

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Adsorption d'un antibiotique (Tylosine) sur charbon actif**

Abdallah FEKKAI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES Maître de Conférences A (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (08/07/2021)

**Composition du jury :**

Président	M. El-Hadi BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Promotrice	Mme Fairouz KIES	MCA	ENP
Examineurs	M. Rabah BOUARAB	Professeur	ENP
	Mme Samira SAHI	MCA	ENP



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Adsorption d'un antibiotique (Tylosine) sur charbon actif**

Abdallah FEKKAI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES Maître de Conférences A (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (08/07/2021)

**Composition du jury :**

Président	M. El-Hadi BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Promotrice	Mme Fairouz KIES	MCA	ENP
Examineurs	M. Rabah BOUARAB	Professeur	ENP
	Mme Samira SAHI	MCA	ENP

ENP 2021

# Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A ma source de bonheur, qu'aucun jour de ma vie ne peut passer sans la remercier, ma petite et merveilleuse famille : mes chères sœurs Amina, Asma et Wafaa, mes aimés frères Abderrahmène et Ahmed et précisément mon trésor, mon privilège, ma joie de vivre, mon tout, ma *Maman* pour tous ses sacrifices, son amour, son soutien et ses prières tout au long de mes études.

A mes accompagnants durant mes années préparatoires, mon cher binôme Chawki, le frère Farid, les fous Nadir, Merwan et Seifo, merci pour tous les moments de bêtises, de fou rires et de tous nos souvenirs.

A Nesrine mon trinome pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long des trois ans de spécialité.

A mes camarades de paillasse, mon team de révision en ligne qui ont donné aux difficultés des études et aux nuits blanches un meilleur goût.

A mes chers Abdou, Hadjer, Asma, Maria, Amine et Aymen, je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées. Vous êtes pour moi des frères et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Une dédicace spéciale à ma 2<sup>ème</sup> famille, mes chers camarades du Vision and Innovation Club, l'équipe du sous département Training et l'équipe organisatrice de Tech It Up, qui ont su, chacun à sa manière, offrir l'aide et l'amour pour me combler et qui ont su me soutenir durant mes années d'études.

Tout cela dit, je tiens finalement à me dire, Abdallah, Merci, de tous les efforts, les sacrifices, d'avoir continué jusqu'au bout et de m'avoir satisfait.

# Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui m'a guidé dans mon chemin de vie et qui m'a accordé tant de biens.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé, au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Pr E-H. Benyoussef, sous la direction de Dre F. Kies.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à ma Promotrice Dre F. Kies pour l'encadrement et la bonne conduite de mes recherches, pour son aide, la confiance qu'elle m'a accordée, ses précieux conseils et son optimisme à toute épreuve.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury. Pr E-H. Benyoussef pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury, Pr R. Bouarab et Dre S. Sahi pour avoir accepté de consacrer de leur temps pour juger ce travail.

Je voudrais également remercier Pre F. Mohellebi, Responsable du Département Génie Chimique, de mettre à ma disposition les moyens matériels pour mener à bien nos expériences.

Je remercie Mme K. Abdellaoui, maître assistante A à l'Université M'Hamed Bougara Boumerdes, d'avoir mis gracieusement à notre disposition le charbon actif pour réaliser notre étude.

Je remercie Mme S. Tadjine, Doctorante au département Génie Chimique, de nous avoir fourni le principe actif de la tylosine. Je la remercie aussi pour ses conseils et sa gentillesse.

Je tiens également à remercier chaleureusement Mme R. Benoughlis, ingénieure de laboratoire au Département Génie Chimique, pour sa grande disponibilité et pour son aide précieuse.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille qui n'ont cessé de croire en ce travail et qui m'ont été d'un grand support dans tous les moments difficiles

Je ne peux oublier tous mes camarades et aujourd'hui amis avec lesquels ces trois années resteront à jamais gravées dans ma mémoire.

Enfin, je remercie l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE qui m'a donné l'occasion de faire un grand pas dans ma vie.

## ملخص: امتزاز مضاد حيوي (تايلوزين) على فحم منشط

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة ملوث صيدلاني (تايلوزين) متواجد في البيئة المائية عن طريق الامتزاز على فحم منشط تجاري. أجريت الاختبارات على طريقة الدفعات ودرس فيها تأثير عوامل مختلفة (زمن التلامس، تركيزاولي لتايلوزين، كتلة الفحم، درجة الحموضة الأولية للمحلول، وجود إلكتروليت، درجة الحرارة) على قدرة الامتزاز. أوضحت الدراسة أن التركيز الأولي لمادة التايلوزين يؤثر على الكمية الممتصة. أفضل تمثيل لوصف حركية الامتزاز هو نموذج الدرجة الثانية. إيزوثرم الامتصاص من النوع L ويتم تمثيلها جيداً بنموذج سيبس. تؤثر كتلة الفحم، درجة الحموضة ووجود إلكتروليت على قدرة الامتزاز. أظهرت نتائج الدراسة الديناميكية الحرارية أن ظاهرة الامتزاز تلقائية، ماصة للحرارة وذات طبيعة كيميائية.

**الكلمات المفتاحية:** امتزاز، ملوثات ناشئة، تايلوزين، فحم منشط، معالجة المياه.

## Abstract: Adsorption of an antibiotic (Tylosin) on activated carbon

The aim of this study is to remove a pharmaceutical pollutant (tylosin), present in the aquatic environment, by adsorption on a commercial activated carbon. The tests were carried out in batch mode and the influence of different parameters (contact time, initial tylosin concentration, carbon mass, solution pH, presence of a non-common ion electrolyte and temperature) on the adsorption efficiency was studied. The experimental results showed that the amount adsorbed increases with the initial concentration of tylosin. The adsorption kinetics is represented by the pseudo-second order model. The adsorption isotherm is of type L and is well described by the Sips model. The carbon mass, the solution pH as well as the presence of non-common ion electrolyte have an influence on the adsorption capacity. The thermodynamic study indicates that the adsorption phenomenon is spontaneous, endothermic and chemical in nature.

**Keywords:** adsorption, emerging pollutant, tylosin, activated carbon, water treatment.

## Résumé : Adsorption d'un antibiotique (Tylosine) sur charbon actif

Cette étude a pour but d'éliminer un polluant pharmaceutique (tylosine), présent dans le milieu aquatique, par adsorption sur un charbon actif commercial. Les essais ont été réalisés en mode batch et l'influence de différents paramètres (temps de contact, la concentration initiale en tylosine, la masse de charbon, le pH de la solution, la présence d'un électrolyte à ion non commun et la température) sur l'efficacité d'adsorption a été étudiée. Cette étude a montré que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en tylosine. La cinétique d'adsorption est bien représentée par le modèle de pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption est de type L et est bien décrite par le modèle de Sips. La masse du charbon, le pH du milieu ainsi que la présence d'un électrolyte à ion non commun ont une influence sur la capacité d'adsorption. L'étude thermodynamique indique que le phénomène d'adsorption est spontané, endothermique et de nature chimique.

**Mots clés :** adsorption, polluant émergent, tylosine, charbon actif, traitement des eaux.

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	14
Partie 01 : Synthèse bibliographique.....	17
Chapitre 01 : Le charbon actif.....	18
1. Le charbon actif.....	19
1.1. Introduction .....	19
1.2. Types de charbon.....	20
1.2.1. Charbon actif en poudre.....	20
1.2.2. Charbon actif en granulé.....	21
1.2.3. Charbon actif extrudé.....	21
1.2.4. Fibres de carbone activé.....	21
1.3. Préparation du charbon actif.....	22
1.3.1. Matières premières.....	22
1.3.2. Activation thermique .....	23
1.3.2.1. Prétraitement .....	24
1.3.2.2. Carbonisation .....	24
1.3.2.3. Activation .....	26
1.4. Propriétés du charbon actif.....	27
1.4.1. Structure cristalline .....	27
1.4.2. Structure poreuse .....	28
1.4.3. Structure chimique .....	29
1.5. Régénération du charbon actif.....	32
1.5.1. Régénération par la vapeur .....	32
1.5.2. Régénération thermique .....	32
1.5.3. Régénération chimique .....	33
1.5.4. Régénération électrochimique.....	33
1.5.5. Régénération biologique .....	33
Chapitre 02 : La Tylosine.....	35
<b>2. La Tylosine.....</b>	<b>36</b>
2.1. Polluants émergents.....	36
2.2. Polluants pharmaceutiques .....	37
2.2.1. Contexte .....	37

2.2.2.	Voies de contamination par les polluants pharmaceutiques .....	38
2.2.3.	Produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques .....	39
2.3.	Les antibiotiques.....	40
2.3.1.	Définition et modes d'action.....	40
2.3.2.	Classification des antibiotiques.....	41
2.3.3.	Antibiotiques dans l'environnement .....	42
2.4.	Tylosine .....	43
2.4.1.	Origine .....	43
2.4.2.	Structure et propriétés .....	43
2.4.3.	Tylosine dans l'environnement .....	45
2.4.4.	Toxicité .....	47
Chapitre 03 : L'adsorption .....		49
<b>3. L'adsorption .....</b>		<b>50</b>
3.1.	Historique .....	50
3.2.	Définition.....	50
3.3.	Adsorbant.....	52
3.3.1.	Charbon actif.....	52
3.3.2.	Argile .....	53
3.3.3.	Nanoparticules .....	53
3.3.4.	Zeolites.....	53
3.3.5.	Silice mésoporeuse.....	54
3.4.	Types d'adsorption .....	54
3.4.1.	Adsorption physique .....	55
3.4.2.	Adsorption chimique.....	55
3.5.	Mécanisme d'adsorption.....	56
3.6.	Isotherme d'adsorption .....	56
3.6.1.	Classification des isothermes selon Brunauer.....	57
3.6.2.	Classification des isothermes selon Giles .....	58
3.7.	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	59
3.7.1.	Modèle de Langmuir.....	59
3.7.2.	Modèle de Freundlich .....	60
3.7.3.	Modèle de Toth .....	60
3.7.4.	Modèle de Sips.....	61
3.8.	Cinétique d'adsorption .....	61
3.8.1.	Modèle de pseudo-premier ordre .....	61



3.8.2.	Modèle de pseudo-second ordre .....	62
3.8.3.	Modèle d'Elovich.....	62
3.9.	Thermodynamique de l'adsorption .....	63
3.10.	Facteurs influençant l'adsorption.....	64
3.10.1.	Caractéristiques de l'adsorbant.....	64
3.10.2.	Caractéristiques de l'adsorbat.....	64
3.10.3.	Autres facteurs .....	65
3.11.	Application de l'adsorption.....	67
Partie 02 : Résultats expérimentaux .....		68
Chapitre 04 : Caractérisation physico-chimique du charbon actif .....		69
4.1.	Taux d'humidité .....	70
4.2.	Taille des particules .....	70
4.3.	Masse volumique réelle .....	70
4.4.	pH .....	71
4.5.	pH au point de charge nulle .....	71
4.6.	Surface spécifique.....	72
4.7.	Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif .....	72
Chapitre 05 : Adsorption de la tylosine sur charbon actif.....		74
5.1.	Spectrophotométrie UV-Visible .....	75
5.1.1.	Principe .....	75
5.1.2.	Loi de Beer-Lambert.....	76
5.2.	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	78
5.3.	Essais d'adsorption .....	79
5.2.1.	Cinétique d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif.....	80
5.2.1.1.	Temps d'équilibre .....	80
5.2.1.2.	Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	82
5.2.2.	Isotherme d'adsorption .....	85
5.2.3.	Influence de la masse de l'adsorbant .....	88
5.2.4.	Influence du pH initial de la solution.....	89
5.2.5.	Influence de la présence d'un électrolyte à ion non commun.....	91
5.2.6.	Influence de la température.....	92
Conclusion générale .....		95
Références Bibliographiques.....		98

### Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principales propriétés des pores.	29
Tableau 2.1 : Différentes classes des polluants émergents.	36
Tableau 2.2 : Effets des polluants émergents sur les organismes vivants.	37
Tableau 2.3 : Propriétés physicochimiques fondamentales de certaines classes d'antibiotiques.	41
Tableau 2.4 : Concentration des antibiotiques en ng/L dans le milieu aquatique (Felis, 2020).	42
Tableau 2.5 : Demi-vie de la tylosine dans différentes matrices environnementales.	46
Tableau 2.6 : Présence de la tylosine dans le milieu aquatique	46
Tableau 3.1 : Surface spécifique et taille des pores des adsorbants	54
Tableau 3.2 : Principales caractéristiques des deux types d'adsorption	55
Tableau 4.1 : Principales Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	72
Tableau 5.1 : Conditions opératoires	80
Tableau 5.2 : Temps, quantités adsorbées et efficacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiales en tylosine.	82
Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des trois modèles théoriques.	84
Tableau 5.4 : Conditions opératoires des essais d'isotherme d'adsorption.	85
Tableau 5.5 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Toth et de Sips.	87
Tableau 5.6 : Conditions opératoires.	88
Tableau 5.7 : Conditions opératoires.	89
Tableau 5.8 : Conditions opératoires.	91
Tableau 5.9 : Conditions opératoires.	92
Tableau 5.10 : Variation de la quantité adsorbée et de l'efficacité d'adsorption en fonction de la température.	93

Liste des figures

Figure 1.1 : Activation thermique d'un matériau carboné.	24
Figure 1.2 : Processus de carbonisation	25
Figure 1.3 : Comparaison entre le réseau cristallin tridimensionnel du graphite (a) et la structure turbostratique du charbon actif (b).	28
Figure 1.4 : Microstructure d'un charbon actif présentant différents types de pores	29
Figure 1.5 : Les groupes superficiels d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore présents sur les surfaces d'un charbon actif	31
Figure 2.1 : Voies de contamination des milieux aquatiques par les polluants pharmaceutiques	38
Figure 2.2 : Principaux modes d'action des antibiotiques	40
Figure 2.3 : Structure chimique de la tylosine.	44
Figure 2.4 : Spéciation de la tylosine en fonction du pH.	45
Figure 3.1 : L'adsorption et la désorption.	51
Figure 3.2 : Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant	56
Figure 3.3 : Classification des isothermes l'UICPA.	57
Figure 3.4 : Classification des isothermes selon Giles.	58
Figure 4.1 : Détermination du pH au point de charge nulle du charbon actif	72
Figure 5.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau	76
Figure 5.2 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.	76
Figure 5.3 : Balayage spectral de la solution de tylosine.	78
Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage de la tylosine.	78
Figure 5.5 : Méthode analytique en mode batch.	79
Figure 5.6 : Dispositif expérimental utilisé.	79
Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif (m=5mg, V=50mL, T=20°C, w=500 tr/min).	81
Figure 5.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif (C <sub>0</sub> =10mg/L ; m=5mg ; V=50mL ; T=20°C ; w= 500tr/min).	82
Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif (C <sub>0</sub> =20mg/L ; m=5mg ; V=50mL ; T=20°C ; w=500tr/min).	83

Figure 5.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $C_0=30\text{mg/L}$ ; $m=5\text{mg}$ ; $V=50\text{mL}$ ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	83
Figure 5.11 : Isotherme d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$ ; $V=50\text{mL}$ ; temps de contact= $180\text{ min}$ ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	85
Figure 5.12 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$ ; $V=50\text{mL}$ ; temps de contact= $180\text{min}$ ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	86
Figure 5.13 : Influence de la masse de charbon sur l'efficacité d'adsorption ( $V=50\text{mL}$ ; $C_0=10\text{mg/L}$ ; temps de contact= $180\text{min}$ ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	88
Figure 5.14 : Influence du pH sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$ ; $V=50\text{mL}$ ; $C_0=10\text{mg/L}$ ; temps de contact= $180\text{min}$ ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	90
Figure 5.15 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$ ; $C_0=10\text{mg/L}$ ; $V=50\text{mL}$ ; temps de contact= $180\text{min}$ ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	91
Figure 5.16 : Influence de la température sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$ ; $C_0=10\text{ mg/L}$ ; $V=50\text{mL}$ ; temps de contact= $180\text{min}$ ; $w=500\text{tr/min}$ ).	93

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	Sans unité
$a_s$	La constante d'équilibre de Sips	$(L/mg)^{1/n_s}$
C	La concentration de la substance absorbante	mg/L
$C_e$	La concentration de la solution à l'équilibre	mg/L
$C_0$	La concentration initiale de la solution	mg/L
E	Efficacité d'adsorption	%
H	Taux d'humidité	%
$I_\lambda^0$	L'intensité de la lumière transmise de longueur d'onde $\lambda$	cd
$I_\lambda$	L'intensité de la lumière incidente de longueur d'onde $\lambda$	cd
$k_F$	La constante de Freundlich caractéristique d'un couple adsorbat-adsorbant	$mg^{1-1/n}/L^n.g$
$k_L$	La constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption	L/mg
$k_t$	La constante de Toth	L/mg
$k_1$	La constante de vitesse de pseudo-premier ordre	$min^{-1}$
$k_2$	La constante de vitesse de pseudo-second ordre	g/mg.min
L	L'épaisseur de la cuve	cm
m	Masse de l'adsorbant	mg
$m_i$	Masse initiale d'adsorbant	mg
$m_f$	Masse d'adsorbant après séchage	mg
$m_m$	Masse du méthanol versé	mg
n	La constante caractéristique d'un couple adsorbat-adsorbant	Sans unité
$n_s$	La constante du modèle de Sips	Sans unité
q	La quantité adsorbée	mg/g
$q_e$	La quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$q_{e,cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg/g
$q_{e,exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg/g
$q_m$	Quantité maximale de couverture de la monocouche	mg/g
$\Delta q$	Erreur de mesure	mg/g
R	La constante des gaz parfaits	J/mole.K
$R^2$	Coefficient de détermination	Sans unité
T	Température	K

## Liste des symboles

$t$	Le temps de contact	min
$t'$	La constante du modèle de Toth	Sans unité
$V$	Volume de la solution	mL
$V_m$	Volume de méthanol ajouté	mL
$V_p$	Volume du pycnomètre	mL
$\Delta G^0$	La variation de l'énergie libre de Gibbs	kJ/mole
$\Delta H^0$	La variation de l'enthalpie	kJ/mole
$\Delta S^0$	La variation de l'entropie	kJ/mole.K
$\alpha$	La vitesse initiale d'adsorption	mg/g.min
$\beta$	La constante de désorption	g/mg
$\lambda$	Longueur d'onde	Nm
$\lambda_{max}$	La longueur d'onde maximale	Nm
$\varepsilon_\lambda$	Le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution.	L /mg.cm
$\rho_m$	Masse volumique du méthanol	g/cm
$\rho_{réel}$	Masse volumique réelle	g/cm
$\varepsilon$	Porosité	%

### Liste des abréviations

<b>Abréviations</b>	<b>Significations</b>
ANSM	Agence nationale de sécurité du médicament
BET	Brunauer, Emmett et Teller
Cal	Calculé
CA	Charbon Actif
CAC	Charbon Actif Commercial
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Granulés
EAC	Charbon actif extrudé
Exp	Expérimental
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
OMS	L'Organisation mondiale de la santé
pH	Potentiel Hydrogène
pHzpc	pH au point de charge nulle
pKa	Constante d'acidité
STEP	Station d'épuration
TYL	Tylosine
UV	Ultra-violet
VIS	Visible
WHO	World Health Organization

# **Introduction générale**



L'eau est une source vitale pour notre planète. Elle constitue un besoin essentiel pour le fonctionnement des écosystèmes terrestres et elle est indispensable à la vie, à la plupart des activités humaines et aux usages domestiques (alimentation en eau potable). Elle est ainsi liée de façon intrinsèque aux droits humains fondamentaux tels que le droit à la nourriture et le droit à la santé.

En raison des besoins, entre autres, de l'agriculture, de l'industrie, et des grandes villes, les ressources en eau sont intensément exploitées, souvent d'une manière qui excède les capacités naturelles de renouvellement. Ces formes d'utilisation entraînent d'importants problèmes de pollution et de perturbation du cycle de l'eau. Aussi, malgré son abondance, la surexploitation et le gaspillage de l'eau douce ont pour conséquence d'en faire une ressource en cours de raréfaction, plaçant une partie de l'humanité ainsi que de nombreux écosystèmes en situation de pénurie ou de péril (Schwarzenbach et al., 2010).

En effet, les progrès du bien-être humain, l'industrialisation massive et l'évolution rapide de la structure démographique ont rendu les ressources en eau menacées par une pollution extensive et multiforme. Récemment, de nombreuses études ont mis en lumière l'existence de divers composés dangereux et toxiques dans les milieux aquatiques. Cette pollution est encore plus grave dans le cas des rejets agricoles, hospitaliers et industriels qui présentent une toxicité beaucoup plus prononcée due à la présence de polluants émergents (Daughton et Ternes, 1999).

Les produits pharmaceutiques sont considérés comme les principaux polluants émergents et dangereux des milieux aquatiques (Sarıcı-Özdemir et Önal, 2010). Présents dans les eaux usées, ces polluants échappent aux procédés classiques de traitement des eaux et contribuent ainsi à la pollution des eaux de surface, des eaux souterraines et peuvent même se retrouver dans l'eau potable (Felis, 2020).

Face à ce nouveau défi, villes et pays cherchent à améliorer la potabilisation, la distribution et la consommation d'eau tout en luttant contre le gaspillage. La recherche de solutions à la pollution de l'eau douce et de la mer est en plein essor.

Ces dernières années, plusieurs techniques ont été proposées pour l'élimination des polluants émergents de l'eau. L'adsorption sur des solides poreux semble être l'une des techniques les plus appropriée et le charbon actif apparaît comme étant un des adsorbants pouvant traiter certains polluants pharmaceutiques en raison de son importante structure poreuse, sa surface spécifique élevée et sa grande capacité d'adsorption (Jeirani et al., 2017 ; Kaur et al., 2018).

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de la préservation des ressources en eau, porte sur l'étude des capacités d'adsorption d'un charbon actif commercial afin de traiter une eau polluée par un antibiotique largement employé en médecine vétérinaire : la tylosine.

Le travail présenté dans ce mémoire est constitué de deux parties réparties comme suit :

- La première partie consiste en une synthèse bibliographique qui comprend trois chapitres :
  - Le premier chapitre est une présentation du charbon actif, ses différents types, ses propriétés, sa production, sa régénération ainsi que ses applications industrielles,
  - Le deuxième chapitre est consacré aux polluants émergents présents dans le milieu aquatique et notamment, la tylosine, ses propriétés, sa présence dans les eaux et sa toxicité,
  - Le troisième chapitre porte sur l'adsorption, ses différents types, son mécanisme, sa cinétique, ses isothermes, sa thermodynamique et ses paramètres d'influence.
- La seconde partie, essentiellement expérimentale, est subdivisée en deux chapitres :
  - Le quatrième chapitre est dédié aux techniques de caractérisation et aux propriétés physico-chimiques du charbon actif commercial employé lors de cette étude,
  - Le cinquième chapitre présente l'étude du phénomène d'adsorption de la tylosine sur un charbon actif commercial.

# **Partie 01 : Synthèse bibliographique**

# **Chapitre 01 : Le charbon actif**

### 1. Le charbon actif

#### 1.1.Introduction

Le terme charbon actif est relatif à une large gamme de matériaux à base de carbone amorphe préparés de telle manière qu'ils présentent un degré élevé de porosité et une importante surface d'échange (Chand et Goyal, 2005). Bien qu'aujourd'hui le terme charbon actif soit considéré comme acquis, il s'est écoulé beaucoup de temps avant qu'il ne soit adopté (Çeçen et Aktaş, 2012).

L'utilisation du charbon actif sous sa forme actuelle n'a qu'une courte histoire. En revanche, l'utilisation du charbon remonte à l'Antiquité. La première utilisation connue du carbone sous forme de charbon de bois épar remonte à 3750 avant J.-C. chez les Égyptiens et les Sumériens (Inglezakis et Pouloupoukos, 2006). À cette époque, le charbon de bois était utilisé à diverses fins : réduction des minerais dans la fabrication du bronze, combustible domestique sans fumée, et applications médicales (Bandosz, 2006).

Des papyri égyptiens datant de 1550 avant J.-C. mentionnent la première utilisation du charbon pour l'adsorption de vapeurs odorantes issues des plaies en putréfaction et du tractus intestinal. Les Grecs anciens utilisaient le charbon pour soulager les symptômes d'une intoxication alimentaire (Bubanale et Shivashankar, 2017). Son effet bénéfique était dû à l'adsorption des toxines émises par les bactéries ingérées afin de réduire leurs effets toxiques.

Au XVIIIe siècle, les charbons fabriqués à partir de sang, de bois et d'animaux ont été utilisés pour la purification des liquides. Les propriétés adsorbantes spécifiques du charbon de bois (l'ancêtre du charbon actif) ont été observées pour la première fois par Scheele en 1773 dans le traitement des gaz. Plus tard, en 1786, Lowitz a réalisé des expériences sur la décoloration de solutions. Il a fourni le premier compte-rendu systématique du pouvoir d'adsorption du charbon de bois en phase liquide (Çeçen et Aktaş, 2012).

Le charbon actif a été produit à l'échelle industrielle pour la première fois au début du vingtième siècle, et des développements majeurs ont alors eu lieu en Europe. Cependant, au début du vingtième siècle, le charbon actif n'était disponible que sous forme de poudre (CAP).

Le chimiste suédois Von Ostrejko a obtenu deux brevets, en 1900 et 1901, couvrant les concepts de base de l'épuration par adsorption chimique ou physique sur charbon des chlorures métalliques et du dioxyde de carbone, respectivement (Sontheimer et Crittenden, 1988).

L'utilisation de gaz toxiques pendant la Première Guerre mondiale a ouvert la voie au développement et à la production à grande échelle de charbon actif en grains (CAG). Ces charbons ont été utilisés dans les masques à gaz pour l'adsorption des gaz toxiques. Par la suite, ils ont été utilisés pour le traitement de l'eau, la récupération des solvants et la purification de l'air (Bubanale et Shivashankar, 2017).

Aujourd'hui, le charbon actif trouve de nombreuses applications dans de plusieurs domaines et particulièrement dans le domaine de l'environnement. En dehors de la lutte contre la pollution environnementale, le charbon actif est principalement utilisé dans l'industrie pour diverses adsorptions en phases liquide et gazeuse (Chand et Goyal, 2005).

### **1.2. Types de charbon**

Les charbons actifs sont des produits complexes difficiles à classer en fonction de leur comportement, de leurs caractéristiques de surface et d'autres critères fondamentaux. Toutefois, une classification générale en fonction de leur taille, des méthodes de préparation et des applications industrielles est souvent employée (Murthy et Oubagaranadin, 2011).

#### **1.2.1. Charbon actif en poudre**

Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous forme granulaire dont la taille des particules est généralement inférieure à 80 mesh ou 0,180 mm. Il est généralement utilisé en même temps que le processus de clarification. En effet, le CAP est ajouté en continu aux eaux à traiter avec le flocculant et il est recommandé d'utiliser un agent clarifiant pour prolonger le temps de contact entre le charbon et l'eau. Le charbon réduit alors la quantité d'ozone nécessaire pour le traitement de l'eau ainsi que la quantité de sous-produits de l'ozonation (Khataee et al., 2011).

L'un des principaux avantages du charbon en poudre est que l'opération d'adsorption est très rapide car la majeure partie de la surface de contact peut être directement utilisée. Il peut être ajouté lorsque des pics de pollution occasionnels ou temporaires se produisent. De plus, le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon granulaire. Par contre, lorsque le CAP est mélangé avec de la boue d'hydroxyde, il ne peut pas être régénéré et il est difficile d'éliminer les traces d'impuretés finales sans ajouter une grande quantité de charbon (Özsin, 2011).

### 1.2.2. Charbon actif en granulé

Le diamètre des particules de charbon actif granulé (CAG) varie entre 0,25 et 3,00 mm avec une surface spécifique comprise entre 500 et 1300 m<sup>2</sup>/g. Il est largement utilisé dans les processus à fonctionnement continu (lit fixe). Il se caractérise par une grande surface intérieure et une surface extérieure relativement petite (Bansal et Goyal, 2005).

Ce type de charbon est principalement employé pour l'élimination des micropolluants organiques comme les pesticides (Jusoh et al., 2011), les arômes (Diban et al., 2008) et pour l'adsorption des matières organiques. La présence de biomasse colonisée à la surface de ce charbon permet de coupler l'adsorption avec la biodégradation des matières organiques (Shahinoor et al., 2015). Il est également employé pour la nitrification de l'ammonium et la réduction des oxydants de chlore résiduels Özsın (2011).

### 1.2.3. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est un charbon actif en poudre fusionné avec un liant en un bloc de charbon actif de forme cylindrique dont la taille des particules varie de 0,80 à 4,50 mm de diamètre. Des catalyseurs d'activation, tels que l'hydroxyde de potassium, sont parfois ajoutés au mélange avant l'extrusion afin d'obtenir une structure de pores spécifique. Ils sont principalement utilisés pour les applications en phase gazeuse, par exemple pour le contrôle des odeurs dans les égouts, en raison de leur faible perte de charge, de leur résistance mécanique élevée et de leur faible teneur en poussière (Arbaan et Marzuki, 2019).

### 1.2.4. Fibres de carbone activé

Les fibres de carbone activé (ACF) ont des caractéristiques spécifiques par rapport aux charbons actifs en granulés ou en poudre. La forme fine des fibres assure clairement une cinétique d'adsorption intra-particulaire rapide par rapport aux charbons actifs en granulés ou en poudres couramment utilisés pour l'adsorption en phase gazeuse et en phase aqueuse (Khataee et al., 2011).

La forme fibreuse est également privilégiée pour sa manipulation facile lorsqu'elle est utilisée sous forme de feutre ou de tissu et de sa disponibilité sous forme consolidée (Suzuki, 1993).

### 1.3. Préparation du charbon actif

Les charbons actifs sont produits à partir d'un matériau solide à base de carbone, non graphitique et non graphitisable, présentant une structure isotrope initiale appelé précurseur. Le précurseur est transformé ou "activé" au moyen de traitements à moyenne ou haute température qui éliminent la masse solide et, en même temps, créent des pores là où se trouvait auparavant la masse éliminée (Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006).

La préparation physique implique la carbonisation de la matière première suivie de l'activation à haute température (entre 800 et 1100°C), en présence de gaz oxydants comme le dioxyde de carbone (Ould-Idriss et Stitou, 2011) ou de la vapeur d'eau (Sahin et Saka, 2013), alors que l'activation chimique mélange l'agent chimique avec le précurseur avant une pyrolyse à température modérée en absence d'air (Gao et Yue, 2020).

Dans cette section, les détails de la production de charbon actif (matières premières, prétraitement et procédés chimiques et physiques, etc.) sont présentés.

#### 1.3.1. Matières premières

Le charbon actif étant structurellement un matériau carboné non graphitique, presque tous les matériaux solides carbonés peuvent être transformés en charbon actif. Il existe donc de nombreuses matières premières qui peuvent être utilisées pour fabriquer du charbon actif. Cependant, il existe certaines limites. Comme le charbon actif est désordonné et isotrope, la matière première ne doit pas pouvoir passer par un état fluide ou pseudo-fluide car la structure solide tend à se transformer en structure ordonnée. Par conséquent, les charbons à coke ne constituent pas une matière première appropriée à moins qu'ils ne soient d'abord traités par des procédés anti-cokéfaction (par exemple, une pré-oxydation à basse température). De même, les déchets thermoplastiques ne sont pas une matière première appropriée car ils fondent avec l'augmentation de la température, perdent leur forme initiale et ne peuvent être réutilisés. A température élevée, ils perdent leur forme et leur taille initiales (Bansal et Goyal, 2005). En revanche, un charbon solide stabilisé provenant d'un matériau thermodurcissable présente les caractéristiques nécessaires pour devenir une matière première appropriée (Menéndez-Díaz et Martin-Gullon, 2006).

En pratique, le bois (Wang et al., 2009 ; Sivakumar et Kannan, 2015), la tourbe (Tsubouchi et Nishio, 2018), les coques de noix de coco (Azevedo et al., 2007 ; Huang et Chen, 2015), les noyaux de dattes (Cherifi et Ziati, 2007), les grignons d'olive (Belkheiri, 2005), la bagasse de



canne à sucre (Mayeko et al., 2012), les charbons (Chen et al., 2019), les lignites (Jiang et al., 2019), le coke de pétrole (Chen et Hashisho, 2012 ; Kawano et al., 2008) sont des matériaux peu coûteux à forte teneur en carbone et à faible teneur en matières inorganiques et peuvent donc être utilisés comme précurseur de charbon actif (Bandosz, 2006).

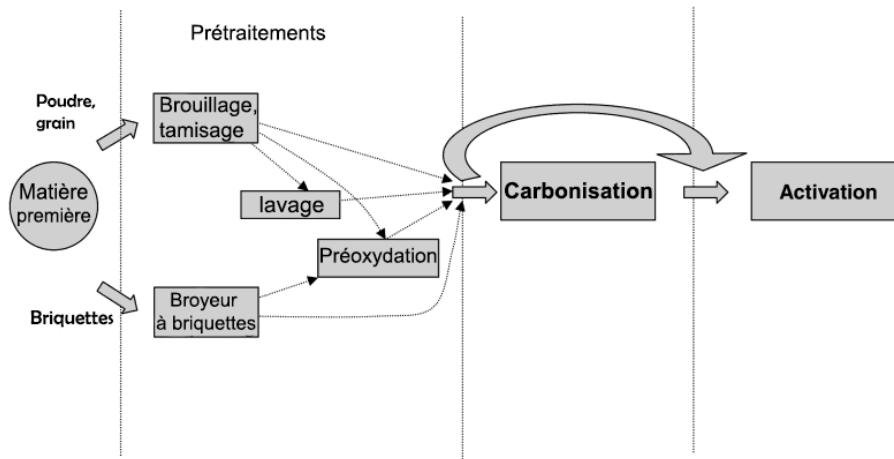
La transformation de ces matériaux en charbon actif se fait par carbonisation. Elle comprend une série de réactions pour la pyrolyse de la matière organique en carbone élémentaire. Le charbon est ensuite "activé" par des mécanismes thermiques ou chimiques, bien qu'une combinaison des deux puisse être utilisée pour obtenir un niveau de porosité souhaitable (Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006).

### 1.3.2. Activation thermique

Il existe de nombreuses façons de produire du charbon actif et des milliers de brevets ont été déposés à travers le monde. Ces méthodes de production peuvent être classées en deux groupes clairement définis :

- L'activation physique qui consiste généralement en une étape de carbonisation suivie d'une étape d'activation. Lorsque ces deux étapes sont réalisées simultanément, le processus est appelé activation directe (Petrov et Budinova, 2008 ; Kwiatkowskia et Broniekb, 2018).
- L'activation chimique qui s'effectue en une seule étape de carbonisation après imprégnation de la matière première avec un agent chimique (Macías-García et Carrasco-Amador, 2019).

La figure 1.1 présente un schéma de principe pour la production du charbon. En plus de l'activation, des prétraitements de la matière première peuvent être nécessaires.



**Figure 1.1 : Activation thermique d'un matériau carboné (Menéndez-Díaz et Martín-Gullon, 2006).**

### 1.3.2.1. Prétraitement

Dans le cas de charbons broyés en poudre ou en granulés, la matière première doit d'abord être préparée à la taille de particule requise par broyage et tamisage. Parfois, une étape de lavage est appliquée avec de l'eau ou de l'acide afin d'éliminer toute impureté accompagnant la matière première et de réduire toute matière minérale (Jjagwe et Olupot, 2021).

### 1.3.2.2. Carbonisation

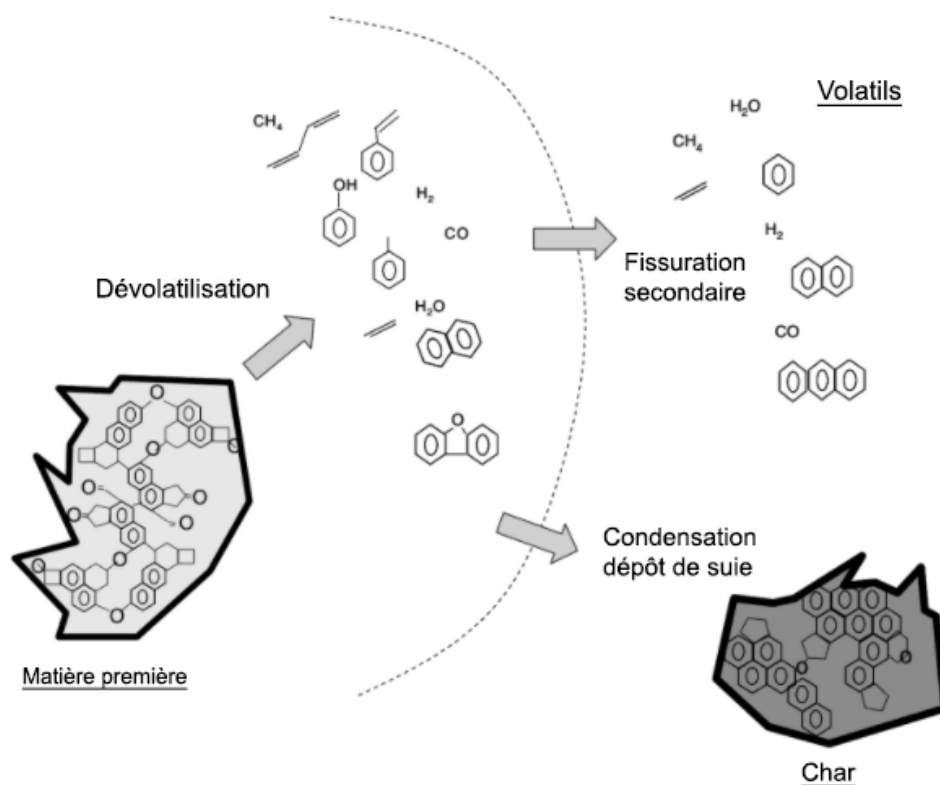
Le prétraitement est suivi de l'étape de carbonisation. Cette étape est généralement critique dans la production globale de carbones, car c'est au cours de cette étape que la structure des micropores commence à se former (Khalili et al., 2000).

La décomposition thermique de la matrice organique lors de la pyrolyse donne trois types de produits : des charbons, des goudrons et des gaz. Le charbon obtenu par pyrolyse a une teneur élevée en carbone qui peut être utilisée pour la production de charbon actif. Le charbon peut également être utilisé pour la combustion grâce à son pouvoir calorifique qui est supérieur à celui du matériau d'origine en raison de la séparation des substances volatiles de la structure. Le goudron ou la bio-huile est un mélange miscible de substances organiques polaires et d'eau (Özsin, 2011).

En général, la pyrolyse se concentre sur cette bio-huile et des efforts ont été faits pour améliorer les caractéristiques et les quantités des substances goudroneuses. D'autre part, la fraction gazeuse obtenue par pyrolyse comprend des produits de poids moléculaire inférieur comme  $H_2$ ,

CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et des traces de substances organiques gazeuses supérieures avec de l'eau (Yaman, 2004).

Au cours de la pyrolyse de la biomasse, de nombreuses réactions complexes se produisent en raison de la structure hétérogène des matériaux lignocellulosiques. Des réactions de déshydratation, de craquage, d'isomérisation, de déshydrogénation, d'aromatisation, de cokéfaction et de condensation ont lieu et des réarrangements se produisent dans la structure du matériau parent. Selon les mécanismes proposés, les produits primaires sont formés par l'évolution des gaz et des vapeurs à partir des fragments de la structure dans les premières étapes. Ainsi, il existe de nombreuses espèces radicalaires sur le matériau carboné qui peuvent réagir entre elles en fonction des conditions du processus (figure 1.2). Les produits de craquage secondaires se forment ensuite par les réactions des produits primaires. Après la stabilisation des produits, le goudron, les gaz et le charbon se forment (Klass, 1998 ; Menéndez-Díaz et Martin-Gullon, 2006).



**Figure 1.2 : Processus de carbonisation (Menéndez-Díaz, Martin-Gullon, 2006).**

La pyrolyse peut être lente, rapide ou flash selon la température utilisée lors du processus de carbonisation. Ces techniques se distinguent les unes des autres en influençant la distribution des produits. Une température élevée et des temps de séjour courts ont tendance à déclencher

la formation de produits liquides et gazeux. De cette façon, le procédé peut permettre des rendements jusqu'à 70 % des produits goudronneux. Au contraire, des températures plus basses et des temps de séjour longs réduisent la formation des produits liquides et gazeux tout en maximisant le rendement en charbon (Özsin, 2011).

### 1.3.2.3. Activation

L'activation s'effectue de plusieurs façons, notamment en créant de nouvelles porosités, en ouvrant les porosités existantes, en modifiant les surfaces des porosités et en modifiant également les porosités existantes. Deux méthodes sont utilisées, séparément et ensemble, pour activer les produits carbonisés. Ces méthodes sont l'activation physique et l'activation chimique. Parfois, en combinant l'activation physique et chimique, le charbon activé chimiquement est soumis à une activation physique supplémentaire dans un environnement gazeux afin d'augmenter le nombre de pores (Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006)

#### a. Activation physique

L'activation physique est également connue sous le nom d'activation thermique ou d'activation au gaz car elle nécessite un traitement thermique à des températures élevées, proches de 900°C, et l'utilisation de gaz oxydants appropriés. Les gaz utilisés comme agents d'activation sont principalement la vapeur (Lu et Jiang, 2016), le dioxyde de carbone (Ma et Ying, 2020) et des mélanges des deux (Şahin et Saka, 2013). L'air, l'oxygène, les gaz de combustion sont rarement utilisés car il est difficile de contrôler l'activation avec ces gaz (Olivares-Marín et Fernández-González, 2012). Dans cette étape, les substances carbonées qui bloquent les pores sont éliminées par les réactions suivantes :



Lors de l'activation physique, une réaction se produit entre l'agent d'activation et le charbon. L'oxygène actif des gaz d'activation brûle la partie la plus réactive du squelette carboné en produisant du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. L'activation physique se déroule en deux étapes : Au stade initial, le degré de combustion est inférieur à 10 %. Dans cette phase, le carbone désorganisé brûle de manière préférentielle et les pores bouchés entre les cristallites

sont libérés. Ensuite, par l'élimination des carbones désorganisés, la surface des cristallites élémentaires devient prête à entrer en contact avec les gaz d'activation. La combustion des cristallites se produit à des vitesses de réaction différentes sur les diverses régions de la surface qui sont exposées aux gaz. Si la combustion ne se déroule pas de cette manière, de nouveaux pores ne peuvent pas être formés. Le départ des cristallites élémentaires de combustion non organisés et non uniformes de la structure provoque la formation de nouveaux pores et la constitution d'une structure méso et macroporeuse. Cela se fait par l'élargissement de la porosité existante ou la formation de pores de taille plus importante par la combustion complète des parois des micropores voisins (Abdallah, 2004).

### **b. Activation chimique**

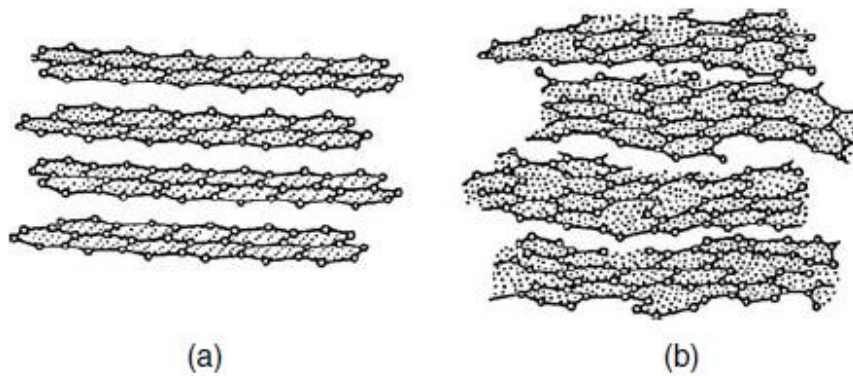
Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est généralement réalisée en présence d'un catalyseur d'oxydation tel que l'acide phosphorique (Macías-García et Carrasco-Amador, 2019 ; Negara, et Nindhiab, 2020), l'acide sulfurique (Gerçel et al., 2006), le chlorure de zinc (Uçar et al., 2009 ; Nassar et Zyoud, 2020), le sel de cuivre (Boutillara et al., 2019), le sel de potassium (Norouzi et al., 2018) et les hydroxydes alcalins (Liu et Qin, 2020 ; Zhang et Song, 2018) en même temps que l'étape de carbonisation.

La réorganisation structurelle permet de développer microporosité et mésoporosité en élargissant le diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final dépend du degré d'imprégnation : plus la teneur est élevée, plus la taille des pores est grande. De plus, ces charbons actifs ont une structure poreuse ouverte (pores ouverts à la surface du grain), ce qui est très adapté à l'adsorption de molécules de taille importante (Kania, 2010).

## **1.4. Propriétés du charbon actif**

### **1.4.1. Structure cristalline**

Selon le type de précurseur et sa préparation, la structure du squelette carboné (cristallites de type graphite et phase non organisée composée de formes aliphatiques aromatiques complexes) est importante pour les propriétés électroniques du charbon actif (Schlögl et al., 1999). Les cristallites sont composées de quelques couches planes parallèles de graphite (environ trois) dont le diamètre est estimé à environ 2 nm, soit environ neuf fois la largeur d'un hexagone de carbone (Jenkins et Kawamura, 2011). La figure 1.3 compare la structure tridimensionnelle du graphite et la structure turbostratique du charbon actif.



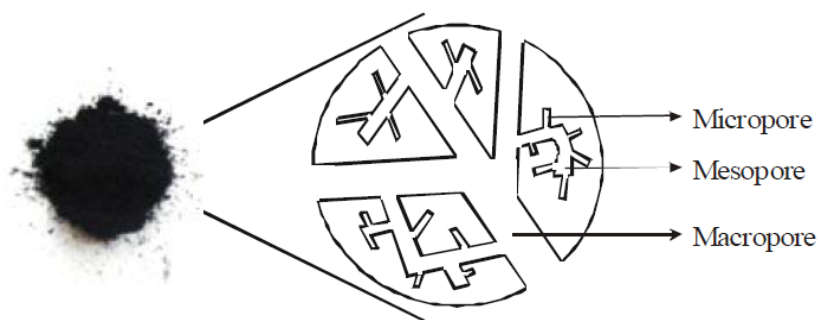
**Figure 1.3 : Comparaison entre le réseau cristallin tridimensionnel du graphite (a) et la structure turbostratique du charbon actif (b), (Chand et Goyal, 2005).**

Le réseau régulier de liaisons carbone à la surface des cristallites est perturbé pendant le processus d'activation, ce qui donne des valences libres très réactives. Les cristallites sont orientées de manière aléatoire et largement interconnectées. Ainsi, la structure d'un charbon actif peut être visualisée comme un empilement de feuilles aromatiques peu développées (cristallites), distribuées et réticulées de manière aléatoire, séparées par des matières carbonées désorganisées et des matières inorganiques (cendres) provenant de la matière première. L'alignement anisotrope des cristallites est associé à la présence de vides (Biniak et al., 2001).

### 1.4.2. Structure poreuse

Le degré d'activation détermine la structure poreuse du matériau carboné final. Pendant l'activation, les espaces entre les cristallites sont débarrassés de la matière carbonée moins organisée et, en même temps, une partie du carbone est également retirée des cristallites. Les canaux résultants à travers les régions graphitiques et les interstices entre les cristallites de carbone actif, ainsi que les fissures à l'intérieur et parallèlement aux plans graphitiques, constituent la structure poreuse qui présente une grande surface (généralement de 500 à 1500m<sup>2</sup>/g), Biniak et al. (2001).

La figure 1.4 présente la microstructure d'un charbon actif avec les différents types de pores définis par Dubinin (1982).



**Figure 1.4: Microstructure d'un charbon actif présentant différents types de pores (Dubinin, 1982).**

La taille linéaire d'un pore est la demi-largeur dans le modèle de pore en forme de fente et le rayon dans les pores cylindriques ou sphériques. La classification proposée par Dubinin est basée sur la différence des mécanismes d'adsorption et des phénomènes de condensation capillaire se produisant dans les pores de l'adsorbant. Les dimensions de ces pores peuvent être déterminées par adsorption gazeuse. Cette technique permet une caractérisation de la nature de la porosité en déterminant la surface spécifique, le volume des pores, la distribution de la taille des pores (ou distribution de l'énergie potentielle), la taille moyenne des pores, la forme des pores et les chemins de diffusion qui contrôlent les taux d'adsorption. L'utilité d'un charbon actif dépend en grande partie de l'étendue spécifique et de la distribution de la taille de son volume de micropores (Couderc et Donnet, 1970).

Le tableau 1.1 présente les principales propriétés des trois types de pores de Dubinin (1982).

**Tableau 1.1. : Principales propriétés des pores selon Dubinin (1982).**

Types des pores	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre (Å)	>1000	100-1000	20-100
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	0,50-0,20	20-70	400-1500
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	0,20-0,80	0,02-0,10	0,20-0,60
Largeur des pores (mm)	>50	2-50	<2

### 1.4.3. Structure chimique

La structure cristalline d'un carbone a une influence considérable sur sa réactivité chimique. Cependant, la réactivité chimique aux sites du plan de base est considérablement plus faible qu'aux sites des bords ou aux positions des défauts. Par conséquent, les carbones hautement

graphités avec une surface homogène constituée principalement de plans basaux sont moins réactifs que les carbones amorphes (Chand et Goyal, 2005). La présence d'hétéroatomes (tels que O, N, H, S, etc., provenant du précurseur utilisé, de la méthode d'activation ou introduits après le traitement) liés aux bords des couches de graphène est à l'origine d'une variété de groupes fonctionnels de surface, qui ont des effets stériques ou tautomatiques, et de liaisons hydrogène intramoléculaire (Kwiatkowski, 2012).

Les fonctionnalités oxygénées sont les plus importantes en raison de leurs propriétés de surface, et parce qu'elles peuvent être formées spontanément par l'exposition du matériau carboné à l'atmosphère. Il existe de nombreuses études dans la littérature sur l'identification et la quantification de ces groupes (Figueiredo et al., 2007 ; Belhachemi et al., 2009). Une fois chimisorbé, l'oxygène ne peut être éliminé de la surface sous forme de CO et/ou de CO<sub>2</sub> qu'à des températures supérieures à 120°C. Les groupes fonctionnels oxygénés ne se forment pas exclusivement par réaction avec l'oxygène. Ils peuvent également résulter de la réaction avec d'autres gaz oxydants (tels que O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, ...) et avec des solutions oxydantes (acide nitrique, peroxyde d'hydrogène, ...). La quantité et la nature des groupes fonctionnels oxygénés, pour un charbon donné, dépendront de la surface et de la méthode de préparation (Thrower, 1996).

Il peut également exister des fonctionnalités d'azote bien qu'elles ne se forment pas spontanément sur les surfaces de carbone par contact avec l'air (contrairement aux groupes d'oxygène). Habituellement, la teneur en azote dans les charbons actifs est très faible, à moins qu'elle ne soit déjà présente sur le précurseur de carbone (le carbazole, les polymères enrichis en azote, l'acridine ou la mélamine) ou introduite par traitement avec des réactifs contenant de l'azote (l'ammoniac, l'urée ou la mélamine), Carabineiro et al. (2011).

L'hydrogène est généralement présent sur le charbon actif sous forme d'eau chimisorbée provenant d'autres groupes de surface comme les acides carboxyliques, les phénols et les amines. Il est directement lié aux atomes de carbone dans le cadre de structures aromatiques ou aliphatiques. La liaison carbone-hydrogène est très stable mais se rompt lors du chauffage à 1000°C. Par conséquent, la désorption complète de l'hydrogène ne se produit qu'au-dessus de cette température (Serp et Figueiredo, 2009).

La surface du charbon peut être modifiée par des réactions avec des composés contenant du soufre tels que SO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S ce qui entraîne la formation de groupes soufrés. Ces complexes carbone-soufre peuvent être extrêmement stables et ne peuvent pas être éliminés complètement

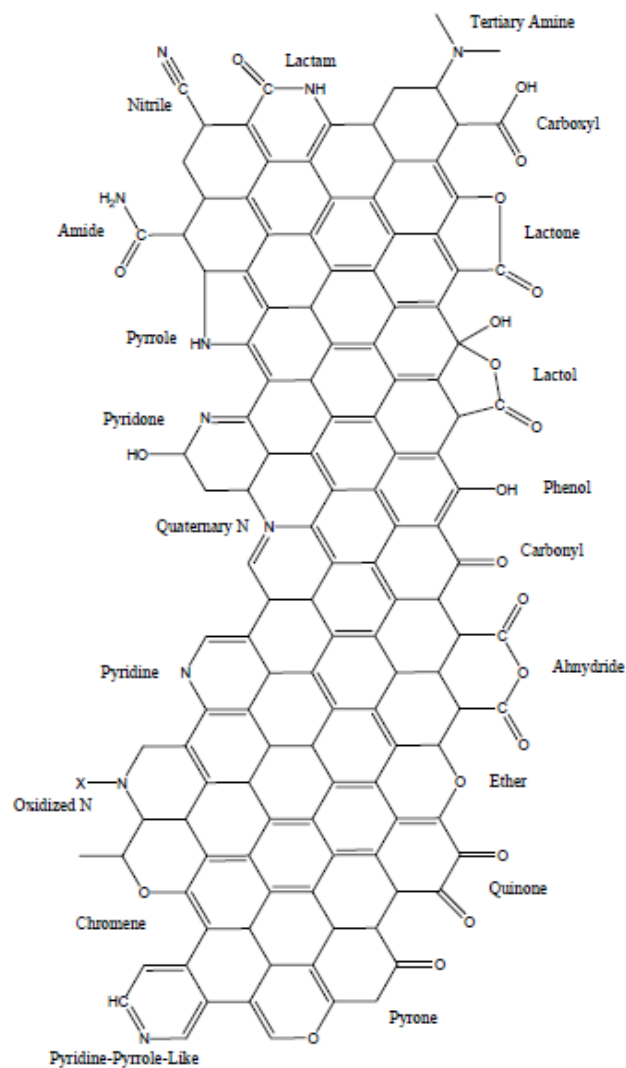


même au-dessus de 1000°C à moins que le chauffage ne soit effectué dans une atmosphère d'hydrogène réductrice (Chor, 1981).

Le phosphore contenu dans le charbon actif peut avoir pour origine l'acide phosphorique utilisé comme agent d'activation lors de la phase de préparation. Une fois dans la matrice de carbone, il peut être stable entre 500 °C et 1000 °C (Serp et Figueiredo, 2009).

Les différents groupes superficiels d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore présents sur les surfaces d'un carbone actif sont illustrés par la figure 1.5.

En général, la polyvalence des fonctions de surface et de la taille des pores font du charbon actif un adsorbant efficace pour les polluants de diverses tailles et de différentes propriétés chimiques.



**Figure 1.5 : Les groupes superficiels d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore présents sur les surfaces d'un charbon actif (Carabineiro et al., 2011).**

### 1.5. Régénération du charbon actif

Bien que le charbon actif soit utilisé dans les applications industrielles, son coût constitue un obstacle majeur à son application à plus grande échelle. Une fois que le charbon actif est saturé par les espèces adsorbantes, le carbone est généralement mis au rebut dans les décharges. Ainsi, la régénération du charbon actif saturé est indispensable pour minimiser les coûts opérationnels et le gaspillage de produit (Lashaki et Fayaz, 2012). Plusieurs méthodes ont été développées pour régénérer les charbons actifs : la régénération à la vapeur d'eau (Küntzel et al., 1999), la régénération thermique (Guo et Du, 2012), la régénération chimique (Lu et al., 2011), la régénération électrochimique (Zhang, 2002) et la régénération biologique (Seng et lim, 2009). En général, une technique appropriée est choisie en fonction de la nature du contaminant, du coût de la récupération et des conditions du processus.

#### 1.5.1. Régénération par la vapeur

La régénération des adsorbants dans l'industrie utilisée depuis de nombreuses années (Scamehor, 1979) s'avère efficace et économique (Küntzel et al., 1999). Lors de cette opération, cinq étapes ont lieu : la décomposition thermique du charbon actif, l'oxydation du charbon actif avec la vapeur, la vaporisation de l'adsorbat, la décomposition thermique et la carbonisation des contaminants ainsi que la décomposition oxydative des déchets carbonisés avec la vapeur (Urano et al., 1982).

#### 1.5.2. Régénération thermique

Ce procédé comprend le séchage à 105 °C, la pyrolyse sous atmosphère inerte et la gazéification des contaminants organiques à l'aide d'un gaz oxydant. Les hydrocarbures peu volatils sont décomposés thermiquement et une partie du charbon actif qui subit une oxydation est perdue au cours de ce processus. La régénération thermique peut également affecter la résistance mécanique des charbons actifs. De plus, lors de cette régénération, de grandes quantités de CO<sub>2</sub>, de contaminants à l'état partiellement oxydé, de réactifs et de particules sont libérées dans l'environnement (San Miguel et al., 2001).

La régénération à haute température du charbon actif usé est caractérisée par des processus physiques et chimiques complexes qui dépendent de nombreux paramètres. Ces processus affectent directement l'efficacité de la régénération du carbone et donc, la capacité du charbon actif à retrouver sa capacité d'adsorption. L'adsorption de différents composés chimiques et leurs réactions mutuelles, pendant le traitement thermique, ainsi que les différentes conditions

associées à la production et à l'origine du charbon actif rendent difficile la prédiction du comportement du charbon actif pendant la régénération à haute température (Radi et al., 2017).

### **1.5.3. Régénération chimique**

Lors de la régénération chimique des charbons actifs, certains réactifs chimiques spécifiques sont utilisés pour désorber ou décomposer les adsorbats (Li et al., 2015). La régénération chimique conduit, généralement, à une attrition nulle du carbone et permet de récupérer ses capacités d'adsorption (Lu et al., 2011). Les réactifs acides et alcalins, lorsqu'ils sont utilisés, dissolvent les substances adsorbées en fonction de leur affinité pour les réactifs. L'efficacité de ce type de régénération dépend donc de la solubilité et de la réactivité des adsorbants avec les réactifs chimiques employés. Une fois que les contaminants sont éliminés chimiquement, les réactifs eux-mêmes doivent être éliminés pour récupérer le charbon actif régénéré (Karanfil et Dastgheib, 2004).

### **1.5.4. Régénération électrochimique**

La régénération électrochimique des charbons actifs se fait à températures modérées. Pendant le processus, les contaminants organiques adsorbés sur les charbons actifs sont craqués tandis que l'intégrité structurale et les caractéristiques du carbone ne sont pas affectées (Han et al., 2006).

Les mécanismes de régénération électrochimique des charbons actifs comprennent l'électro-oxydation (Chiang et al., 1995), l'électroréduction (Cheng et Scott, 2003) et l'électro-sorption (Kim et al., 2002). Le champ électrique imposé dans le processus élimine les ions ou molécules polaires de l'électrolyte qui sont ensuite, adsorbés sur la surface des électrodes. Les contaminants sont alors oxydés ou réduits sur les électrodes en fonction de la charge et de la polarité des espèces (Han, et al., 2007).

### **1.5.5. Régénération biologique**

La biogénération des charbons actifs usés implique l'utilisation de colonies microbiennes pour régénérer la capacité et la surface du charbon. Plusieurs études disponibles dans la littérature rapportent l'élimination microbienne de contaminants pertinents pour l'environnement, tels que les composés organiques phénoliques des charbons actifs usés (Seng et Lim, 2009).

La biorégénération se produit lorsque les espèces de contaminants organiques peuvent être facilement désorbées. Le gradient de concentration des contaminants organiques entre

l'adsorbant et le liquide en vrac facilite la biorégénération. Ce processus en deux étapes de désorption et d'élimination biologique des matières organiques adsorbées a été étudié dans un système discontinu de recirculation en boucle fermée (Aktaş et Çeçen, 2007).

# **Chapitre 02 : La Tylosine**

## 2. La Tylosine

### 2.1. Polluants émergents

Les contaminants émergents sont définis de manière générale comme des produits chimiques synthétiques ou naturels qui n'ont pas fait l'objet d'une surveillance régulière mais qui sont susceptibles de pénétrer dans l'environnement et d'avoir des effets néfastes connus ou supposés sur l'écologie ou la santé humaine (Luo et al., 2014). La plupart de ces polluants proviennent des rejets d'eaux usées municipales, agricoles et industrielles. Ces contaminants sont rejetés dans l'environnement depuis de nombreuses années mais n'ont été reconnus que récemment par des méthodes analytiques nouvelles et avancées (Farré et al., 2012).

Les polluants émergents peuvent être classés en plusieurs groupes en fonction de leur origine, de leur utilisation ou de leurs propriétés (Farré et al., 2012). Il s'agit, entre autres, des hormones stéroïdiennes, des phytoestrogènes, des perturbateurs endocriniens, des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels, des produits chimiques industriels, des sous-produits de désinfection et des pesticides (Barcelo, 2003). Le nombre de polluants considérés comme émergents est en constante évolution. Les différentes catégories de ces polluants sont répertoriées dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1 : Différentes classes des polluants émergents (Norman Network, 2016).**

<b>Classe</b>	<b>Composé</b>
<b>Antibiotiques</b>	Amoxicilline, Tylosine, Lincomycine, Triméthoprime.
<b>Analgésiques Anti-inflammatoires</b>	Codéine, Acétaminophène, Aspirine, Diclofénac,
<b>Stéroïdes et hormones</b>	Oestradiol, Oestrone, oestriol, diéthylstilbestrol
<b>Parfums</b>	Polycrilique, macrocycline
<b>Insecticides</b>	N,n-diéthyltoluamide
<b>Cosmétiques</b>	Cyclopentadecanolide
<b>Additifs d'essence</b>	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)
<b>Additif alimentaire</b>	Sucralose

Les polluants émergents ont le potentiel de provoquer des effets néfastes sur le biote et des effets à long terme sur la santé humaine, comme le cancer. À noter que plusieurs de ces polluants peuvent être classés parmi les perturbateurs endocriniens (Shi et al. 2012 ; Nghiem et Fujioka 2016) comme le montre le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Effets des polluants émergents sur les organismes vivants.

Produits	Effets	Organismes	Références
<b>Anti-inflammatoires (Ibuprofène, Diclofenac...)</b>	- Cytotoxicité - Inhibition de la bioluminescence	Truites arc en ciel ( <i>Vibrio Fischeri</i> )	Schnell et al. (2009) Farré et al. (2008)
<b>Antibiotique (Tétracycline)</b>	- Inhibition de la croissance	Algues	Ferreira et al. (2007)
<b>Produits industriels (Bisphénol A)</b>	- Perturbation endocrinienne - Développement du cancer du sein et celui de la prostate	Rats Souris Cellules	Birkett et Lester (2003) Richter et al. (2007)

Parmi les polluants émergents recensés, à l'heure actuelle, les polluants pharmaceutiques sont les plus nombreux et les plus préoccupants du fait de leur bioaccumulation et leur persistance dans la nature. Ils constituent ainsi, un facteur de risque élevé pour l'environnement et les êtres vivants (Felis et al., 2020).

## 2.2. Polluants pharmaceutiques

### 2.2.1. Contexte

Les produits pharmaceutiques sont un élément important et indispensable de la vie moderne. Ils sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire, en agriculture et en aquaculture. Cependant, jusqu'aux années 1990, nous nous sommes relativement peu préoccupés du devenir, de l'occurrence ou des effets probables des produits pharmaceutiques dans l'environnement après utilisation (Dietrich et al., 2002). Selon l'organisation mondiale de la santé (WHO, 2011), les produits pharmaceutiques sont des substances chimiques synthétiques ou naturelles présents dans les médicaments prescrits sur ordonnance et les médicaments thérapeutiques en vente libre. Ces produits pharmaceutiques sont considérés comme les principaux polluants émergents et dangereux du milieu aquatique (Sarıcı-Özdemir et Önal, 2010). Ces polluants ont été signalés à l'état de traces (généralement en ng/L et µg/L) dans les eaux de surface, les eaux usées, les eaux souterraines et même l'eau potable (WHO, 2011). Ils peuvent pénétrer dans l'environnement via les excréments humains ou animaux et, par conséquent, ces produits pharmaceutiques peuvent atteindre les stations d'épuration des eaux usées (Bagheri et al., 2014). L'adsorption a été proposée pour éliminer ces polluants avec des résultats satisfaisants. Les

adsorbants utilisés pour l'élimination des produits pharmaceutiques comprennent essentiellement les charbons actifs (Delgado et al., 2019) et les zéolithes (Rac et al., 2020).

### 2.2.2. Voies de contamination par les polluants pharmaceutiques

Les polluants pharmaceutiques pénètrent dans l'environnement par deux voies principales ; les sources ponctuelles et les sources diffuses (Mboula, 2012) :

- Les sources ponctuelles sont des points d'entrée fixes qui sont faciles à maîtriser. Elles regroupent : les eaux usées industrielles, les stations d'épuration et les eaux usées domestiques.
- Les sources diffuses ne constituent pas un point d'entrée fixe qui sont, par conséquent, difficiles à contrôler. Elles regroupent : les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines.

Selon Bound et Voulvoulis (2005), les produits pharmaceutiques sont introduits dans l'environnement selon deux voies principales : la thérapeutique humaine et la thérapeutique vétérinaire. Ces produits sont généralement présents dans les eaux usées des hôpitaux, des fermes et des résidences, ainsi que dans les déchets solides humains et animaux (Alatrache et al., 2010). La figure 2.1 récapitule les différentes origines des effluents pharmaceutiques dans le milieu aquatique (Bocaly, 2010).

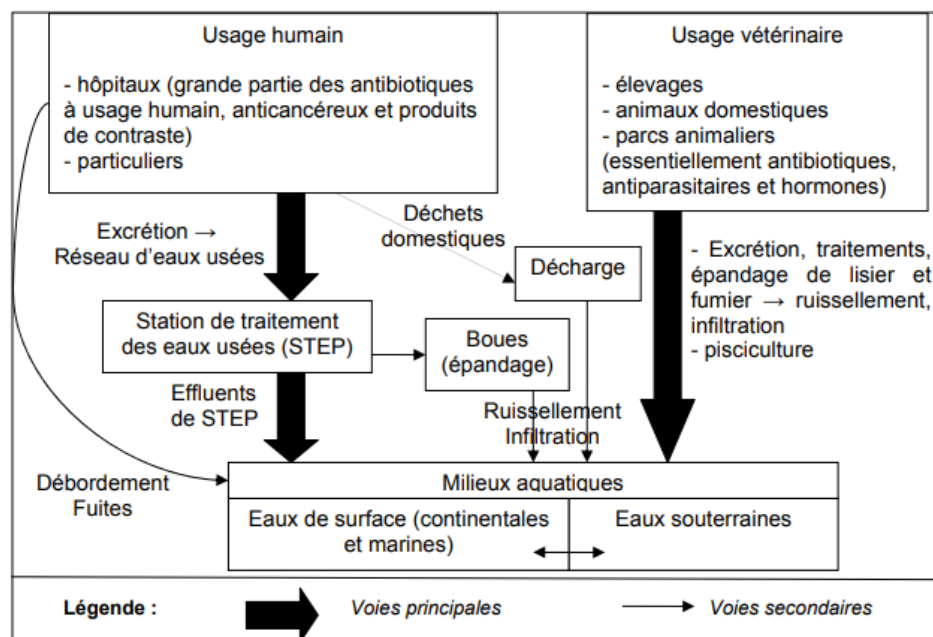


Figure 2.1 : Voies de contamination des milieux aquatiques par les polluants pharmaceutiques (Bocaly, 2010).



### 2.2.3. Produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques

Après administration, une proportion importante d'un produit pharmaceutique est excrétée par l'organisme sans être métabolisée, le degré de modification d'un composé dans l'organisme dépend de sa structure et de son mécanisme d'action (Bound et Voulvoulis, 2005). Ainsi, les effluents hospitaliers sont l'une des causes de contamination des eaux et en raison de la surconsommation de produits pharmaceutiques dans les hôpitaux par rapport à une population typique, ils impliquent des concentrations significativement plus élevées par rapport à la normale et contribuent fortement aux occurrences pharmaceutiques par rapport aux effluents domestiques lorsqu'ils sont mélangés (Ort et al., 2010).

Les entreprises qui synthétisent des molécules médicamenteuses sont susceptibles aussi de libérer dans l'environnement non seulement ces particules, mais aussi des produits chimiques utilisés pendant la synthèse et les sous-produits des réactions secondaires malgré les progrès importants réalisés, ces dernières années, dans l'utilisation de réactifs moins nocifs et l'amélioration de l'efficacité des réactions mises en jeu (ANP, 2008).

Les produits pharmaceutiques sont de plus en plus préoccupants dans les eaux de surface. Même s'ils ne sont présents qu'à l'état de traces, ils ont le potentiel de déstabiliser l'environnement et de nuire à la santé publique (Buxton et Kolpin, 2005). Beaucoup d'entre eux sont caractérisés par leur caractère nuisible, même sans être persistants dans l'environnement. Cela s'explique par le fait que leurs taux élevés de transformation et d'élimination peuvent être compensés par leur introduction continue dans l'environnement, souvent par les eaux usées (Jones et al., 2005). Il existe peu d'informations sur les effets chroniques, sur la santé ou l'environnement, d'une exposition continue aux produits pharmaceutiques et à leurs sous-produits dans l'eau potable. Néanmoins, certaines préoccupations portent sur des processus physiologiques anormaux, des troubles de la reproduction et des incidences accrues de cancer (Buxton et Kolpin, 2005).

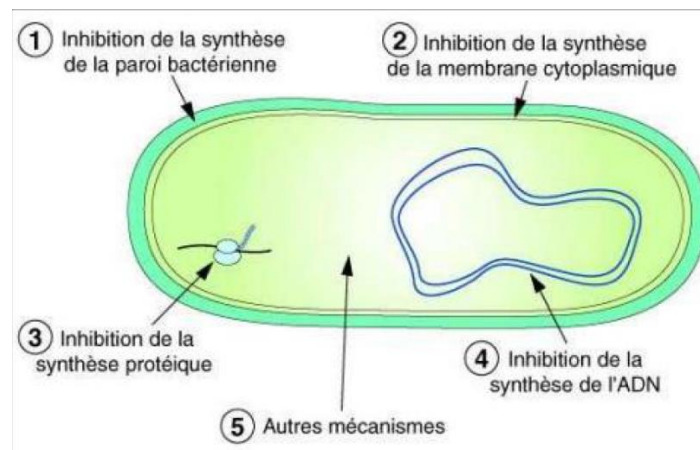
Parmi ces polluants pharmaceutique, les antibiotiques sont particulièrement préoccupants dans les eaux usées car ils interfèrent avec la dégradation bactérienne des polluants organiques, favorisent le développement de micro-organismes résistants aux antibiotiques (Alatrache et al., 2010) et pourraient provoquer une sensibilisation ou une réaction allergique lors de leur ingestion (Webb et al., 2003). Des bactéries possédant des gènes de résistance aux antibiotiques ont déjà été découvertes dans des biofilms inoculés par des bactéries de l'eau potable en Allemagne (Schwartz et al., 2003). Cela indique la possibilité d'un transfert de gènes des eaux

de surface ou des eaux usées vers le réseau d'eau potable, ce qui pourrait représenter un problème de santé publique si cela devait se produire à un niveau généralisé (Jones et al., 2003).

## 2.3. Les antibiotiques

### 2.3.1. Définition et modes d'action

Les antibiotiques sont utilisés en grande quantité depuis plusieurs décennies en médecine humaine et vétérinaire et comme stimulateurs de croissance dans les élevages (Wang et Wang, 2015). Le terme antibiotique (En grec anti : contre ; bios : la vie) a été utilisé pour la première fois en 1889, pour désigner une substance synthétisée par un organisme pour en détruire un autre (Muylaert et Mainil, 2009). Dans un sens plus large, un antibiotique est un composé chimique, élaboré par un organisme vivant ou produit par synthèse, à coefficient chimiothérapeutique élevé dont l'activité thérapeutique se manifeste à très faible dose, d'une manière spécifique, par l'inhibition de certains processus vitaux des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons ou les protozoaires (Kümmerer, 2009). La figure 2.2 présente les différents modes d'action des antibiotiques au sein d'un organisme vivant.



**Figure 2.2 : Principaux modes d'action des antibiotiques (Lardy 2008).**

Les modes d'action des antibiotiques sont variés et comprennent les mécanismes suivants (Peralta, 2006) :

1. inhibition de la synthèse de précurseurs de la paroi bactérienne,
2. inhibition de la synthèse de la membrane cytoplasmique,
3. inhibition de la synthèse des protéines,
4. inhibition de la synthèse des acides nucléiques,
5. inhibition compétitive (antimétabolites).

Les antibiotiques exercent un effet relativement lent (de l'ordre de l'heure) mais à faible concentration (de l'ordre du mg/L). Leur forte efficacité permet une utilisation in vivo par voie générale.

### 2.3.2. Classification des antibiotiques

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon leur structure chimique ou leur mécanisme d'action, Ils constituent un groupe diversifié de produits chimiques qui peuvent être divisés en différents sous-groupes tels que les  $\beta$ -lactames, les quinolones, les tétracyclines, les macrolides, les sulfamides et autres (Kümmerer, 2009). Le tableau 2.3 énumère les principales familles d'antibiotiques ainsi que leurs caractéristiques.

**Tableau 2.3 : Propriétés physicochimiques fondamentales de certaines classes d'antibiotiques (Wang et Wang, 2015).**

Classe	Composés	Structure	Propriétés
<b>Aminoglycosides</b>	Apramycine Gentamycine Sisomycine	Constitués de deux ou plusieurs sucres aminés reliés par une liaison glycosidique à un noyau d'hexose du médicament. La structure de ces antibiotiques est dérivée de ces deux molécules.	M : 332 – 615 g/mol Solubilité dans l'eau : 10 – 500 mg/L pKa : 6,9 – 8,5
<b><math>\beta</math>-lactames</b>	Amoxicilline Flucloxacilline Penicilline G	Constitués d'un cycle thiazolidine relié à un cycle $\beta$ -lactame, auquel est attachée une chaîne latérale.	M : 334 – 470 g/mol Solubilité dans l'eau > 100 mg/L pKa : 2,7
<b>Glycopeptides</b>	Vancomycine	Constitués de fragments d'hydrates de carbone (glycanes) fixés de manière covalente aux chaînes latérales d'un acide aminé.	M : 1450 g/mol Solubilité dans l'eau : 22 – 10100 mg/L pKa : 5,0
<b>Macrolides</b>	Azithromycine Tylosine	Constitués d'une lactone monocyclique hautement substituée avec un ou plusieurs saccharides fixés de manière glycosidique aux groupes hydroxyles. Les cycles lactones sont généralement à 12, 14 ou 16 chaînons.	M : 687,9 – 916,1 g/mol Solubilité dans l'eau : 0,45 – 15,00 mg/L pKa : 7,7 – 8,9
<b>Fluorquinolones</b>	Ciprofloxacine Sarafloxacine	Constitués de deux cycles fusionnés avec un groupe acide carboxylique et un groupe cétone.	M : 229,5 – 417,6 g/mol Solubilité dans l'eau : 3,2 – 17790,0 pKa : 8,6

### 2.3.3. Antibiotiques dans l'environnement

La présence et le devenir des antibiotiques dans l'environnement ont attiré l'attention des chercheurs du monde entier ces dernières années (Wei et al., 2014 ; Li et al., 2014). Actuellement, ils ont été fréquemment détectés dans les eaux usées municipales, les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable (tableau 2.4).

**Tableau 2.4 : Concentration des antibiotiques en ng/L dans le milieu aquatique (Felis, 2020).**

Famille d'antibiotique (composé)	Eaux usées domestiques	Effluents de STEP	Eaux de surface	Eaux souterraines	Eau potable
<b>Aminoglycosides (Streptomycine)</b>	nd - 2700	nd - 1200	nd -3400	nd - 21	Non disponible
<b><math>\beta</math>-lactams (Amoxicillin)</b>	nd - 33880	nd - 116400	nd - 40	Non disponible	Non disponible
<b>Glycopeptides (Vancomycine)</b>	nd - 61	nd - 40	0,4 – 12,0	nd - 153	Non disponible
<b>Macrolies (Erythromicine)</b>	9 - 249	nd - 886	24 - 145	nd - 568	155
<b>Fluoriquinolones (Cyprofloxamin)</b>	0,8 - 6453	0,4 - 26000	nd - 115	nd - 224	0,8 - 6453
<b>Sulfonamides Sulmfamethazine</b>	nd - 4300	nd	15 - 328	nd - 220	0,05 - 220
<b>Tétracyclines (Doxycycline)</b>	1,8 - 264	14 – 49	1,9 - 68	Non disponible	0,2 - 1650

Bien que la concentration de résidus d'antibiotiques dans l'environnement soit faible (Golet et al., 2003), ils sont considérés comme des polluants émergents car les antibiotiques et leurs produits de transformation peuvent entraîner le développement, le maintien, le transfert et la propagation de bactéries résistantes aux antibiotiques et de gènes de résistance aux antibiotiques à long terme. L'exposition à long terme à des concentrations faibles et subtoxiques d'antibiotiques pourrait modifier l'écologie microbienne, favoriser le développement et la propagation de la résistance aux antibiotiques, provoquer des effets toxiques sur les espèces aquatiques et même présenter des effets inattendus sur la santé humaine via la chaîne alimentaire (Thiele-Bruhn, 2003).

## 2.4. Tylosine

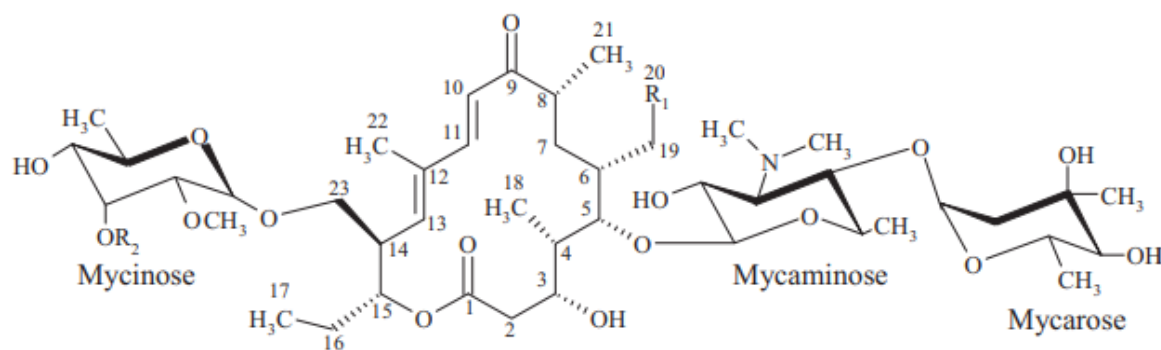
### 2.4.1. Origine

Les antibiotiques de type macrolide sont des médicaments d'usage courant indiqués principalement en cas d'infection génitale, oto-rhino-laryngologique, pulmonaire et en cas d'atteinte par la toxoplasmose. Leur activité provient de la présence sur la molécule d'un anneau macrolide qui est un anneau lactone auquel un ou plusieurs déoxy-sucres sont attachés par l'intermédiaire de liens glycosidiques. Dans la plupart des macrolides l'anneau lactone contient 14, 15, ou 16 atomes (Kanfer et al., 1998). Les principaux antibiotiques macrolides sont l'érythromycine, l'azithromycine, la clarithromycine, la carbomycine, la roxithromycine et la tylosine. Ces antibiotiques sont utilisés contre une grande variété de bactéries Gram<sup>+</sup> et Gram<sup>-</sup>. La consommation des antibiotiques et spécialement des macrolides est considérable en médecine humaine et vétérinaire. Une grande partie la dose consommée est excrétée par l'intermédiaire de la bile et des résidus sans être dégradés Mcardell et al. (2004).

La tylosine (TYL) est un bactériostatique macrolide à moyen spectre produit par fermentation bactérienne comme la néomycine. Elle agit en inhibant la synthèse protéique bactérienne en se fixant sur la sous-unité 50s du ribosome bactérien. Elle inhibe l'activité de la peptidyl transférase et empêche la translocation des acides-aminés pendant la traduction et l'assemblage des protéines. Elle est utilisée en médecine vétérinaire pour le traitement des infections causées les cocci à Gram<sup>+</sup> (*Staphylococci*, *Streptococci*), les bacilles à Gram<sup>+</sup> positive (*Corynebacterium spp*, *Clostridium spp.*, *Erysipelothrix*, *Bacillus anthracis*, *Actinomyces*), certains bacilles à Gram<sup>-</sup> (*Haemophilus spp.*, *Pasteurella spp.*, *Mannheimia spp.*), les mycoplasmes, les espèces de Chlamydia chez les volailles et le bétail ainsi que les colites chroniques chez les animaux de compagnie (chats et chiens), De liguoro et al. (1998), et comme additif alimentaire (E713) qui, à faible dose, devient un facteur de croissance. Elle est également présente dans certains pesticides (Devreese et al., 2012 ; Kline et Pinckney, 2016).

### 2.4.2. Structure et propriétés

La tylosine est un antibiotique macrolide produit par *Streptomyces fradiae* (Trong et Bhuwathanapun, 1980). C'est composé d'un cycle lactone polykétide à 16 membres et de trois sucres 6- désoxyhexose : mycaminose, mycinose et mycarose (Chopra et al., 2013), qui ont tous une amine tertiaire (cation), cinq groupes hydroxyle et trois groupes carbonyle comme le montre la figure 2.3.



**Figure 2.3 : Structure chimique de la tylosine.**

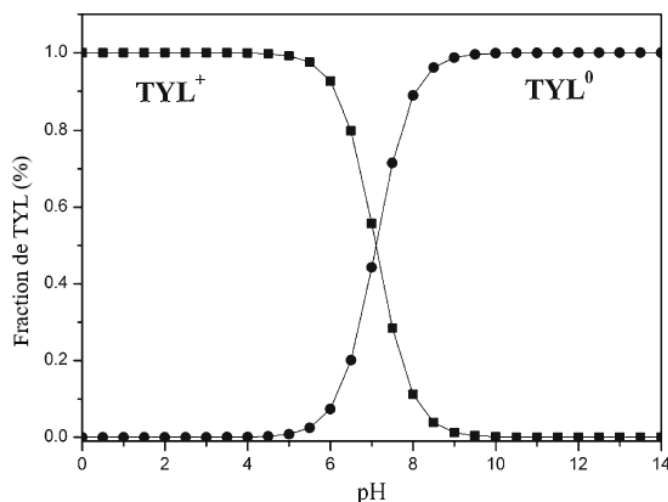
- ❖ Sa formule brute est :  $C_{46}H_{77}NO_{17}$ ,
- ❖ Sa masse molaire est de : 916,1 g/mol,
- ❖ Sa température de fusion est de : 128-132°C,
- ❖ Sa solubilité dans l'eau est de : 5mg/mL à 25°C,
- ❖ Sa Nomenclature s'écrit : 2-[(4R,5S,6S,7R,9R,11E,13E,15R,16R)-6-[(2R,3R,4R,5S,6R)-5-[(2S,4R,5S,6S)-4,5-dihydroxy-4,6-diméthylloxan-2-yl]oxy-4-(diméthylamino)-3-hydroxy-6-méthylloxan-2-yl]oxy-16-éthyl-4-hydroxy-15-[[[(2R,3R,4R,5R,6R)-5-hydroxy-3,4-diméthoxy-6-méthylloxan-2-yl]oxyméthyl]-5,9,13-triméthyl-2,10-dioxo-1-oxacyclohexadeca-11,13-dien-7-yl]acétaldéhyde,
- ❖ Son nom commercial et autres noms sont : Tylocine, Tylan et tartrate de tylosine.

Comme d'autres produits de fermentation, la tylosine est un mélange de la tylosine A (macrolide), de la tylosine B (desmycosine), de la tylosine C (macroline) et de la tylosine D (relomycine), Loke et al. (2000). Parmi ces quatre composés, la tylosine A est la principale, représentant 80 à 90 %, suivie de la tylosine B (Horie et al., 1998).

La tylosine, une base organique faible dont le pKa est de 7,73, n'est pas stable dans des conditions acides et alcalines (Zhou, 2008). Dans des conditions acides, la tylosine A est convertie en tylosine B, tandis que dans des conditions neutres et alcalines, elle peut se décomposer en tylosine A aldol avec un certain nombre de produits de décomposition polaires (Paesen et al., 1995). Cependant, la tylosine reste relativement stable à un pH d'environ 7 en solution aqueuse (Zhou, 2008).

En tant que composé ionique, la tylosine a différentes formes à différentes conditions de pH comme l'indique la figure 2.4 (Guo et al., 2018). Les molécules de tylosine peuvent être capturées par les adsorbants par différentes interactions telles que les forces de Van Der Waals et l'hydrophobie (Ji et al., 2010), les interactions  $\pi$ - $\pi$  électron-donneur-accepteur et ou les

interactions cation- $\pi$  (Fu et al., 2011), les liaisons H et l'échange de cations (Ter Laak et al., 2010) et la complexation de surface (Guo et al., 2013).



**Figure 2.4 : Spéciation de la tylosine en fonction du pH (Guo et al., 2018).**

Comme de nombreux autres antibiotiques, la tylosine est sujette à la photodégradation (Voigt et Jeager, 2017). Bien que la concentration de tylosine reste stable dans l'obscurité, lorsqu'elle est exposée à la lumière, elle se dégrade à hauteur de 13 % (Halling-Sorensen et al., 2003).

### 2.4.3. Tylosine dans l'environnement

La tylosine, un antibiotique vétérinaire souvent utilisé comme promoteur de croissance (Jones et al., 2005) et pour le contrôle des maladies animales depuis de nombreuses années (Mcardell et al., 2008). D'après Guo et al. (2018), après administration, jusqu'à 80 % de ce médicament peuvent être excrétés dans les fèces et l'urine sous forme de métabolites ou sous la forme de non dégradée de la molécule. La tylosine est l'antibiotique le plus fréquemment utilisé dans plus de 30 % des exploitation d'élevage production porcine (Bush et al., 2001). L'épandage de fumier contenant des résidus de tylosine excrétés par le bétail sur les terres cultivées peut sans aucun doute entraîner la pénétration de la tylosine dans le sol et dans le milieu aquatique en tant que polluant de l'environnement. Différentes études ont rapporté que la demi-vie de la tylosine peut atteindre 200 jours dans certaines matrices de notre écosystème (tableau 2.5), de sorte que les résidus de la tylosine peuvent s'accumuler dans notre environnement après l'application de fumier.

**Tableau 2.5 : Demi-vie de la tylosine dans différentes matrices environnementales (Bush et al., 2001).**

<b>Matrice</b>	<b>Demi-vie (jours)</b>
<b>Bouillies sol-fumier en laboratoire aérobic</b>	4,1 - 8,1
<b>Sol naturel</b>	49,0 – 67,0
<b>Fumier</b>	4,5
<b>Phase aqueuse dans le fumier</b>	< 2,0
<b>Eaux de surface</b>	9,5 – 40,0
<b>Excréments de bovins</b>	6,0
<b>Eau d'étang et eau ultra en lumière</b>	200,0

Les concentrations courantes de tylosine trouvées dans les eaux usées et les eaux de surface sont de l'ordre de ng/L à quelques µg/L (Richardson et Bowron, 1985 ; Hirsch et al., 1999) mais les installations d'élevage ou d'aquaculture intensifs peuvent générer des effluents allant jusqu'à quelques mg/L (Kümmerer, 2001). Comme de nombreux produits pharmaceutiques, la tylosine échappe aux techniques de traitement des eaux dans les stations d'épuration et se retrouve dans le milieu aquatique et, plus inquiétant encore, dans l'eau potable, tableau 2.6.

**Tableau 2.6 : Présence de la tylosine dans le milieu aquatique (Felis, 2020).**

<b>Source</b>	<b>Concentration (ng/L)</b>
<b>Eaux usées brutes</b>	55 – 180
<b>Effluents de STEP</b>	8 – 460
<b>Eaux de surface</b>	2 – 280
<b>Eau potable</b>	2 – 31

Parmi les trois classes de médicaments vétérinaires comprenant les antibiotiques, les antiparasitaires et les anticoccidiens, la tylosine est la 9<sup>ème</sup> molécule à avoir un indice de criticité élevé et constitue une des molécules à surveiller dans le milieu aquatique (Le Frèche, 2013).



#### 2.4.4. Toxicité

La production et l'administration de tylosine en tant qu'agent antimicrobien vétérinaire peuvent entraîner sa libération dans l'environnement par le biais de divers flux de déchets. Son utilisation en tant qu'additif alimentaire réglementé par la FDA lors de l'élevage du poulet et du bétail pour les taux de croissance et l'efficacité du gain peut entraîner son rejet direct dans l'environnement. Lors de son rejet dans l'air, la tylosine existe uniquement sous forme de particules dans l'atmosphère qui sont éliminées par dépôts humide et sec sur les sols. Ayant un pKa de 7,73, elle existe partiellement sous forme cationique dans l'environnement et les cations s'adsorbent généralement plus fortement aux sols contenant du carbone organique et de l'argile que leurs homologues neutres. Si elle est rejetée dans l'eau, sa volatilisation à partir de la surface de l'eau est négligeable. De plus, sa biodégradation reste un processus environnemental modéré dans le sol et l'eau. Les données de surveillance indiquent que la population générale peut être exposée à la tylosine par ingestion d'eau potable (FDA, 2021).

Malheureusement, 50 à 80 % de la tylosine est excrété dans l'environnement et se retrouve dans les eaux de surface, les eaux usées et les sols (Guo et al., 2018). L'accumulation de cet antibiotique pourrait induire un échange génétique, augmenter la résistance des bactéries aux médicaments et avoir un impact potentiellement négatif sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine (Yao et al., 2017). Les organismes les plus sensibles aux différents antibiotiques sont les algues d'eau douce. Les effets toxiques de la tylosine sur les algues vertes sont liés à l'inhibition et à l'interférence du métabolisme des chloroplastes telles que les procédures de photosynthèse et la synthèse de protéines interdépendantes, qui perturbent la fonction de l'appareil photosynthétique et affectent finalement la croissance cellulaire (Magdaleno et al., 2015). La concentration efficace médiane (CE<sub>50</sub>) qui représente la concentration d'un composé où 50 % de la population présente une réponse, après une durée d'exposition spécifiée est de 0,95 pour l'algue verte *Selenastrum capricornutum* (De Luguoro et al., 2003) et 3,8 pour l'algue verte *Pseudokirchneriella subcapitata* (Guo et al., 2016). Les algues jouent un rôle important dans l'ensemble de l'écosystème aquatique en tant que producteurs primaires. Les effets délétères de la tylosine sur les algues pourraient perturber les organismes des niveaux trophiques supérieurs (Fu et al., 2017).

Chez les animaux, la tylosine a une faible toxicité aiguë. Par voie orale, la dose létale médiane (DL<sub>50</sub>) des rats et des souris est supérieure à 5 mg/kg, celle des volailles est supérieure à 2122mg/kg et celle relative aux chiens est supérieure à 800 mg/kg ; lors de l'utilisation de cette

dose chez le chien, les signes de toxicité comprennent la salivation, les défécations et les vomissements (ANSES, 2013).

D'après Le Frèche (2013), la contamination des milieux aquatiques et terrestres par la tylosine affecte l'activité microbienne au sein de ces écosystèmes. Elle inhibe l'élimination de la pollution organique et dégrade l'ensemble de la biomasse. Elle a également un effet néfaste sur le métabolisme de l'azote, qu'il s'agisse de l'ammonification, de la nitritation et de la nitratisation

# **Chapitre 03 : L'adsorption**

### 3. L'adsorption

#### 3.1. Historique

D'innombrables processus physiques, chimiques et biologiques ont lieu à l'interface entre deux phases tandis que d'autres, comme l'adsorption, sont initiés à cette interface (Dabrowski, 2001). La première utilisation connue de l'adsorption a été faite en 3750 avant J.-C. par les Égyptiens et les Sumériens qui utilisaient le charbon de bois pour la réduction des minerais de cuivre, de zinc et d'étain pour la fabrication du bronze. Vers 1550 avant J.-C., les Égyptiens ont utilisé le charbon de bois à des fins médicinales, tandis que vers 460 avant J.-C., Hippocrate et Pline ont introduit l'utilisation du charbon de bois pour traiter un large éventail d'infections. Vers la même époque, les Phéniciens utilisaient des filtres à charbon pour traiter l'eau potable. Il doit donc s'agir de la première utilisation de l'adsorption à des fins environnementales. En 157 avant J.-C., Claudius Galen introduit l'utilisation de charbons d'origines végétale et animale pour traiter un large éventail de pathologies. Ces premières applications de l'adsorption étaient basées sur l'intuition et non sur une étude systématique (Inglezakis, 2006).

Ce n'est qu'en 1773 que Scheele a fait les premières observations quantitatives en rapport avec l'adsorption, tandis que Fontana a rapporté en 1777 ses expériences sur l'adsorption des gaz par le charbon et les argiles. Cependant, l'application moderne de l'adsorption est attribuée à Lowitz qui, en 1788, a utilisé du charbon de bois pour décolorer des solutions d'acide tartrique. La première étude sur l'adsorption a été publiée par Saussure en 1814. Ce dernier a conclu que tous les types de gaz peuvent être adsorbés par un certain nombre de substances poreuses et que ce processus s'accompagne d'un dégagement de chaleur (Dabrowski, 2001).

De nos jours, l'adsorption est largement appliquée dans notre économie manufacturière et dans notre vie quotidienne. Les opérations d'adsorption exploitent la capacité de certains solides à concentrer préférentiellement des substances spécifiques de solutions (gazeuses ou liquides) sur leurs surfaces. Ainsi, en mettant en contact des fluides avec ces solides, l'objectif souhaité de purification ou de séparation peut être atteint (Tien, 2019).

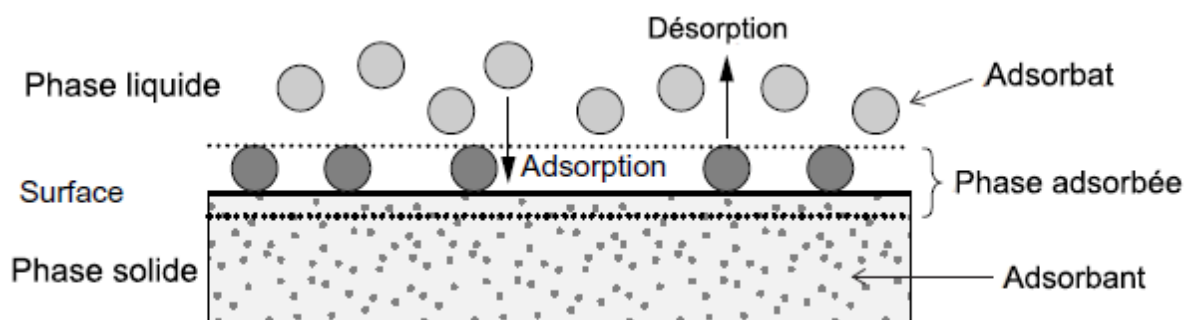
#### 3.2. Définition

Le terme "sorption" est utilisé pour décrire tout type de capture d'une substance à partir de la surface externe de solides, de liquides ou de mésomorphes ainsi que de la surface interne de solides ou de liquides poreux (Inglezakis, 2006).

Le terme "adsorption" est relatif à la fixation de composants gazeux ou liquides sur la surface externe et/ou interne de solides poreux. En génie chimique, l'adsorption est un processus de

séparation au cours duquel des composants spécifiques d'une phase fluide sont transférés sur la surface d'un solide (McCabe et al., 1993).

Les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs, riches en énergie, capables d'interagir avec les solutés de la phase fluide adjacente grâce à leurs propriétés électroniques et spatiales spécifiques (Chitour, 2004). Généralement, les sites actifs ont des énergies différentes ou, en d'autres termes, la surface est énergétiquement hétérogène. Le matériau solide qui fournit la surface d'adsorption est appelé adsorbant ; les espèces qui seront adsorbées sont appelées adsorbats (McCabe et al., 1993). En modifiant les propriétés de la phase fluide comme la concentration (Laabd et al., 2015), la température (Belaid et Kacha, 2011), le pH (Tazerouti et Amrani, 2010), les espèces adsorbées peuvent être libérées de la surface et re-transférées dans la phase fluide. Ce processus inverse est appelé désorption. La figure 3.1 présente les phénomènes d'adsorption et de désorption.



**Figure 3.1 : L'adsorption et la désorption (Worch, 2012)**

L'adsorption est l'une des technologies les plus importantes de l'ingénierie des procédés d'aujourd'hui. Elle est largement utilisée dans le traitement de l'eau, selon le type d'adsorbant utilisé, les substances organiques et les ions inorganiques peuvent être éliminés de la phase aqueuse (Imran, 2013), ainsi que dans la production des gaz (Liu et al., 2019) et la séparation des hydrocarbures (Li et al., 2019)

La séparation par adsorption s'effectue par la mise en contact des fluides à traiter avec des adsorbants sélectionnés. Il existe de nombreuses façons de mettre en contact un fluide et un solide :

- Adsorption dans des cuves agitées : L'adsorption par lots dans une cuve agitée représente la manière la plus simple d'établir un contact entre le fluide et l'adsorbant. Une quantité fixe d'adsorbant d'un état connu est ajoutée à un volume de solution d'une concentration connue de soluté dans un récipient fermé. L'agitation est assurée par des

agitateurs rotatifs pour que les particules d'adsorbant soient totalement en suspension et que la concentration d'adsorbat reste uniforme dans toute la solution (Han et al., 2010)

- Adsorption dans des cuves à flux continu : Ce type d'opération est souvent utilisé dans le traitement des eaux usées. Les adsorbants sous forme de poudre, comme le charbon actif, sont ajoutés directement à une étape particulière d'un processus de traitement (biologique ou physio-chimique) dans le but d'éliminer une espèce particulière de contaminant (Frascari et al., 2016)
- Adsorption en lit fixe : Elle consiste à faire passer une solution à travers une colonne garnie d'adsorbants. Elle est généralement appliquée pour éliminer les contaminants à l'état de traces d'une solution liquide, ou les vapeurs toxiques et volatiles de flux gazeux (Tien, 2019).

### 3.3.Adsorbant

Un adsorbant est un matériau solide qui permet aux molécules liquides ou gazeuses de se lier à sa surface. Les performances de l'adsorbant dépendent de ses propriétés chimiques et physiques ainsi que de celles des substances solubles (Barford et al., 2009). Les caractéristiques d'un matériau adsorbant approprié consistent en une résistance mécanique élevée, une stabilité chimique et thermique, une porosité élevée et un petit diamètre des pores, ce qui se traduit par une grande surface exposée et donc une chimie de surface adéquate donnant lieu à une capacité d'adsorption élevée (Askalany et al., 2013 ; Adeyemo et al., 2017). De nombreux matériaux ont été utilisés comme adsorbants pour diverses applications telles que le traitement de l'eau, la séparation, la catalyse, les indicateurs et les dessiccants. Parmi les adsorbants couramment utilisés figurent le charbon actif, les argiles, les biopolymères et les nanomatériaux (Minobe et al., 1982 ; Yu et Zhong, 2006).

#### 3.3.1. Charbon actif

Le charbon actif (CA) est principalement obtenu à partir des matériaux carbonés (bois, coques, résidus pétroliers, déchets agricoles, ...). Il est constitué de particules de carbone traitées chimiquement ou physiquement dans le but d'augmenter leur porosité et par conséquent, accroître leur potentiel d'adsorption (Murillo et al., 2005 ; Mopoung et al., 2015). Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé et le plus populaire pour la décontamination des eaux usées en raison de sa surface élevée et de sa grande affinité pour les métaux lourds et les colorants (Chen 1996 ; Keeshwar et al., 2018).

### 3.3.2. Argile

L'argile, sous ses formes naturelles et modifiées, suscite beaucoup d'intérêt en raison de son utilisation comme adsorbant efficace pour éliminer les métaux lourds présents dans les solutions aqueuses (Ghorbel-Abid et Trabelsi-Ayadi, 2015). L'argile est essentiellement composée de phyllosilicates d'aluminium hydratés qui peuvent être plastiques à des teneurs en eau appropriées et qui durcissent lorsqu'ils sont séchés ou cuits (Lagaly et Bergaya, 2006 ; Vardhan et al., 2019). Les minéraux argileux sont principalement constitués d'ions chargés négativement à leur surface. Ils sont exceptionnellement puissants et largement utilisés pour éliminer les ions positifs des eaux usées en raison de leur capacité d'échange de cations, de leur volume de pores et de leur grande surface spécifique (Anirudhan et al., 2012). De plus, ces matériaux argileux sont facilement disponibles dans l'environnement et bon marché (Hwang et al., 2008).

### 3.3.3. Nanoparticules

Les nanoparticules sont des particules dont le diamètre est compris entre 1 et 100 nm. Ces nanomatériaux peuvent être développés à partir de différents précurseurs, dont l'argile, les métaux, les plantes, les déchets industriels, les déchets agricoles et les produits chimiques (Naseri et al., 2015 ; Warren et al., 2017). Les nanoparticules constituent l'un des matériaux les plus étudiés du 20<sup>ème</sup> siècle en raison de leurs propriétés nouvelles et uniques comme leur résistances mécanique et thermique, leur surface élevée, leur structure ordonnée appropriée, leurs propriétés magnétiques, leurs propriétés optiques et la possibilité de les manipuler pour obtenir les propriétés souhaitées (Yaqoob et al., 2020). Ce sont des matériaux adaptés à plusieurs applications commerciales et domestiques, notamment l'adsorption des métaux lourds et le traitement des eaux (Fan et al., 2016 ; Pandian et al., 2015).

### 3.3.4. Zeolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins inorganiques dont la structure des pores est bien définie. La zéolite a une structure tridimensionnelle où l'alumine ( $\text{AlO}_4^{5-}$ ) et la silice ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) tétraédriques sont liées par un atome d'oxygène commun. Il existe aujourd'hui plus de 200 structures zéolitiques tant naturelles que synthétiques (Abrar, 2016). La taille des pores des zéolites varie de 0,3 à 1,3 nm selon le type de structure, ce qui en fait des matériaux microporeux (Breck 1974). Les zéolithes, en tant qu'adsorbants, ont de nombreuses applications dans l'industrie comme par exemple la séparation de l'air, l'élimination du  $\text{CO}_2$  des flux gazeux et la séparation des isomères d'alcane ou aromatiques (Matsufuji et al., 2000 ; Yang et al., 2008). Les zéolites sont largement utilisées comme catalyseurs dans l'industrie pétrochimique. Les

catalyseurs à base de zéolithe sont employés dans le craquage catalytique fluide et l'hydrocraquage (Kubota et al., 2004). Les zéolites sont également utilisées pour l'isomérisation des n-alcanes (Grau et al., 2002).

### 3.3.5. Silice mésoporeuse

Les silices mésoporeuses, depuis leur découverte au début des années 90, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 50 nm supérieure aux zéolites (Walcarius et Mercier, 2010) ainsi qu'une surface spécifique élevée allant jusqu'à  $2370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Zhao et al., 1998). Ce nanomatériau est constitué d'une charpente en silice amorphe délimitant des canaux et/ou des cavités bien ordonnées et de tailles régulières. Le caractère amorphe des parois traduit la présence de groupements silanol qui rendent la surface hydrophile (Banamor, 2012). La structure et la chimie de surface hautement adaptables ainsi que le faible coût de production font de la silice mésoporeuse l'un des adsorbants les plus polyvalents et les plus efficaces pour l'élimination des polluants environnementaux, tel que le plomb, au cours des dernières années (PreLOT et al., 2012 ; Cashina, 2018).

La surface spécifique et la taille des pores, pour chaque type d'adsorbant, sont présentées dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1: Surface spécifique et taille des pores des adsorbants (Crittenden et Thomas, 1998).**

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille des pores (nm)
Charbon actif	400 - 2000	1,00 - 4,00
Argile	10 - 800	< 2,00
Nanoparticules	100-700	1 – 100
Zéolithes	450 - 800	0,42 - 0,74
Silice mésoporeuse	100 - 800	2,00 - 5,00

### 3.4. Types d'adsorption

Dans le processus d'adsorption, les molécules du fluide sont accumulées et fixées sur la surface solide par des forces d'interaction selon l'un des deux processus principaux : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Wuithier, 1972).



### 3.4.1. Adsorption physique

La forme la plus faible d'adsorption sur une surface solide est appelée adsorption physique, ou physisorption. Elle se caractérise par l'absence de liaisons chimiques fortes (covalente ou ionique) entre l'adsorbat et l'adsorbant (Doronin, 2015). L'adsorbat est maintenu à la surface par des forces de Van Der Waals relativement faibles et plusieurs couches peuvent être formées avec approximativement la même chaleur d'adsorption (Mahamudur, 2008 ; Wuithier, 1972). La physisorption présente un intérêt particulier parce qu'elle permet de caractériser l'adsorbant solide (surface spécifique, taille et distribution moyenne des pores, ...), Chitour (2004).

### 3.4.2. Adsorption chimique

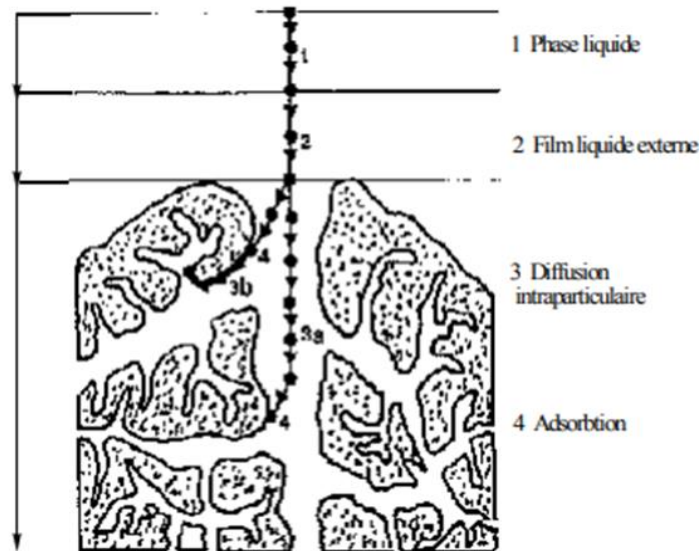
La chimisorption se caractérise principalement par des potentiels d'interaction importants qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, proches de la valeur des liaisons chimiques. Ce fait, associé à d'autres mesures spectroscopiques, de résonance de spin électronique et de susceptibilité magnétique, confirme que la chimisorption implique le transfert d'électrons et la formation d'une véritable liaison chimique entre l'adsorbat et la surface solide (Faust et Aly, 1987). Le tableau 3.2 présente les principales caractéristiques des deux types adsorptions.

**Tableau 3.2 : Principales caractéristiques des deux types d'adsorption (Creanga, 2007).**

<b>Caractéristiques</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<b>Taux d'adsorption</b>	Proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température.	Proportionnel à la température et n'est pas influencé par la pression.
<b>Température</b>	L'adsorption se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat.	L'adsorption n'est pas influencée par la température (se produit à toutes températures).
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Inférieure à 40 kJ/mole.	Supérieure à 80 kJ/mole.
<b>Quantité adsorbée</b>	Dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.	Dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.
<b>Energie d'activation</b>	Non nécessaire.	Nécessaire pour le processus.
<b>Surface spécifique</b>	L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.	L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
<b>Types de liaisons</b>	Force de Van der Waals (faible).	Force de liaisons chimiques (ioniques et covalentes).
<b>Couches</b>	Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption.	Monocouche d'adsorption.
<b>Nature du processus</b>	Processus réversible.	Processus irréversible.
<b>Désorption</b>	Peut-être totale. Elle augmente avec la température ou diminue avec la pression.	Impossible.

### 3.5. Mécanisme d'adsorption

Selon Creanga (2007), le transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers le site d'adsorption en phase solide comporte quatre étapes : Diffusion externe, diffusion interne, diffusion de surface et adsorption comme le montre la figure 3.2.



**Figure 3.2 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Creanga, 2007).**

- **Transport** où l'adsorbat diffuse de la phase liquide externe vers la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant,
- **Diffusion extra-granulaire** de la matière : le soluté est transféré à la surface externe de l'adsorbant,
- **Diffusion intra-particulaire** de matière : le soluté est transféré de la surface externe de l'adsorbant vers l'intérieur de l'adsorbant (sites actifs),
- **Adsorption** qui se produit au contact du site actif. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme fixe. C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant.

### 3.6. Isotherme d'adsorption

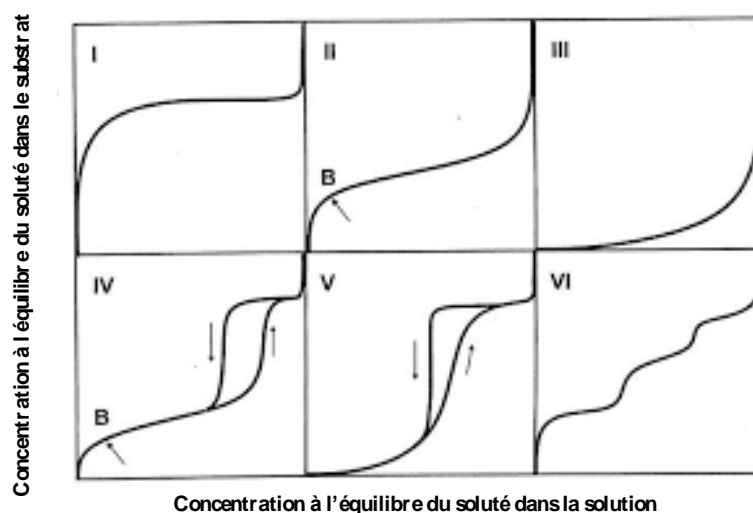
L'isotherme d'adsorption est une courbe liant la quantité de soluté adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration résiduelle du soluté en phase fluide après équilibre, à une température donnée. Les avantages de la courbe d'isotherme d'adsorption du système

adsorbat/adsorbant sont multiples. Elle permet de déterminer le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par un adsorbat, d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire et de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat (Slejko et Dekker, 1985).

### 3.6.1. Classification des isothermes selon Brunauer

Les modèles d'isothermes d'adsorption, qui prennent en compte à la fois les données d'équilibre et les propriétés d'adsorption, décrivent les mécanismes d'interaction entre l'adsorbat et les matériaux adsorbants.

Selon la classification de l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), également appelée classification de Brunauer, les isothermes d'adsorption peuvent être répertoriées en six types en fonction de la forme de l'isotherme des paires adsorbant-adsorbat comme l'indique la figure 3.3.



**Figure 3.3 : Classification des isothermes l'UICPA (Brunauer et al., 1940).**

**Type I :** Ce type est caractérisé par un plateau horizontal qui représente la saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la concentration (ou pression) de l'adsorbat. C'est une adsorption essentiellement monocouche où il peut y avoir de fortes interactions mises en jeu (éventuellement de la chimisorption). Ce type d'isotherme est souvent rencontré avec les charbons actifs.

**Type II :** Ce type décrit l'adsorption sur des matériaux solides non poreux ou macroporeux. L'absence de plateau horizontal clairement identifiable et une montée continue de la quantité

adsorbée sont le signe d'un épaissement progressif de la couche adsorbée relatif à une adsorption multicouche.

**Type III :** Ce type est observé lorsque les interactions adsorbat-adsorbat sont plus faibles par rapport aux interactions adsorbant-adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface de l'adsorbant.

**Type IV :** Ce type est spécifique à l'adsorption en présence de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire (hystérèse).

**Type V :** Ce type indique la présence de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire. Cependant, les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles comme pour le type III.

**Type VI :** Ce type d'isotherme en « marche » est très rare. Il est rencontré uniquement pour des surfaces très homogènes.

### 3.6.2. Classification des isothermes selon Giles

La classification des isothermes d'adsorption la plus employée est celle proposée par Giles et al. (1974). D'après cette classification (figure 3.4), quatre principaux types d'isothermes peuvent être identifiés selon la forme initiale de la courbe d'isotherme : type C, type L, type H et type S.

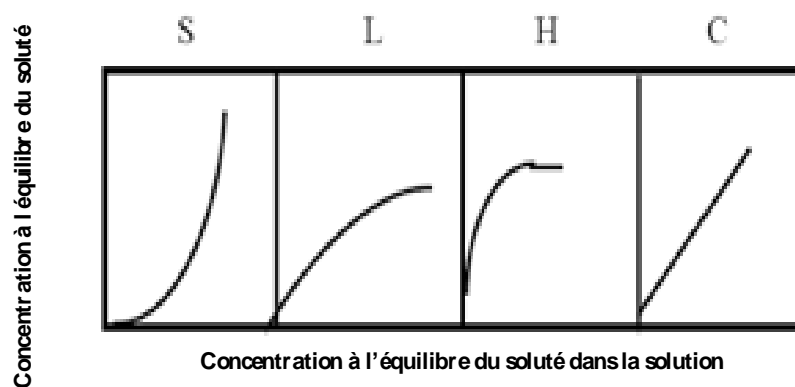


Figure 3.4 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1974).

**Type C :** Ce type correspond à une isotherme linéaire, ce qui signifie que de nouveaux sites d'adsorption sont créés pendant le processus d'adsorption.

**Type L :** Ce type présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

**Type H** : Ce type est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale. Cela suggère une adsorption par interactions de type chimique plutôt que physique.

**Type S** : Ce type suppose que l'interaction entre les molécules d'adsorbé est plus forte que celle entre l'adsorbé et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche puis, il se forme une couche multimoléculaire.

### 3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Au fil des ans, des modèles d'isothermes d'équilibre ; Langmuir (Al-Ghouti et Razavi, 2020), Freundlich (Chen et al., 2015), Dubinin-Radushkevich (Gunay et al., 2007), Temkin (Vadi et al., 2013), Toth (Porter et McKay, 2002), Sips (Saadi et al., 2015), Khan (Akhtar et al., 2015), Hill (Koopal et al., 1994) et Flory-Huggins (Balasem, 2017) ; ont été formulés selon trois approches fondamentales. La première approche à considérer est l'approche cinétique. L'équilibre d'adsorption est défini comme un état d'équilibre dynamique où les taux d'adsorption et de désorption sont égaux. Tandis que la thermodynamique, étant une base de la deuxième approche, peut fournir un cadre pour dériver de nombreuses formes de modèles d'isothermes d'adsorption, et la théorie du potentiel, comme troisième approche, transmet généralement l'idée principale dans la génération de la courbe caractéristique (Amiali et Shamsuzzaman, 1996).

#### 3.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1916) est le modèle le plus connu. Il sert dans la plupart du temps pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Ce modèle d'adsorption en monocouche repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption est réversible ;
- le nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant est fixe ;
- chaque site peut adsorber une seule particule ;
- les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables ;
- l'énergie d'adsorption est constante et distribuée de façon homogène sur la surface.

L'expression de ce modèle est donnée par la relation (3.1).

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.1)$$

avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_m$  : la quantité maximale adsorbée pour former une monocouche (mg/g),
- $k_L$  : la constante de Langmuir (L/mg),
- $C_e$  : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

### 3.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) est utilisable dans le cas où les sites d'adsorption sont énergétiquement différents (surface d'adsorption hétérogène). Il décrit une adsorption en multicouches. L'expression de ce modèle est donnée par la formule (3.2).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.2)$$

avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $C_e$  : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),
- $k_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n}/\text{L}^n/\text{g}$ ) et  $n$  : les constantes caractéristiques du couple adsorbant-adsorbat.

### 3.7.3. Modèle de Toth

Le modèle isotherme de Toth (1971) est également une équation empirique (3.3), développée à partir de celle de Langmuir, permettant d'avoir une meilleure adéquation avec les données expérimentales, en particulier au niveau de l'inflexion des isothermes. Ses paramètres sont identiques à ceux du modèle de Langmuir auxquels vient se rajouter un coefficient  $t$  qui tient compte des interactions latérales et de l'hétérogénéité de la surface d'adsorption. En effet, ce modèle suppose une distribution d'énergie quasi-gaussienne asymétrique où la plupart de ses sites ayant une énergie d'adsorption inférieure au pic (maximum), Ayawei et al. (2017). L'équation (3.3) s'écrit :

$$q_e = q_m \frac{k_t C_e}{(1 + (k_t C_e)^{t'})^{\frac{1}{t'}}} \quad (3.3)$$

avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_m$  : la quantité maximale adsorbée pour former une monocouche (mg/g),
- $C_e$  : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),
- $k_t$  (L/mg) et  $t'$  : les constantes du modèle de Toth.

### 3.7.4. Modèle de Sips

Ce modèle (Sips, 1948), prévu pour décrire les surfaces hétérogènes, est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Aux faibles concentrations d'adsorbat, ce modèle se réduit à une isotherme de Freundlich alors qu'aux fortes concentrations d'adsorbat, il prédit une capacité d'adsorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir. Le modèle peut se mettre sous la forme de l'équation (3.4).

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{1/n_s}}{1 + a_s C_e^{1/n_s}} \quad (3.4)$$

avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_m$  : la quantité maximale adsorbée pour former une monocouche (mg/g),
- $C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/L),
- $a_s$  : la constante d'équilibre de Sips (L/mg)<sup>1/n<sub>s</sub></sup>,
- $n_s$  : la constante du modèle de sips.

### 3.8. Cinétique d'adsorption

Elle représente l'évolution temporelle du processus d'adsorption de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La cinétique, qui est un critère crucial pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi, dépend de facteurs matériels tels que les types d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que les conditions opératoires tels que la température, la pression et le pH (Regti et al., 2017). Plusieurs modèles, comme le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich, ont été établis pour décrire la cinétique d'adsorption (Tan et Hameed, 2017).

#### 3.8.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898 pour l'adsorption de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur le charbon de bois (Ho, 2004). La relation proposée par Lagergren (1898) est donnée sous sa forme différentielle par l'équation (3.5).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3.5)$$

L'intégration de l'équation (3.5), entre l'instant initial (t=0) et l'instant t, aboutit la relation (3.6) qui donne l'expression de la quantité adsorbée q en fonction du temps.

$$q = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3.6)$$

avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q$  : la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),
- $k_1$  : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (1/min),
- $t$  : le temps de contact (min).

### 3.8.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de Ho et McKay (1999) considère le phénomène d'adsorption chimique comme étant l'étape limitante du processus d'adsorption. La relation proposée pour ce modèle est donnée par l'équation (3.7).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (3.7)$$

L'intégration de l'équation (3.7), entre l'instant initial ( $t=0$ ) et l'instant  $t$ , conduit à la relation (3.8) qui donne l'expression de la quantité adsorbée  $q$  en fonction du temps.

$$q = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t}\right) \quad (3.8)$$

avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q$  : la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),
- $k_2$  : la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min),
- $t$  : le temps de contact (min).

### 3.8.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Roginsky et Zeldovich en 1934 pour décrire l'adsorption du CO sur le dioxyde de manganèse (Tan et Hameed 2017). Développé pour les systèmes à surfaces adsorbantes hétérogènes, il convient pour décrire les processus d'adsorption chimique. La relation proposée par Elovich et Larinov (1962) est donnée par l'équation (3.9).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (3.9)$$

L'intégration de l'équation (3.9), entre l'instant initial ( $t=0$ ) et l'instant  $t$ , permet d'exprimer la quantité adsorbée  $q$  en fonction du temps selon la formule (3.10).

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (3.10)$$

avec

- $q$  : la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),



- $\alpha$  : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min),
- $\beta$  : la constante de désorption (g/mg),
- $t$  : le temps de contact (min).

### 3.9. Thermodynamique de l'adsorption

La thermodynamique de l'adsorption permet de quantifier la variation de l'énergie libre de Gibbs standard ( $\Delta G^0$ ), la variation de l'enthalpie standard ( $\Delta H^0$ ) et la variation de l'entropie standard ( $\Delta S^0$ ) au cours du processus (Everett, 1972 ; Crini et Badot 2008). A partir de ces paramètres, il est possible de vérifier si l'adsorption est favorable, spontanée, endothermique ou exothermique. Il est possible d'obtenir des informations concernant le désordre au niveau de l'interface solide-liquide pendant l'adsorption et savoir si cette dernière est réversible ou irréversible (Sen et Chatteraj, 2021). De même, il est possible de déduire la nature de l'adsorption, c'est-à-dire, physisorption ou chimisorption (Ruthven 1984 ; Dotto et al. 2016). Ainsi, la détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption est fondamentale.

L'énergie libre de Gibbs est déterminée à partir de l'équation de Gibbs (Chen and Zhang 2014) selon l'équation (3.11).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k_d) \quad (3.11)$$

En outre, L'énergie libre de Gibbs est généralement composée de deux grandeurs thermodynamiques (Liu et al., 2019), l'enthalpie et l'entropie comme le montre l'équation (3.12).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.12)$$

En combinant les deux équations (3.11) et (3.12), l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption peuvent alors être déterminées à partir de l'équation (3.13) qui traduit la relation de Van't Hoff (1884).

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.13)$$

avec

- $\Delta G^0$  : la variation de l'énergie libre de Gibbs standard (kJ/mole),
- $\Delta H^0$  : la variation de l'enthalpie standard (kJ/mole),
- $\Delta S^0$  : la variation de l'entropie standard (kJ/mole.K),
- $k_d$  : le coefficient de partage de l'adsorbant entre la solution et l'adsorbant (mL/g),
- $R$  : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole/K),

- T : la température (K).

### **3.10. Facteurs influençant l'adsorption**

Plusieurs paramètres influent sur les performances du processus d'adsorption : les propriétés texturales et les fonctionnalités de l'adsorbant ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et les conditions du milieu (Çeçen et Aktaş, 2012).

#### **3.10.1. Caractéristiques de l'adsorbant**

##### **a. Surface spécifique de l'adsorbant**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). Elle correspond à la proportion de la surface totale qui est disponible pour l'adsorption ainsi, la capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique (Karnaukhov et al., 1989). Les adsorbants les plus finement divisés et les plus poreux devraient permettre une plus grande adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être caractérisée soit comme externe lorsqu'elle comporte des cavités dont la largeur est supérieure à la profondeur, soit comme interne lorsqu'elle comporte des pores et des cavités dont la profondeur est supérieure à la largeur (Paola et al., 2020).

##### **b. Porosité de l'adsorbant**

La distribution de la taille des pores joue un rôle très important dans le processus d'adsorption. Elle permet de prédire la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant. Pour un adsorbat donné, le meilleur effet d'adsorption est obtenu dans un grand nombre de pores ayant des tailles légèrement plus importantes que celle de l'adsorbat (Bottani et Tascón, 2011).

##### **c. Nature de l'adsorbant**

La nature des groupes fonctionnels de surface affecte la capacité d'adsorption. En effet, ils ont une influence sur la nature des interactions entre ces groupes et les molécules de l'adsorbat (Koller, 2005).

#### **3.10.2. Caractéristiques de l'adsorbat**

##### **a. Nature et taille de l'adsorbat**

La capacité d'adsorption d'un composé augmente avec le poids moléculaire et le nombre de groupes fonctionnels tels que les doubles liaisons ou les halogènes (Cheremisinoff, 2002). La

présence de groupes de substituants affecte également l'adsorbabilité de certains produits chimiques. L'influence d'un groupe substituant dépend de la position occupée, par exemple, ortho, méta et para. L'introduction d'un deuxième ou d'un troisième substituant étend souvent l'influence du premier substituant (Hassler, 1951). Les chaînes ramifiées sont généralement plus adsorbables que les chaînes droites. D'autre part, une longueur croissante de la chaîne entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption (Hung et al., 2005).

### **b. Solubilité de l'adsorbat**

Le degré de solubilité du soluté est également un facteur important pour l'adsorption. Il existe une relation inverse entre le degré d'adsorption d'un soluté particulier et sa solubilité dans le solvant à partir duquel l'adsorption se produit (Linxin et al., 2020).

### **c. Polarité de l'adsorbat**

La polarité de l'adsorbat est un autre facteur important. Un soluté polaire est de préférence adsorbé par un adsorbant polaire tandis qu'un soluté non polaire est plus facilement adsorbé par un adsorbant non polaire (Chowdhury et al., 2012).

## **3.10.3. Autres facteurs**

### **a. pH**

Les molécules organiques forment des ions négatifs à des valeurs de pH élevées, des ions positifs à des valeurs de pH faibles et des molécules neutres à des valeurs de pH intermédiaires. L'adsorption de la plupart des matières organiques est plus élevée dans des conditions neutres (Çeçen et Aktaş, 2012).

Les différences de valeurs de pH peuvent être dues à des groupes fonctionnels de surface acides ou basiques sur l'adsorbant. L'adsorption des anions est favorable sur la surface du solide à des valeurs de pH faible ; Par contre, les cations sont adsorbés à des valeurs de pH élevés en raison de présence des ions  $\text{OH}^-$  (Karanfil et Kilduff, 1999 ; Ahnert et al., 2003).

### **b. Température**

La température est un paramètre déterminant de la nature d'adsorption : physique ou chimique (Iftekhhar et al., 2017). Lors de l'adsorption physique, la quantité adsorbée diminue lors de l'augmentation de la température. En effet, cette augmentation de température conduit à une

augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion) mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption. D'autre part, cette adsorption libère de la chaleur (réaction exothermique), elle est donc favorisée par des basses températures (Chitour, 2004).

Pour l'adsorption chimique, l'équilibre n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température favorise l'adsorption (Silva, 2004). L'adsorption peut se faire à la fois par physisorption et par chimisorption, et notons aussi que ce phénomène est complexe. En effet, l'augmentation de la température peut activer de nouveaux sites sur la surface ou bien accélérer la diffusion du soluté à travers le liquide vers les sites d'adsorption. Il est donc nécessaire de vérifier expérimentalement l'influence de la température sur l'adsorption (Gurdeep, 2002 ; Putra et al., 2009).

### **c. Présence de sels inorganiques**

La présence de sels inorganiques (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) peut influencer l'adsorption de certaines espèces ionisées. Certains auteurs ont observé une augmentation de la capacité d'adsorption d'autres, en revanche ont constaté une diminution de l'efficacité d'adsorption avec l'ajout des sels inorganiques. Ce qui signifie que l'effet des sels inorganiques sur l'adsorption dépend de la forme ionique de la molécule d'adsorbat (Bandosz, 2006).

### **d. Temps de contact**

Le temps de contact affecte de manière significative le processus d'adsorption. Il peut influencer l'efficacité économique du processus ainsi que la cinétique d'adsorption. Par conséquent, le temps de contact est un autre facteur régissant la performance du processus d'adsorption (Ramasamy et al., 2017).

### **e. Agitation**

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus propices au transfert de matière vers le grain. Si le transfert est effectué à travers un film d'épaisseur  $\mu$ , au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente, l'épaisseur de diffusion diminuera. Mais au-delà d'une certaine valeur, la vitesse d'agitation ne présente plus aucun effet sur la capacité d'adsorption (Silva et al., 2020).

### 3.11. Application de l'adsorption

Il existe de nombreuses applications environnementales de l'adsorption dans la pratique et beaucoup d'autres sont en cours de développement (Noble et Terry, 2004 ; Midda et al., 2020). Les charbons actifs et les argiles sont fréquemment utilisés pour l'élimination des contaminants organiques tels que le phénol (Iheanacho et al., 2021 ; Dehmani et al., 2021) et l'aniline (Midda et al., 2020), tous deux répandus dans les eaux usées industrielles et connus pour avoir un impact négatif important sur la vie marine et la santé humaine (Dabrowski et al., 2001).

De plus, l'adsorption sur des supports solides peu coûteux et efficaces a été considérée comme une méthode simple et économiquement viable pour l'élimination des colorants de l'eau et des eaux usées (Forgacs et al., 2004). Le charbon actif, les argiles et d'autres adsorbants ont été utilisés à cette fin. Plus précisément, l'adsorption peut être employée :

- Pour l'adsorption en phase liquide
  - Élimination des espèces organiques dissoutes dans les approvisionnements en eau (Zhang et al., 2021),
  - Élimination des odeurs, du goût et la décoloration de l'eau (Petriciolet, 2017),
  - Décoloration du sirop de sucre brut et des huiles végétales (Manjula et Subramanian, 2006).
  
- Pour l'adsorption en phase gazeuse
  - Récupération des vapeurs de solvants organiques (Şahin et al., 2020)
  - Déshydratation des gaz (Yang et al., 2018) ;
  - Séparation de l'air (Gulcay et Erucar, 2018) ;
  - Séparation des paraffines normales et des aromatiques isoparaffines (Laredo et al., 2014) ;
  - Capture du CO<sub>2</sub> pour lutter contre le changement climatique (Sattari et al., 2021).

## **Partie 02 : Résultats expérimentaux**

**Chapitre 04 : Caractérisation  
physico-chimique du charbon actif**

### 4. Caractérisation physico-chimiques du charbon

Lors de cette étude, le charbon actif utilisé est un adsorbant commercial qui se présente sous la forme d'une poudre de couleur noire. Différentes techniques de caractérisation ont été appliquées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques de cet adsorbant.

#### 4.1. Taux d'humidité

Le taux d'humidité a été déterminé par pesée différentielle d'une masse connue de charbon qui a été mise à sécher dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant. Le taux d'humidité se détermine selon la relation (4.1).

$$H = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \quad (4.1)$$

avec

- H : le taux d'humidité (%),
- $m_i$  : la masse initiale de l'adsorbant avant séchage (g),
- $m_f$  : la masse finale de l'adsorbant après séchage (g).

Le taux d'humidité du charbon actif est de **1,02 %**.

#### 4.2. Taille des particules

L'analyse granulométrique a été réalisée, sur un échantillon de charbon sec (100g), à l'aide d'une série de tamis ayant des mailles allant de 63 à 250  $\mu\text{m}$ .

La taille des particules de charbon est **inférieure à 150  $\mu\text{m}$** .

#### 4.3. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle  $\rho_{\text{réel}}$  a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume ( $V_p = 5,25 \text{ cm}^3$ ), dans lequel on introduit une masse connue de charbon actif. Le vide dans le pycnomètre a été rempli avec du méthanol en raison de la propriété de ce dernier d'occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol ajoutée a été déterminée par pesée différentielle du pycnomètre avant et après remplissage avec le méthanol. La masse volumique réelle est donnée par la relation (4.2).

$$\rho_{\text{réel}} = \frac{m}{V_p - V_m} = \frac{m}{V_p - \left(\frac{m_m}{\rho_m}\right)} \quad (4.2)$$

avec

- $\rho_{\text{réel}}$  : la masse volumique réelle de charbon actif ( $\text{g/cm}^3$ ),



- $\rho_m$  : la masse volumique du méthanol (0,792 g/cm<sup>3</sup>),
- $m$  : la masse de charbon actif introduite dans le pycnomètre (g),
- $m_m$  : la masse de méthanol ajouté (g),
- $V_p$  : le volume du pycnomètre (cm<sup>3</sup>).
- $V_m$  : le volume de méthanol (cm<sup>3</sup>).

La masse volumique réelle du charbon actif est de **0,61 g/cm<sup>3</sup>**.

### 4.4.pH

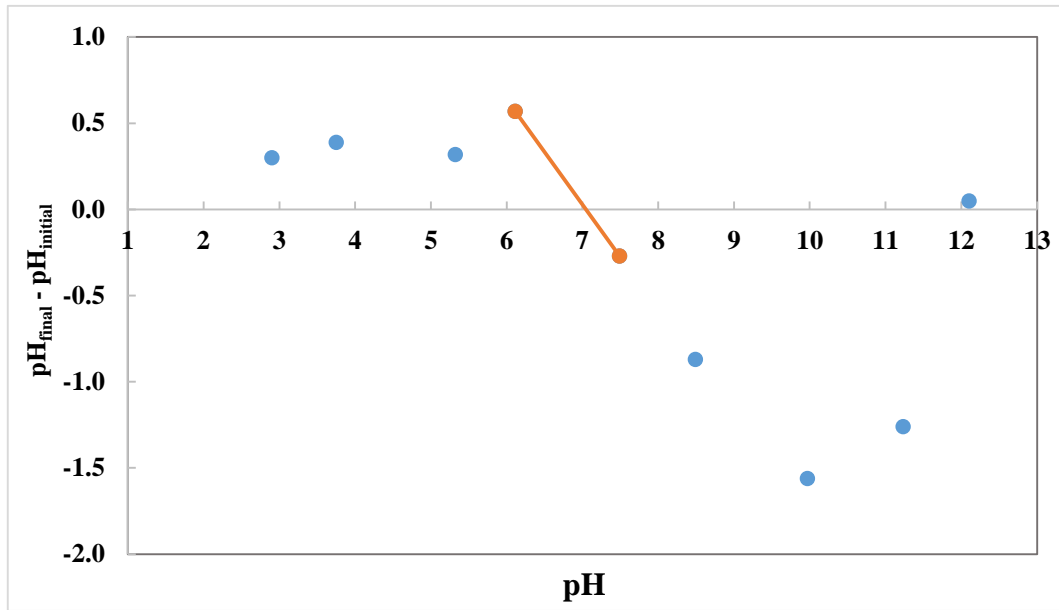
La mesure du pH du charbon actif a été faite selon la norme NF-ISO 10390 (2005). Une masse  $m = 5$ g de charbon actif a été mise en contact avec 50 mL d'eau distillée pendant 30 min et sous agitation continue (500tr/min). Après 3h de décantation, le pH du surnageant a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Le pH du charbon actif est de **6,50**.

### 4.5.pH au point de charge nulle

Le  $pH_{zpc}$ , ou pH du point de charge nulle ou zéro (point of zero charge), correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge totale de la surface de l'adsorbants est nulle. Le  $pH_{pzc}$  est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels. L'adsorbant peut être acide, neutre ou basique selon son  $pH_{zpc}$ . En effet, pour des valeurs de pH supérieures au  $pH_{zpc}$ , la surface de l'adsorbant est chargée négativement et pour des valeurs de pH inférieures au  $pH_{zpc}$ , la surface est chargée positivement. Si le pH est égal au  $pH_{zpc}$ , la surface de l'adsorbant est neutre (Wibowo et al., 2007).

Pour déterminer le  $pH_{zpc}$ , un système composé de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) dont le pH a été ajusté, avec des ajouts de quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl, de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 13, avec 5 mg de charbon actif est mis sous agitation continue (500 tr/min) pendant 3h. Le pH final de chaque mélange a été mesuré. Le  $pH_{zpc}$  est le pH pour lequel la valeur du pH initial est égale à celle du pH final (figure 4.1).



**Figure 4.1 : Détermination du pH au point de charge nulle du charbon actif.**

D’après la figure 4.1, le  $pH_{zpc}$  du charbon actif est de **7,05**.

#### **4.6.Surface spécifique**

La valeur de la surface spécifique du charbon actif, mesurée par la méthode BET, a été donnée par le fournisseur.

La surface spécifique du charbon actif est de **720 m<sup>2</sup>/g**.

#### **4.7.Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif**

Les principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif, employé lors de cette étude comme adsorbant pour le traitement des eaux chargées en tylosine, sont résumées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1 : Principales Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.**

<b>Caractéristique</b>	<b>Valeur</b>
Masse molaire (g/mol)	12,01
Taux d’humidité (%)	1,02
Taille des particules (µm)	≤ 150
Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	0,61
pH	6,50
$pH_{zps}$	7,05
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	720

## **Caractérisation physico-chimiques du charbon**

---

Le charbon actif utilisé se présente sous la forme d'une poudre noire finement broyée avec un diamètre moyen inférieur à 150  $\mu\text{m}$ . Son pH est inférieur à 7 ce qui signifie que ce charbon actif possède un caractère acide. Son  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  est de 7,05. Pour des valeurs de pH, dans la solution, supérieures au  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , la surface du charbon actif est chargée négativement et en dessous, elle est chargée positivement. Il présente un taux d'humidité assez faible essentiellement dû aux bonnes conditions de stockage. Ce charbon possède une surface spécifique importante ce qui pourrait jouer en faveur de ces capacités sorptionnelles.

# **Chapitre 05 : Adsorption de la tylosine sur charbon actif**

### 5. Adsorption de la tylosine sur charbon actif

L'objet de cette étude est de tester la capacité sorptionnelle d'un charbon actif commercial vis-à-vis d'un polluant pharmaceutique émergent présent dans l'eau : la tylosine ; un antibiotique de la famille des macrolides. Après adsorption sur charbon actif, les concentrations résiduelles de la tylosine en solution aqueuse sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6700/05/15).

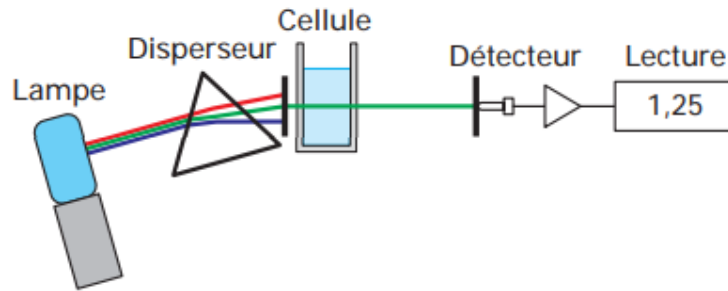
#### 5.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet UV et le visible VIS est une technique ancienne encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique (Di Benedetto et Breuil, 2007).

##### 5.1.1. Principe

La spectrophotométrie est l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement. Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée. Le domaine de l'ultraviolet (UV) s'étale de 200-380 nm et celui du visible (VIS) de 380-800 nm. L'absorption du rayonnement UV-VIS par les molécules permet de mesurer le nombre (voir la concentration) de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement (Henkel, 1978). Ce nombre ne peut pas être mesuré directement, il faut alors procéder à un étalonnage en utilisant des étalons de concentrations connues des molécules à doser.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance ou la densité optique d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité ( $I_0$ ) traverse alors une cuve contenant la solution étudiée et l'appareil mesure l'intensité ( $I$ ) de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée (figure 5.1). Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'absorbance pour l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

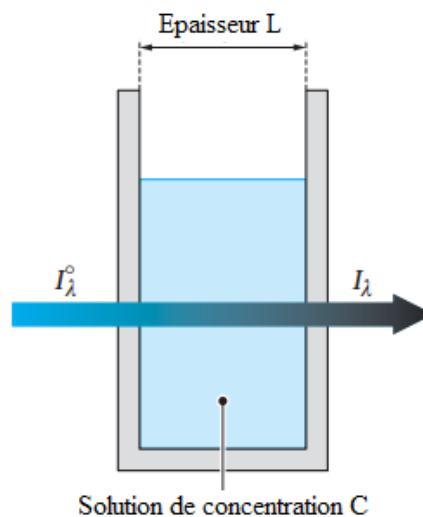


**Figure 5.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau (Di Benedetto et Breuil, 2007).**

Il existe une loi entre la quantité de rayonnement transmis par le milieu et la concentration des molécules présentes en solution : C'est la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption  $A$ , à une longueur d'onde  $\lambda$ , et la concentration  $C$  des molécules qui absorbent une partie du rayonnement.

### 5.1.2. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_{\lambda}^0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité  $I_{\lambda}$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_{\lambda}^0$ , figure 5.2.



**Figure 5.2 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.**

L'absorbance  $A$  est une grandeur sans unité qui caractérise la proportion de radiations lumineuses, de longueur d'onde  $\lambda$ , absorbée par l'échantillon de solution d'épaisseur  $L$ . Cette grandeur est donnée par la relation (5.1).

$$A = \log \left( \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \right) \quad (5.1)$$

avec

- $A$  : l'absorbance (sans unité) ;
- $I_{\lambda}^0$  : l'intensité du rayonnement avant traverser la cellule de longueur d'onde  $\lambda$  (cd) ;
- $I_{\lambda}$  : l'intensité du rayonnement après traverser la cellule de longueur d'onde  $\lambda$  (cd) ;

Une partie de la loi empirique de Beer-Lambert a été découverte par Pierre Bouguer (Bouguer, 1729) puis, reprise par Jean-Henri Lambert (Lambert, 1760) qui stipule alors que l'absorbance est directement proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé. En 1852, August Beer (Beer, 1852) associe à la loi de Lambert la relation de proportionnalité entre l'absorbance et les concentrations des constituants physico-chimiques responsables de l'atténuation. Selon la loi de Beer-Lambert pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de cette substance et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) comme le montre la relation (5.2).

$$A = \varepsilon_{\lambda} L C \quad (5.2)$$

avec

- $A$  : l'absorbance (sans unité) ;
- $\varepsilon_{\lambda}$  : le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ );
- $C$  : la concentration de la solution ( $mg \cdot cm^{-1}$ ) ;
- $L$  : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve (cm) ;

Afin de limiter l'incertitude sur les mesures, il est préférable de les effectuer à une longueur d'onde  $\lambda_{max}$  pour laquelle le coefficient d'absorption molaire de la substance est maximal. La mesure de l'intensité  $I$  d'un faisceau lumineux traversant la même épaisseur à une longueur d'onde  $\lambda_{max}$  est faite pour différentes concentrations, ceci permet d'établir une courbe reliant l'absorbance à la concentration de la substance étudiée, elle est dite courbe d'étalonnage expérimentale. Cette courbe permet ensuite, de déterminer la concentration inconnue d'une solution de la substance par simple mesure de son absorbance.

## 5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage (figure 5.3), un balayage spectral a été effectué à des longueurs d'ondes comprises entre 210 et 350nm afin d'identifier la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  où l'absorbance est maximale.

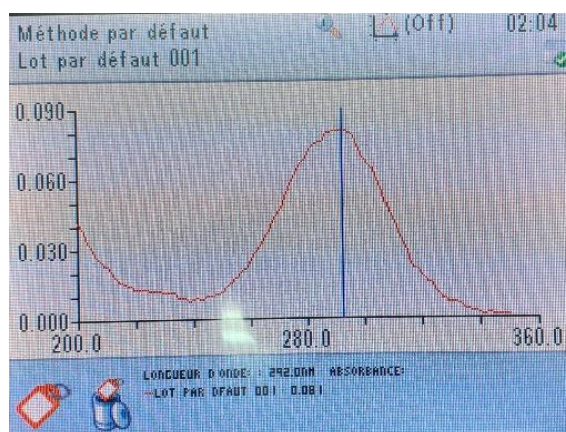


Figure 5.3 : Balayage spectral de la solution de tylosine.

D'après la figure 5.3, la longueur d'onde d'absorption maximale pour la tylosine est de 290 nm.

A cette longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ , la courbe d'étalonnage, qui présente les variations de l'absorbance en fonction de la concentration, a été établie par spectrophotométrie UV-visible à partir d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution d'une solution mère ( $C_0=100\text{mg/L}$  en tylosine). La courbe obtenue est représentée par la figure 5.4.

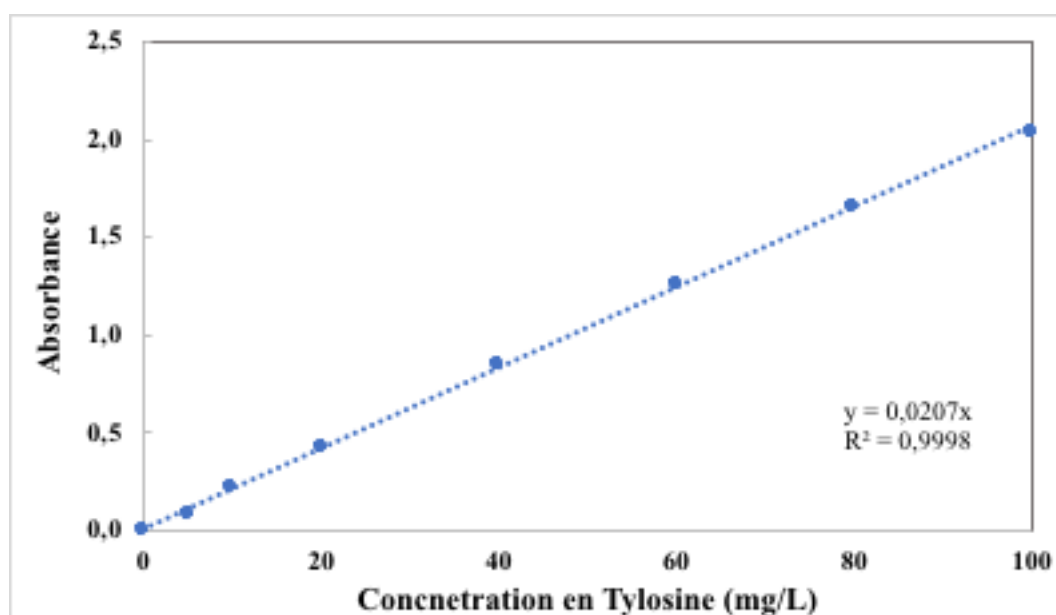
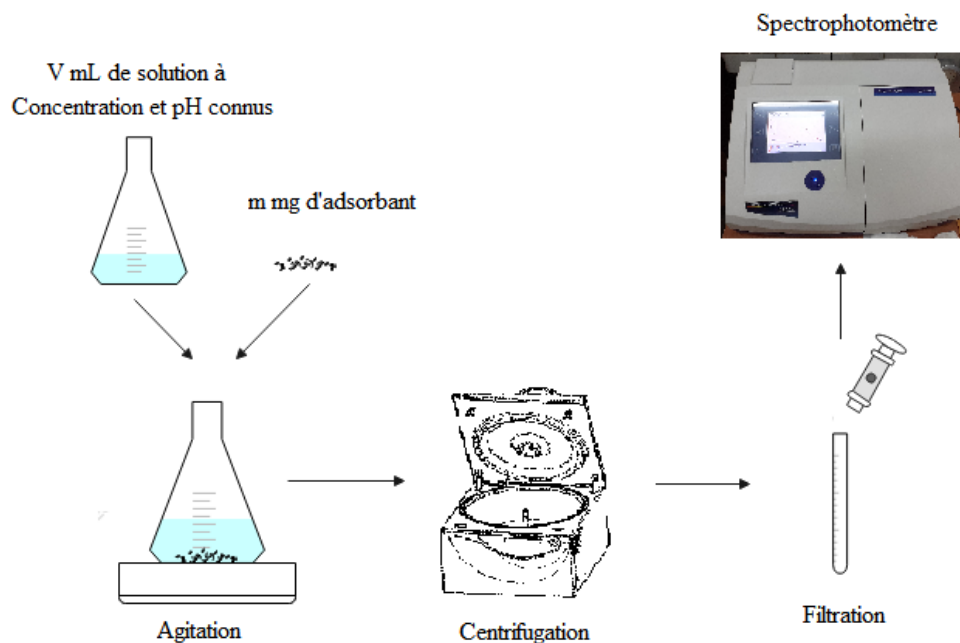


Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage de la tylosine.



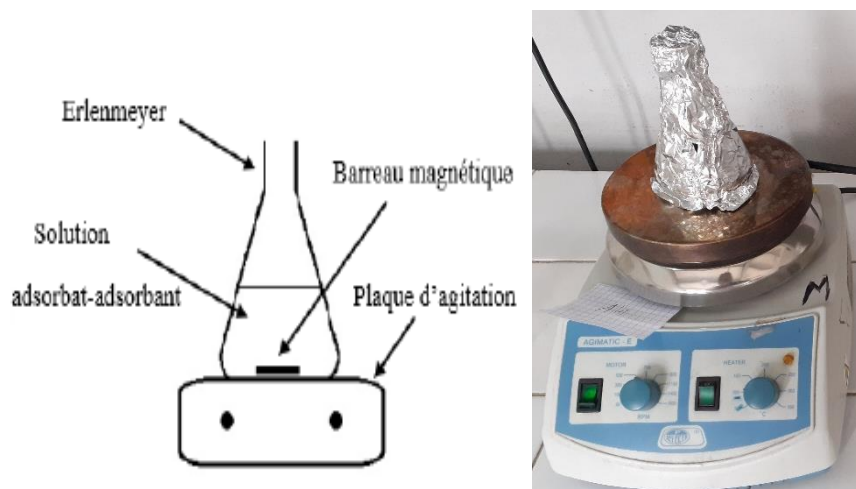
## 5.3. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif ont été réalisés en mode batch (réacteur fermé), figure 5.5.



**Figure 5.5 : Méthode analytique en mode batch.**

Un volume ( $V$ ) d'une solution de concentration connue en tylosine ( $C$ ) est mis en contact avec une masse de charbon ( $m$ ) préalablement séché dans une étuve à  $105^{\circ}\text{C}$ . Les systèmes adsorbat/adsorbant sont mis sous agitation continue (500 tr/mn) pendant un temps bien défini. Afin d'éviter la photodégradation de la tylosine, les erlenmeyers contenant les solutions sont recouverts avec du papier aluminium, figure 5.6.



**Figure 5.6 : Dispositif expérimental.**

Après adsorption, les échantillons sont prélevés, séparés par centrifugation à 4000 tr/min pendant 20 minutes, filtrés à l'aide d'un filtre seringue (0,45µm) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 290 nm. La concentration résiduelle en tylosine dans l'eau est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage de la figure 5.4.

Plusieurs essais ont été effectués pour étudier l'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en tylosine, masse initiale de charbon, pH, présence d'un électrolyte et température) sur la capacité sorptionnelle du charbon. Les essais ont été reproduits au moins deux fois avec une erreur expérimentale qui ne dépasse pas les 5%.

### 5.2.1. Cinétique d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif

#### 5.2.1.1. Temps d'équilibre

Le temps d'équilibre correspond au temps à partir duquel la quantité adsorbée devient constante. Pour déterminer ce paramètre, la variation de la quantité de tylosine adsorbée par le charbon actif adsorbant en fonction du temps est étudiée sous les conditions opératoires présentées dans le tableau 5.1.

**Tableau 5.1 : Conditions opératoires.**

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10, 20 et 30
Volume de la solution de tylosine (mL)	50
Temps de contact (min)	de 1 à 240
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de tylosine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La quantité de tylosine adsorbée est calculée à partir de l'équation (5.3).

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (5.3)$$

avec

- $q$  : la quantité adsorbée à un temps  $t$  (mg/g),
- $C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/L),
- $C_t$  : la concentration de l'adsorbat dans la solution à un temps  $t$  (mg/L),
- $m$  : masse de l'adsorbant (g),

- V : volume de la solution (mL).

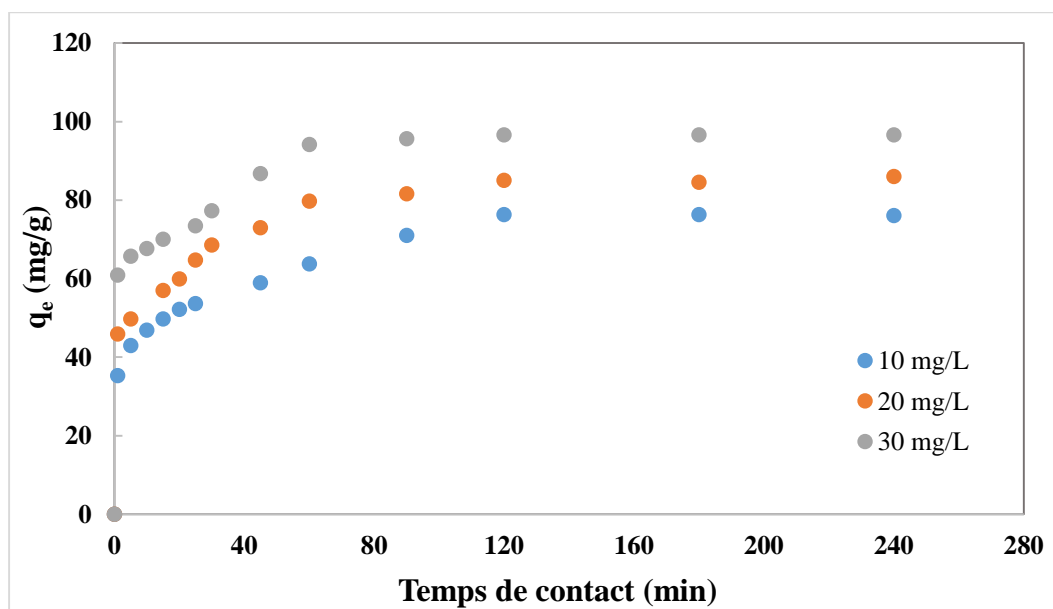
L'efficacité d'adsorption E est calculée par la relation (5.4).

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (5.4)$$

avec

- E : l'efficacité d'adsorption (%),
- $C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/L),
- $C_e$  : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'évolution temporelle de la quantité adsorbée pour une masse de charbon de 5mg et pour les différentes concentrations initiales en tylosine (10, 20 et 30 mg/L) sont données par la figure 5.7.



**Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif (m=5mg, V=50mL, T=20°C, w=500 tr/min).**

La figure 5.7 révèle que les cinétiques des trois concentrations initiales considérées ont la même allure. Au début de l'adsorption, la quantité adsorbée augmente rapidement. Il existe donc une bonne affinité entre la tylosine et les sites actifs libres présents à la surface du charbon actif. Puis, la quantité adsorbée ralentit et se stabilise du fait de la saturation de la surface de l'adsorbant. L'équilibre est atteint au bout de 120 min et ce, pour les trois concentrations initiales. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration initiale en tylosine. Elle passe de 76,09 mg/g pour une concentration initiale de 10mg/L à près de 96,62 mg/g pour une concentration initiale de 30 mg/L.

Les quantités adsorbées à l'équilibre et les efficacités d'adsorption pour les trois concentrations initiales sont répertoriés dans le tableau 5.2.

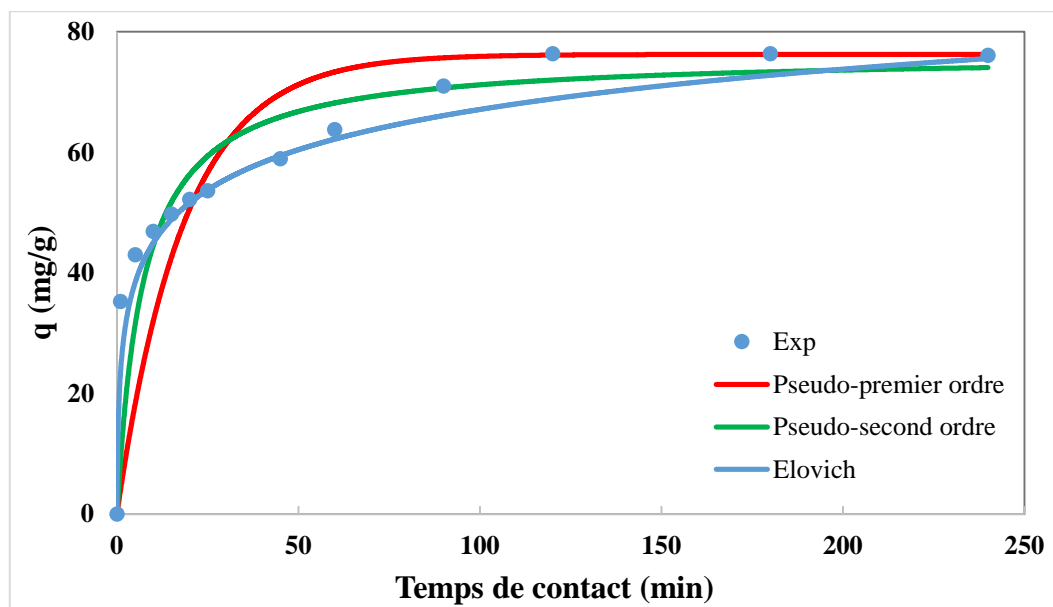
**Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiales en tylosine.**

$C_0$ (mg/L)	10	20	30
$q_{e,exp}$ (mg/g)	76,09	85,99	96,62
E (%)	73,77	42,89	32,05

D'après le tableau 5.2, l'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en tylosine. Elle passe de 73,77% pour une concentration initiale de 10 mg/L à 32,02% pour une concentration initiale de 30 mg/L.

### 5.2.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif, trois modèles cinétiques ont été appliqués : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (3.6), le modèle cinétique de pseudo-second ordre (3.8) et le modèle d'Elovich (3.10). Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) pour les systèmes solides-liquides étudiés, sont illustrés par les courbes des figures 5.8 à 5.10.



**Figure 5.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $m=5\text{mg}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w= 500\text{tr/min}$ ).**

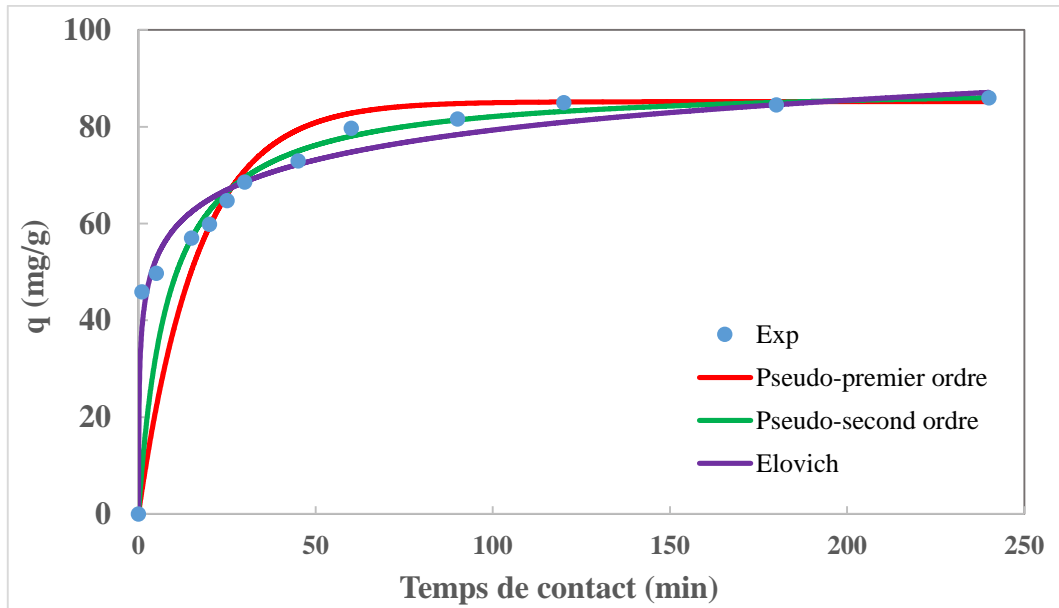


Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $C_0=20\text{mg/L}$  ;  $m=5\text{mg}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=500\text{tr/min}$ ).

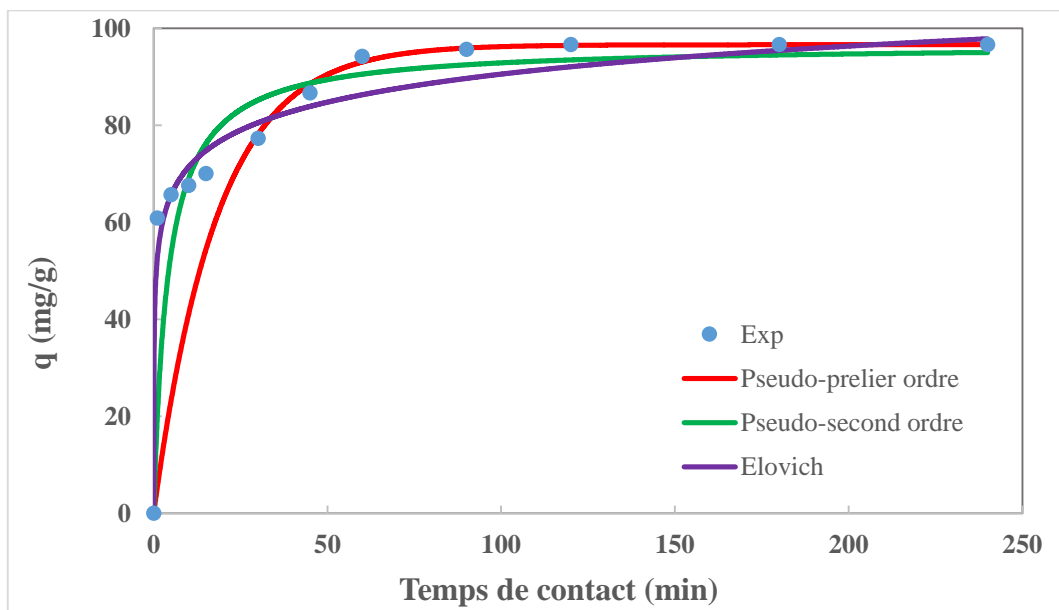


Figure 5.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $C_0=30\text{mg/L}$  ;  $m=5\text{mg}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=500\text{tr/min}$ ).

Les paramètres cinétiques déterminés à l'aide de la régression non linéaire sont regroupés dans le tableau 5.3.

**Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des trois modèles théoriques.**

<b>Pseudo-premier ordre</b>			
<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	10	20	30
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,0331	0,0596	0,0550
<b>q<sub>e,exp</sub> (mg/g)</b>	76,09	85,99	96,62
<b>q<sub>e,cal</sub> (mg/g)</b>	76,25	85,18	96,61
<b>Δq (mg/g)</b>	0,16	0,81	0,01
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8921	0,9143	0,9461
<b>Pseudo-second ordre</b>			
<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	10	20	30
<b>k<sub>2</sub> (g/mg/min)</b>	0,0018	0,0020	0,0026
<b>q<sub>e,exp</sub> (mg/g)</b>	76,09	85,99	96,62
<b>q<sub>e,cal</sub> (mg/g)</b>	74,06	85,99	95,03
<b>Δq (mg/g)</b>	2,18	0,00	1,59
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9963	0,9983	0,9883
<b>Elovich</b>			
<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	10	20	30
<b>α (mg/g/min)</b>	101,13	198,78	4389,38
<b>β (g/mg)</b>	0.10	0,09	0,12
<b>q<sub>e,exp</sub> (mg/g)</b>	76,09	85,99	96,62
<b>q<sub>e,cal</sub> (mg/g)</b>	75,56	89,69	98,96
<b>Δq (mg/g)</b>	0,53	3,7	2,34
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9826	0,9811	0,9618

D'après le tableau 5.3 et les figures 5.8, 5.9 et 5.10, le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour les trois concentrations initiales en tylosine considérées (10 mg/L, 20 mg/L et 30 mg/L).

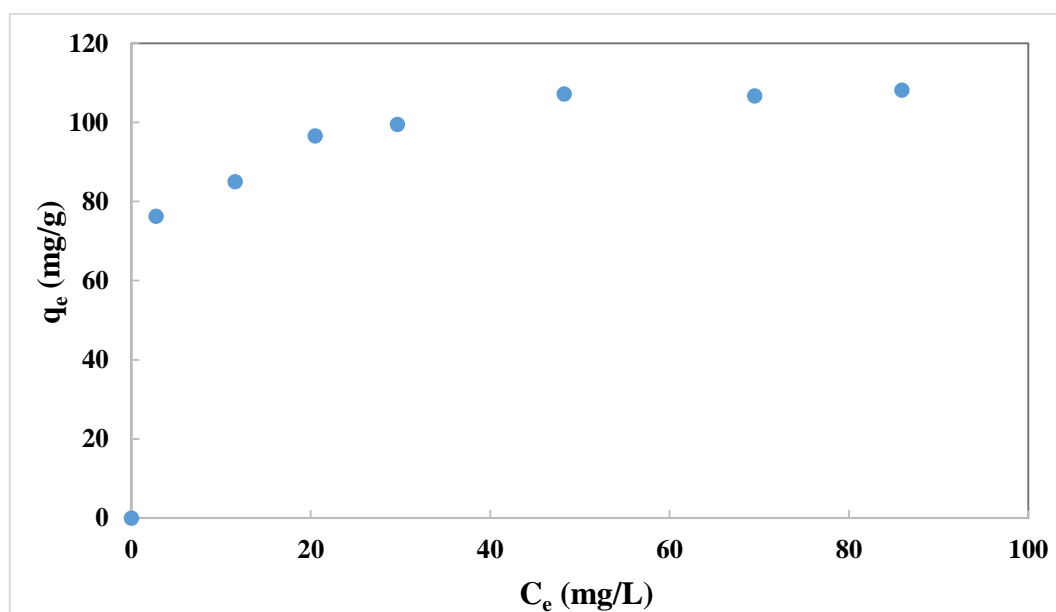
### 5.2.2. Isotherme d'adsorption

Pour la détermination de l'isotherme d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif, les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires résumées dans le tableau 5.4.

**Tableau 5.4 : Conditions opératoires des essais d'isotherme d'adsorption.**

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	de 10 à 100
Volume de la solution de tylosine (mL)	50
Temps de contact (min)	180
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de tylosine	libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

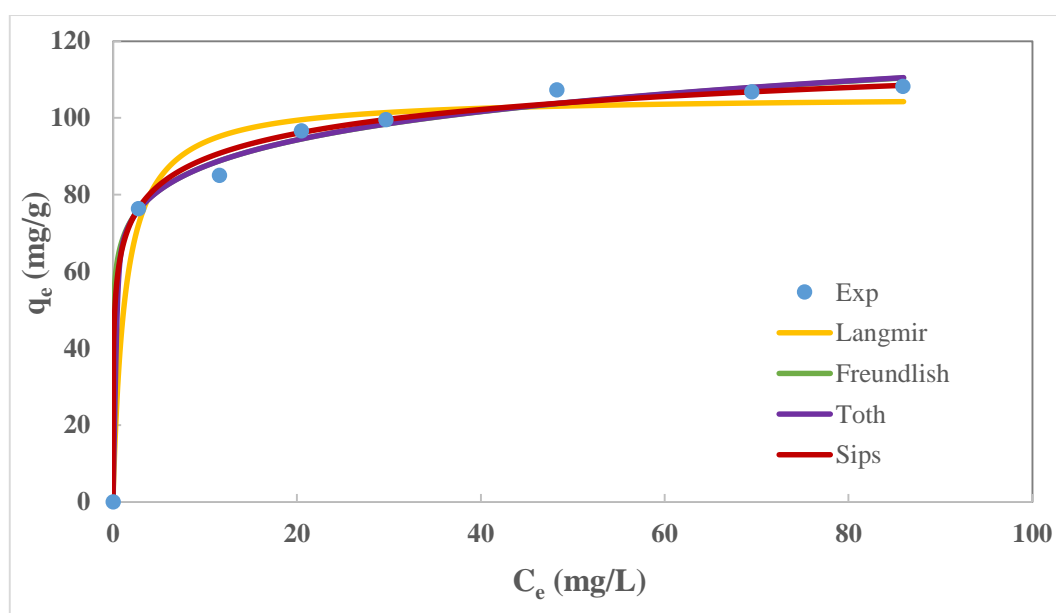
L'isotherme d'adsorption de la tylosine sur charbon actif obtenue expérimentalement est présentée par la figure 5.11.



**Figure 5.11 : Isotherme d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$  ;  $V=50\text{mL}$  ; temps de contact= $180\text{ min}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=500\text{tr/min}$ ).**

La figure 5.11 indique que l'isotherme d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif est de type L. En effet, la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite qui se traduit par un palier horizontal sur la courbe d'isotherme ce qui signifie que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

Afin de modéliser l'isotherme expérimentale obtenue, quatre modèles ont été choisis : le modèle de Langmuir (3.1), le modèle de Freundlich (3.2), le modèle de Toth (3.3) et le modèle de Sips (3.4). Les résultats obtenus, en appliquant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963), sont schématisés par la figure 5.12.



**Figure 5.12 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la tylosine sur charbon actif**  
( $m=5\text{mg}$  ;  $V=50\text{mL}$  ; temps de contact= $180\text{min}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=500\text{tr/min}$ ).

Les paramètres obtenus pour les trois modèles sont regroupés dans le tableau 5.5.



**Tableau 5.5 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Toth et de Sips.**

<b>Modèle de Langmuir</b>	
$q_{m,exp}$ (mg/g)	108,21
$q_{m,cal}$ (mg/g)	105,84
$\Delta q$ (mg/g)	2,36
$k_L$ (L/mg)	0,7733
$R^2$	0,9808
<b>Modèle de Freundlich</b>	
$k_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> /L <sup>n</sup> /g)	68,1
$N$	9,22
$R^2$	0,9958
<b>Modèle de Toth</b>	
$q_{m,exp}$ (mg/g)	108,21
$q_{m,cal}$ (mg/g)	110,52
$\Delta q$ (mg/g)	2,31
$t$	3,771
$k_L$	1,906
$R^2$	0,9957
<b>Modèle de Sips</b>	
$q_{m,exp}$ (mg/g)	108,21
$q_{m,cal}$ (mg/g)	108,47
$\Delta q$ (mg/g)	0,26
$a_s$ (L/mg) <sup>1/n<sub>s</sub></sup>	0,8255
$n_s$	3,54
$R^2$	0,9979

D'après la figure 5.11 et le tableau 5.6, le modèle de Sips a produit le meilleur ajustement pour l'adsorption de la tylosine sur le charbon actif par rapport aux modèles de Langmuir, de Toth

et de Freundlich. Le modèle de Sips, qui est une combinaison entre le modèle de Langmuir et celui de Freundlich, a été établi pour décrire le phénomène d'adsorption sur des sites hétérogènes (Xia et al., 2021).

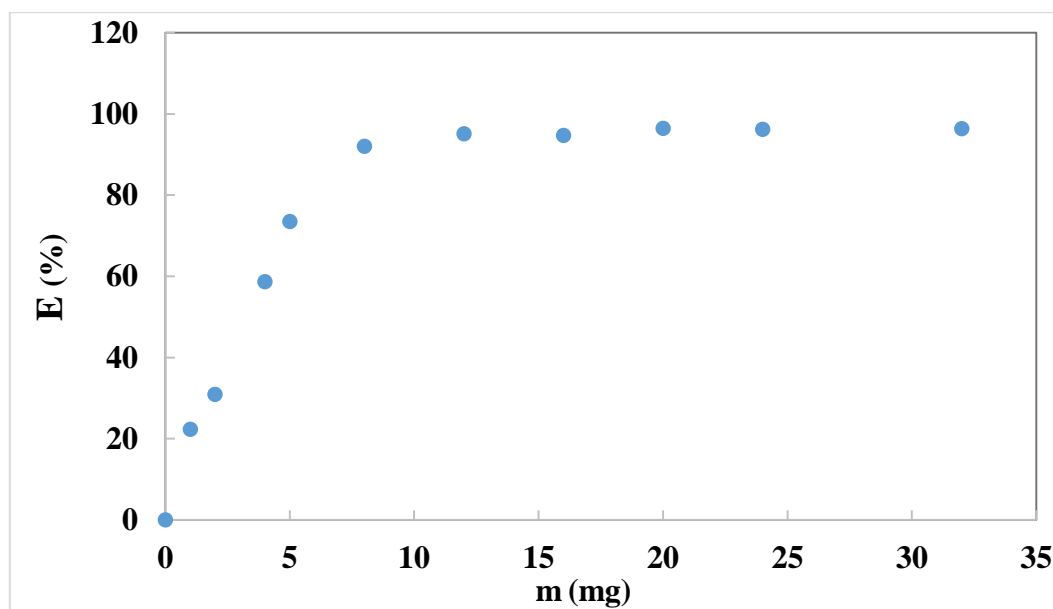
### 5.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier la capacité sorptionnelle de l'adsorbant, des essais ont été réalisés en faisant varier la masse de charbon mise en contact avec la tylosine. Ces essais ont été réalisés sous les conditions opératoires résumées dans le tableau 5.6.

**Tableau 5.6 :** Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	de 1 à 32
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de tylosine (mL)	50
Temps de contact (min)	180
pH de la solution de tylosine	Libre
Température (°C)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La variation de l'efficacité en fonction de la masse de l'adsorbant est illustrée la figure 5.13.



**Figure 5.13 :** Influence de la masse de charbon sur l'efficacité d'adsorption (V=50mL ; C<sub>0</sub>=10mg/L ; temps de contact=180min ; T=20°C ; w=500tr/min).

La figure 5.13 montre que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant entre 1 et 12 mg pour 50 mL de solution aqueuse de tylosine. Ceci s'explique par le fait que le nombre de sites actifs où les molécules de tylosine vont pouvoir se lier au charbon actif augmente avec la masse de l'adsorbant. Au-delà d'une masse de 12 mg, la courbe présente un palier qui traduit une efficacité d'adsorption maximale de 96%.

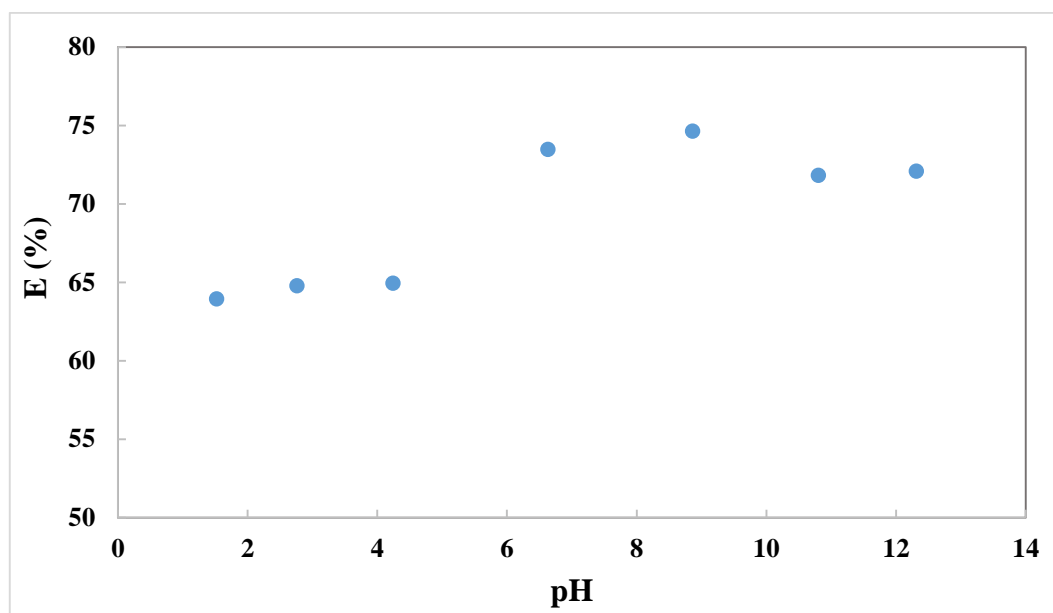
### 5.2.4. Influence du pH initial de la solution

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et la forme chimique de l'adsorbat. Ce paramètre a été étudié en ajustant le pH initial de la solution de tylosine à l'aide d'un acide fort HCl (0,1N) ou d'une base forte NaOH (0,1N). Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.7.

**Tableau 5.7 :** Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de tylosine (mL)	50
Temps de contact (min)	180
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de tylosine	de 1,5 à 12,5
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La figure 5.14 illustre la variation de l'efficacité d'adsorption du charbon en fonction du pH initial de la solution.



**Figure 5.14 : Influence du pH sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif ( $m=5\text{mg}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $C_0=10\text{mg/L}$  ; temps de contact= $180\text{min}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=500\text{tr/min}$ ).**

La figure 5.14 indique que l'efficacité d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif est plus importante en milieu basique. Pour comprendre l'influence du pH sur le phénomène d'adsorption, il est nécessaire de connaître le caractère ionique de la tylosine en fonction du pH (figure 2.4) et la charge électrostatique au niveau de la surface du charbon.

La tylosine, une base organique faible, a une charge qui dépend du pH en raison de l'ionisation de son groupe fonctionnel : diméthylamino ( $pK_a = 7,73$ ). Pour des valeurs de  $pH < pK_a$ , la charge positive du groupe amino détermine la charge de la molécule de tylosine qui est protonée sous la forme  $-\text{COOH}/-\text{NH}_3^+/-\text{OH}$  (cationique  $\text{TYL}^+$ ). Pour des valeurs de  $pH > pK_a$ , la molécule de tylosine est neutre ( $\text{TYL}^0$ ), Guo et al. (2018).

En ce qui concerne le charbon actif, son pH à charge nulle ( $pH_{zpc}$ ) est de 7,05. Pour des valeurs de  $pH < pH_{zpc}$ , la surface du charbon est chargée positivement et pour des  $pH > pH_{zpc}$ , elle est chargée négativement. Il est donc possible d'expliquer l'influence du pH du milieu sur l'efficacité d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif comme suit :

- Pour des valeurs de  $pH < 7,05$  la tylosine et le charbon sont chargés positivement. Il en résulte une répulsion entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat qui se traduit par une faible efficacité d'adsorption.
- Pour des valeurs de  $pH > 7,05$ , la molécule de tylosine devient neutre alors que le charbon est chargé négativement ( $pH > pH_{zpc}$ ). Des forces d'attraction électrostatique entre la

tylosine et le charbon favorisant la pénétration de la molécule de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant ce qui permet d'améliorer l'efficacité d'adsorption.

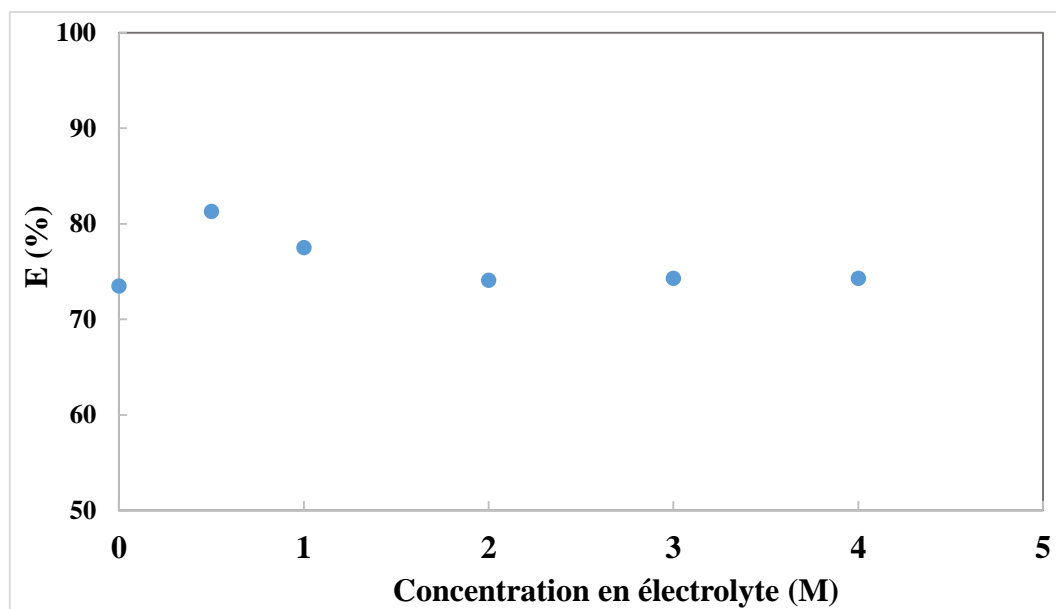
### 5.2.5. Influence de la présence d'un électrolyte à ion non commun

Dans le but d'étudier l'influence d'un électrolyte sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif, un sel a été ajouté à la solution de tylosine de manière à avoir des solutions de concentrations allant de 0,5 M à 4,0 M en NaCl. Cette étude a été menée sous les conditions opératoires précisées dans le tableau 5.8.

**Tableau 5.8 : Conditions opératoires.**

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Concentration en NaCl (M)	de 0,5 à 4,0
Volume de la solution de tylosine (mL)	50
Temps de contact (min)	180
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de tylosine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La figure 5.17 illustre les résultats expérimentaux obtenus.



**Figure 5.15 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif (m=5mg ; C<sub>0</sub>=10mg/L ; V=50mL ; temps de contact=180min ; T=20°C ; w=500tr/min).**

La figure 5.15 montre que l'adsorption de la tylosine sur le charbon actif est favorisée aux faibles concentrations de NaCl (inférieures à 1M). Pour des valeurs de concentrations plus importantes (supérieures à 1M), la présence de l'électrolyte semble ne pas avoir d'influence notable sur la capacité sorptionnelle du charbon.

A  $\text{pH} < \text{pK}_a$ , la tylosine et la surface du charbon sont chargées positivement. L'augmentation de l'efficacité d'adsorption est attribuée au fait, qu'à faibles concentrations, les anions de l'électrolyte ( $\text{Cl}^-$ ) ont la capacité d'attirer la molécule de tylosine vers la surface de l'adsorbant. Au-delà d'une concentration en NaCl de 1 M, les ions de l'électrolyte deviennent trop nombreux et se trouvent en compétition d'adsorption avec les molécules de tylosine pour occuper les sites actifs (Guo et al., 2018). Ainsi, les sites offerts par la surface sont saturés et remplis par tous les ions présents en solution (Baghriché et al., 2008).

### 5.2.6. Influence de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été conduits sous quatre températures différentes selon les conditions opératoires présentées dans le tableau 5.9.

**Tableau 5.9 : Conditions opératoires.**

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de tylosine (mL)	50
Temps de contact (min)	180
Température (°C)	5, 13, 24 et 35
pH de la solution de tylosine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Le tableau 5.11 présente les quantités adsorbées à l'équilibre et les efficacités d'adsorption de la tylosine pour les trois températures considérées.

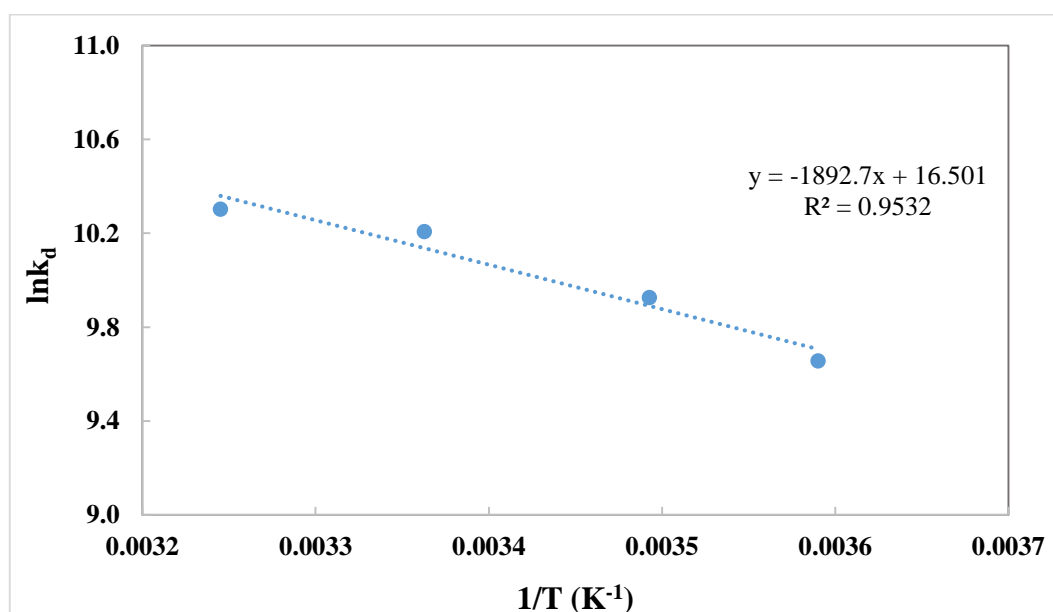
**Tableau 5.10 : Variation de la quantité adsorbée et de l'efficacité d'adsorption en fonction de la température.**

	$C_0 = 10 \text{ mg/L}$			
Température (°C)	5,4	13,2	24,2	35,1
$q_e$ (mg/g)	61,84	68,12	75,85	77,78
E (%)	60,95	67,14	73,02	74,88

Les résultats expérimentaux présentés dans le tableau 5.11 révèlent qu'aux températures élevées, l'efficacité d'adsorption de la tylosine sur le charbon est plus importante, ce mécanisme d'adsorption est donc endothermique.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'adsorption. Les grandeurs  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  sont déterminées à partir du tracé de  $\ln(k_d)$  en fonction de  $1/T$  (équation 3.13). La grandeur  $\Delta G^0$  est déduite à partir de l'équation (3.12).

Le tracé de  $\ln(k_d)$  en fonction de  $(1/T)$  est illustré par la figure 5.16.



**Figure 5.16 : Influence de la température sur l'adsorption de la tylosine sur charbon actif (m=5mg ;  $C_0=10 \text{ mg/L}$  ; V=50mL ; temps de contact=180min ; w=500tr/min).**

Le tableau 5.12 regroupe l'ensemble des paramètres thermodynamiques calculés.

**Tableau 5.11 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de la tylosine sur charbon actif.**

<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	10			
<b>ΔS<sup>0</sup> (J/mole/K)</b>	137,19			
<b>ΔH<sup>0</sup>(kJ/mole)</b>	15,74			
<b>T (K)</b>	278,5	286,3	297,3	308,2
<b>-ΔG<sup>0</sup>(kJ/mole)</b>	22,47	23,54	25,05	26,54

Du tableau 5.12, la valeur négative de  $\Delta G^0$  indique que le processus d'adsorption de la tylosine sur charbon actif est thermodynamiquement spontané. La valeur positive de  $\Delta H^0$  confirme bien que cette adsorption est endothermique. Les valeurs positives de l'entropie  $\Delta S^0$  traduisent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface de la solution adsorbant/adsorbat lors de l'interaction des molécules d'amoxicilline avec les sites d'adsorption. (Tomul et al., 2019 ; Karunanithiet al., 2017). En conclusion, l'endothermicité, le modèle cinétique de pseudo-second ordre et l'adsorption en monocouche de la tylosine sur charbon actif sont en faveur d'une adsorption chimique malgré des valeurs de  $\Delta H^0$  inférieures à 40 kJ/mole (Pezoti et al., 2016).



# **Conclusion générale**

L'eau est une richesse dont la présence est impérative pour l'épanouissement de la civilisation humaine. Elle entre dans l'utilisation en plusieurs applications industrielles et journalières. Cependant, l'eau demeure plus rare de jour en jour à cause de la pollution engendrée par la surconsommation des populations ainsi que les déchets des activités industrielles. Protéger cette ressource en limitant sa pollution est devenue la principale préoccupation, des industriels, des scientifiques et des chercheurs, ainsi que des décideurs nationaux et internationaux. De nos jours, le traitement des eaux usées est un sujet d'actualité ce qui a engendré le développement de plusieurs méthodes dans ce contexte pour afin d'éliminer les contaminants des effluents d'eaux usées et plus particulièrement les polluants pharmaceutiques. L'adsorption sur charbon est l'une des méthodes les plus répandues dans ce domaine.

Le but du travail ci-présent est la bonne compréhension du phénomène d'adsorption d'un polluant pharmaceutique (tylosine) sur charbon actif commercial.

La caractérisation physico-chimique du charbon (analyse granulométrique, pH, pH au point de charge nulle, taux d'humidité, masses volumiques et surface spécifique) a révélé que le charbon a un caractère acide et une structure poreuse. Sa surface spécifique importante fait que ses capacités sorptionnelles sont élevées.

Les essais d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ont été réalisés en mode batch. Les résultats de l'étude de l'influence de différents paramètres comme le temps de contact, la concentration initiale en tylosine, la masse de charbon actif, le pH initial de la solution, la présence de sels inorganiques et la température sur la rétention de l'antibiotique peuvent être résumés comme suit :

- L'adsorption de la tylosine sur charbon actif est rapide. Pour les trois concentrations 10 mg/L, 20 mg/L et 30 mg/L en tylosine, l'équilibre est atteint au bout de 120 minutes ;
- La quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration initiale en tylosine. Elle passe de 76,09 mg/g pour une concentration initiale de 10mg/L à près de 96,62 mg/g pour une concentration initiale de 30 mg/L ;
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter les cinétiques d'adsorption de la tylosine sur charbon actif ;
- l'isotherme d'adsorption de la tylosine sur le charbon actif est de type L. Elle est bien illustrée par le modèle d'isotherme Sips qui est une combinaison des deux modèles de Langmuir et de Freundlich,
- La masse d'adsorbant influe sur la capacité d'adsorption. Au-delà d'une masse de 12 mg du charbon, l'efficacité d'adsorption atteint plus de 96%.

- l'efficacité d'adsorption dépend du pH initial de la solution. Elle augmente en milieu basique et diminue en milieu acide ;
- La présence d'un sel inorganique (comme le NaCl) conduit à la diminution de l'efficacité d'adsorption du charbon ;
- L'adsorption de la tylosine sur le charbon actif est favorisée aux hautes températures ;
- l'étude thermodynamique révèle que l'adsorption de la tylosine sur le charbon actif est spontanée, endothermique et de nature chimique.

Cette étude montre que l'adsorption de la tylosine sur charbon peut être une bonne alternative pour le traitement des rejets des stations d'épuration des eaux usées. Le passage à l'échelle pilote nécessite une étude préalable en mode continu pour définir l'influence de certains paramètres non pris en considération. La rentabilité de ce procédé devra être vérifiée par le biais d'une étude technico-économique.

**Références Bibliographiques****A**

- ABDALLAH, Wisem. Production and characterization of activated carbon from sulphonated styrene divinylbenzene copolymer [en ligne]. Thèse de Master : Génie chimique. Ankara : the Middle East Technical University, 2004. [consulté le 19/04/2021]. Disponible à l'adresse : <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12605498/index.pdf>
- ABRAR, Faisal. Zeolite Adsorbents and Catalysts for the Recovery and Production of Biochemicals [en ligne]. Thèse de Doctorat : Génie chimique. Luleå : Luleå University of Technology 2016 [consulté le 08/05/2021]. Disponible à l'adresse : <https://www.pdfdrive.com/zeolite-adsorbents-and-catalysts-for-the-recovery-and-production-of-biochemicals-e58597248.html>.
- ADEYEMO, A.Aderonke, ADEOYE, O.Idowu, BELLO, S.Olugbenga. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Application of Water Sciences*. 2017, vol.7, pp. 543–568. doi : 10.1007/s13201-015-0322-y.
- AHNERT, Falk, ARAFAT, Hassan, PINTO, Neville. A Study of the Influence of Hydrophobicity of Activated Carbon on the Adsorption Equilibrium of Aromatics in Non-Aqueous Media. *Adsorption*. 2003, vol.9, pp. 311–319. Doi : 10.1023/A:1026271830072.
- AKHTAR Naveed, KHAN, A.Barkat, MAHMOOD, Tariq, PARVEEN, Rashida, QAYUM, Mughal, ANWAR, Masood, FAROOQ, Muhammad. Formulation and evaluation of antisebum secretion effects of sea buckthorn w/o emulsion. *Journal of Pharmacy and BioAllied Sciences*. 2010, vol.2, n°1, pp. 13-17. Doi : 10.4103/0975-7406.62698.
- AKTAS, Özgür, ÇEÇEN, Ferhan. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol.141, n°3, pp.769-777. ISSN : 0304-3894.
- ALATRACHE, Ali, LAOUFI, Nadia, PONS, Nicolas, VAN DEIK, Jan. Tylosin abatement in water by photocatalytic process. *Water Science & Technology*. 2010, vol.62, n°2, 435-441. Doi : 10.2166/wst.2010.928.
- AL-GHOUTI, A.Mohammad, DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, vol.393, pp. 1-22. ISSN : 0304-3894.

- AL-GHOUTI, A.Mohammad, RAZAVI, M.Mariam M. Water reuse: Brackish water desalination using *Prosopis juliflora*. *Environmental Technology & Innovation*. 2020, vol.17, pp. 1-16. ISSN : 2352-1864.
- ALI, Imran. Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. *Separation & Purification Reviews*. 2013, vol.43, n°3, pp. 175–205. ISSN: 1542-2119.
- AMIALI, Malek, SHAMSUZZAMAN, Farooq. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*. 1996, vol.42, n°11, pp. 3191–3201. Doi:10.1002/aic.690421120.
- ANIRUDHAN, T.S, BRINGLE, C.D., RADHAKRISHNAN, P.G., Heavy metal interactions with phosphatic clay: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol.200–202, pp. 149-157. ISSN 1385-8947.
- ANP (Académie Nationale de Pharmacie). Médicaments et environnement [En ligne]. 2008. 59 p. [Consulté le 13/06/2021]. Disponible sur : [https://www.acadpharm.org/dos\\_public/Rapport\\_Medicaments\\_Environnement\\_2008.04.24\\_VF.pdf](https://www.acadpharm.org/dos_public/Rapport_Medicaments_Environnement_2008.04.24_VF.pdf)
- ARBAAN, Nur Shuhada binti, MARZUKI,Azeema. Toxic & Hazardous waste management. *Hakcipta Terpelihara*. 2019. 184 p. ISBN : 978-967-2096-45-0.
- ASKALANY, A.Ahmed, SALEM, Mohamed, SAHA, B.Bidyut. An overview on adsorption pairs for cooling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, vol.19, pp. 565-572. ISSN : 1364-0321.
- AYAWEI, Nimibofa, EBELEGI, A.Newton, WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. 2017, article ID 3039817, pp. 1–11. Doi:10.1155/2017/3039817
- AZEVEDO, Diana, ARAUJO, Cassia, BASTOS-NETO, Moises, TORRES, Enrico, JAGURIBE, CAVALACANTE, Celio. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) p 361–364.

## B

- BAGHERI, Habib, ROOSTAIE, Ali, BAKTASH, Mohammad. A chitosan–polypyrrole magnetic nanocomposite as  $\mu$ -sorbent for isolation of naproxen. *Analytica Chimica Acta*. 2014, vol.816, pp. 1-7. ISSN 0003-2670.

- BAGHRICHE, Oualid., DJEBBAR, Kamel Ezzine., SEHILI, Tahar. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthylène) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Journal of Sciences and Technology*. 2008, vol.27-B, pp. 57-62. ISSN : 1111-5941.
- BALASEM, Layla. Equations Adsorption Isotherms for Biuret on Soils, Paper and Cortex Plant application of the Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, Flory-Huggins, Halsey, and Harkins-Jura. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. 2017, vol.4, n°5, pp. 9-20. ISSN : 2349-0403.
- BANDOSZ, Teresa. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier 2006. 588 p. ISBN : 978-12-370536-5.
- BARCELO, Damià. Emerging pollutants in water analysis. *Trends in analytical chemistry*. 2003, vol.22, n°10, pp. 14-16. ISSN : 0165-9936.
- BARFORD, P.John, A.W.M. Ip, MCKAY, Gordon. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, vol.337, Issue 1, pp. 32-38. ISSN : 0021-9797.
- BELAID, Kumar Djamel, KACHA, Smaïl. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*. 2011, vol.24, n°2, pp. 131-144. ISSN : 1718-8598.
- BELHACHEMI, Meriem, ADDOUN, Fatima, SILVESTRE-ALBERO, Joaquín, SEPULVEDA-ESCRIBANO, Antonio. Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, vol.86, n°1, pp. 168-172. ISSN : 0165-2370.
- BELKHEIRI, Daouia. Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un charbon actif d'origine végétale : le grignon d'olive [en ligne]. Thèse de Magister : Chimie industrielle. Alger : USTHB, 2007. [consulté le 18/04/2021]. Disponible à l'adresse : <https://repository.usthb.dz/handle/123456789/2625>.
- BENAMOR, Taissire. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée [En ligne]. Thèse de Doctorat : Chimie des matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00705930/document>.
- BINIAK, Stanislaw, ANDRZAJ, Swiatkowski, PAKULA, Maćiej. *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker Inc, New York, 2001. Vol.27. Pp. 125-225.

- BIRKETT, Jason, LESTER, John. Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. Lewis publishers 2003. 312 p. ISBN : 1-84339-031-0.
- BOCALY, Melissa. Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques. Office International de l'Eau. Disponible sur : [oieau.fr/eaudoc/system/files/documents/44/224454/224454\\_doc.pdf](http://oieau.fr/eaudoc/system/files/documents/44/224454/224454_doc.pdf).
- BOTTANI, Eduardo, TASCONE, Juan. Adsorption by Carbons. Elsevier 2008. 741 p. ISBN : 987-0-08-044464-2.
- BOUND, Jonathan, VOULVOULIS, Nikolaos. Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. Environmental Health Perspectives. 2005, vol.113, n°, pp. 1705–1711. doi: 10.1289/ehp.8315
- BOUTILLARA, Yasmine, TOMBEUR, Jean Louis, DE WEIRELD, Guy, LODEWYCKX, Peter. In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl<sub>2</sub> and its application to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S capture by activated carbons. Chemical Engineering Journal. 2019, vol.372, pp. 631-637. ISSN : 1385-8947.
- BRECK, Donald. Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry, and Use. John Wiley & Sons 1974. 784 p. ISBN : 978-1-5231-1452-8.
- Brunauer, Stephen, Deming, L. Stephen., Deming, W. Edward., & Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. Journal of the American Chemical Society. 1940, vol.62, n°7, pp. 1723–1732. Doi:10.1021/ja01864a025.
- BUBANALE, Sadashiv, SHANKAR, Shiv. History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon. International Journal of Engineering Research & Technology. 2017, vol.6, n°06, pp. 495-498. ISSN: 2278-0181.
- BUSH, Edward, BIEHL, Goerge. Use of antibiotics and feed additives by U.S. pork producers. Proceedings of U.S. Animal Health Association, Hershey, PA, Nov 1-8. U.S. Animal Health Association, St. Joseph, MO.
- BUXTON, Herbert, KOLPIN, Dana. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams. Water Encyclopedia. 2005, vol.36, n°06, pp. 1202-1211. Doi : 10.1002/047147844X.gw2107 ;

## C

- CARABINEIRO, Sónia, PEREIRA, Fernando, ÓRFAO, José, FIGUEIREDO, José. Surface chemistry of activated carbons. In : activated carbons classification properties and applications. New York : Nova Science Publishers, 2011, pp. 125-169.

- CASHINA, B.Veronica, ELDRIDGEA, S.Daniel, ZHAOB, Dongyuan, YUA, Aimin. Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: A Review. *Environmental Science Water Research and Technology*. 2018, vol.4, n°2, pp. 110-128. Doi : 10.1039/c7ew00322f.
- ÇEÇEN, Ferhan, AKTAS, Özgür. *Activated Carbon for Water and Wastewater : Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Wiley-VCH 2012. 409 p. ISBN : 978-3-527-32471-2..
- CHEN, Heng, HAHSISHO, Zaher. Fast preparation of activated carbon from oil sands coke using microwave-assisted activation. *Fuel*. 2012, vol.95, pp. 178-182. ISSN : 0016-2361.
- CHEN, Jiaping, YIACOUMI, Sotira, BLAYDES, G.Timothy. Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon. *Separations Technology*. 1996, vol.6, Issue 2, pp. 133-146. ISSN : 0956-9618.
- CHEN, Xiaojing, GUO, Yanxia, CUI, Jinglei, ZHANG, Huirong, CHENG, Fangqin, ZOU, Yan. Activated carbon preparation with the addition of coke-making by-product—coke powder:Texture evolution and mechanism. *Journal of Cleaner Production*. 2019, vol.237. ISSN : 0959-6526.
- CHEN, Xing-jie, WANG, Ya, LIU, Lu-lu, CUI, Ji-fang, GAN, Ming-yuan, SHUM, H.K.David, CHAN C.K.Raymond. The effect of implementation intention on prospective memory: A systematic and meta-analytic review. *Psychiatry Research*, 2015, vol.226, n°1, pp. 14-22. ISSN 0165-1781.
- CHEN, Yiyong, ZHANG, Dejin. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium Bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin, *Chemical Engineering Journal*. 2014, vol.254, pp. 579-585. ISSN : 1385-8947.
- CHENG, Hongyang, Scott, Steven. Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions : I. Material Aspects. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003, vol.150, n°2, D17-D24. ISSN : 0013-4651.
- CHEREMISINOFF, Paul Nicholas. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth Heinemann 2002. 576 p. ISBN : 0-7506-7498-9.
- CHERIFI, Mouna, ZIATI, Mounir. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes-. *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007)* 187 – 192.



- CHIANG, Li-Choung, CHANG, Juu-En, WEN, Ten-Chin. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*. 1995, vol.29, n°2, pp. 671-678, ISSN 0043-1354.
- CHOPRA, Shruti, SCHEPDAEL, Ann Van, HOOGMARTENS, Jos, ADAMS, Erwin. Characterization of impurities in tylosin using dual liquid chromatography combined with ion trap mass spectrometry. *Talanta*. 2013, vol.106, pp. 29-38. ISSN : 0039-9140.
- CHOR, Chin Hoong. Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds. *Carbon*. 1981, vol.19, pp. 175-186. ISSN : 0008-6223.
- CHOWDHURY, Pradip, MEKALA, Samuel, DREISBACH, Frieder, GUMMA, Sasidhar. Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity, *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012, vol.152, pp. 246-252. ISSN : 1387-1811.
- COUDERC, Paul, DONNET, Jean-Baptiste. Etude de la texture poreuse des charbons et charbons actifs minéraux. *Carbon*. 1970, vol.8, pp. 63-75.
- CREANGA, M.Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) [en ligne]. Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Institut National Polytechnique 2007 [Consulté le 05/05/2021]. Disponible sur : <https://oatao.univ-toulouse.fr/7642/1/manole.pdf>.
- CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *J of Progress in Polymer Science*. 2008, vol.33, n°4, pp. 399-447. ISSN : 0079-6700.
- CRITTENDEN, Barry, THOMAS, John. Adsorption technology and design. Butterworth Heinemann. 1998. 282 p. ISBN : 0-7506-1959-7.

## D

- DABROWSKI, Alex. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001, vol.93, n°1–3, pp. 135-224. ISSN : 0001-8686.
- DABROWSKI, Andrzej. Adsorption-from theory to practice. Elsevier Science. 2001, vol.93, pp. 135-224. ISSN : 0001-8686.

- DAUGHTON, Christian, TERNES, Thomas. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*. 1999, vol.107, n°6, pp. 907–938. Doi : 10.1289/ehp.99107s6907.
- DE LIGUORO, Marco, CIBIN, Veronica, CAPOLONGO, Francesca, HALLING-SORENSEN, Bent, MONTESISSA, Clara. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. *Chemosphere*. 2003, vol.52, n°1, pp.203-212. ISSN : 0045-6535.
- DE LIGUORO, Marco, MONTESISSA, Clara, ANFOSSI, Paola, ANGELETTI, Roberto. Determination of tylosin residues in pig tissues using high-performance liquid chromatography. *Analyst*. 1998, vol.123, pp. 1279-1282. Doi : 10.1039/A708004B.
- DEHMANI, Younes, EL KHALKI, Oumayma, MEZOUGANE, Hafid, ABOUARNADASSE, Sadik. Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays. *Chemical Data Collections*. 2021, vol.33, 100674. ISSN 2405-8300.
- DELGADO, Nasly, CAPPARELLI, Alberto, NAVARRO, Agustín, MARINO, Damián. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*. 2019, vol.236, pp. 301-308. ISSN : 0301-4797.
- DERTRICH, Daniel, WEBB, Simon, PETRY, Thomas. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. *Toxicology Letters*. 2002, vol.131, n°1–2, pp. 1-3. ISSN : 0378-4274.
- DEVREESE, Mathias, OSSELAERE, Ann, GOOSSENS, Joline, VANDENBROUCKE, Virginie, DE BAERE, Siegrid, DE BACKER, Patrick, CROUBELS, Siska. Interaction between tylosin and bentonite clay from a pharmacokinetic perspective. *The Veterinary Journal*. 2012, vol.194, n°3, pp. 437-439, ISSN : 1090-0233.
- DI BENEDETTO, Dominique, BREUIL, Philippe. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. *Technique de l'ingénieur*. 2007, 29 p. Réf : P2795 V2.
- DIBAN, Nazely, RUIZ, Gema, URTIAGA, Ane, ORTIZ, Inmaculada. Recovery of the main pear aroma compound by adsorption/desorption onto commercial granular activated carbon: Equilibrium and kinetics, *Journal of Food Engineering*. 2008, vol.84, n°1, pp. 82-91. ISSN 0260-8774/

- DORONIN, Mikhail. Adsorption on interstellar analog surfaces : from atoms to organic molecules [en ligne]. Thèse de Doctorat : Physique. Ile de France université de pierre et marie curie 2015 [consulté le 05/05/2021]. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01238850>.
- DOTTO, Guilherme Luiz, SELLAOUI, Lotfi, LIMA, Eder, BEN LAMINE, Abdelmottaleb. Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni(II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling, *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol.220, pp.129-135. ISSN : 0167-7322.
- DUBININ, Mikhail. Surface and Porosity of Adsorbents. *Russian Chemical Reviews*. 1982, vol.51, n°7. ISSN : 1065-1074.

### E

- Elovich, S.Y., Larinov, O.G. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid. *J of Izvestiya Akademii Nauk*. 1962. 2, p 209-216.
- EVERETT, Derrik. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *J of Pure and Applied Chemistry*. 1972, vol.31, n°4, pp. 577-638. Doi: 10.1351/pac197231040577.

### F

- FAN, Hong-Lei, LI, Lei, ZHOU, Shao-Feng, LIU, You-Zhi. Continuous preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles combined with surface modification by L-cysteine and their application in heavy metal adsorption. *Ceramics International*. 2016, vol.42, n°3, pp. 4228-4237. ISSN : 0272-8842.
- FAN, Hong-Lei, LI, Lei, ZHOU, Shao-Feng, LIU, You-Zhi. Continuous preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles combined with surface modification by L-cysteine and their application in heavy metal adsorption. *Ceramics International*. 2016, vol.42, n°3, pp. 4228-4237. ISSN : 0272-8842.
- FARRE, Marinel, PEREZ, Sandra, KANTIANI, Lina, Barceló, Damià. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2008, vol.27, n°11, pp. 991-1007. ISSN : 0165-9936.

- FARRE, Marinella, KANTIANI, Lina, PETROVIC, Mira, PEREZ, Sandra, BARCELO, Damià. Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *Journal of Chromatography A*, 2012, vol.1259, pp. 86-99, ISSN : 0021-9673.
- FAUST, D.Samual, ALY, M.Osman. Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth Publisher 1987. 509 p. ISBN : 0-409-90000-1.
- FELIS, Ewa., KALKA, Joanna., SOCHACKI, Adam., KOWALSKA, Katarzyna., BAJKACZ, Sylwia., HARNISZ, Monika., KORZENIEWSKA, Ewa. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment-occurrence and environmental implications. *J of Pharmacology*. 2020. 866(172813), p 1-15.
- FERREIRA, Carla, NUNES, Bruno, ALMEIDA, José, GUILHERMINO, Lúcia. Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, vol.67, n°3, pp. 452-458, ISSN : 0147-6513.
- Food and Drug Administration of the United States (FDA). Green book and animal drugs [En ligne]. 2021. National Library of Medicine. [Consulté le 18/06/2021]. Disponible sur : <http://purl.access.gpo.gov/GPO/LPS31502>
- FORGACS, Esther, CSEHATI, Tibor, OROS, Gyula. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. 2004, vol.30, n°7, pp. 953-971. ISSN 0160-4120.
- FRASCARI, Dario, BACCA, A.E.Molina, ZAMA, Fabiana, BERTIN, Lorenzo, FAVA, Fabio, PINELLI, Davide. Olive mill wastewater valorisation through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. *Chemical Engineering Journal*. 2016, vol.283, pp. 293-303, ISSN : 1385-8947.
- FU, Heyun, YANG, Liuyan, WAN, Yuqiu, XU, Zhaoyi, ZHU, Dongqiang. Adsorption of Pharmaceuticals to Microporous Activated Carbon Treated with Potassium Hydroxide, Carbon Dioxide, and Steam. *Journal of Environmental Quality*. 2011, vol.40, n°6, pp. 1886-1894. Doi : 10.2134/jeq2011.0109.
- FU, Ling, HUANG, Tao, WANG, Shuo, WANG, Xiaohong, SU, Limin, LI, Chao, ZHAO, Yuanhui. Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action. *Chemosphere*. 2017, vol.168, pp.217-222. ISSN : 0045-6535.

**G**

- GAO, Yuan, YUE, Qinyan. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment* 746 (2020). ISSN : 0048-9697
- GERCEL, Özgül, ÖZCAN, Adnan, ÖZCAN, Safa, GERCEL, Ferdi. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science*. 2006, vol.253, n°11, pp. 4843-4852. ISSN : 0169-4332.
- GHORBEL-Abid, Ibtissem, TRABELSI-Ayadi, Malika. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015, vol.8, n°1, pp. 25-31, ISSN : 1878-5352.
- GILES, C.Charles, SMITH, David. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974, vol.47, n°3, pp. 755–765. Doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5.
- GOLET, Eva, XIFRA, Irene, SEIGRIST, Hansruedi, ALDER, Alfredo, GIGER, Walter. Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *Environmental Science Technologies* 2003, vol.37, n°15, pp. 3243–3249. Doi : 10.1021/es0264448
- GRAU, Javier Mario, VERA, Carlos Román, PARERA, José Miguel. Preventing self-poisoning in [Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>] mixed catalysts for isomerization-cracking of heavy alkanes by prereduction of the acid function, *Applied Catalysis A: General*. 2002, vol.227, n°1–2, pp. 217-230. ISSN : 0926-860X.
- GULCAY, Ezgi, ERUCAR, Ilknur. Molecular simulations of COFs, IRMOFs and ZIFs for adsorption-based separation of carbon tetrachloride from air. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2019, vol.86, pp. 84-94. ISSN : 1093-3263.
- GUNAY, Ahmet, ARSLANKAYA, Ertan, TOSUN, İsmail. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol.146, n°1–2, pp. 362-371. ISSN 0304-3894.
- GUO, Jiahua, SELBY, Katherine, BOXALL, Alistair. Comparing the sensitivity of chlorophytes, cyano- bacteria, and diatoms to major-use antibiotics. *Environmental Toxicology Chemistry*. 2016, vol.35, pp.2587–2596. Doi : 10.1002/etc.3430.

- GUO, Xuetao, GE, Jianhua, YANG, Chen, WU, Renren, DANG, Zhi, LIU, Shaomin. Sorption behavior of tylosin and sulfamethazine on humic acid: Kinetic and thermodynamic studies. *RSC Advances*. 2015, vol.5, n°72, pp. 58865-58872. Doi : 10.1039/c5ra08684a.
- GUO, Xuetao, MIAO, Yu, YANG, Chen, ZHANG, Qian, GAO, Liangmin, Hu, Youbiao. Sorption of tylosin on black carbon from different sources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, vol.4, n°3, pp. 3393-3400. ISSN : 2213-3437.
- GUO, Xuetao, YANG, Chen, DANG, Zhi, ZHANG, Qian, LI, Yanjie, MENG, Qingyu. Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite. *Chemical Engineering Journal*. 2013, vol.223, pp. 59-67. ISSN : 1385-8947.
- GUO, Yingqing, DU, Erdeng. The Effects of Thermal Regeneration Conditions and Inorganic Compounds on the Characteristics of Activated Carbon Used in Power Plant. *Energy Procedia*. 2012. vol.17, Part A, pp. 444-449. ISSN : 1876-6102.
- GURDEEP, Raj. *Surface Chemistry*. GOEL Publishing House. 2002. 164 p. ISBN : 81-87224-63-0.

## H

- HALLING-SORENSEN, Bent, SENGELOV, Gitte, INGERSLEV, Flemming. Reduced Antimicrobial Potencies of Oxytetracycline, Tylosin, Sulfadiazin, Streptomycin, Ciprofloxacin, and Olaquinox Due to Environmental Processes. *ARCHIVES OF Environmental Contamination and Toxicology*. 2013, vol.44, pp. 7–16. DOI: 10.1007/s00244-002-1234-z
- HAMILL, Lee, HANEY, Matthew. Tylosin, a New Antibiotic : II. Isolation, Properties, and Preparation of Pesmycosin, a Microbiologically Active Degradation Product. *Antibiotics & Chemotherapy*. 1961, Vol.11, n°5, pp.328-334. Ref : 19612704857.
- HAN, Runping, ZHANG, Lijun, SONG, Chen, ZHANG, Manman, ZHU, Huimin, ZHANG, LiJuan. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*. 2010, vol.79, n°4, pp. 1140-1149. ISSN : 0144-8617.
- HAN, Yanhe, QUAN, Xie, CHEN, Shuo, WANG, Shibo, ZHANG, Yaobin. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their

- surface physicochemical characterizations. *Electrochimica Acta*. 2007, vol.52, n°9, pp. 3075-3081, ISSN : 0013-4686.
- HAN, Yanhe, QUAN, Xie, CHEN, Shuo, ZHAO, Huimin, CUI, Chunyue, ZHAO, Yazhi. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology*. 2006, vol.50, n°3, pp. 365-372, ISSN : 1383-5866.
  - HASSLER, John. Active carbon. *Journal of the American Pharmaceutical Association*. 1951, vol.40, n°8, pp. 418-419. Doi : <https://doi.org/10.1002/jps.3030400825>.
  - HENKEL, James. Essentials of drug product quality. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1978.
  - HIRSCH, Roman, TERNES, Thomas, HABEER, Klaus, KRATZ, Karl-Ludwig. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*. 1999, vol.225, n°1–2, pp. 109-118. ISSN 0048-9697.
  - HO, Yuh-Shan, MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999, vol.34, n°5, pp. 451-465. ISSN : 1359-5113.
  - HO, Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 2004, vol.49, n°1, pp. 171-177. Doi : [10.1023/b:scie.0000013305.99473.cf](https://doi.org/10.1023/b:scie.0000013305.99473.cf)
  - HORIE, Masakazu, SAITO, Koichi, ISHII, Rie, YOSHIDA, Terumitsu, HARAMAKI, Yukari, NAKAZAWA, Hiroyuki. Simultaneous determination of five macrolide antibiotics in meat by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1998, vol.812, n°1–2, pp. 295-302. ISSN : 0021-9673.
  - HUANG, Pei-Hsing, CHEN, Hao-Hsiang. Adsorption of Carbon Dioxide onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shells. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*. 2015, Vol.2015, Article ID 106590, 10 pages.
  - HUNG, Yung-Tse, LO, Howard, WANG, Lawrence, TARICSKA, Jerry, LI, Kathleen Hung. Granular activated carbon adsorption : *Handbook of Environmental Engineering – vol. 3: Physicochemical Treatment Processes* 2005. pp. 573-633. ISBN: 978-1-59259-820-5.
  - HWANG, Anna, JI, Wonhyun, KWEON, Boyoun, KHIM, Jeehyeong. The physico-chemical properties and leaching behaviors of phosphatic clay for immobilizing heavy metals. *Chemosphere*. 2008, vol.70, n°6, pp. 1141-1145. ISSN 0045-6535.



**I**

- IFTEKHAR, Sidra, SRIVASTAVA, Varsha, SILLNAPAA, Mika. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*. 2017, vol.320, pp.151-159. ISSN 1385-8947.
- IHEANACHO, Ositadinma Chamberlain, NWABANNE, Joseph Tagbo, OBI, Christopher Chiedozi, ONU, Chijioke Elijah. Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2021, vol.36, pp. 80-93, ISSN : 1026-9185.
- INGLEZAKIS, Vassilis, POULOPOUKOS, Stavros. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis : Design of operations and environmental applications*. Elsevier 2006. 602 p. ISBN : 987-0-444-52783-7.
- INGLEZAKIS, Vassilis. *adsorption, ion exchange and catalysis*. Elsevier 2006. 614 p. ISBN: 978-0-08-046366-7.

**J**

- JAGWE, Joseph, OLUPOT, Peter. Synthesis and application of Granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2021, ISSN : 2369-9698.
- JEIRANI, Zahra, HUI NIU, Catherine , SOLTAN, Jafar. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *Reviews in Chemical Engineering*. 2017, vol.33, n°5, pp. 491-522. Doi : 10.1515/revce-2016-0027.
- JENKINS, Gwilym, KAWAMURA, Kiichiro. *Polymeric Carbons Carbon Fibre, Glass and Char*. Cambridge University Press 2011. 188 p. ISBN : 978-0-52-110678-8.
- JI, Liangliang, LUI, Fengling, XU, Zhaoyi, ZHENG, Shourong, ZHU, Dongqiang. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. *Environmental Science & Technology*. 2010, vol.44, n°8, pp. 3116-3122. Doi : 10.1021/es903716s.
- JIANG, Yong, XIE, Qiang, ZHANG, Yanhai, GENG, Cuiyu, YU, Bin, CHI, Juan. Preparation of magnetically separable mesoporous activated carbons from brown coal with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019, vol.29, n°3, pp. 513-519, ISSN : 2095-2686.



- JIANGA, Changle, YAKABOYLU, Gunes. Activated carbons prepared by indirect and direct CO<sub>2</sub> activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes. *Renewable Energy*. 2020, vol.155. ISSN: 0960-1481.
- JL, Figueiredo, MFR, Pereira, MMA, Freitas, JJM, Órfão. Characterization of active sites on carbon catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol.46. ISBN :4110-4115.
- JONES, Oliver, LESTER, John, VOULVOULIS, Nick. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*. 2005, vol.23, n°4, pp. 163-167. ISSN 0167-7799 ;
- JUSOH, Ahmad, HARTINI, Hajjar, ALI, Nora'aini, ENDUT, Azizah. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology*. 2011, vol.102, n°9, pp.5312-5318. ISSN : 0960-8524.

## K

- KANEKO, takahiro, DOUGHERTY, Thomas. Macrolide Antibiotics, *Comprehensive Medicinal Chemistry II*. Elsevier. 2007, pp. 519-566. ISBN : 9780080450445.
- KANFER, Isadore, SKINNER, Michael, WALKER, Roderick. Analysis of macrolide antibiotics. *Journal of Chromatography A*. 1998, vol.812, n°1-2, pp. 255-286, ISSN : 0021-9673.
- KANIA, Nicolas. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau [en ligne]. Thèse de Doctorat : Chimie organique et macromoléculaire. Lille : université d'Artois 2010. [consulté le 25/04/2021]. Disponible à l'adresse : <https://www.pdfdrive.com/le-charbon-actif-e43703382.html>.
- KARANFIL, Tanju, DASTGHEIB, Seyed. Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas Phase, and Water Vapor Adsorption Studies. *Environmental science technology*. 2004, vol.38, n°22, pp. 5834-5841. Doi : 10.1021/es0497936.
- KARANFIL, Tanju, KILDUFF, James. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. *Environmental Science and Technology*. 1999, vol.33, n°18, pp. 3217-3224. Doi : 10.1021/es981016g.
- KARNAUKHOV, Aleksandr, FENELONOV, Vladimir, GAVRILOV, Andrey. Study of the effect of surface chemistry and adsorbent texture on adsorption isotherms by

- comparative method. *Pure and Applied Chemistry*. 1989, vol. 61, n°11, pp. 1913-1920. Disponible sur : <https://old.iupac.org/publications/pac/1989/pdf/6111x1913.pdf>.
- KARUNANITHI, Rajasekar, SIK OK, Yong, DHARMARAJAN, Rajarathnam, AHMAD, Mahtab, SESHADRI, Balaji, BOLAN, Nanthi, NAIDU, Ravi. Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar. *Environmental Technology & Innovation*. 2017, vol.8, pp. 113-125. ISSN : 2352-1864.
  - KAUR, Harkirat, BANSIWAL, Amit, HIPPARGI, Girivyankatesh, POPHALI, Girish. Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, vol.25, pp. 20473–20485. Doi : 10.1007/s11356-017-0054-7
  - KAWANO, Takayuki, KUBOTA, Mitsuhiro, ONYANGO, Maurice, WATANABE, Fujio, MATSUDA, Hitoki. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied Thermal Engineering*. 2008, vol.28, n°8–9, pp. 865-871. ISSN : 1359-4311.
  - KEESHWAR, Aditya Rajeev, KUMAR, Ponnusamy Senthil, REVELLAME, D.Emmanuel, GANG, D.Daniel, ZAPPI, E.Mark, SUBRAMANIAM, Ramalingam. Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. *Journal of Cleaner Production*. 2018, vol.193, pp. 1-13. ISSN : 0959-6526.
  - KHALILI, Nasrin, CAMPBELL, Marta, SANDI, Giselle, GOLAS, Janusz. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*. 2000, vol.38, n°14, pp. 1905-1915. ISSN 0008-6223.
  - KHATAEE, Amirreza, ABER, Soheil, ZAEI, Mahmoud, SHEYDAEI, Mohsen. Environmental applications of activated carbon and carbon nanotubes. In : *activated carbons classification properties and applications*. New York : Nova Science Publishers, 2011, pp. 1-93.
  - KIM, Jun-Soo, JUNG, Chong-Hun, OH, Won-Zin, RYU, Seung-Kon. Electrosorption and Separation of Co<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> Ions from Decontaminated Liquid Wastes. *Carbon Science*. 2002, vol.3, n°1, pp. 6-12. ISSN :2233-4998.
  - KLASS, Donald. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Elsevier 1998. 606 p. ISBN : 978-0-12-410950-6.

- KLINE, Allison, PINCKNEY, James. Size-selective toxicity effects of the antimicrobial tylosin on estuarine phytoplankton communities. *Environmental Pollution*. 2016, vol.216, pp. 806-810. ISSN : 0269-7491.
- KOOPAL, K.Luuk, VAN RIEMSDIJK, H.Willem, BENEDETTI, Marc. Analytical Isotherm Equations for Multicomponent Adsorption to Heterogeneous Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1994, vol.166, n°1, pp. 51-60. ISSN 0021-9797.
- KUBOTA, Yoshihiro, INGAKI, Satoshi, TAKECHI, Kazuyoshi. Hexane cracking catalyzed by MSE-type zeolite as a solid acid catalyst. *Catalysis Today*. 2014, vol.226, pp. 109-116, ISSN : 0920-5861.
- KUMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*. 2009, vol.75, pp. 417-434. ISSN : 0045-6535.
- KUMMERER, Klaus. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*. 2001, vol.45, n°6–7, pp. 957-969. ISSN 0045-6535.
- KUNTZEL, Jochen, HAM, Robert, MELIN, Thomas. Regeneration of Hydrophobic Zeolites with Steam. *Chemical Engineering and technology*. 1999, vol.22, n°12, pp. 991-995. ISSN :1521-4125.
- KWIATKOWSKI, James. Surface chemistry of activated carbons. Nova Science Publishers 2012. 572 p. ISBN : 978-1-61209-684-1.
- KWIATKOWSKIA, Mirosław, BRONIEKB, Elżbieta. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*. 2018, vol.115, pp. 64-73. ISSN : 0961-9534.

## L

- LAABD, Mohamed, EL JAOUHARI, Abdelhadi, CHAFAI, Hafsa, AARAB, Nouh, BAZZAOUI, Mohammed, ALBOURINE, Abdallah. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *Journal Materials Environmental Science*. 2015, vol.6, n°4, pp. 1049-1059. ISSN : 2028-2508.
- LAGALY, Gerhard, BERGAYA, Faiza. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Developments in Clay Science*. Elsevier. 2006, vol.1, pp. 1-18. ISSN : 1572-4352.

- LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J of the American Chemical Society*. 1918, vol.40, n°9, pp. 1361-1403. Doi:10.1021/ja02242a004.
- LARDY-FONTAN, Sophie. Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Thèse de Doctorat : Chimie analytique et environnement. Bordeaux : Ecole Doctorale Sciences Chimiques 2008 [Consulté le 02/06/2021 ]. Disponible sur : [ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/LARDY-FONTAN\\_SOPHIE\\_2008.pdf](http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/LARDY-FONTAN_SOPHIE_2008.pdf)
- LAREDO, Georgina, CASTILLO, Jesus, CANO, Jose. Benzene reduction in gasoline range streams by adsorption processes using a PVDC–PVC carbon molecular sieve. *Fuel*. 2014, vol.135, pp. 459-467, ISSN : 0016-2361.
- LASHAKI, Masoud Jahandar, FAVAZ, Mohammadreza. Effect of adsorption and regeneration temperature on irreversible adsorption of organic vapors on beaded activated carbon. *Environmental Science Technology*. 2012, vol.46, n°7, pp. 4083–4090. doi : 10.1021/es3000195.
- LE FRECHE, Amélie. Procédé photocatalytique de décontamination des effluents liquides contaminés par des résidus de médicaments : le cas du mélange tylosine - sulfaméthoxazole et de l'amoxicilline. 2013. Thèse de Doctorat : Université de Poitiers.72p.
- LI, Liangying, GUO, Lidong, PU, Siyu, WANG, Jiawei, YANG, Qiwei, ZHANG, Zhiguo, YANG, Yiwen, REN, Qilong, ALNEMRAT, Sufian, BAO, Zongbi. A calcium-based microporous metal-organic framework for efficient adsorption separation of light hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal*. 2019, vol. 358, pp. 446-455. ISSN 1385-8947.
- LI, Qimeng, QI, Yanshan, GAO, Canzhu. Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry. *Journal of Cleaner Production*. 2015, vol.86, pp.424-431. ISSN : 0959-6526.
- LI, Xinwei, SHI, Hanchang, LI, Kuixiao, ZHANG, Liang, GAN, Yiping. Occurrence and fate of antibiotics in advanced wastewater treatment facilities and receiving rivers in Beijing, China. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2014, vol.8, n°6, pp. 888-894. Doi : 10.1007/s11783-014-0735-0

- LINXIN, Deng, HE, Junjie, BORUI, Li, NANA, Wang, SONG, Li. Study of a new 3D MOF and its adsorption, slow release and biological activity in water-soluble and oil-soluble pesticides, *Polyhedron*. 2020, vol.190, 114752. ISSN : 0277-5387.
- LIU, Jun, XIE, Lingzhi, ELSWORTH, Derek, GAN, Quan. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Competitive Adsorption in Shale: Implications for Enhancement in Gas Production and Reduction in Carbon Emissions. *Environmental Science & Technology*. 2019, vol.53, n°15, pp. 9328-9336. DOI: 10.1021/acs.est.9b02432.
- LIU, Yuan-ming, QIN, Xian-ying. Optimization of the preparation conditions of KOH-activated, PAN-based carbon ellipsoids by orthogonal experimental analysis. *NEW CARBON MATERIALS*. 2020, vol.35, n°2. ISSN : 1872-5805.
- LOKE, Marie-Louise, INGERSLEV, Flemming, HALLING-SORENSEN, Bent, TJORNELUND, Jette. Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*. 200, vol.40, n°7, pp. 759-765. ISSN 0045-6535.
- LOKE, Marie-Louise, TJORNELUND, Jette, HALLING-SORENSEN, Bent. Determination of the distribution coefficient (logK<sub>d</sub>) of oxytetracycline, tylosin A, olaquinox and metronidazole in manure, *Chemosphere*, 2002, vol.48, n°3, pp. 351-361. ISSN 0045-6535.
- LU, Pei-Jen, LIN, Hsin-Chieh, YU, Wen-Te, CHERN, Jia-Ming. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011, vol.42, n°2, pp. 305-311. ISSN : 1876-1070.
- LU, Xincheng, JIANG, Jianchun. Enhancement of Pb<sup>2+</sup> removal by activating carbon spheres/activated carbon composite material with H<sub>2</sub>O vapor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016, vol.506, pp. 637-645. ISSN : 0927-7757.
- LUO, Yunlong, GUO, Wenshan, NGO, Huu Hao, NGHIEM, Long Duc, HAI, Faisal Ibney, Zhang, Jian, LIANG, Shuang, WANG, Xiaochang. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 2014, vol.473–474, pp.619-641, ISSN 0048-9697.

## M

- MA, Mingjie, YING, Huijuan. Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020, vol.28, n°4, pp. 1069-1076, ISSN : 1004-9541.
- MACIAS-GARCIA, Antonio, CARRASCO-AMADOR, Juan.. Preparation of activated carbon from kenaf by activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Kinetic study of the adsorption/electroadsorption using a system of supports designed in 3D, for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, vol.7, n°4, pp. 103-196. ISSN : 2213-3437.
- MAGDALENO, Andres, SAENZ, Mario, JUAREZ, Arnold, Moretton, John. Effects of six antibiotics and their binary mixtures on growth of *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015, vol.113, pp.72-78. ISSN : 0147-6513.
- MAHAMUDUR, Islam. Development of adsorption media for removal of lead and nitrate from water [en ligne]. Thèse de Doctorat : Philosophie en chimie. Rourkela : national institute of technology 2008 [Consulté le 05/05/2021]. Disponible à l'adresse : <http://ethesis.nitrkl.ac.in/6/>.
- MANJULA, Sarode, SUBRAMANIAN, shri. Membrane Technology in Degumming, Dewaxing, Deacidifying, and Decolorizing Edible Oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2006, vol.46, n°7, pp. 569–592. Doi:10.1080/10408390500357746.
- MARSH, Harry, RODRIQUEZ-REINOSO, Francisco. *Activated Carbon*. Elsevier 2006. 535 p. ISBN : 978-0-08-044463-5.
- MATSUFUJI, Takaaki, NISHIYAMA, Norikazu, MATSUKATA, Masahiko, UYAMA, Korekazu. Separation of butane and xylene isomers with MFI-type zeolitic membrane synthesized by a vapor-phase transport method, *Journal of Membrane Science*. 2000, vol.178, Issues 1–2, pp 25-34. ISSN : 0376-7388.
- MAYEKO, Kifuani, VESITULUTA, Noki, PHUNZO, Ndelo, MUANDA, Mukana, BAKAMBO, Ekoko, LOPAKA, Llinga, MULANGALA, Mukinayi. Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. 2012, vol.6, n°03. ISSN : 1337-1359.
- MBOULA, Vanessa Maroga. Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire [en ligne]. Thèse de Doctorat

- : Génie des procédés. Nantes : Ecole Supérieure des Mines 2012. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel->
- MCARDELL, Christa, ALDER, CLARA, Melchiori, GOBEL, Damien, KELLER, George, KREUZINGER, Norbert, Siegrist, Theo, STRENN, Ben. Impact of treatment technologies on the elimination of selected pharmaceuticals from wastewater. Résumé du 14<sup>ème</sup> reunion annuelle de SETAC Europe , Prague. 2004, vol.62.
  - MCCABE, L.Warren, SMITH, Julian, HARRIOTT, Peter. Unit operations in chemical engineering 5<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill International Editions 1993. 1154 p. ISBN : 0-07-044844-4.
  - Médicaments et Environnement. Académie Nationale de Pharmacie. France 2008. Disponible sur : [https://www.acadpharm.org/dos\\_public/Rapport\\_Medicaments\\_Environnement\\_2019\\_04.24\\_VF.pdf](https://www.acadpharm.org/dos_public/Rapport_Medicaments_Environnement_2019_04.24_VF.pdf).
  - MENENDEZ-DIAZ, Angel, MARTIN-GULLON, Ignacio. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation : Types of carbon adsorbents and their production. Elsevier 2006. pp. 1–47.
  - MIDDHA, Md Oayes, SRIVASTAVA, Vimal Chandra, KUSHWAHA, Jai Prakash. Optimizing experimental binary adsorption of aniline–nitrobenzene onto granular activated carbon packed bed by Taguchi’s methodology. Journal of Water Process Engineering. 2020, vol.34, 101045. ISSN 2214-7144.
  - MIGUEL, Guillermo San, LAMBERT, Stephan, GRAHAM, Nijel. The regeneration of field-spent granular-activated carbons. Water Research. 2001, vol.35, n°11, pp. 2740-2748. ISSN : 0043-1354.
  - MINOBE, Satoshi, WATANABE, Taizo, SATO, Tadashi, TOSA, Tetsuya, CHIBATA, Ichiro. Preparation of adsorbents for pyrogen adsorption. Journal of Chromatography A. 1982, vol.248, Issue 3, pp. 401-408. ISSN 0021-9673.
  - MURILLO, Ramón, NAVARRO, Victor, GARCIA, Mario, LOPEZ, Marisol Callén, AYLON, Elvira. Production and Application of Activated Carbons Made from Waste Tire. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005, vol.44, n°18, pp. 7228–7233. doi:10.1021/ie050506w.
  - MURTHY, Zagabathuni Venkata Panchakshari, OUBAGARANADIN, John Kennedy. Activated carbons classification properties and applications. In : activated carbons



classification properties and applications. New York : Nova Science Publishers, 2011, pp. 239-266.

- MUYLAERT, Adeline, MAINIL, Jacques. Résistances bactériennes aux antibiotiques : les mécanismes et leur « contagiosité ». *Annales de Médecine Vétérinaire*. 2012, vol.156, pp. 109-123. Disponible sur : <https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/168957/1/R%C3%A9sistances%20bact%C3%A9riennes%20antiobio.pdf>.

### N

- NASERI, Neda, VALIZADE, Hadi, MILANI, Parvin. Solid Lipid Nanoparticles and Nanostructured Lipid Carriers: Structure, Preparation and Application. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*. 2015, vol.5, n°3, pp. 305-313. Doi: 10.15171/apb.2015.043.
- NASSAR, Heba, ZYOUD, Ahmed. Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl<sub>2</sub>. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020, vol.18. ISSN : 2352-5541.
- NEGARAA, Dewa, NINDHIAB, Tjokorda. Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactured by using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Materials Today: Proceedings*. 2020, vol.22, pp. 148–155. ISSN : 1876-6102.
- NGHIEM, Long, FUJIOKA, Takahiro. Removal of emerging contaminants for water reuse by membrane technology. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*. 2016, pp. 217-248. Doi : 10.1016/B978-0-444-63312-5.00009-7.
- NOBLE, Richard, TERRY, Patricia. *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*. Cambridge University Press 2004. 334 p. ISBN : 0-521-01014-4.
- NORMAN NETWORK. List of Norman emerging substances. 2016. Site Internet officiel : <https://www.norman-network.net/?q=node/81>. Consulté le 23/05/2021.
- NOROUZI, Samira, HEIDARI, Mohsen, ALIPOUR, Vali, RAHMANIAN, Omid, FAZLZADEH, Mehdi, MOHAMMADI-MOGHADEM, Fazel, NOURMORADI, Hashmatollah, GOUDARZI, DINARLOO, Kavous. Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste. *Bioresource Technology*. 2018, vol.258, pp. 48-56. ISSN : 0960-8524.

### O



- OLIVARES-MARIN, Mara, FERNANDEZ-GONZALEZ, Rodrigo. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, vol.94, pp. 131-137. ISSN : 0165-2370.
- ORT, Christoph, LAWRENCE, Michael, REUNGOAT, Julien, EAGLESHAM, Geoff , CARTER, Steve. Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital. *Water Research*. 2010, vol.44, pp. 605-615. Doi : 10.1016/j.watres.2009.08.002.
- OULD-IDRISS, Ahmed, STITOU, Mostapha. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. *Fuel Processing Technology*. 2011, vol.92, pp. . ISSN: 0378-3820.
- ÖZSIN, Gamzenur. Production and characterization of activated carbon from pistachio-nut shell [en ligne]. Thèse de Master : Génie chimique. Ankara : the Middle East Technical Uuniversity, 2011. [consulté le 17/04/2021]. Disponible à l'adresse : <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12612892/index.pdf>. L'adresse correspond à un autre ouvrage

## P

- PAESEN, Johan. Study of the stability of tylosin A in aqueous solutions. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 1995, vol.13, n°9, pp. 1153-1159. ISSN : 0731-7085.
- PANDIAN, Chitra Jeyaraj, PALANIVEL, Rameshthangam, DHANANASEKARAN, Solairaj. Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2015, vol.23, n°8, pp. 1307-1315. ISSN : 1004-9541.
- PAOLA, Rodríguez-Estupiñán, LEGNOVERDE, S.María, SIMONETTI, Sandra, COMPANY, Andres Díaz, JUAN, Alfredo, GIRALDO, Liliana, JUAN, Carlos Moreno-Piraján, BASALDELLA, Elena. Influence of functionalization, surface area and charge distribution of SBA15-based adsorbents on CO (II) and NI (II) removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, vol.8, n°2, 103671. ISSN : 2213-3437.

- PERALTA, Denisse Archundia. Etude du devenir et de l'impact des antibiotiques à l'échelle d'un bassin versant : Application au bassin versant du Katari (Bolivie). Thèse de Doctorat. Université Grenoble Alpes, France. 2006, p 16.
- PETRICIOLET, Adrian, CASTILLO, Didilia Ileana, AVILA, Hilda Elizabeth. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer 2017. 266 p. ISBN : 978-3-319-58135-4.
- PETROV, Nikola, BUDINOVA, Temenuzhka. Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. Biomass and Bioenergy. 2008, vol.32, Issue 12, pp. 1303-1310. ISSN : 0961-9534.
- PEZOTI, Osvaldo., CAZETTA, André., BEDIN, Karen., SOUZA, Lucas., MARTINS, Alessandro., SILVA, Tais., SANTOS, Oscar Oliveira., VISENTAINER, Jesui Vergilio., ALMEIDA, Victor de Cinque. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Journal of Chemical Engineering. 2016. 288, p 778-788. ISSN : 1385-8947.
- PORTER, Jay, MCKAY, Gordon. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. Water, Air, and Soil Pollution. 2002, vol.141, n°1, pp. 1–33. Doi:10.1023/a:1021304828010.
- PRELOT, Benedicte, EINHORN, Valery, MARCHANDEAU, Franck, DOUILLARD, Jean-Marc, ZAJAC, Jerzy. Bulk hydrolysis and solid–liquid sorption of heavy metals in multi-component aqueous suspensions containing porous inorganic solids: Are these mechanisms competitive or cooperative ? Journal of Colloid and Interface Science. 2012, vol.386, n°1, pp. 300-306. ISSN : 0021-9797.
- PUTRA, Eric Kristia, PRANOWO, Ramon, SUNARSO, Jaka, INDRASWATI, Nani, ISMADJI, Suryadi. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. J of Water Research. 2009, vol.43, n°9, pp. 2419-2430. ISSN : 1718-9820.

## R

- RAC, Vladislav, RAKIC, Vesna, STOSIC, Dušan, PAVLOVIC, Vladimir, BOSNAR, Sanja, AUROUX, Aline. Enhanced accessibility of active sites in hierarchical ZSM-5 zeolite for removal of pharmaceutically active substances: Adsorption and

microcalorimetric study. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020, vol.13, n°1, pp. 1945-1954. ISSN : 1878-5352.

- RADI, Dejan, STANOJEVI, Miroslav, OBRADOVI, Marko, JOVOVI, Aleksandar. Thermal analysis of physical and chemical changes occurring during regeneration of activated carbon. *Thermal Science*. 2017, vol.21, n°2, pp. 1067-1081. ISSN : 0354-9836.
- RAMASAMY, Deepika Lakshmi, Repo, EVELIINA, SRIVASTAVA, Varsha, SILLANPAA, Mika. Chemically immobilized and physically adsorbed PAN/acetylacetone modified mesoporous silica for the recovery of rare earth elements from the waste water-comparative and optimization study, *Water Research*. 2017, vol.114, pp.264-276. ISSN : 0043-1354.
- REGTI, Abdelmajid, LAAMARI, My Rachid, STIRIBA, Salah-Eddine, EL HADDAD, Mohammadine. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species, *Microchemical Journal*. 2017, vol.130, pp. 129-136. ISSN 0026-265X.
- RICHARDSON, Mervyn, BOWRON, Judith. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 1985, vol.37, n°1, pp. 1-12. Doi : 10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x.
- RICHTER, Catherine, BIRNBAUM, Linda, FARABOLLINI, Francesca, NEWBOLD, Retha, RUBIN, Beverly, TALSNESS, Chris, VANDENBERGH, John, WALSER-KUNTZ, Debby, VOM SAAL, Frederick. In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. *Reproductive Toxicology*. 2007, vol.24, n°2, pp. 199-224. ISSN : 0890-6238.
- Roop Chand, Bansal Meenakshi Goyal. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis : 2005. 487 p. ISBN : 978-0-8247-5344-3 .
- RUTHVEN, Douglas. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley 1984. ISBN : 0-471-86606-7.

## S

- SAADI, Reyhaneh, SAADI, Zahra, FAZAELI, Reza, FARD, Narges Elmi. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015, vol.32, n°5, pp. 787-799. ISSN : 1975-7220.

- ŞAHİN, Fatma, TOPUZ, Berna, KALIPCILAR, Halil. ZIF filled PDMS mixed matrix membranes for separation of solvent vapors from nitrogen. *Journal of Membrane Science*. 2020, vol.598, 117792. ISSN : 0376-7388.
- SAHİN, Ömer, SAKA, Cafer. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> in two-step pretreatment. *Bioresource Technology*. 2013, vol.136, pp. . ISSN : 0960-8524.
- SARICI-ÖZDEMİR, Çiğdem, ÖNAL, Yunus. Study to investigate the importance of mass transfer of naproxen sodium onto activated carbon. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2010, vol.49, n°10, pp. 1058-1065. ISSN : 0255-2701.
- SATTARI, Ahmad, RAMAZANI, Ali, AGHAHOSSEINI, Hamideh, AROUA, Mohamed Kheireddine. The application of polymer containing materials in CO<sub>2</sub> capturing via absorption and adsorption methods. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2021, vol.48, 101526. ISSN : 2212-9820.
- SCAMEHOR, John. Removal of Vinyl Chloride from Gaseous Streams by Adsorption on Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1979, vol.18, n°2, pp. 210–217. ISSN: 0019-7882.
- SCHLOGL, Robert, ERTL, Gerhard, KNOZINGER, Helmut, WEITKAMP, Jens. *Preparation of Solid Catalysts*. WILEY-VCH 1999. 622 p. ISBN : 978-3-52-761952-8.
- SCHNELL, Sabine, BOLS, Niels, BARATA, Carlos, PORTE, Cinta. Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1. *Aquatic Toxicology*. 2009, vol.93, n°4, pp.244-252. ISSN : 0166-445X.
- SCHWARTZ, Thomas, KOHNEN, Wolfgang, JANSEN, Bernd, OBST, Ursula. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. *FEMS Microbiology Ecology*. 2003, vol.43, n°3, pp. 325–335. Doi :10.1111/j.1574-6941.2003.tb01073.x ;
- SCHWARZENBACH, René, EGLI, Thomas, HOFRTETTER, Thomas, GUNTEN, Urs von WEHRLI, Bernhard. *Global Water Pollution and Human Health*. *Annual Review of Environment and Resources*. 2010, vol.35, pp. 109-136. Doi : 10.1146/annurev-environ-100809-125342.
- SEN, Kamallesh, CHATTORAJ, Soumya. A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics

- study In Intelligent Data-Centric Systems. Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, 2021, Academic Press, pp. 93-125. ISBN : 9780128196717.
- SENG, Chye-Eng, LIM, Poh-Eng. Quantification of bioregeneration of activated carbon and activated rice husk loaded with phenolic compounds. *Chemosphere*. 2009, vol.75, n°10, pp. 1392-1400. ISSN : 0045-6535.
  - SERP, Philippe, FIGUEIREDO, José Luis. Carbon materials for catalysis. Wiley 2009. 590 p. ISBN : 978-04-70-17885-0.
  - SHAH, Irfan, PRE, Pascaline, ALAPPAT, Alappat, Steam regeneration of adsorbents: an experimental and technical review. *Journal of Chemistry Science*. 2013, vol.2, n°4, pp. 1078–1088. ISSN : 2278-3458.
  - SHAHINOOR, Islam, ZHANG, Yanyan, MCPHEDRAN, Kerry, LIU, Yang, GAMAL EL-DIN, Mohamed. Granular activated carbon for simultaneous adsorption and biodegradation of toxic oil sands process-affected water organic compounds. *Journal of Environmental Management*. 2015, vol.152, pp. 49-57. ISSN : 0301-4797.
  - SHI, Honglan, CHENG, Xiaoliang, WU, Qihua, MU, Ruipu, MA, Yinfa. Assessment and Removal of Emerging Water Contaminants. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*. 2012, S2:003, 14 p. ISSN : 2161-0525.
  - SILVA, Carlos Eduardo de Farias, GAMA, Brígida Maria Villar da, GONCALVES, Andreza Heloiza da Silva, MEDEIROS, Josimayra Almeida, ABUD, Ana Karla de Souza. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 2020, vol.32, n°6, pp. 351-359. ISSN : 1018-3639.
  - SILVA, Joaquim Pedro, SOUSA, Sonia, RODRIGUES, Jose, ANTUNES, Helena. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *J of Separation and Purification Technology*. 2004, vol.40, n°3, pp. 309-315. ISSN : 1383-5866.
  - SLEJKO, Franck., DEKKER, Marcel. Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application. 1985, vol.58, n°6, pp. 1145-1151.
  - SONTHEIMER, Harald, CRITTENDEN, John. Activated carbon for water treatment. AWWA Research Foundation 1988. 722 p. ISBN : 978-3-9226-7120-6.
  - SUMRIT, Mopoung, PHANSIRI, Moonsri, PALAS, Wanwimon, KHUMPAI, Sataporn. Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind

Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. Hindawi Publishing Corporation Scientific World Journal. 2015, Article ID 415961, 9 p.

- SUZUKI, Motoyuki. Activated carbon fiber: Fundamentals and applications. Carbon. 1993, vol. 32, n°4, pp. 577-586. ISSN : 0008-6223.

## T

- TAN, Ka-Liong, HAMEED, Bassem. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017, vol.74, pp. 25-48. ISSN 1876-1070.
- TAZEROUTI, Nassima, AMRANI, Moussa. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science. 2010, vol. 23, n° 3, p. 233-245. ISSN : 1718-8598.
- TER LAAK, Thomas, GEBBINK, Wouter, TOLLS, Johannes. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. Environmental Chemistry. 2006, vol.25, n°5, pp. 904-911. Doi : 10.1897/05-232R.1
- THIELE-BRUHN, Sören. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 2003, vol.166, n°2, pp. 145-167. Doi : 10.1002/jpln.200390023.
- THROWER, Peter. Chemistry and Physics of Carbon vol.25. CRC Press 1996 . 384 p. ISBN : 978-0824793685.
- TIEN, Chi. Introduction to Adsorption, Basics, Analysis, and Applications. Elsevier 2019. 205 p. ISBN : 978-0-12-816446-4.
- TOMUL, Fatma, ARSLAN, Yasin, BASOGLU, Funda Turgut, BABUCCUOGLU, Yurdaer, TRAN, Hai Nguyen. Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics, Journal of Environmental Management. 2019, vol.238, pp. 296-306. ISSN 0301-4797.
- TRONG, VU, BGUWAPATHANAPUN, Supamong. Metabolic regulation in tylosin-producing *Streptomyces fradiae*: regulatory role of adenylate nucleotide pool and enzymes involved in biosynthesis of tylosin precursors. Antimicrob Agents Chemother. 1980, vol.17, n°4, pp. 519–525. Doi: 10.1128/aac.17.4.519.
- TSUBOUCHI, Naoto, NISHIO, Megumi. Production of activated carbon from peat by with natural soda ash and effect of nitrogen addition on the development of surface area. Fuel Processing Technology. 2018, vol.176, pp. 76–84. ISSN : 0378-3820.

**U**

- UCAR, Suat, ERDEM, Murat, TAY, Turgay, KARAGOZ, Sarhan. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Applied Surface Science*. 2009, vol.255, n°21, pp. 8890-8896. ISSN : 0169-4332.
- URANO, Kohei, YAMAMOTO, Elji, TAKEDA, Haruhlea. Regeneration rates of granular activated carbons containing adsorbed organic matter. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1982, vol.21, n°1, pp. 180–185. ISSN : 0196-4305.

**V**

- VADI, Mehdi, OMIDI, M.Asma, MOHAMMADI, Majid, ROSTAMI, NASRIN. Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin Adsorption Isotherm of Tramadol by Multi-Wall Carbon Nanotube. *Asian Journal of Chemistry*. 2013, vol.25, n°10, pp. 5467-5469. Doi : 10.14233/ajchem.2013.14786.
- VARDHAN, H.Kilaru, KUMAR, S. Ponnusamy, PANDA, C.Rames. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol.290, pp.111-197, ISSN : 0167-7322.
- VOIGT, Melanie, JAEGER, Martin. On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products – A kinetic study. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2017, vol.5, pp. 131-140. ISSN : 2352-5541.

**W**

- WAIS MOSSA, Mohamed, MAZET, Mohamed. Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floccs d'hydroxydes de fer preformes. *Environmental Technology*. 1991, vol.12, n°8, pp. 725-730. Doi : 10.1080/09593339109385062.
- WALCARIUS, Alain, MERCIER, Louis. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, vol.20, n°22, pp. 4478-4511. Doi : 10.1039/B924316J.

- WANG, Lawrence, PEREIRA, Norman, HUNG, Yung-Tse. Air Pollution Control Engineering. Springer Science Business Media 2005. 513 p. ISBN : 978-1-61737-397-8.
- WANG, Shiliang, WANG, Hui. Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers Environmental science engineering*. 2015; vol.9, n°4, pp. 565-574. Doi : 10.1007/s11783-015-0801-2.
- WANG, Tonghua, TAN, Suxia, LIANG, Changhai. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl<sub>2</sub> activation. *Carbon*. 2009, Vol. 47, Issue 7. pp. 1880-1883. ISSN : 0008-6223.
- WARREN, David, SUTHERLAND, Sam, KAO, Jacqueline, WEAL, Geoffrey, MACHAY, Sean. The Preparation and Simple Analysis of a Clay Nanoparticle Composite Hydrogel. *Journal of Chemical Education*, 2017, vol.94, n°11, pp. 1772–1779. Doi:10.1021/acs.jchemed.6b00389.
- WEBB, Simon, TERNES, Thomas, GIBERT, Michel, OLEJNICZAK, Klaus. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicology Letters*. 2003, vol.142, n°3, pp.157-167. ISSN 0378-4274 ;
- WEI, Yimei, ZHANG, Yuan, XU, Jian, GUO, Changsheng, LI, Lei, FAN, Wenhong. Simultaneous quantification of several classes of antibiotics in water, sediments, and fish muscles by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Frontiers Environmental science engineering*. 2014, vol.8, n°3, pp. 357-371. Doi : 10.1007/s11783-013-0580-6.
- WHO (World Health Organization). Potential impact of pharmaceuticals on environmental health. *Bulletin of the World Health Organization*. 2003, vol.81, n°10, pp. 768-769. Ref. No. 03-006189 ;
- WORCH, Eckhard. Adsorption Technology in Water Treatment. DE GRUYTER 2012. 345 p. ISBN : 978-3-11-024022-1.
- WUITHIER, Pierre. Le pétrole Raffinage et pétrochimie Tome 1. Editions Technip 1972. 961 p. ISBN : 2-7108-0199-X.

## X

- XIA, Jing, GAO, Yanxin, YU, Gang. Tetracycline removal from aqueous solution using zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) with different pore size and



topology: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021, vol.590, pp. 495-505. ISSN : 0021-9797.

**Y**

- YAMAN, Serdar. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 2004, Vol.45, n°5. pp. 651-671. ISSN : 0196-8904
- YANG, Hongqun, XU, Zhenghe, FAN, Maohong, GUPTA, Rajender, SLIMANE, Rachid, BLAND, Alan, WRIGHT, Ian. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, vol.20, n°1, pp. 14-27. ISSN : 1001-0742.
- YANG, Yuehan, ZHANG, Peikun, WANG, Li. Parametric analysis of thermal-pulse regeneration of activated alumina in temperature swing adsorption process used for gas dehydration, *Applied Thermal Engineering*. 2018, vol.141, pp.762-774. ISSN : 1359-4311.
- YAO, Qiufang, FAN, Bitao, XIONG, Ye, JIN, Chunde, SUN, Qingfeng, SHENG, Chengmin. 3D assembly based on 2D structure of Cellulose Nanofibril/Graphene Oxide Hybrid Aerogel for Adsorptive Removal of Antibiotics in Water. *Scientific Reports*. 2017, vol.7, pp. 1-13. Doi: 10.1038/srep45914.
- YAQOOB, Asim Ali, PARVEEN, Tabassum, UMAR, Khalid, MOHAMED IBRAHIM, Mohamad Nasir. Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review. *Water*, 2020, vol.12, n°495, pp. 1-30. doi:10.3390/w12020495.
- YU, Lanlan, ZHONG, Qin. Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*. 2006, vol.137, n°1, pp. 359-366. ISSN : 0304-3894.

**Z**

- ZHANG, Huiping. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*. 2002, vol.85, pp. 81–85. ISSN : 1385-8947.
- ZHANG, Kaiyi, JIANG, Hao, QIN, Guan. Utilization of zeolite as a potential multi-functional proppant for CO<sub>2</sub> enhanced shale gas recovery and CO<sub>2</sub> sequestration: A molecular simulation study of the impact of water on adsorption in zeolite and organic matter, *Fuel*. 2021, vol.292, 120312. ISSN : 0016-2361.

- ZHANG, Ying, SONG, Xiaolan. Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. *Journal of Cleaner Production*. 2
- ZHAO, Dongyuan, HUO, Qisheng, FENG, Jianglin, CHMELKA, Bradley, STUCKY, D.Galen. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, vol.120, n°24, pp. 6024–6036. Doi:10.1021/ja974025i.
- ZHOU, Zehua. Sorption and Desorption Characteristics of Tylosin in Three Louisiana Soils and Clay Minerals [En ligne]. Thèse de Master : sciences végétales, environnementales et du sol. Chine : Université de Guizhou. Disponible sur : [core.ac.uk/download/pdf/217382291.pdf](http://core.ac.uk/download/pdf/217382291.pdf)