPIARD E., 2002- Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc- Lavoisier, 360 p.

[98].DJERBI M., 1994- Précis de phoeniciculteurs. FAO, 192 p.

[99].DEVSHONY S ., ETESHOLA E et SHANI A., 1992- Characteristics and some potential applications of date palm (phoenix dactylifera L) seeds and seed oil. Journal of the American oil chemists' society (JAOCS), 69.595-597pp.

[100].Danish Food composition Databank, National Food Institute. Technical University of Denmark.(DTU).(2009), URL< (www.foodcomp.dk)> (Acces le 24 Mars 2015).

[101].Akin E. B., Karabulut I., Topcu A. Some compositional properties of main Malatya apricot (Prunusarmeniaca L.) varieties.Food Chemistry.(2008). 107.039-948.

[102].Ali A., Masud T., Abbasi K. S. Physico-chemical characteristics of apricot (Prunusarmeniaca L.) grown in Northen Areas of Pakistan. ScientiaHorticulturae. (2011). 130. 386-392

[103].Tableau :Khalil ZAGHDOUDI Optimisation de l'extraction des caroténoïdes à partir du persimmon (Diospyros kaki L.), de l abricot (Prunus armeniaca L.) et de la pêche (Prunus persica L.). Etude photophysique en vue du d'une application en thérapie photodynamique (PDT).theses de doctorat universite de lorraine 2015

[104]Source : Our Calcul, FAO STAT Base des données Fournies par la FAO (2007), L'organisation des Nations Unies pour l'agriculture et l'alimentation.

[105].Pape Arago Bodian. Propagation des ultrasons en milieu hétérogène et anisotrope : application à l'évaluation des propriétés d'élasticité et d'atténuation d'aciers moules par centrifugation et de soudures en Inconel. Autre. INSA de Lyon, 2011. These de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[106].Ragon A. Nettoyage par ultrasons des dispositifs médicaux. Comment valider l'efficacité de la technique ? Intérêts et limites es nouveaux tests physiques. Revue de l'ADPHSO. Tome 31 n°3,2006 : 25-28.

[107]. Laugier F. Les ultrasons en procédés poly - phasiques: transfert gaz liquide et liquideliquide. Thèse, Institut national polytechnique de Toulouse

[108].Walker N and al. Comparison of ultrasonic cleaning schemes. Primary Dental Care, 13 (2), 51-56 : 2006.

[109]Fayard C. Méthodes de contrôle des per - formances des bacs ultrasons. 2es Journées

Internationales Francophones de Stérilisa - tion, Marrakech 2014.

[110] V Gomez-serrano) ;Activité de l'acide phosphorique, preparatrion of activated carbons by phosphoric acid chimical activation.Study of microporosity and fractal dimension ; Journal ESEVIER Materials Letters 59 ;846– 853 .(2005).

[111] L.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon Journal ESEVIER. Desalination 218 (2008) 304–312

[112] I.A.Hared , J-L. Dirion , Salvador ,M. Lacroix , S. Rio pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007) 101–105

[113]] ASTMD 2866-70 Total Ash Content of Activated carbon.Extracts were repinted; with permission from the Annual book of ASTM Standart copyright,ASTM. 1916 Race Street, Philladelphia PA19103

[114] .[DO THI VI VI , Matériaux composites fibres naturelles /polymère biodégradable 2011 thèse de doctorat]

[115].Ç.Şentorun-Shalaby, M.G.Uçak-Astarlıog˘lu, L.Artok, Ç.Sarıcı. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. Microporous Mesoporous Mater 88 (2006) 126–134

[116]. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L.

Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and

carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).

[117].TERMOUL, M. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).

[118] S. Brunauuer "the adsorption of gases and vapours" oxford university press 1944

[119]H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. Angew. Chem. Int. Ed 3, 669. (1966).

[120] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L.

Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and

[121] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. C*arbon Sci.* 5, 170. (2004).

[122]. [ ]K.Gergova, S. Eser. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* 34 (7) (1996) 879-888.

[123] Ç.Şentorun-Shalaby, M.G.Uçak-Astarlıog˘lu, L.Artok, Ç.Sarıcı. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. Microporous Mesoporous Mater 88 (2006) 126–134.

[124] M.L.Sekirifa, M.Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, A.H.Al-Dujaili . Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide**.** J Anal Appl Pyrolysis 99 (2013) 155-160.

[125] M.H.Marzbali, M.Esmaieli , H. Abolghasemi , M.H.Marzbali. (2016). Tetracycline adsorption by H_3PO_4-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. Process Safety and Environmental Protection, 102, 700-709.

[126]. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass J. Yu et al. Fuel 191 (2017) 140–149

[127] Y.Guo , D.A.Rockstraw, Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation, Carbon 44 (2006) 1464–1475

[128] S. Hazourli*, M. Ziati, A. Hazourli "Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue:-Example of date stones" Physics Procedia 2 (2009) 1039–1043

[*129*]. N.Douara « Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement » these de doctorat ,université de Mostaganem algerie 2015

[130] L.Mouni, D.Merabet, A.Bouzaza, L.Belkhiri.Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from apricot stone. DESALINATION 276 (2011) 148–153.

[131] N.M. Haimour ,, S. Emeish ,Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid Waste Management 26 (2006) 651–660

[132] J. Ahmed Muthanna Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for waste water treatments:Review Process Safety and Environmental Protection 102 (2 0 1 6) 168–182

[133] Badie S. Girgis*, Abdel-Nasser A. El-Hendawy Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 105–117

[134].A.M .Youssef, N.R.E Radwan, I.Abdel-Gawad, G.A.A Singer. Textural properties of activated carbons from apricot stones. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 252(2) (2005) 143-151.

[135]. E.Altintig, H. Altundag, M. Tuzen, M. Sari, A. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent**.** Chem Eng Res Des 122 (2017) 151-163

Annexe 1

Caractérisation des précurseurs

Quantification des bioplymeres en précurseurs choisies :

Tableau 1.1.Teneur en extractible en %

	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)
noyaux d'abricot	2	1.831	8.45
noyaux datte	2	1.643	17.85
noyaux nèfle	2	1.679	16.05

Tableau 1.2.Teneur en lignine en %

	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	m3'(g)
noyaux d'abricot	1	0.198	8.45	18.13
noyaux datte	1	0.181	17.85	14.87
noyaux nèfle	1	0.09813	16.05	8.24

Tableau 1.3.Teneur en holocellulose en %

	m1(g)	m2(g)	m3(g)	m3"(g)
noyaux d'abricot	6	4.6	8.45	70.19
noyaux datte	6	3.7	17.85	50.66
noyaux nèfle	6	3.77	16.05	52.75

Tableau 1.4.Teneur en cellulose en %

	m1(g)	m2(g)	m3"(g)	m4(g)
noyaux d'abricot	3	1.33	70.18	31.11
noyaux datte	3	0.55	50.659	9.29
noyaux nèfle	3	0.14	52.749	2.46

Détermination des indices d'iode des charbons actifs préparés à différentes températures d'activation pour une durée de calcination de 3h

Tableau 1.5. Valeurs d'indices d'iode obtenues pour les charbons actifs préparés à 500°C

CA	AB	DA	N
v	34	38	45
R	0.017	0.019	0.0225
D	0.916	0.900	0.875
ID (500°C)	293.01	187.22	11.11

Tableau 1.6 Valeurs d'indices d'iodes obtenus pour les charbons actifs préparés à 600°C

CA	AB	DA	N
v	32	36	30
R	0.016	0.018	0.015
D	0.925	0.908	0.935
ID (600°C)	347.63	239.58	403.58

Tableau 1.7. Valeurs d'indices d'iode obtenues pour les charbons actifs préparés à 700°C

CA	AB	DA	N
v	20	19	23
R	0.01	0.0095	0.0115
D	1.000	1.008	0.977
ID (700°C)	710.70	744.90	612.65

Détermination de la durée d'activation à 700 °C

Tableau 1.8. Valeurs d'indices d'iode obtenues pour les charbons actifs pour une heure de calcination

CA	AB	DA	N
V	32	37	41
R	0.016	0.0185	0.0205
D	0.9253802	0.90347609	0.88830194
ID (1h)	347.628326	213.274566	110.486996

Tableau 1.9. Valeurs d'indices d'iode obtenues pour les charbons actifs pour 2 heures de calcination

CA	AB	DA	N
v	25	31	32
R	0.0125	0.0155	0.016
D	0.96385088	0.93024056	0.9253802
ID (2h)	550.455237	375.426484	347.628326

Tableau 1.10. Valeurs nombre de groupements fonctionnels a la surfaces des charbons

	g .carboxylique	g.lactonique	g. phénolique	g. basique
CA abricot	1.16	1.1	0.24	0.33
CA datte	1.1	1.16	0.41	0.063
CA nèfle	0.67	0.76	0.9	0.33
AB/N	0.4	0.87	0.23	0.6
AB/DA	0.73	1.83	0.31	0.18
DA/N	0.3	1	0.67	0.81

Tableau 1.11. Valeurs des indices d'iode et de BM ,valeurs de surface BET

CA	abricot	datte	nèfle	abricot/datte	abricot/nèfle	datte/nèfle
ID (mg/g)	711	745	613	613	780	597
BM (mg/g)	264	286	278	253	271	284
S_{BET} (m^2/g)	1495	1204	940	816	1128	1345

Tableau 1.12. Valeurs des volumes poreux des charbons actifs préparés

Echantillon	Vtot (cm^3/g)	Vmicro (cm^3/g)	Vmeso (cm^3/g)	Vultra (cm^3/g)	Vsuper (cm^3/g)
abricot	0.83	0.58	0.25	0.27	0.31
datte	0.65	0.47	0.18	0.24	0.23
nèfle	0.9	0.32	0.58	0.19	0.13
abricot/nèfle	0.68	0.43	0.24	0.2	0.23
Datte/nèfle	1.02	0.49	0.53	0.19	0.3
Abricot/datte	0.51	0.31	0.2	0.15	0.16

B) Cinétique d'adsorption du BM par les charbons actifs a une concentration initiale de 800 mg/l

Tableau 1.13. Cinétique d'adsorption du BM par le charbon actif de noyau d'abricot

Temps (min)	Abs	f (facteur de dilution)	ceq	c/c0
30	0.582	100	361.940299	0.46343188
60	0.35	100	217.661692	0.27869615
90	0.12	50	37.3134328	0.04777648
120	0.05	1	0.31094527	0.00039814
150	0.048	1	0.29850746	0.00038221
180	0.047	1	0.29228856	0.00037425

Tableau 1.14. Cinétique d'adsorption du BM par le Charbon actif de noyaux de datte

Temps (min)	Abs	F (facteur de dilution)	C_{eq}	c/c_0
30	0.882	100	548.507463	0.70231429
60	0.65	100	404.228856	0.51757856
90	0.42	50	130.597015	0.16721769
120	0.052	1	0.32338308	0.00041406
150	0.049	1	0.30472637	0.00039017
180	0.48	1	2.98507463	0.00382212

Tableau 1.15. Cinétique d'adsorption du BM par le Charbon actif de noyaux de nèfle

Temps (min)	Abs	f (facteur de dilution)	C_{eq}	c/c_0
30	0.92	100	572.139303	0.73257273
60	0.75	100	466.41791	0.59720603
90	0.65	50	202.114428	0.25878928
120	0.005	1	0.03109453	3.9814E-05
150	0.048	1	0.29850746	0.00038221
180	0.051	1	0.31716418	0.0004061

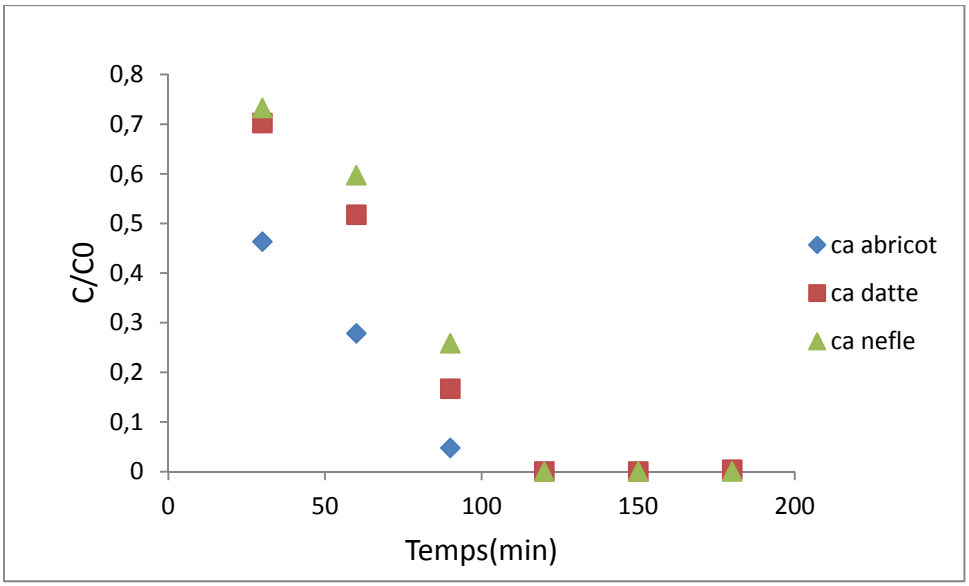

Figure 1.1 **C**inétique d'adsorption du BM par les charbons actifs

à une concentration initiale de 800 mg/l

Tableau 1.16. Valeurs obtenues de la quantité adsorbée de BM, pH $_{zpc}$ et le nombre des groupements acides a la surfaces des charbons actifs préparés

	AB	DA	N	AB/DA	AB/N	DA/N
Qmax (mg/g)	359	401	306	443	319	252
pH_{ZPC}	2.18	2.14	2.85	2.28	2.91	3.8
g.acide(meq/g)	2.5	2.67	2.33	2.87	1.5	1.97

Annexe 2

Tableau 2.1. Valeurs de surface des pics du chromatogramme (HPLC) pour les concentrations allant de 0.1 ppm à 30 ppm en carbamazepine

C (ppm)	Surface des pics
0.1	32336
0.2	257307
2	632596
5	1550999
10	3090209
15	4720076
20	6459282
30	9963235

Tableau 2.2. Valeurs de surface des pics du chromatogramme (HPLC) pour les concentrations allant de 2 ppm à 100 ppm

C (ppm)	surface des pics
2	632596
5	1550999
10	3090209
15	4720076
20	6459282
30	9963235
40	15003611
50	18904215
60	22328179
70	26098888
80	29680953
90	33945454
100	36416961

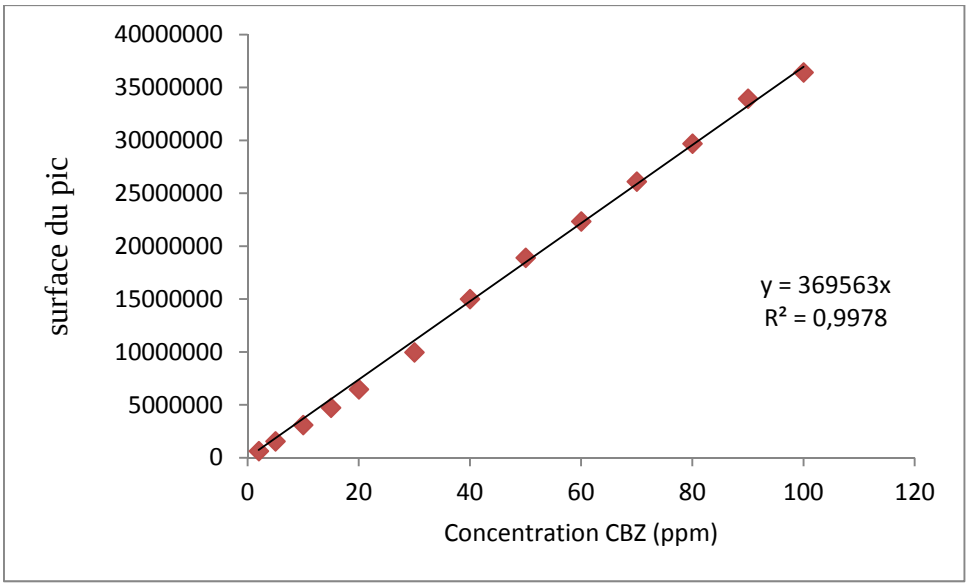

Figure 2.1. Courbe d'étalonnage de la carbamazepine

Tableau 2.3. Etude de la Solubilité de la carbamazepine dans le tampon phosphaté

$C_{attendu}$ (ppm)	Surface des pics	$C_{réel}$ (ppm)
40	14723675	39.84
50	18284819	49.48
60	22116064	59.84
70	25648021	69.40
80	29258411	79.17
90	33222150	89.90
100	35373362	95.72

Tableau 2.4. Calcul d'erreurs sur l'analyse chromatographique d'une solution de CBZ de 20 ppm

échantillon	Aires HPLC	[CBZ] résiduaire "C" (ppm)
1	7468268	22.9257457
1	7461069	22.9036466
1	7457730	22.8933967
2	7448550	22.8652163
2	7449795	22.8690382
2	7441989	22.8450757
3	7435260	22.8244193
3	7444399	22.8524738
3	7437706	22.8319279

Moyenne	Ecart type
22.8678822	0.03395954

Caractérisation du bac ultrasonore : étude calorimétrique

Tableau 2.5.Valeurs de la température du bac ultrasonore avec et sans réfrigérant

	bac sans réfrigérant	bac avec réfrigérant
temps (min)	T1	T2
0	24	21
5	25.9	20.4
10	26.6	19.8
15	27	19.7
20	27.4	19.4
25	27.4	19
30	27.5	18.9
35	28.5	19.1
40	28.6	19
45	28.6	18.9
50	28.6	18.8
55	29	18.8
60	28.7	18.8

Etude de la reproductibilité des mesures de température dans le centre du bac ultrasonore et détermination des puissances acoustiques du bac

Puissance acoustique 12.87 w

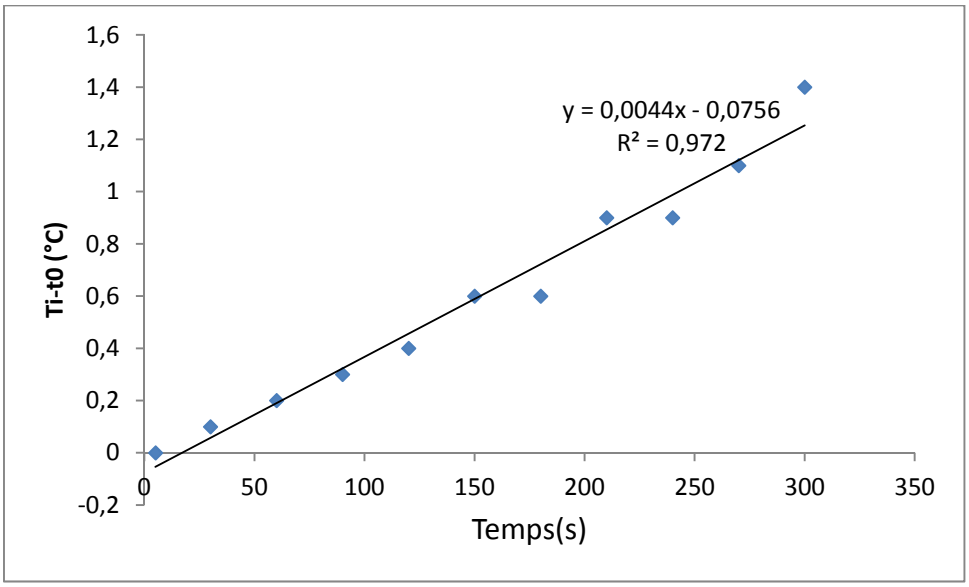

Figure 2.2.Determination de la puissance acoustique du centre du bac ultrasonore

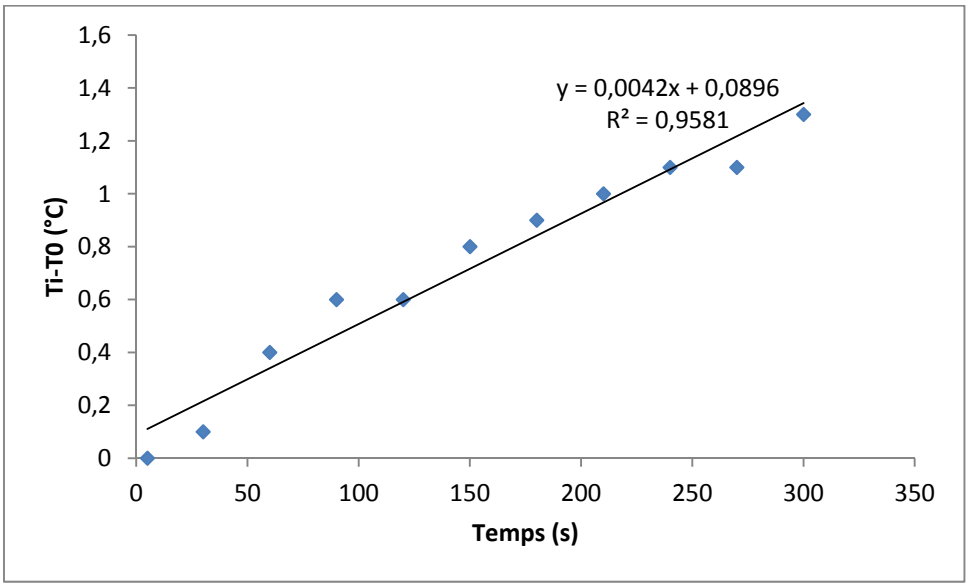

Figure 2.3.Determination de la puissance acoustique du centre du bac ultrasonore

Puissance acoustique est de 12.28 w