



LAVALEF

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 polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur
charbon actif**

Hadjer CHERFAOUI, Nihad BOUSSOUAR

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

Présenté et soutenu publiquement le (07/09/2020)

Composition du jury :

Président	Mr El-Hadi BENYOUSSEF	Pr (ENP)
Promotrice	Mme Fairouz KIES	MCA (ENP)
Examinatrices	Mme Samira SAHI	MCB (ENP)
	Mme Souad TOUAZI	MCB (ENP)

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



LAVALEF

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 polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur
charbon actif**

Hadjer CHERFAOUI, Nihad BOUSSOUAR

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES

Maître de Conférences A (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (07/09/2020)

Composition du jury :

Président	Mr El-Hadi BENYOUSSEF	Pr (ENP)
Promotrice	Mme Fairouz KIES	MCA (ENP)
Examinatrices	Mme Samira SAHI	MCB (ENP)
	Mme Souad TOUAZI	MCB (ENP)

Dédicaces

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est sacrifié toute sa vie pour me voir réussir, à toi **mon père**.*

*A la lumière de ma vie, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie, mon bonheur et mon tout, **maman que j'aimerai éternellement**...*

Je dédie ce modeste travail particulièrement à vous, mes très chers parents qui depuis mon plus jeune âge avez consacré temps et argent, pour m'éveiller et m'encourager dans mes passions, et pour toute l'aide que vous m'avez apportée durant mes études. C'est grâce à vous et pour vous que j'avance. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout le soutien, la patience, et votre amour inconditionnel. Aucun mot sur cette page, aucune dédicace ne pourrait exprimer ce que je vous dois, ni combien je vous aime. Que Dieu le tout puissant vous préserve de tout mal, vous accorde santé, bonheur et longue vie, et que je puisse un jour vous combler de joie à mon tour.

*A mes chères sœurs **Sarah, Meriem, Asma**, et mon cher frère **Mohamed** et son épouse **Nadia** qui ont su, chacun à sa manière, offrir l'affection et l'attention juste nécessaires pour me combler et qui m'ont toujours soutenue durant mes années d'études. Ces quelques lignes, ne sauraient traduire le profond amour que je vous porte. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de sérénité.*

*A mes chers nièce et neveux, **Maram, Raouf et Racim**. Mes petits d'amour, les bougies qui illuminent mes jours et tracent le sourire au bout de mes lèvres. Vous avez apporté beaucoup de bonheur et de joie à notre famille, que Dieu vous protège et vous garde pour nous. Je vous aime d'un amour indescriptible.*

*A mon binôme et chère amie **Nihad**, qui a accompli avec moi ce modeste travail et avec qui je partage de bons souvenirs.*

*Une spéciale dédicace à cette personne qui compte énormément pour moi, qui a toujours été présente à mes côtés, et qui m'a tant aidée pour la réalisation de ce travail. A toi **Moncef**...*

*A tous mes enseignants, qui m'ont aidée à me construire. J'adresse toute ma reconnaissance en particulier à **Mme Kies**, ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans son aide. Je vous remercie pour la qualité de votre encadrement exceptionnel, pour votre patience, votre rigueur et disponibilité durant la préparation de ce mémoire, que Dieu vous récompense.*

Hadjer

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes **chers parents**

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur, longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

À mes chers **grands-parents maternels**

Pour leur amour, leur soutien, et leurs prières tout au long de ma vie. Puisse Dieu me les garder.

À la mémoire de **mes grands-parents paternels**

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

À mes petites sœurs **Lilia et Rania**

Pour l'ambiance qu'elles créent autour de moi.

À mes très chers amis

*Avec lesquels j'ai vécu les meilleurs moments de ma vie et qui m'ont beaucoup soutenue :
Ilham, Amira, Sabrina, Manel, Yamna, khadidja, Mohamed et Rafik.*

À mes chers cousins **Fares, Riadh, et said**

Mes conseillers qui m'ont assistée dans les moments difficiles, mes amis fidèles avec qui je partage d'agréables moments.

À ma binôme **Hadjer**

Ma précieuse amie qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance.

À toute ma famille

À tous mes camarades de la promo Génie Chimique 2020 notamment **Wassil, Maissa, et Walid.**

À mes professeurs qui m'ont beaucoup appris.

Que toute personne m'ayant aidée de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Nihad

Remerciements

Nous remercions Dieu pour nous avoir prêté vie, santé, esprit et moyens d'arriver à ce stade de connaissances.

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.

Nous adressons tout d'abord nos sincères remerciements à notre promotrice, Dre F. Kies, pour le temps qu'elle nous a consacré, pour ses compétences technique et scientifique, sa patience, sa gentillesse, son soutien et surtout ses judicieux conseils qui ont permis de mener à bien ce travail.

Nous souhaitons vivement remercier le Pr E-H. Benyoussef pour l'honneur qu'il nous fait en présidant ce jury. Nos sincères remerciements s'adressent également au Dre S. Sahi et au Dre S. Touazi, de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nous tenons à adresser nos remerciements au Pre F. Mohellebi, chef de Département Génie Chimique, pour avoir mis à notre disposition les moyens matériels pour mener à bien nos expériences.

Nous remercions Mlle S. Tadjine, Doctorante au département Génie Chimique, de nous avoir fourni le principe actif de l'amoxicilline, de nous avoir aidé et conseillé durant notre séjour au laboratoire.

Nous remercions 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.

Nous remercions chaleureusement Mlle R. Benoughlis, ingénieure de laboratoire au Département Génie Chimique, pour sa grande disponibilité et pour son aide précieuse.

Enfin, notre reconnaissance s'adresse à toute l'équipe pédagogique du Département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, à nos familles, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, et à tous ceux qui ont cru en nos capacités.

Hadjer et Nihad

ملخص: امتزاز ملوث صيدلاني (أموكسيسيلين) على فحم منشط

هذه الدراسة التجريبية مكرسة للتخلص من مضاد حيوي (أموكسيسيلين)، موجود في البيئة المائية، عن طريق الامتزاز على فحم منشط تجاري. الدراسة أجريت على طريقة الدفعات باستخدام ثلاث تراكيزات أولية من الأموكسيسيلين 10، 20، 30 ملغ/لتر. تم دراسة تأثير العديد من العوامل العملية (مدة الاتصال، التركيز الأولي للأموكسيسيلين، كتلة الفحم، درجة الحموضة، وجود الأملاح غير العضوية ودرجة الحرارة) على قدرة الامتزاز. تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن الكمية الممتزة ووقت التوازن يعتمدان على التركيز الأولي للأموكسيسيلين. حركية الامتزاز سريعة ويتم وصفها جيداً من خلال نموذج إلفيتش. إيزوثرم الامتصاص من النوع I ويتم تمثيلها جيداً بنموذج سيبس. تؤثر كتلة الفحم، درجة الحموضة ووجود ملح غير عضوي على كفاءة الامتزاز. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن ظاهرة الامتزاز تلقائية، ماصة للحرارة وكيميائية بطبيعتها.

كلمات دالة: امتزاز، أموكسيسيلين، فحم منشط، معالجة مياه الصرف

Abstract: Adsorption of a pharmaceutical pollutant (amoxicillin) on activated carbon

This experimental study concerns the elimination of an antibiotic (amoxicillin), present in the aquatic environment, by adsorption onto a commercial activated carbon. The study was carried out in batch mode using three initial amoxicillin concentrations of 10, 20 and 30mg/L. The influence of several operating parameters on the adsorption capacity (the contact time, the initial amoxicillin concentration, the carbon mass, the initial pH, the presence of inorganic salts and the temperature) was investigated. The results of this study, indicate that the amount adsorbed and the equilibrium time depend on the initial amoxicillin concentration. The adsorption kinetics are rapid and are well fitted by the Elovich model. The adsorption isotherm is of type I and is well represented by the Sips model. The mass of carbon, the initial pH and the presence of an inorganic salt influence the efficiency of the adsorption. The thermodynamic study indicates that the adsorption phenomenon is spontaneous, endothermic and chemical in nature.

Keywords: Adsorption, amoxicillin, activated carbon, wastewater treatment

Résumé : Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif

Cette étude expérimentale est consacrée à l'élimination d'un antibiotique (amoxicilline), présent dans le milieu aquatique, par adsorption sur un charbon actif commercial. L'étude a été réalisée en mode batch en utilisant trois concentrations initiales en amoxicilline 10, 20 et 30mg/L. L'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption (le temps de contact, la concentration initiale en amoxicilline, la masse de charbon, le pH initial de la solution, la présence des sels inorganiques et la température) a été étudiée. Les résultats de cette étude indiquent que la quantité adsorbée et le temps d'équilibre dépendent de la concentration initiale en amoxicilline. La cinétique d'adsorption est rapide et est bien décrite par le modèle d'Elovich. L'isotherme d'adsorption est de type I et est bien représentée par le modèle de Sips. La masse de charbon, le pH et la présence de sels inorganiques ont une influence sur l'efficacité d'adsorption. L'étude thermodynamique indique que le phénomène d'adsorption est spontané, endothermique et de nature chimique.

Mots clés : adsorption, amoxicilline, charbon actif, traitement des eaux usées

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction Générale	17
Partie 1 : Synthèse bibliographique	19
Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques	20
1.1. Polluants émergents	21
1.2. Produits pharmaceutiques dans l'environnement	23
1.2.1. Voie d'entrée des produits pharmaceutiques dans l'environnement	23
1.2.2. Présence des médicaments dans le milieu aquatique	24
1.3. Antibiotiques	28
1.3.1. Historique	28
1.3.2. Propriétés et modes d'action	29
1.3.3. Principales classes des antibiotiques	30
1.3.4. Toxicité des antibiotiques	32
1.4. Béta-lactames	33
1.4.1. Structure et classification des β -lactames	33
1.4.2. Mode d'action des β -lactames	36
1.5. Amoxicilline	37
1.5.1. Historique	37
1.5.2. Structure	37
1.5.3. Propriétés physico-chimiques	38
1.5.4. Présence dans l'écosystème aquatique	39
1.5.5. Toxicité de l'amoxicilline	40
Chapitre 2 : Charbon actif	43
2.1. Historique	44
2.2. Généralités sur le charbon actif	45
2.3. Types de charbon actif	45
2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)	45
2.3.2. Charbon actif en grain (CAG)	46
2.3.3. Charbon actif extrudé	47
2.3.4. Tissu de carbone active	47

2.3.5. Fibres de carbone activé	47
2.4. Matières premières du charbon	48
2.4.1. Origine végétale	48
2.4.2. Origine animale	48
2.4.3. Origine minérale	48
2.5. Principales voies de fabrication du charbon actif	48
2.5.1. Procédé physique	48
a. Carbonisation	49
b. Activation physique	51
2.5.2. Procédé chimique	52
a. Température de carbonization	52
b. Durée de carbonization	53
c. Taux d'activation	53
d. Débit de gaz inerte	54
e. Taille des particules du précurseur	54
2.6. Propriétés des charbons actifs	55
2.6.1. Structure	55
2.6.2. Texture physique (porosité et surface spécifique)	56
2.6.3. Structure chimique de la surface	57
2.7. Applications industrielles du charbon actif	59
2.8. Régénération du charbon actif	59
2.8.1. Régénération thermique	60
2.8.2. Régénération chimique	60
2.8.3. Régénération par vapeur d'eau	61
2.8.4. Régénération microbiologique	61
2.8.5. Régénération électrochimique	62
2.8.6. Autres méthodes	63
Chapitre 3 : L'adsorption	64
3.1. Historique	65
3.2. Définition	65
3.3. Types d'adsorption	66
3.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)	66
3.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	67

3.4. Adsorbants	68
3.4.1. Charbon actif	70
3.4.2. Zéolithes	70
3.4.3. Gels de silice	70
3.4.4. Alumines actives	71
3.4.5. Adsorbants à base de polymères	71
3.5. Mécanismes d'adsorption	71
3.6. Concept d'isothermes d'adsorption	73
3.6.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer	73
3.6.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	74
3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	76
3.7.1. Modèle de Langmuir	76
3.7.2. Modèle de Freundlich	77
3.7.3. Modèle de Sips	77
3.8. Cinétique d'adsorption	78
3.8.1. Modèle de pseudo-premier ordre	78
3.8.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	79
3.8.3. Modèle d'Elovich	80
3.9. Modèles de diffusion	80
3.9.1. Modèle de diffusion externe	80
3.9.2. Modèle de diffusion interne	81
3.10. Thermodynamique de l'adsorption	82
3.11. Facteurs influençant l'adsorption	83
3.11.1. Propriétés de l'adsorbant	84
a. Surface spécifique	84
b. Porosité	84
c. Structure de l'adsorbant	84
d. Nature de l'adsorbant	84
3.11.2. Nature de l'adsorbat	85
a. Taille des molécules adsorbées	85
b. Solubilité	85
c. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée	85
d. Présence de co-adsorbats	85

3.11.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution	86
a. Effet de la température de la solution	86
b. pH	86
c. Caractère ionique	87
d. Présence des sels inorganiques	87
3.12. Travaux de recherche sur l'adsorption de l'amoxicilline	87
Partie 2 : Résultats expérimentaux	
Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique du charbon actif	92
4.1. Taux d'humidité	93
4.2. Porosité	93
4.3. Masse volumique apparente	94
4.4. Masse volumique réelle	94
4.5. pH	95
4.6. pH au point de charge nulle	95
4.7. Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	96
Chapitre 5 : Adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif	98
5.1. Spectrophotométrie UV-Visible	99
5.1.1. Principe	99
5.1.2. Loi de Beer-Lambert	100
5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	101
5.3. Essais d'adsorption	103
5.3.1. Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif	104
a. Temps d'équilibre	104
b. Modélisation de la cinétique d'adsorption	106
5.3.2. Isotherme d'adsorption	108
5.3.3. Influence de la masse de l'adsorbant	111
5.3.4. Influence du pH initial de la solution	113
5.3.5. Influence de la présence d'un électrolyte à ion non commun	115
5.3.6. Influence de la température	117
Conclusion Générale	121
Bibliographie	124

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Classes des polluants émergents	22
Tableau 1.2 : Produits pharmaceutiques dans les eaux traitées par les STEP	25
Tableau 1.3 : Produits pharmaceutiques dans les eaux de surfaces et souterraines	26
Tableau 1.4 : Produits pharmaceutiques dans l'eau potable	27
Tableau 1.5 : Classification des principaux antibiotiques	31
Tableau 1.6 : Structure chimique des différentes sous-familles de β -lactames	35
Tableau 1.7 : Présence de l'amoxicilline dans le milieu aquatique	40
Tableau 2.1: Comparaison entre le CAP et le CAG	46
Tableau 2.2 : Conditions opératoires du processus de carbonisation	50
Tableau 2.3 : Conditions opératoires du processus d'activation physique	51
Tableau 2.4 : Conditions opératoires optimisées de l'activation chimique	54
Tableau 2.5 : Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif	56
Tableau 2.6 : Applications industrielles du CA	59
Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption	68
Tableau 3.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants	69
Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	96
Tableau 5.1 : Conditions opératoires	104
Tableau 5.2 : Temps, quantités adsorbées et efficacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiales en amoxicilline	106
Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des trois modèles théoriques	108
Tableau 5.4 : Conditions opératoires	109
Tableau 5.5 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Sips	111
Tableau 5.6 : Conditions opératoires	112
Tableau 5.7 : Conditions opératoires	113
Tableau 5.8 : Conditions opératoires	116
Tableau 5.9 : Conditions opératoires	117
Tableau 5.10 : Variation de la quantité adsorbée et de l'efficacité d'adsorption en fonction de la température.	118
Tableau 5.11 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif	119

Liste des figures

Figure 1.1 : Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement	23
Figure 1.2 : Modes d'action principaux des antibiotiques	30
Figure 1.3 : Cycle β -lactame (azétidin-2-one)	34
Figure 1.4 : Mode d'action des β -lactames	36
Figure 1.5 : Structure chimique de l'amoxicilline	38
Figure 2.1 : Exemple de réarrangement lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné	50
Figure 2.2 : Structure cristalline - (a) graphite, (b) charbon actif	55
Figure 2.3 : Porosité au sein d'un charbon actif	56
Figure 2.4 : Fonctions de surface acides d'un charbon actif	58
Figure 2.5 : Fonctions de surface basiques d'un charbon actif	58
Figure 3.1 : Adsorption physique	67
Figure 3.2 : Etapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.	72
Figure 3.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al (1940)	73
Figure 3.4 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1974)	75
Figure 3.5 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant	83
Figure 4.1 : Détermination du pH au point de charge nulle du charbon actif	96
Figure 5.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau	100
Figure 5.2 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert	100
Figure 5.3 : Balayage spectral de la solution d'amoxicilline	102
Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline	102
Figure 5.5 : Méthode analytique en mode batch	103
Figure 5.6 : Dispositif expérimental	104
Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif (m=5mg, V=50mL, T=20 °C, w=500 tr/min)	105
Figure 5.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif (C ₀ =10mg/L ; m=5mg ; V=50mL ; T=20°C ; w= 500tr/min)	106
Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif (C ₀ =20mg/L ; m=5mg ; V=50mL ; T=20°C ; w=500tr/min)	107

Figure 5.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($C_0=30\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$)	107
Figure 5.11 : Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 120 min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$)	109
Figure 5.12 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 120min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$)	110
Figure 5.13 : Influence de la masse de charbon sur l'efficacité d'adsorption ($V=50\text{mL}$; temps de contact= 90 min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$)	112
Figure 5.14 : Influence du pH sur l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 90min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$)	113
Figure 5.15 : Caractère ionique de l'amoxicilline en fonction du pH du milieu	114
Figure 5.16 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 90min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$)	116
Figure 5.17 : Influence de la température sur l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 90min ; $w=500\text{tr/min}$)	119

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	Sans unite
A_{ext}	Surface externe	cm^2
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_i	La constante du modèle de diffusion interne	mg/g
C_t	La concentration de la solution au temps t	mg/L
C_0	La concentration initiale de la solution	mg/L
CL_{50}	Concentration létale causant la mortalité de 50 % des individus testés	mg/L
E	Efficacité d'adsorption	%
EC_{50}	Concentration avec effet sur 50% des individus testés	mg/L
H	Taux d'humidité	%
I	L'intensité de la lumière transmise de longueur d'onde λ	cd
I_0	L'intensité de la lumière incidente de longueur d'onde λ	cd
K_i	La constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	$mg/g/min^{0,5}$
K_t	Le coefficient de diffusion externe	cm/min
k_D	Le coefficient de partage de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant	mL/g
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_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	La longueur du trajet optique ou 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-	Sans unite

adsorbant		
n_s	La constante du modèle de Sips	Sans unite
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
Q_t	la quantité adsorbée au temps t	mg/g
ΔQ	Erreur de mesure	mg/g
R	La constante des gaz parfaits	J/mole/K
R^2	Coefficient de determination	Sans unite
T	Température	K
t	le temps de contact	min
V	Volume de la solution	mL
V_m	Volume de méthanol versé	mL
V_{poreux}	Volume vide de l'adsorbant	mL
V_{total}	Volume apparent de l'adsorbant	mL
w	La vitesse d'agitation	tr/min
ΔG^0	La variation de l'énergie libre de Gibbs	kJ/mole
ΔH^0	La variation de l'enthalpie	kJ/mole
ΔS^0	La variation de l'entropie	kJ/mole/K
α	La vitesse initiale d'adsorption	mg/g.min
β	La constante de désorption	g/mg
λ	longueur d'onde	nm
λ_{max}	La longueur d'onde maximale	nm
ϵ_λ	Le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution.	L/mg/cm
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g/cm
ρ_m	Masse volumique du méthanol	g/cm
$\rho_{réel}$	Masse volumique réelle	g/cm
ϵ	Porosité	%

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
AND	L'acide désoxyribonucléique
AMX	Amoxicilline
ANSM	Agence nationale de sécurité du médicament
APA	Aminopénicillamique
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
Cal	Calculé
CA	Charbon Actif
CAC	Charbon Actif Commercial
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Granulés
EAC	Charbon actif extrudé
EDTA	L'acide éthylène-diamine-tétra-acétique
Exp	Expérimental
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
MTBE	Le méthyl tert-butyl éther
OMS	L'Organisation mondiale de la santé
PET	Poly-téréphtalate d'éthylène
pH	Potentiel Hydrogène
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle
pKa	Constante d'acidité
PLP	Protéine Liant Pénicilline
STEP	Station d'épuration
UV	Ultra-violet
WHO	World Health Organization

Introduction générale

L'eau est indispensable à l'existence, au développement et à la vie de l'homme. Elle est une ressource si vitale qu'elle semble banale, mais sans elle, la vie s'arrête. De nos jours, l'eau permet à l'homme de se nourrir par une agriculture irriguée, de lui procurer le bien-être (hygiène et santé) avec une eau de qualité et de produire de l'énergie mécanique ou électrique. L'eau fait partie de ces ressources naturelles longtemps considérées comme illimitées jusqu'à présent, comme l'air et la terre. Mais l'homme commence à réaliser que la croissance des populations et des activités humaines induit des limites sur la disponibilité de l'eau dans certaines parties du monde. En effet, les activités humaines sont la cause de prélèvements excédant la capacité de renouvellement et de dégradation de la qualité de l'eau par la pollution (Sido-Pabyam, 2009).

Cette pollution est fortement liée aux produits chimiques fabriqués par l'homme. Leur présence dans l'environnement, et plus particulièrement dans l'eau, est un phénomène sans précédent dans l'histoire de l'humanité par leur quantité et leur diversité. Cependant, une prise de conscience du risque lié à l'utilisation des substances chimiques s'est développée suite à de nombreuses études scientifiques portant sur leur identification, leur comportement, leur transfert et leur devenir dans l'environnement (Briand et al., 2018).

Parmi ces substances, les résidus médicamenteux, rejetés par les industries, mais aussi par les hôpitaux (dont les effluents contiennent beaucoup d'anticancéreux), par les élevages intensifs (gros consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance) ou par les foyers domestiques (avec les urines et les selles), représentent une proportion importante des polluants contenus dans les eaux arrivant en station d'épuration. Des études récentes (Fent et al., 2006 ; Tambosi et al., 2010 ; Felis et al., 2020) démontrent que ces stations d'épuration n'éliminent pas totalement les résidus de médicaments contenus dans les eaux usées, ce qui contribue à la pollution des eaux de surface, des eaux souterraines et même de l'eau potable. Parmi les molécules retrouvées en concentrations les plus élevées dans ces résidus médicamenteux figurent une large gamme d'anti-inflammatoires, d'antidépresseurs et d'antibiotiques comme l'amoxicilline, polluant pharmaceutique employé dans le cadre de cette étude.

L'émergence de résistances aux composés antimicrobiens comme les antibiotiques est un processus naturel qui découle de la compétition entre les espèces dans les environnements naturels. Ainsi, les antibiotiques sont fortement susceptibles d'avoir des effets directs

(modification des communautés bactériennes) et indirects (antibio-résistances) sur la composante microbienne des communautés aquatiques. Même à de faibles concentrations, ces antibiotiques pourraient avoir des conséquences importantes pour les écosystèmes et pour la santé humaine (Doll et Frimmel, 2003).

La communauté scientifique et les spécialistes du traitement des eaux s'accordent sur le fait que l'adsorption est l'une des techniques les plus adaptées pour traiter les eaux chargées en polluants pharmaceutiques comme les antibiotiques. Cependant, l'efficacité de cette technique dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, de son coût, de son abondance et de sa régénération (Rangabhashiyam et al., 2013).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé dans de nombreuses applications du génie des procédés en raison de ses propriétés adsorbantes liées à sa structure poreuse et à sa surface spécifique élevée. Initialement utilisé pour la décoloration des eaux, il est maintenant employé pour éliminer les substances organiques dissoutes dans les eaux usées (Çeçen et Aktaş, 2011).

Ce travail de recherche, qui s'inscrit dans le cadre de la préservation des ressources en eau, est consacré à l'étude des capacités sorptionnelles d'un charbon actif commercial pour traiter une eau chargée en amoxicilline, un antibiotique largement prescrit en médecine humaine et vétérinaire. Ce document est structuré en deux parties :

- ✓ Une première partie, consacrée à une revue bibliographique constituée de trois chapitres :
 - **Le premier chapitre** est dédié aux polluants émergents présents dans l'eau et notamment, l'amoxicilline, sa structure, ses propriétés, sa présence et sa toxicité dans l'environnement aquatique,
 - **Le deuxième chapitre** est une présentation du charbon actif, sa fabrication, ses propriétés, ses applications industrielles et sa régénération,
 - **Le troisième chapitre** est un rappel sur l'adsorption et sa théorie (type, mécanisme, cinétique, isotherme, thermodynamique, paramètres d'influence).
- ✓ Une seconde partie, essentiellement expérimentale, constituée de deux chapitres :
 - **Le quatrième chapitre** est un inventaire des techniques de caractérisation et des propriétés physico-chimiques du charbon actif commercial employé pour les essais d'adsorption,
 - **Le cinquième chapitre** est une présentation détaillée des essais d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif (conditions opératoires, résultats et interprétations)

Partie 1 :

Synthèse

bibliographique

Chapitre 1 :

Les polluants

pharmaceutiques

1. Les polluants pharmaceutiques

1.1. Polluants émergents

Le développement de l'industrie et de l'agriculture ainsi que la croissance de la population ont conduit à une utilisation accrue de nombreuses substances naturelles ou bien issues de la synthèse chimique et même biochimique. Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyses environnementales, la présence d'un bon nombre de ces substances appelées « polluants émergents » a été mise en évidence dans les différentes matrices de l'environnement.

Ainsi, le terme « polluants émergents » est utilisé pour désigner un ensemble de contaminants, d'origine chimique ou biologique, pas nécessairement d'usage nouveau mais nouvellement détectés et dont les impacts environnementaux sont mal identifiés et pour lesquels aucune réglementation spécifique n'est mise en place (Guedidi, 2015).

Ces polluants regroupent non seulement les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants et les phtalates mais également les hormones naturelles ou de synthèse (hormone de croissance, hormone thyroïdienne, stéroïde,...) et les médicaments à usage humain ou vétérinaire (antibiotiques, bêtabloquants,...) qui jouent un rôle prépondérant dans l'amélioration de la qualité de vie et la hausse de l'espérance de vie des populations. Cependant, les résidus et les rejets de ces substances dans le milieu aquatique sont en perpétuelle augmentation ce qui engendre une pollution, de plus en plus importante, de l'environnement (eaux de surface, eaux souterraines, sols, nappes phréatiques et eau potable), Barcelo (2003). Pour un grand nombre de ces substances, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et leurs effets probables sur la faune et la flore (Maroga, 2012).

Le nombre de polluants considérés comme étant émergents ne cesse d'évoluer. Les différentes classes de ces polluants sont présentées dans le tableau 1.1, Norman Network (2016).

Tableau 1.1 : Classes des polluants émergents (Norman Network, 2016).

Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques	Triméthopri­me, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole, amoxicilline, tylosine
Analgésiques Anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène
Médicaments psychotiques	Diazépam
Régulateurs de lipide	Béza­fibrate, acide clorifibri­que, acide fénofibri­que
β-bloquants	Métoprolo­l, propano­lol, timo­lol
Stéroïdes et hormones	Estradiol, œstrone, œstriol, diéthylstilbestrol
Produits à usage ménager	
Parfums Produits solaires Insecticides Antiseptiques	Polycrili­que, macrocyc­line Benzophénone, méthylbenzylidène N,N-diéthyltoluamide Triclosan, chlorophène
Autres	
Tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

Parmi ces polluants émergents, les produits pharmaceutiques sont les plus répandues dans l'environnement. Dans ces résidus médicamenteux figure une large gamme d'anti-inflammatoires, d'antidépresseurs et d'antibiotiques (Barcelo, 2013).

1.2. Produits pharmaceutiques dans l'environnement

1.2.1. Voie d'entrée des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les substances médicamenteuses peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières (figure 1.1).

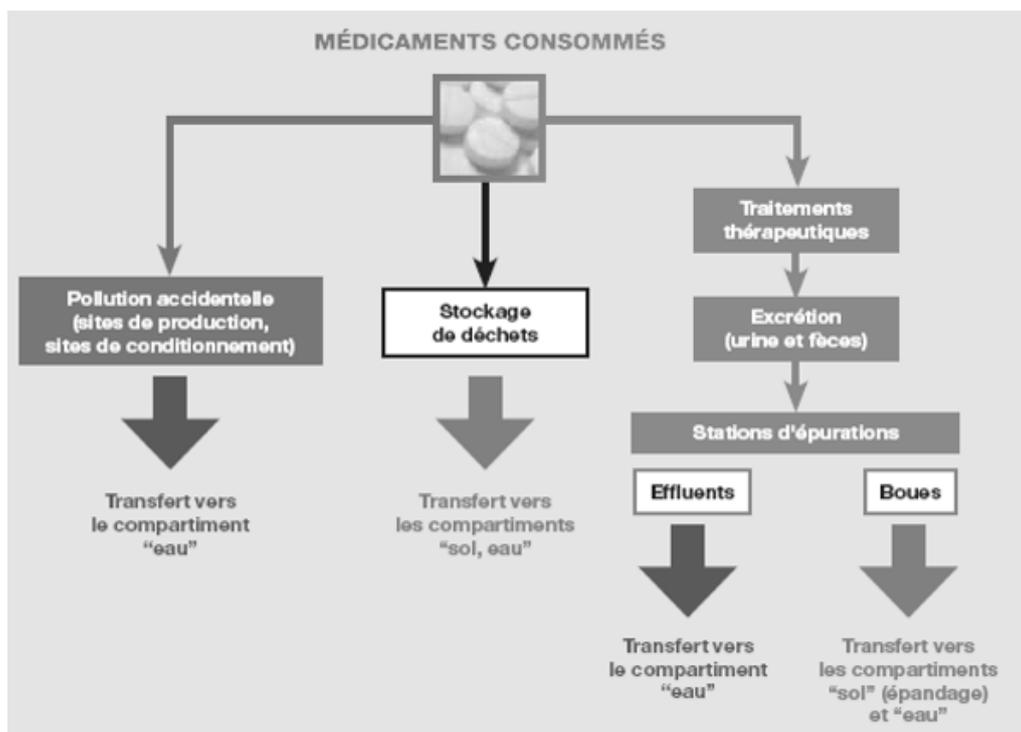


Figure 1.1 : Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement (Beriber, 2016).

Concernant les médicaments à usage humain, leur consommation par la population pourrait représenter la principale source de contamination. Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété puis, rejeté dans les eaux usées qui sont acheminées vers les stations d'épuration (STEP). Les techniques d'assainissement peuvent fortement influencer l'abattement de molécules médicamenteuses (Gobel et al., 2007) mais certaines sont connues pour être réfractaires aux différents procédés classiques utilisés pour le traitement des eaux usées (Clara et al., 2004). Finalement, une fraction variable du médicament est rejetée par les effluents de STEP qui sont alors dilués dans les eaux de surface. Les effluents hospitaliers représentent une source particulière de contamination médicamenteuse et peuvent présenter un profil spécifique de contamination : antibiotiques, anti-infectieux, produits de contraste iodés et anticancéreux. Les effluents hospitaliers n'étant pas traités sur place, les substances pharmaceutiques se retrouvent dans les eaux usées de l'agglomération et gagnent les STEP

urbaines puis, finalement les eaux de surface (Larsson et al., 2007). Par ailleurs, lors du traitement dans les STEP, une partie du médicament peut s'adsorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci (Beriber, 2016). Ainsi, les stations d'épuration sont la principale voie d'introduction des résidus de médicaments dans le milieu naturel (Miege et al., 2009).

La voie d'entrée des médicaments à usage vétérinaire peut être différente de celle des médicaments à usage humain. Dans le cas des animaux d'élevage, les médicaments vétérinaires utilisés sont essentiellement des antibiotiques et des antiparasitaires administrés avec la nourriture (Boxhall et al., 2003 ; Halling-Sørensen et al., 1998). Ces médicaments peuvent être dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux dans les champs...) ou bien les polluer indirectement via l'épandage de lisiers contaminés (Carlson et al., 2009a).

Enfin, une dernière voie de contamination des eaux, commune aux médicaments à usages humain et vétérinaire, reste les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement qui peuvent entraîner des pics de contamination localisés (Larsson et al., 2007) et affecter les écosystèmes et les organismes exposés (Carlson et al., 2009b ; Gunnarsson et al., 2009).

1.2.2. Présence des médicaments dans le milieu aquatique

Depuis quelques années, les scientifiques se penchent sur la présence, dans l'eau, de résidus de médicaments afin de mieux connaître leur devenir et leurs impacts sur l'environnement. Bien que les quantités rejetées de ces produits pharmaceutiques, dans l'environnement aquatique, soient faibles de quelques ppt (ng/L) jusqu'à des centaines de ppb ($\mu\text{g/L}$), l'accumulation de ces produits constitue à long terme un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres (Méndez Arriaga et al., 2008, Madhavan et al., 2010).

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 (Richardson et Bowron, 1985). Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de ces produits dans les effluents aqueux issus des STEP. En effet, Andreozzi et al. (2003) ont identifié la présence de plus de 20 produits pharmaceutiques dans les effluents de sept usines de traitement des eaux usées de quatre pays européens : la France, la Grèce, l'Italie et la Suède. Le tableau 1.2 regroupe des données sur la présence des polluants pharmaceutiques dans les eaux traitées par les STEP.

Tableau 1.2 : Produits pharmaceutiques dans les eaux traitées par les STEP.

Composé	Localisation	Max (ng/L)	Moy (ng/L)	Référence	
Analgésique Paracétamol	Croatie	5 990,0	2102	Gros et al. (2006)	
	France	11308,9	-	Togola et Budzinski (2008)	
	Allemagne	6000,0	-	Ternes (1998)	
	Corée du Sud	27,0	10,0	Behara et al. (2011)	
	Etats-Unis	-	860,0	Benotti et Brownawell (2007)	
Antibiotiques Sulfamethoxazole	Croatie	820,0	390,0	Gros et al. (2006)	
	Irlande	553,0	-	Lacey et al. (2008)	
	Corée du Sud	162,0	57,0	Behara et al. (2011)	
	Etats-Unis	-	140,0	Benotti et Brownawell (2007)	
	Triméthoprime	Croatie	310,0	290,0	Gros et al. (2006)
		Irlande	360,0	-	Lacey et al. (2008)
		Corée du Sud	154,0	63,0	Behara et al. (2011)
		Etats-Unis	-	120,0	Benotti et Brownawell (2007)
Antiépileptique Carbamazépine	Croatie	630,0	410,0	Gros et al. (2006)	
	France	293,4	-	Togola et Budzinski (2008)	
	Irlande	881,0	-	Lacey et al. (2008)	
	Allemagne	6300,0	-	Ternes (1998)	
	Corée du Sud	74,0	55,0	Behara et al. (2011)	
	Etats-Unis	-	65,0	Benotti et Brownawell (2007)	

Trois produits pharmaceutiques type phénazone ont été détectés dans des échantillons d'eau souterraine au nord-ouest de Berlin, en Allemagne (Reddersen et al., 2002). D'autres auteurs (Kuster et al., 2008) ont mis en évidence la présence de médicaments et de produits de soins personnels dans le bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne. Certains de ces produits pharmaceutiques tels que le diazépam, le méthaqualone et les antibiotiques du groupe pénicilline ont été même détectés dans l'eau potable et dans les eaux souterraines. Le tableau 1.3 regroupe quelques polluants pharmaceutiques présents dans les sources naturelles.

Tableau 1.3 : Produits pharmaceutiques dans les eaux de surfaces et souterraines.

Composé	Localisation	Source	Max (ng/L)	Moy (ng/L)	Référence
Analgésique Paracétamol	Espagne	Rivière	250,0	42,0	Gros et al. (2006) Togola et Budzinski (2008)
	France	Rivière	72,0	-	
	Corée du Sud	Rivière et lac	73,0	33,0	Kim et al. (2007)
	France	Rivière	-	14,7	Vulliet et Cren-Olive (2011)
	France	Eau Souterraine	-	10,3	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Antibiotiques Erythromycine	Espagne	Rivière	30,0	17,0	Gros et al. (2006)
	Corée du Sud	Rivière et lac	4,8	3,4	Kim et al. (2007)
	Italie	Rivière	15,9	-	Zuccato et al.(2005)
Triméthoprim	Espagne	Rivière	20,0	11,0	Gros et al. (2006)
	Corée du Sud	Rivière et lac	5,3	4,0	Kim et al. (2007)
	Allemagne	Rivière	470,0	-	Hirsch et al. (1999)
	Allemagne	Eau Souterraine	nd	-	Hirsch et al. (1999)
	France	Rivière	-	0,9	Vulliet et Cren-Olive (2011)
AINS Naproxèn	Espagne	Rivière	50,0	33,0	Gros et al. (2006) Togola et Budzinski (2008)
	France	Rivière	9,1	-	
	Corée du Sud	Rivière et lac	18,0	11,0	Kim et al. (2007)
	France	Rivière	-	3,5	Vulliet et Cren-Olive (2011)
	France	Eau Souterraine	-	1,2	Vulliet et Cren-Olive (2011)

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié un rapport (WHO, 2012) indiquant la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable (Pharmaceutica. D'après l'OMS, quinze à vingt-cinq médicaments ont été détectés dans l'eau du robinet dans plusieurs régions du monde. Aux États-Unis, des études ont détecté de très faibles niveaux de produits pharmaceutiques dans l'eau potable finie. La concentration la plus élevée signalée était de

40ng/L pour le méprobamate (Benotti et al., 2009). Dans trois pays d'Europe (Allemagne, Pays-Bas et Italie), des études ont également trouvé plusieurs produits pharmaceutiques dans l'eau du robinet à des concentrations allant du nanogramme à de faibles microgrammes par litre (Huerta-Fontela et al., 2011). Deux études distinctes en Allemagne (Reddersen et al., 2002 ; Zühlke et al., 2004) ont trouvé de la phénazone et de la propylphénazone (un analgésique et un antipyrétique, respectivement) dans l'eau potable de Berlin, dont la concentration la plus élevée étant de 400 ng/L pour la phénazone. Cette valeur élevée a été largement attribuée aux eaux souterraines, utilisées comme source d'eau potable, contaminées par les eaux usées (Jons et al., 2005). Aux Pays-Bas, des traces d'antibiotiques, d'antiépileptiques et de bêtabloquants ont été détectées dans l'approvisionnement en eau potable à des concentrations inférieures à 100 ng/L (Mons et al., 2003, Migliore et al., 2003). Yiruhan et al. (2010) ont analysé quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacine, la ciprofloxacine, la loméfloxacine et l'entofloxacine, dans l'eau du robinet, à Guangzhou en Chine. Les résultats obtenus montrent que tous les antibiotiques cibles ont pu être détectés à des concentrations de l'ordre de 1 à 680 ng/L. Le tableau 1.4 présentent quelques produits pharmaceutiques présents dans l'eau potable.

Tableau 1.4 : Produits pharmaceutiques dans l'eau potable.

Composé	Localisation	Max (ng/L)	Moy (ng/L)	Référence
Analgésique Paracétamol	France	210,1	-	Togola et Budzinski (2008)
	France	71,0	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Antibiotiques Triméthoprime	France	1,4	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
AINS Diclofénac	France	2,5	-	Togola et Budzinski (2008)
	France	56,0	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Ibuprofène	France	14,0	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Kétoprofène	France	3,0	-	Togola et Budzinski (2008)
	France	22,0	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Naproxène	France	0,2	-	Togola et Budzinski (2008)
	France	6,0	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Antiépileptique Carbamazépine	France	41,6	-	Vulliet et Cren-Olive (2011)
	États-Unis	10,0	-	Benotti et al. (2009)

1.3. Antibiotiques

1.3.1. Historique

L'histoire des antibiotiques est liée à la découverte des micro-organismes bactériens (Sayo, 2018). Elle remonte à 1887 avec les travaux de Pasteur et Joubert qui ont constaté que les cultures des bactéries de charbon poussaient difficilement lorsqu'elles étaient au contact de bactéries aérobies saprophytes. Ils ont conclu qu'il était possible d'obtenir des médicaments à partir de cette expérience. En 1897, Duchesne aboutit aux mêmes conclusions. Plus tard, Vuillemin a émis la théorie de l'antibiose après avoir constaté que les organismes vivants pour survivre se livraient à la lutte (Kiouba, 2002). Ces notions de concurrence vitale ne sont pas restées vaines car elles ont permis la découverte de la pénicilline par Fleming, Bactériologue à Londres. En effet, Fleming a remarqué en 1929 que l'action du *Penicillium notatum* était liée à une moisissure verte qui provoquait la lyse des colonies de staphylocoques. Il nomma la substance responsable de cette activité, pénicilline (Bud, 2007). Devant l'impossibilité de purifier cette molécule, l'intérêt de la pénicilline comme agent antibactérien a été mitigé jusqu'en 1940, année où des chercheurs anglais (Chain et Flory) ont réussi à préparer en petites quantités stables et purifiées, la pénicilline. Ils ont relevé l'efficacité de la pénicilline pour lutter contre les infections à streptocoque chez les souris suite à une injection sous-cutanée de l'antibiotique (Chain et al., 1940). Grâce à une meilleure sélection de la souche de moisissure et à des améliorations du milieu de culture, le rendement a pu être augmenté de 100 fois en seulement deux ans (Demain et Elander, 1999). Il est devenu alors évident que différentes molécules pouvaient être obtenues selon la composition du milieu de culture, la souche et les conditions de fermentation (Demain et Elander, 1999 ; Geddes et al., 2007).

En 1935, l'allemand Domagk a utilisé le premier antimicrobien produit synthétiquement (la sulfanilamide). Cet antibiotique a été employé pour traiter les fièvres puerpérales et les septicémies post partum à streptocoques fréquentes et fatales à cette époque. En 1944, Schartz, Bugie et Wakeman ont découvert une substance antibactérienne à spectre large comme la pénicilline, la streptomycine qui est le premier antituberculeux efficace.

Entre 1945 et la fin des années 80, le rythme de la création de nouveaux antimicrobiens devançait la progression de la résistance que développaient les bactéries. Dans les années 50 et 70, de nouvelles catégories d'antibiotiques ont été découvertes, notamment, le chloramphénicol actif sur les bacilles typhiques qui sera utilisé dans le traitement des fièvres

typhoïde et paratyphoïde ; les tétracyclines ont été synthétisées à partir de streptomyces alboniger par Duggar : la méthylcycline en 1961 et la doxycycline en 1965. Ainsi, la méticilline et l'oxacilline ont été obtenues en 1960, la dicloxacilline en 1965 (pénicilline G ayant un spectre étroit), la métampicilline en 1967, l'amoxicilline en 1971 et l'Azéle en 1982.

Sur 2500 molécules obtenues par la recherche systématique, une centaine seulement sont utilisées en thérapeutique. La science médicale a alors utilisé les antibiotiques non seulement pour traiter les maladies, mais aussi pour donner accès à des interventions chirurgicales qui auraient été trop risquées sans la disponibilité d'antibiotiques permettant de combattre le risque accru d'infection (exemple : les greffes d'organes), Rapin et Brun-buisson (1984).

La recherche continue et de nouvelles thérapies sont découvertes tous les ans. Néanmoins, les bactéries vont inévitablement développer une résistance aux nouveaux médicaments et ces derniers seront aussi inefficaces tôt ou tard (Guindo, 2008).

1.3.2. Propriétés et modes d'action

A l'origine, le mot « antibiotique » désigne tout produit microbien qui, même à de très faibles concentrations, est capable d'entraîner la destruction (effets bactéricide) ou l'inhibition de la multiplication (effet bactériostatique) des bactéries. A l'heure actuelle, il est employé dans un sens plus large qui inclut, en outre, toute substance synthétique ou semi-synthétique dotée de ces propriétés (Singleton, 1997 ; Rigal, 2015).

Les antibiotiques ont une origine naturelle s'ils sont extraits d'organismes vivants. Ils peuvent aussi être obtenus par synthèse chimique totale ou partielle. Chaque antibiotique possède un mode d'action spécifique et une cible bien déterminée. En fonction de leur concentration et du temps de contact avec les bactéries, ils peuvent être bactéricides ou bactériostatiques (Robert, 2000)

Les antibiotiques sont des agents strictement antibactériens dont la toxicité sélective résulte d'un mode d'action spécifique comme le montre la figure 1.2.

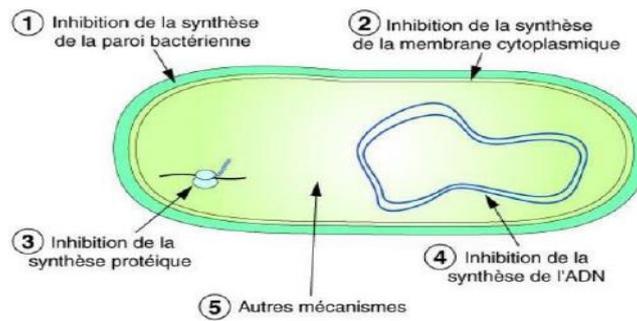


Figure 1.2 : Modes d'action principaux des antibiotiques (Peralta, 2006).

Ces modes d'action 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 (Bosgiraud, 2003).

1.3.3. Principales classes des antibiotiques

Pratiquement toutes les familles ou classes d'antibiotiques ont été découvertes dans un « âge d'or » qui s'est étendu de 1936 à 1962 (Chardain et al., 2006). Ces familles se distinguent par leur spectre d'activité, leurs indications, leurs voies d'utilisation, leurs contre-indications et leurs effets indésirables, mais également par leurs propriétés physicochimiques (Etebu et al., 2016). La classification des antibiotiques peut se faire selon (Mattout et Mattout, 2003) :

- l'**origine** : élaborée par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi-synthétique),
- le **mode d'action** : paroi, membrane cytoplasmique, synthèse des protéines, synthèse des acides nucléiques,
- le **spectre d'activité** : liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large),
- la **nature chimique** : basée sur la structure chimique de l'antibiotique (β lactames, aminosides, macrolides...etc.).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Chaque famille d'antibiotique possède sa particularité : sa nature chimique, ces sous-familles d'antibiotiques, son spectre d'activité et son effet primaire. Les principales familles d'antibiotiques sont présentées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Classification des principaux antibiotiques (Prescott et al., 2003 ; Paolozzi et Liébart, 2015).

Famille	Caractéristique chimique	Sous-famille	Spectre d'activité et Effet primaire
β-lactames	Cycle aromatique à 4, 5 ou 6 atomes de C avec un NH fixé au C-β	Pénicilline	- Étroit (Gram+) - Bactéricide
		Céphalosporine	- Large (Gram+ et quelque Gram-) - Bactéricide
		Carbapénème	-Large (Gram-) - Bactéricide
		Monobactame	-Large (Gram-) - Bactéricide
Glyco-péptides	Héptapéptide cyclique liant un sucre	Vancosamine Vancomycine	- Étroit (Gram+) - Bactéricide
Tétracycline	Noyau naphtacène - carboxamides tétracyclique lié à des substituants en position 5, 6 et 7	Oxytétracycline Chlortétracycline	-Large (Gram+) et (Gram-), rickettsias, chlamydias -Bactériostatique
Macrolides et apparentés	Anneau macrolactonique modifié par un ou plusieurs sucres (mannose, glucosamine Ou glucose)	Erythromycine Clindamycine	-Large (Gram+) aérobie et anaérobie et quelques (Gram-) - Bactériostatique
Phénicolés	Dérivés de l'acide dichloroacétique et un phényle substitué	Chloram-phénicol Thiamphénicol	-Large (Gram+) et (Gram-), rickettsias, chlamydias -Bactériostatique
Amino-Glycosides	Aminocétylitol lié à 2 où rarement à 3 oses	Streptomycine	-Étroit (Gram-aérobies) -Bactéricide
Ansa-Mycines	Deux cycles aromatiques liés par une longue chaîne constituée d'un aminocyclitol auquel sont lié des oses	Rifamycine, Rifampycine, Rifabutine	-Infection dues à mycobactérium et quelque (Gram-) -Bactéricide
Quinolones	Noyau des pyridones-β-carboxyliques	Ciprofloxacine Lévofloxacone	-Étroit, meilleur sur (Gram-) - Bactéricide
Polymyxine	ATB péptidiques cycliques	Polymyxine B et E	-Infections dues à mycobactérium -Bactéricide

1.3.4. Toxicité des antibiotiques

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, sur les écosystèmes aquatique et terrestre, même à faibles concentrations (Zuccato et al., 2002). L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. Les propriétés physico-chimiques de chaque antibiotique (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales (Kümmerer, 2009a). De plus, la polarité élevée et la non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaporation de ces matrices (Costanzo et al., 2005).

Ces substances non seulement affectent négativement les organismes aquatiques et terrestres mais peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable. Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. En effet, les bêta-lactames telles que la pénicilline G ou la méthicilline entraînent des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer de l'urticaire. Les tétracyclines sont contre-indiquées chez les enfants de moins de 8 ans car elles peuvent causer l'apparition de tâches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. En raison de leur activité antimicrobienne, une interaction négative dans l'intestin peut se produire en thérapie (Kümmerer, 2009a).

D'après Yargeau et al. (2008), l'exposition des cellules humaines à des produits de dégradation de l'ozonation de sulfaméthoxazole cause des changements de morphologie indiquant ainsi, la possibilité d'effets sur la santé humaine par l'ingestion d'eau potable contaminée. Ternak et al. (2005) proposent une hypothèse d'après laquelle les traces des antibiotiques dans la nourriture et dans l'eau potable peuvent agir comme des promoteurs de la croissance et de l'obésité chez les humains de façon similaire à ce qui est observé chez les animaux de rente.

De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies et le déséquilibre des écosystèmes microbiens (Matteson et al., 1995)

D'autres études (Rajeshwar et al., 1994 ; Chen., 2004) ont montré que certains antibiotiques tels que l'érythromycine, l'amoxicilline et l'oxytétracycline inhibent l'activité des communautés microbiennes nitrifiantes et dénitrifiantes (Luis Campos et al., 2001 ; Costanzo et al., 2005).

Lützhøft et al. (1999) ont montré que les cyanobactéries (algues bleues) sont sensibles à la plupart des classes d'antibiotiques. Cette étude indique que les EC₅₀ de l'amoxicilline, de la benzylpénicilline, de la spiramycine et des tétracyclines relatives aux cyanobactéries sont inférieurs à 100 µg/L.

Sur les écosystèmes terrestres, les antibiotiques peuvent aussi affecter la qualité des sols en perturbant la communauté bactérienne ou en créant des résistances parmi les bactéries environnementales en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et les purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux (Haguenoer, 2010). Les organismes vivants dans les sols comme les vers de terre sont faiblement affectés par la présence de ces antibiotiques (Bagner et al., 2000). Les antibiotiques peuvent aussi affecter les cultures maraichères cultivées dans les champs contaminés par les antibiotiques (Batchelder, 1981 ; Boxall, 2003). La sulfaméthoxine, par exemple, s'accumule dans les racines et les tiges de certaines plantes (millet, petit pois et maïs) ce qui peut avoir un effet sur sa croissance (Migliore, 1995). Par ailleurs, les tétracyclines comme la chlortétracycline et l'oxytétracycline vont ralentir le développement de ces plantes même à de faibles concentrations (Batchelder, 1981).

1.4. Béta-lactames

1.4.1. Structure et classification des β-lactames

Les β-lactames sont des molécules, naturelles, hémi-synthétiques ou synthétiques, qui inhibent la synthèse de la paroi bactérienne (Kohanski et al., 2010). Les β-lactames constituent la classe qui comprend les molécules les plus anciennes mais elle reste encore à l'heure actuelle la plus utilisée, que ce soit en ville ou en milieu hospitalier. Elles constituent la famille d'antibiotique la plus vaste et la plus importante aussi bien par le nombre que par la diversité des molécules utilisables en thérapeutique et en prophylaxie des infections bactériennes (Cavallo et al., 2004).

La famille des antibiotiques de type β-lactames se caractérisent par un élément structural commun : le noyau de base constitué d'un cycle β-lactame (figure 1.3). D'un point de vue

chimique, un β -lactame est une molécule caractérisée par une fonction amide incluse dans un cycle carboné. Dans le cas des antibiotiques β -lactames, ce cycle carboné tétragonal est absolument essentiel pour l'activité biologique (Cavallo et al., 2004). Néanmoins, ce cycle est très fragile (tétragonal donc tension) et peut s'ouvrir facilement entraînant l'inactivité de la molécule. C'est l'une des raisons pour laquelle Flemming n'avait pas réussi à isoler la pénicilline.

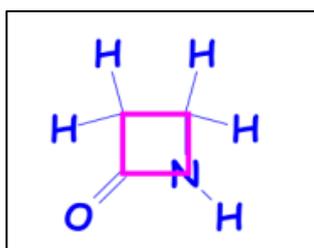


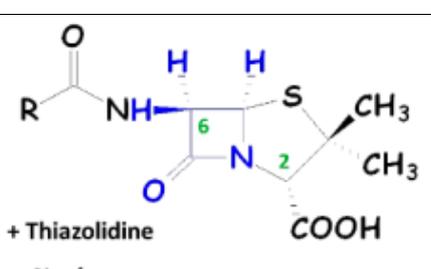
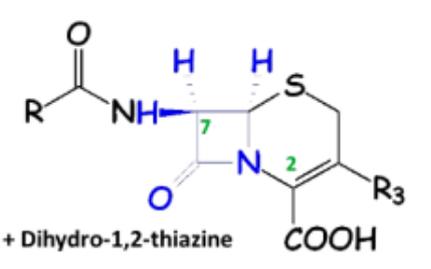
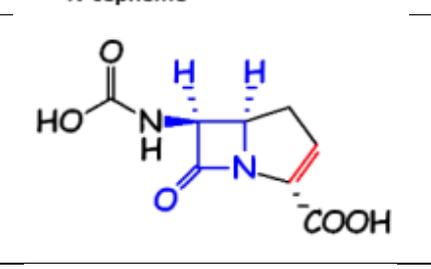
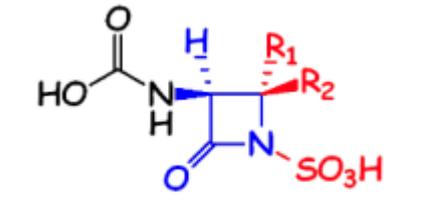
Figure 1.3 : Cycle β -lactame (azétidin-2-one), Cavallo et al. (2004).

Les antibiotiques de cette famille sont bactéricides et partagent une structure commune qui comprend de façon constante un cycle β -lactame et, pour la plupart d'entre elles, un second cycle. Cette association de cycles et de chaînes latérales avec le cycle β -lactame permet de distinguer plusieurs sous-familles d'antibiotiques β -lactames :

- Les **pénicillines** également appelées les pénames. Les molécules de ce groupe possèdent un cycle thiazolidine accolé au noyau β -lactame. Elles diffèrent par la nature de leur chaîne latérale (Nauciel, 2005),
- Les **céphalosporines** qui sont constituées d'un noyau β -lactame associé à un noyau dihydrothiazine (Yala et al., 2001),
- Les **carbapénèmes** qui se distinguent des pénicillines par la présence d'un atome de carbone au lieu d'un soufre en position 1 et une liaison insaturée en position 2, 3 (Wolff et al., 2009),
- Les **monobactames** dont le noyau est limité au cycle β -lactame. Seul l'aztréonam est à l'heure actuelle utilisé en clinique humaine (Chaabane et al., 2009).

Le tableau 1.6 présente la structure chimique de chaque sous-famille des **β -lactames**.

Tableau 1.6 : Structure chimique des différentes sous-familles de β -lactames (Vasseur, 2014).

Structure	Sous-famille	Antibiotique représentatif
 <p>+ Thiazolidine = N-pénème</p>	Pénicillines	Amino-pénicilline (Amoxicilline)
 <p>+ Dihydro-1,2-thiazine = N-céphème</p>	Céphalosporine	Cefquinome
	Carbapénème	Imipénem
	Monobactame	Aztréonam

Les différences structurales, entre les β -lactames, sont responsables des différences de puissance et de spectre d'activité entre les molécules. Actuellement, cette famille d'antibiotiques comprend 45 substances actives réparties en 442 spécialités, dont beaucoup sont des spécialités génériques. Ces substances sont classées selon les quatre sous-familles précédentes comme suit : les pénicillines (14 substances actives/188 spécialités), les céphalosporines (21 substances active/234 spécialités), les carbapénèmes (4 substances actives/18 spécialités) et les monobactames (6 substances actives/102 spécialités), Girard-Thernier (2013).

1.4.2. Mode d'action des β -lactames

Tous les antibiotiques de la famille des β -lactames interfèrent avec la biosynthèse de peptidoglycane, l'un des constituants de la paroi cellulaire bactérienne. Le peptidoglycane est composé de deux sucres aminés alternés (N-acétylglucosamine et N-acétylmuramique acide) et d'un peptide de 5 acides aminés se terminant par le D-Alanyl-D-Alanine attaché à l'acide N-acétylmuramique. Le peptidoglycane offre à la bactérie une stabilité mécanique rigide grâce à sa structure hautement réticulée (Miller, 2002 ; Petri, 2006 ; Kaur et al., 2011). Le noyau β -lactame possède une très forte affinité pour le site catalytique des enzymes essentielles pour la synthèse et le remodelage du peptidoglycane bactérien (Tipper, 1985). Ces enzymes, situées sur la face externe de la membrane interne des bactéries, sont appelées protéines liant les pénicillines ou PLP (Fauchère et Avril, 2002). Les PLP sont présentes en quantités variables (de 3 à plus de 8) selon les espèces bactériennes et présentent des affinités différentes pour chaque sous-famille de β -lactames (Fisher et al., 2005). Ce sont des transpeptidases qui interviennent dans la stabilisation du peptidoglycane en formant les liaisons inter-peptidoglycanes (figure 1.4). Comme le peptidoglycane est le constituant principal de la paroi de toutes les espèces bactériennes, l'inhibition de sa synthèse par un β -lactame permet une déstabilisation structurelle de la paroi cellulaire entraînant une lyse de la bactérie par choc osmotique. Les β -lactames possèdent ainsi, une activité bactéricide (Kohanski et al., 2007).

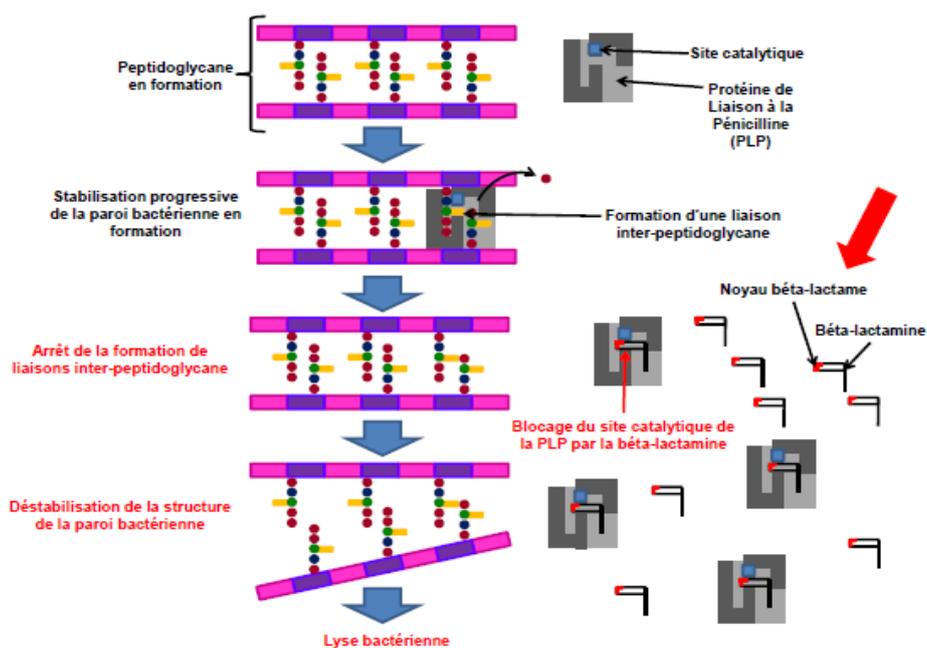


Figure 1.4 : Mode d'action des β -lactames (Kohanski et al., 2007).

De par leur mode d'action, les β -lactames sont des antibiotiques temps dépendant et les schémas posologiques utilisés lors de l'administration de ces molécules sont conçus afin de maximiser le temps d'exposition des bactéries pathogènes à l'antibiotique (Martinez et al., 2006).

1.5. Amoxicilline

1.5.1. Historique

Vers la fin des années cinquante, Batchelor et son équipe ont démontré que la structure fournissant à la pénicilline son activité antibactérienne était l'acide 6-aminopénicillamique (6-APA). D'après ces auteurs, cet acide peut être obtenu par fermentation en absence de précurseurs de la chaîne latérale spécifique à la pénicilline G (Batchelor et al., 1959). Cette découverte a ainsi ouvert la voie à la création de nouvelles molécules de β -lactames de semi-synthèse dont la chaîne latérale rattachée au 6-APA est modifiée (Rolinson, 1998). Ceci a permis d'élargir le spectre d'activité des pénicillines : d'une part, ils ont développé des molécules résistantes aux β -lactamases comme la méthicilline et d'autre part, ils ont développé des β -lactames à spectre élargi comme l'ampicilline. Ce dernier est actif, à la fois, sur les bactéries à Gram négatif et à Gram positif. Ces premières molécules étaient, toutefois, peu propices à l'administration orale jusqu'en 1970 avec la découverte de l'amoxicilline. Outre un spectre d'activité très similaire à celui de l'ampicilline, l'amoxicilline a une biodisponibilité orale élevée (Geddes et al., 2007) et une grande résistance à l'acidité gastrique (Le Freche, 2013).

1.5.2. Structure

L'amoxicilline, antibiotique de la sous-famille des pénicillines, est efficace pour lutter contre un large éventail d'infections causées par des bactéries à gram-positives et à gram-négatives. Grâce à ses propriétés pharmacologiques et pharmacocinétiques, cet antibiotique peut être utilisé pour le traitement et la prévention des infections respiratoires, gastro-intestinales, urinaires et cutanées (Bush, 2003 ; Sousa, 2005 ; Rao et al., 2011).

- Sa formule moléculaire brute est : $C_{16}H_{19}N_3O_5S$,
- Sa nomenclature s'écrit : Acide (2S, 5R, 6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphényl)acétyl] amino]-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0] heptane-2-carboxylique.

La molécule d'amoxicilline (figure 1.5) possède trois groupements (Bernier, 2008) :

- le groupement acide carboxylique (-COOH) sur le cycle thiazolidine,
- le groupement hydroxyle (-OH) du cycle para-hydroxyphényle,
- le groupement amine primaire (-NH₂) sur la chaîne latérale du cycle β-lactame.

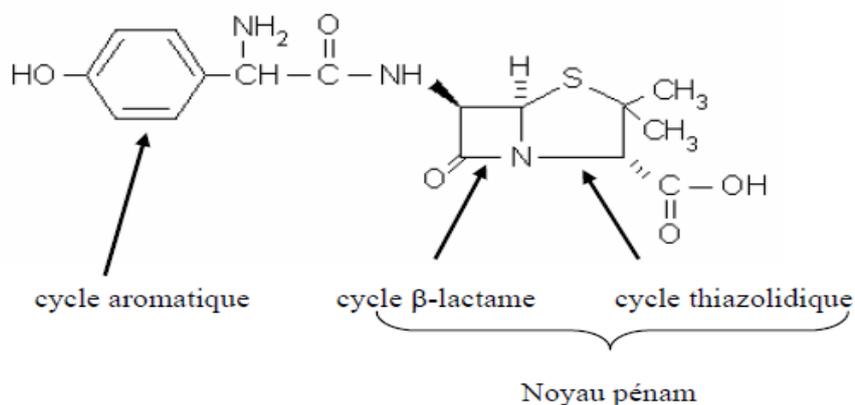


Figure 1.5 : Structure chimique de l'amoxicilline.

- L'amoxicilline est présente sous deux formes :
 - ✓ Amoxicilline sodique stérile pour les spécialités injectables : C₁₆H₁₈N₃O₅S, Na.
 - ✓ Amoxicilline trihydratée pour les spécialités orales : C₁₆H₁₈N₃O₅S, 3H₂O

Outre son utilisation chez l'homme, l'amoxicilline est utilisée pour traiter et prévenir les maladies animales. Cet antibiotique est également employé comme promoteur de croissance pour de nombreux animaux domestiques (chiens, chats,...) et d'élevages (chevaux, poulets de chair, chèvres, moutons, veaux pré-ruminants, bovins, poissons, ...), Pfizer (2004) et Schering-Plough (2007).

La molécule d'amoxicilline est présente sous près de 200 spécialités différentes, entre les différents laboratoires qui la commercialisent, les différentes formes (comprimés, solutions buvables ou injectables), les différents dosages et les différents conditionnements (nombre de comprimés ou de doses), ANSM (2016).

1.5.3. Propriétés physico-chimiques

L'amoxicilline se présente sous la forme d'une poudre blanche (amoxicilline trihydratée) ou blanche avec des reflets de couleur rose (amoxicilline sodique). Cet antibiotique a l'odeur

caractéristique de la pénicilline avec un goût amer très prononcé (Laporte, 2005 ; Parent, 2009).

L'amoxicilline, qui a une masse molaire de 365,404 g/mole et un point de fusion à 194°C, est une molécule amphotère possédant trois pKa : 2,4 (-COOH), 7,4 (-NH₂) et 9,6 (-OH). La présence des groupements d'acide carboxylique et amine est à l'origine du caractère acide de l'amoxicilline. Tandis que, le groupement hydroxyphényle induit un caractère basique (Oka et al., 1995).

L'amoxicilline sodique est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol anhydre et très légèrement soluble dans l'acétone tandis que, l'amoxicilline trihydratée est légèrement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans l'éthanol (96%) et pratiquement insoluble dans les huiles grasses. Cette molécule se dissout dans des acides dilués et des solutions diluées d'hydroxydes alcalins (convention de pharmacopée des États-Unis, 2007 ; British Pharmacopoeia, 2009).

L'amoxicilline présente une stabilité qui augmente avec la diminution du pH du milieu (Rolinson, 1998). En effet, sa structure permet de conférer une stabilité au noyau β -lactame en milieu acide, ce qui était un obstacle majeur à l'utilisation orale des pénicillines. Cette stabilité est obtenue grâce à la présence d'une chaîne latérale suffisamment longue pour que son noyau hydroxyphényl protège le lien amide du cycle β -lactame. Cette caractéristique favorise d'ailleurs son usage thérapeutique par rapport à celui de l'ampicilline, dont la biodisponibilité orale est moins élevée (Miller, 2002).

1.5.4. Présence dans l'écosystème aquatique

L'amoxicilline est l'un des antibiotiques les plus couramment prescrits dans le monde en raison de son activité à large spectre, vis-à-vis de nombreuses souches bactériennes, et de son utilisation en tant que facteur de croissance en élevage (poissons, volailles,...), Ghauch et al. (2009). Comme de nombreux produits pharmaceutique, l'amoxicilline échappe aux techniques de traitement des eaux dans les stations d'épuration et se retrouve dans les différentes sources d'eaux comme le montre le tableau 1.7.

Tableau 1.7 : Présence de l'amoxicilline dans le milieu aquatique.

Pays	Source	Concentration (ng L ⁻¹)	Reference
Italie (Cagliari)	Effluents de STEP	7,40	Andreozzi et al. (2004)
Italie (Cosenza)		1,80	
Italie (Palermo)		120,35	
Italie (Roma)		15,20	
Italie (Napoli)		1,80	
Italie (Torino)		4,74	
Italie (Varese Olona)		4,68	
Italie (Varese Lago)		4,68	
Italie (Palermo)	Effluents de STEP	120	Castiglioni et al. (2005)
Italie (Latina)		15	
Italie (Varese Olona)		25	
Royaum-uni (Merthyr Tydfil)	Eaux de surface	39–49	Kasprzyk Horden et al. (2007)
Royaum-uni (Trefforest Estate)		198–245	
Royaum-uni (Cardiff)		56–60	
Australie	Eaux usées brutes	280	Watkinson et al. (2007)
Australie (Brisbane)	Effluents de STEP	30	
Australie	Effluents hospitaliers	900	Watkinson et al. (2007)
	Eaux usées de STEP	50 - 6940	Watkinson et al. (2009)
	Eaux de surface	200	
Italie	Eaux usées de STEP	622	Zuccato et al. (2010)
Espagne	Eaux de surface	200	Fatta-Kassinou et al. (2011)
	Effluents hospitaliers	900	
	Effluents urbains	1670	

1.5.5. Toxicité de l'amoxicilline

Certains antibiotiques sont peu biodégradables comme l'ampicilline et le sulfaméthoxazole d'autres comme l'amoxicilline, se dégradent plus rapidement mais sont aussi considérés comme des polluants persistants car ils sont introduits en continu dans l'environnement, à cause de leur forte consommation. Les quantités importantes de résidus d'amoxicilline présents dans les eaux de surfaces conduisent à l'apparition de nombreuses bactéries

résistantes aux β -lactames (Kümmerer, 2009b). Les mécanismes de résistance liés aux β -lactames peuvent être de deux types (Faure, 2009) :

- Les mécanismes de résistance non enzymatique comprenant la diminution de la perméabilité ainsi que la modification des protéines de liaison aux pénicillines (PLP),
- Les mécanismes de résistance aux β -lactames enzymatiques incluant les β -lactamases.

La transmission de gènes de résistance entre les bactéries diminue le spectre d'action des antibiotiques et, de ce fait, les bactéries deviennent moins vulnérables aux antibiotiques limitant ainsi les solutions thérapeutiques lors d'infections bactériennes.

Dans certains cas, le transfert de gène de résistance se fait entre une bactérie présente dans l'environnement et une bactérie du microbiote. C'est ce que décrit Faure en étudiant le transfert d'un gène de résistance aux β -lactames (blaCTX-M-9) entre *Salmonella* spp et les entérobactéries de la flore intestinale humaine (Faure, 2009). Ce transfert de gènes pourra, par la suite, entraîner une pression de sélection favorisant la sélection et la prolifération de souches résistantes au sein de la flore endogène.

Andreozzi et al. (2004) ont constaté une toxicité élevée de l'amoxicilline vis-à-vis des algues unicellulaires vivant en eaux douces, les algues bleu-vert (*Synechococcus leopolensis*). En effet, les auteurs ont pu observer une inhibition de la croissance de ces algues sous l'effet de l'amoxicilline avec une concentration létale de l'ordre de 2 $\mu\text{g/L}$. Une autre étude réalisée par Pan et al. (2008) a montré que l'amoxicilline induisait une diminution de la photosynthèse chez l'algue bleue *Synechocystis*. Ces algues occupent les bas niveaux trophiques, c'est-à-dire la base de la chaîne alimentaire. Des modifications de diversité ou de leur abondance pourraient avoir un effet indirect sur le reste des organismes vivants d'eau douce (Pan et al., 2008).

Elizalde-Velazquez et al. (2016) ont démontré que l'amoxicilline et son principal produit de dégradation, l'acide amoxicilloïque, présents dans l'eau provoquent un stress oxydatif chez les carpes (*Cyprinus carpio*). Les dommages les plus importants ont été enregistrés au niveau du cerveau, des branchies, du foie et des reins. De plus, El-Nahhal et El-Dahdouh (2015) ont étudié les toxicités individuelles et combinées de l'amoxicilline et de l'érythromycine sur les poissons et les moustiques, organismes non cibles de l'antibiotique. Cette étude montre que l'amoxicilline est le plus toxique pour les poissons avec une CL_{50} égale à 35,72 $\mu\text{g/L}$. De plus, sa toxicité relative est inférieure à 1 ce qui indique une toxicité extrême tandis, que la toxicité relative de l'érythromycine est de 2,6 ce qui correspond à une toxicité plus faible. En ce qui

concerne les mélanges d'antibiotiques, ils semblent être moins toxiques avec un taux de mortalité inférieur à 60% dans tous les cas.

Oliveira et al. (2013) ont étudié les effets de l'amoxicilline sur les embryons et les adultes de poisson-zèbre (*Danio Reio*). Les effets sur les embryons exposés à l'amoxicilline sont divers : éclosion prématurée, malformations, déformations de la queue ainsi que le développement anormal des poissons. En revanche, chez les adultes exposés à l'amoxicilline, cet antibiotique provoque une inhibition de l'activité de l'enzyme catalase dans certains tissus tels que les branchies et le cerveau ainsi qu'une induction de l'activité de l'enzyme glutathion transférase dans les tissus tels que les muscles, les branchies et le cerveau. Cette étude conclue que l'amoxicilline est capable de modifier l'activité enzymatique normale chez le poisson-zèbre.

Mojica et Aga (2011) ont montré que la contamination des milieux aquatiques et terrestres par l'amoxicilline affecte l'activité microbienne au sein de ces écosystèmes. En effet, des concentrations en amoxicilline de l'ordre de 1000 µg/L pouvaient réduire de manière significative le taux de dénitrification dans les milieux étudiés.

D'après Li et al. (2007), l'amoxicilline a le potentiel de produire des lésions dans l'acide désoxyribonucléique (ADN) humain par induction intracellulaire d'espèces réactives d'oxygène.

Chapitre 2 :

Charbon actif

2. Charbon actif

2.1. Historique

L'adsorption sur des charbons poreux a été décrite pour la première fois en 1550 sur papyrus égyptien puis par Hippocrate, principalement à des fins médicales. Mais ce n'est que plus tard qu'apparaissent les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18^{ème} siècle, ces derniers, obtenus à partir de bois et d'os, sont utilisés pour purifier des liquides par filtration. Lowitz a été le premier, en 1785, a utilisé le charbon de bois pour la décoloration des solutions d'acide tartrique (Bhatnagar, 2012). Au début du 19^{ème} siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et a été rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Au début du 20^{ème} siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et des processus sont mis au point pour augmenter les performances des charbons. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostrejko (Kania, 2010), qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir : l'activation chimique et l'activation physique. En Europe, les premiers produits commerciaux ont été fabriqués en 1909 à partir de bois sous le nom d'Eponite et en 1911 à partir de tourbe pour le Norit. Ainsi, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre.

Aux Etats-Unis, Westvaco Corp ont utilisé en 1913 un sous-produit du processus de fabrication du papier pour obtenir un charbon actif sous le nom de Filtchar (Colin, 2005). Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase gazeuse. Ces charbons ont été employés lors de la Première Guerre mondiale pour la fabrication de masques à gaz à usage militaire.

Après la Seconde Guerre Mondiale, des charbons actifs agglomérés en grain à base de houille avec une bonne résistance mécanique ont été développés. Cela a permis d'imposer le charbon actif dans les processus de décoloration continus.

Les premières unités de charbons actifs en grain pour le traitement de l'eau potable ont été mises en service en Allemagne en 1929 et aux Etats-Unis en 1930 (Sontheimer et al., 1988 ; Crittenden et al, 2012). Les charbons actifs sont actuellement les adsorbants les plus utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau (Sun et Meunier, 2003 ; Morlay et al., 2006 ; Bamba et al., 2009 ; Tchakala et al., 2016). Ces charbons sont capables de retenir

un grand nombre de matières organiques et inorganiques présentes en milieu aqueux comme les pesticides, les parabènes et le bisphénol, les nitrites et les nitrates,... (Mailler et al., 2014 ; Diallo, 2020).

2.2. Généralités sur le charbon actif

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA ou CAC pour charbon actif commercial). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés de couleur noire, insoluble, sans odeur ni saveur, obtenus par la pyrolyse de substrats organiques et lavés à l'acide pour éviter tout relargage de produits toxiques (Harry, 1993 ; Sido-Pabyam et al., 2009). Actuellement, ces matériaux carbonés regroupent les charbons actifs et les matériaux à base de fibre de carbone. Les premiers, les plus utilisés, se présentent sous forme de poudre (charbon actif en poudre ou CAP), de granulés (charbon actif en granulés ou CAG) ou extrudés, tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats (Reinoso, 1997 ; Cooney, 1999 ; Barczak et Dabrowski, 2010 ; Dabrowski, 2001 ; Radovic et al, 2000).

Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou le lignite. En réalité, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné (Reinoso, 1997). La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix de l'utilisateur.

2.3. Types de charbon actif

Les charbons actifs commerciaux existent sous plusieurs formes. Le classement en général se fait à partir de la taille et de la forme des particules de charbon. Dans le cas le plus commun, la particule se présente sous forme de poudre ou de grain. Les carbones activés peuvent aussi se présenter sous forme de fibres (précurseur à base de fibres végétales ou synthétiques) ou de tissus (les précurseurs sont dans ce cas des tissus).

2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de fines particules de granulométrie comprise entre 1 et 100 μm , avec un diamètre qui varié entre 6 et 20 μm (Burchell, 1999). Il est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides et gazeux. Dans le premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le

temps de contact entre le charbon et l'eau. Cependant, il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération.

2.3.2. Charbon actif en grain (CAG)

Les particules ont un diamètre qui varie entre 0,2 et 5 mm. Il est très utilisé dans les procédés qui fonctionnent en continu (lits fixes). Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Le CAG offre plus d'avantages par rapport au CAP car il implique une perte de charge inférieure à celle du CAP et il est facile à régénérer. Certains CAG sont commercialisés sous forme bien déterminée (formes cylindrique ou autres) pour assurer l'homogénéité de toutes les particules. Il est employé dans le traitement des effluents gazeux, dans la récupération des solvants, dans l'extraction de l'or et dans le traitement de l'eau. Le tableau 2.1 donne une comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain.

Tableau 2.1 : Comparaison entre le CAP et le CAG (Bansal et Goyal, 2005).

	Charbon actif en poudre (CAP)	Charbon actif en grain (CAG)
Cinétique d'adsorption	Rapide	Plus lente
Taille (μm)	1 – 100	300 – 5000
Surface spécifique (m^2/g)	1500 – 2500	500 - 1300
Adsorption en lit fixe et perte de charge	Implique une perte de charge importante et difficile à manipuler	Perte de charge acceptable et facile à manipuler
Régénération	Difficile et n'est pas réalisée industriellement vue les pertes de matière	Possible et elle est réalisée à l'échelle industrielle
Coût	Moins couteux	Couteux
Applications	Généralement en phase liquide	Phases liquide et gazeuses

2.3.3. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé (EAC) est un charbon actif en poudre combiné avec un liant. Le charbon obtenu est extrudé sous forme de granulés cylindriques avec un diamètre allant de 0,8 à 5 mm et une surface spécifique comprise entre 500 et 1300 m²/g. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières. Il est efficace pour l'élimination des goûts et des odeurs, des micropolluants comme les pesticides et d'autres substances dissoutes comme le chlore et l'ozone. Il convient également, en raison de son grand volume de pores, comme support de catalyseur (Villa, 2003).

2.3.4. Tissu de carbone activé

Les tissus de carbone activé sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée) carbonisés à haute température, puis activés physiquement ou chimiquement. Cette activation confère aux charbons leur structure poreuse, leur chimie de surface et leurs propriétés d'adsorption (Barczak et Dabrowski, 2010). Depuis quelques années, l'intérêt pour ces matériaux est croissant car ils présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004). Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre 2000 m²/g et sont facilement manipulables (Ayranci et Duman, 2006).

2.3.5. Fibres de carbone activé

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu à partir des précurseurs en majorité du charbon, du bois, de la lignine, de la tourbe et de la noix de coco (Laine et al., 1989), mais de nombreuses matières présentant une teneur élevée en carbone peuvent aussi être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif comme les résidus pétroliers et la pulpe de pomme (Suárez-García et al., 2001), les noyaux de dattes (Alhamed et Bamufleh, 2009 ; Ashour, 2010), les noyaux d'olives (Ubago et al., 2006 ; Berrios et al., 2012), les noyaux de pêche (Girgis et al., 2007), les épis de maïs (El-Hendawy et al., 2001), les grains de café (Baquero et al., 2003 ; Reffas et al., 2010), le marc de café (Namane et al., 2005 ; Kyzas et al., 2012), les résidus de thé (Gurses et al., 2006), la bagasse (Valix et al., 2004) et les noyaux d'abricot (Yunus, 2006). Ces précurseurs sont moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial

(Cazetta et al., 2011). Ces précurseurs ont une surface spécifique très grande, elle est typiquement d'environ 1000 m²/g et peut aller jusqu'à 2500 m²/g (Cagnon, 2002 ; Macia et al., 2004).

2.4. Matières premières du charbon

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale (Gueye, 2009 ; Lakhdhar, 2017).

2.4.1. Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées comme les déchets agricoles (écorces et coques de fruits, noyaux de fruits, bagasse de canne à sucre,...).

2.4.2. Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

2.4.3. Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

2.5. Principales voies de fabrication du charbon actif

Le charbon actif regroupe une gamme étendue de substances carbonées présentant des propriétés différentes (porosité, aire spécifique, capacité d'adsorption). Ces caractéristiques sont essentiellement dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication (Le Cloirec et Martin, 1984).

2.5.1. Procédé physique

Dans ce procédé, la matière première subit un prétraitement qui consiste en un broyage suivi d'un lavage acide ou d'une pré-oxydation (pour éliminer la matière inorganique) selon la nature de la matière première et les caractéristiques désirées.

D'après Sentarun-Shalaby et al. (2006), le procédé d'activation physique peut être effectué en une ou deux étapes : l'activation en deux étapes comporte la carbonisation du précurseur suivi de l'activation du carbonisât en présence de certains agents d'activation tels que le dioxyde de

carbone, la vapeur d'eau ou le mélange des deux. Dans le processus d'activation en une seule étape, la pyrolyse et l'activation se font simultanément en présence de vapeur d'eau conduisant aux réactions suivantes :



La matière organique est alors détruite et un squelette carboné qui possède des propriétés particulières est obtenu. Le procédé physique se caractérise par un faible rendement global (Ravarini, 2004).

a. Carbonisation

La carbonisation ou la pyrolyse est la décomposition thermique des matières carbonées (figure 2.1). La première étape, qui s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (souvent de l'azote), est une décomposition thermique qui conduit à la formation d'une (Slokar et Le Marechal, 1998 ; Couderc, 2002) :

- fraction gazeuse, riche en hydrogène, hydrocarbures légers et goudron (produits primaires).
- fraction solide, riche en carbone (charbon).

Les vapeurs qui émergent du solide sont des produits renfermant de nombreuses espèces radicalaires. Ces espèces peuvent réagir entre elles, en fonction de la température de traitement et du temps de séjour, pour donner des produits secondaires :

- Pour des températures proches de 500°C, peu de réactions secondaires ont lieu et les composés obtenus sont principalement des produits primaires stabilisés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou les oléfines.
- Pour des températures supérieures ou proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées (Barton et al., 1999). Ces réactions permettent la formation du charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

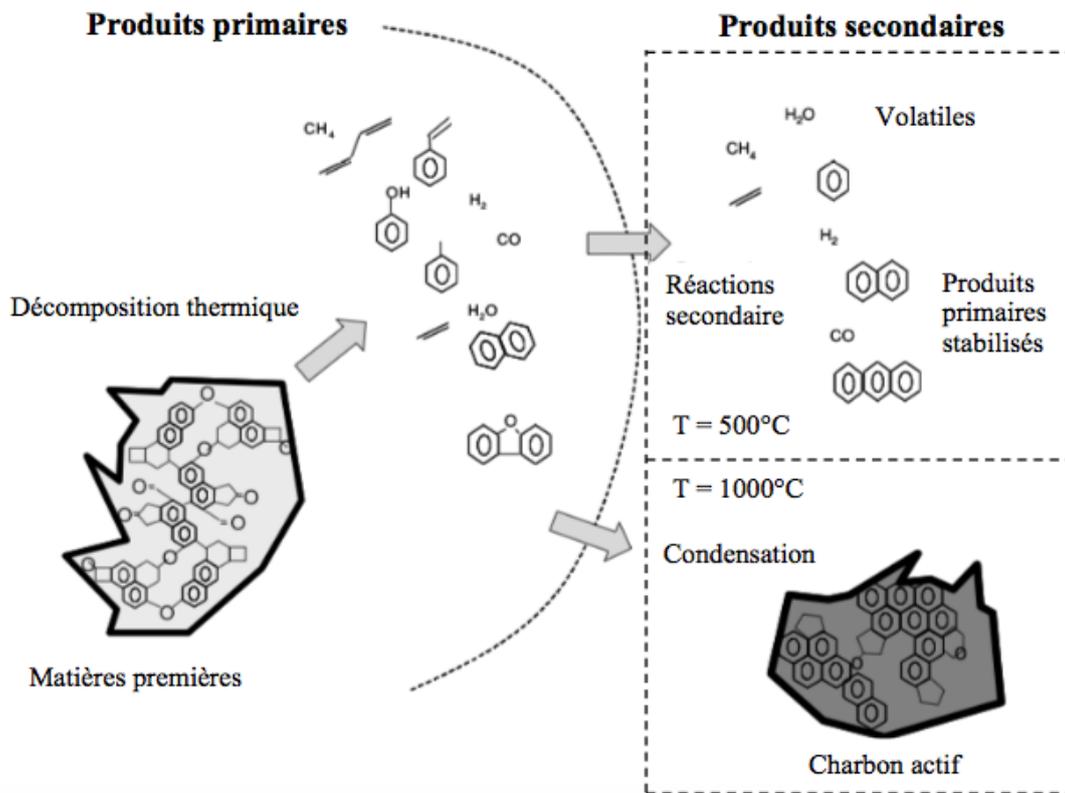


Figure 2.1 : Exemple de réarrangement lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné (Menéndez-Díaz et Martín-Gullón, 2006).

Le tableau 2.2 présente les conditions opératoires du processus de carbonisation employées pour produire un charbon à partir de déchets.

Tableau 2.2 : Conditions opératoires du processus de carbonisation.

Conditions opératoires	Matière première				
	Noyaux d'olives	Déchets de PET	Déchets de dates	Déchets de bois	Coques de pistaches
Précurseur	Noyaux d'olives	Déchets de PET	Déchets de dates	Déchets de bois	Coques de pistaches
Température (°C)	600	800	700	500	500
Temps (min)	60	60	60	60	120
Débit du gaz inerte (N ₂) (cm ³ /min)	2.10 ⁻⁷	-	100	-	150
Vitesse de chauffage (°C/min)	5	-	10	-	10
Références	Ghouma et al. (2014)	Asfandiari et al. (2011)	Bouchelta et al. (2008)	Malik (2003)	Yang et Lua (2003)

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores (Bansal et al., 1988). Cependant, le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape d'activation (Kania, 2010).

b. Activation physique

L'activation physique permet principalement d'enlever les substances goudroneuses dues à la précédente carbonisation. Elle augmente ainsi le volume poreux (nombre et taille des pores) ce qui améliore la porosité du matériau (Noll et al., 1992 ; Ibanez, 2002). Cette activation consiste en une oxydation à haute température (700 à 1000 °C) du carbonisât avec un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont le dioxyde de carbone (Reinoso et al., 1995 ; Gonzalez et Reinoso, 1997), la vapeur d'eau (Ismadji et al., 2005) ainsi que l'air (Slasli, 2002).

À l'échelle industrielle, l'activation à la vapeur d'eau est préférable car en plus de présenter une cinétique rapide, elle est facile à contrôler même à hautes températures (Bandosz, 2006). Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante (Ahmadpour et Do, 1996). Le tableau 2.3 donne les conditions opératoires de l'étape de l'activation physique pour quelques charbons.

Tableau 2.3 : Conditions opératoires du processus d'activation physique.

Conditions opératoires	Matière première				
	Noyaux d'olives	Déchets de PET	Déchets de dates	Déchets de bois	Coques de pistaches
Précurseur	Noyaux d'olives	Déchets de PET	Déchets de dates	Déchets de bois	Coques de pistaches
Agent oxydant et débit (cm³/min)	H ₂ O 1,67.10 ⁻⁷	CO ₂ -	H ₂ O 100	H ₂ O -	CO ₂ 100
Température (°C)	750	975	700	800	800
Temps (min)	360	240	360	60	150
Référence	Ghouma et al. (2014)	Asfandiari et al. (2011)	Bouchelta et al. (2008)	Malik (2003)	Yang et Lua (2003)

2.5.2. Procédé chimique

Lors de ce procédé, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. La carbonisation par chauffage à une température entre 600 et 900 °C sous atmosphère inerte et une activation en présence d'agents chimiques (ZnCl_2 , H_3PO_4 et KOH , K_2S ,...) qui jouent le rôle d'agents déshydratants. Ils favorisent ainsi le développement du réseau poreux c'est-à-dire, une réorganisation structurale qui permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores (Faust et Aly, 1998 ; Bandosz, 2006). En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudrons et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...) conduisant à un meilleur rendement par rapport au procédé physique (Molina-Sabio et al., 1996) car la combustion du carbone n'est pas requise dans le processus chimique (Kopac et Toprak, 2007).

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs et par les propriétés requises pour le produit final. Tseng et Tseng (2005) ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par des agents classiques comme ZnCl_2 et H_3PO_4 . Plusieurs facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur les caractéristiques des charbons actifs. Les plus importants sont : la température de carbonisation, le temps de séjour dans le four et le taux d'activation.

a. Température de carbonisation

La température de carbonisation lors de la préparation du charbon actif est un paramètre décisif car la plupart des phénomènes réactionnels tels que l'élimination des substances volatiles du matériau ou les différentes dégradations chimiques sont intimement liées à cette température (Benrachedi, 1998).

En effet, une étude réalisée par Hayashi et al. (1996) concernant l'influence de la température de carbonisation sur la surface spécifique et le volume poreux des charbons actifs obtenus à partir de la lignine traitée par différents agents d'activation (ZnCl_2 , H_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH et NaOH) et avec un rapport massique (agent d'activation/lignine) de 100% a montré que la température optimale de carbonisation est de 600 °C pour les charbons activés avec ZnCl_2 ou H_3PO_4 et 800 °C pour les charbons activés avec K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH ou NaOH . Cela signifie que la température de carbonisation optimale dépend de la nature du précurseur et de l'agent d'activation.

b. Durée de carbonisation

Elle correspond à la durée pendant laquelle le matériau est maintenu dans le four à la température finale de carbonisation. Cette dernière, est celle qui correspond à l'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur du matériau carbonisé. La durée de carbonisation est directement liée à la conductivité thermique et à la taille des particules du matériau considéré. Mohanty et al. (2005a) ont observé que la surface spécifique du charbon actif, obtenu à partir de coques de noix de coco activées avec $ZnCl_2$, augmente avec la durée de carbonisation jusqu'à atteindre un maximum au bout d'une heure puis diminue. La diminution de la surface spécifique des charbons actifs obtenus avec des durées de carbonisation supérieures à une heure est attribuée à la destruction d'un certain nombre de pores suite au phénomène de frittage des pores du charbon (Mohanty et al., 2005b).

c. Taux d'activation

Le taux d'activation ou le rapport d'imprégnation, défini comme étant le rapport massique entre l'agent d'activation et le matériau, s'avère être un paramètre important (Mora et al., 2006 ; Carvalho, 2003). Lors d'une étude consacrée à l'influence du taux d'activation sur le volume poreux total des charbons actifs, obtenus à partir de différents précurseurs ligno-cellulosiques (coquilles d'amandes, les grignons d'olives et les noyaux de pêches), Reinoso et al. (1992) ont montré l'existence d'un taux d'activation optimal. Ces auteurs rapportent une dépendance entre le taux d'activation et l'évolution de la porosité du charbon actif. En effet, pour de faibles taux d'activation (20 et 30%), l'agent d'activation ($ZnCl_2$) se répartie de manière uniforme à l'intérieur des particules du précurseur conduisant ainsi, à l'apparition d'une microporosité uniforme dans le charbon actif. Pour des taux d'activation supérieurs à 30%, l'hydrolyse et le gonflement du précurseur sont accentués ce qui entraîne d'importantes pertes en poids du précurseur et donc de faibles rendements en charbon actif méso et microporeux. Lorsque les taux d'activation sont supérieurs à 100%, toujours d'après ces auteurs, il se produit une destruction de la texture poreuse et donc une diminution du volume poreux et par conséquent, une diminution de la surface spécifique.

En revanche, pour d'autres précurseurs, l'augmentation du taux d'activation à un effet bénéfique sur la surface spécifique et la microporosité du charbon actif. Ahmadpour et Do (1996) et Mohanty et al. (2005c) ont montré que l'optimum pour la surface spécifique et le volume des micropores est obtenu avec un rapport $ZnCl_2$ /précurseur de 200%. Ces auteurs attribuent cela à la réaction d'hydrolyse qui se passe entre le $ZnCl_2$ et le précurseur.

d. Débit de gaz inerte

L'utilisation d'un faible débit de gaz inerte entraîne la formation d'un charbon actif avec une faible surface spécifique puisque les volatils ne seront pas éliminés de manière efficace. En effet, les composés volatils non éliminés peuvent se redéposer sur la surface du carbonisât engendrant la fermeture de certains pores (Nigro et Sihali, 2015). Un débit important de gaz peut engendrer un refroidissement de la surface du carbonisât entraînant un ralentissement ou même une inhibition de certaines réactions qui apparaissent durant la pyrolyse (Lua et Guo, 1998).

e. Taille des particules du précurseur

La carbonisation d'un matériau avec une taille de particules importante peut conduire à un charbon actif possédant une surface poreuse faible due à la faible vitesse des réactions de transformation du matériau et à la faible quantité de volatils éliminée. Pour des particules de faibles tailles, le même problème est rencontré car les particules étant petites, il y a des risques de destruction de la structure du précurseur empêchant le développement de la porosité. Par conséquent, il existe une fraction de taille optimale conduisant à des surfaces spécifiques et microporeuses importantes (Lua et Guo, 1998).

Le tableau 2.4 donne les conditions opératoires optimisées pour l'activation chimique de quelques précurseurs par différents agents chimiques.

Tableau 2.4 : Conditions opératoires optimisées de l'activation chimique.

Conditions opératoires	Agent chimique			
	ZnCl ₂	H ₃ PO ₄	KOH	K ₂ CO ₃
Précurseur	Noyaux de Cerise	Ecorces du Jacquier	Ecorces de Manioc	Résidus de Palmier
Rapport d'imprégnation	4:1	4:1	5:2	1:1
Temps de contact avec l'agent chimique (min)	420	1440	180	15
Température de contact avec l'agent chimique (°C)	85	Ambiante	50	Ambiante
Température de carbonisation (N ₂) (°C)	500	550	750	800
Durée de la carbonisation (min)	120	45	60	120
Taille des particules de précurseurs (mm)	1 - 2	-	-	1 - 2
Référence	Olivares-Marin et al. (2006)	Prahas et al. (2008)	Sudaryanto et al. (2006)	Adinata et al. (2007)

La voie chimique présente l'avantage de produire des carbones activés aux propriétés microporeuses bien définies. Cependant, elle emploie des agents chimiques polluants nocifs pour l'environnement (Bhatnagar et al., 2012).

2.6. Propriétés des charbons actifs

La compréhension des mécanismes d'adsorption nécessite une caractérisation fine de l'adsorbat. En effet, il est primordial de connaître la structure et la texture du solide (surface spécifique, volume microporeux, largeur moyenne des pores,...) ainsi que sa chimie de surface (charge superficielle et groupements oxygénés).

2.6.1. Structure

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet, la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure 2.2). L'analyse de diffraction aux rayons X révèle que la structure du charbon actif est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin (Smisek, 1970 ; Cookson, 1978 ; De Laat 1988). Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (Snoyink, 1967 ; Matson, 1971).

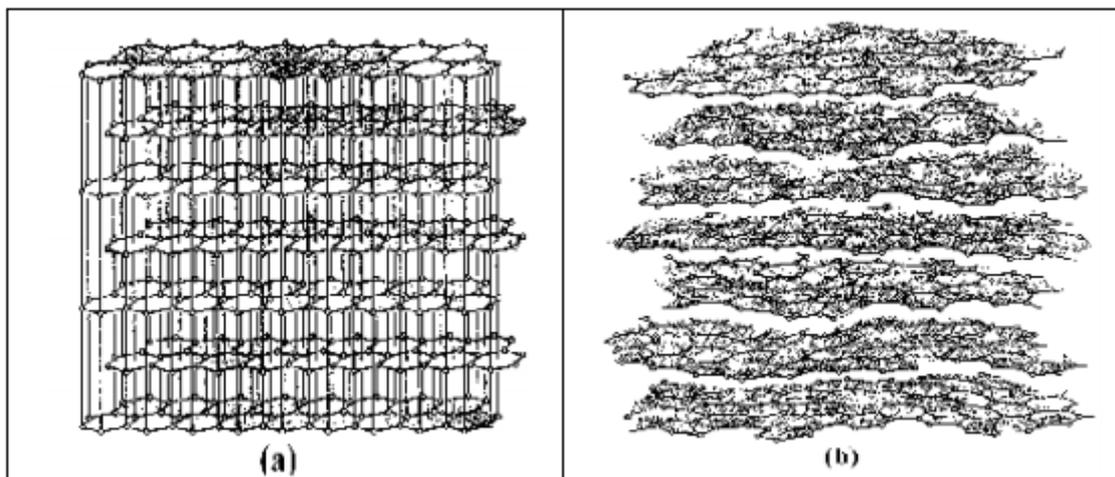


Figure 2.2 : Structure cristalline - (a) graphite, (b) charbon actif (De Laat, 1988).

2.6.2. Texture physique (porosité et surface spécifique)

Les caractéristiques texturales du charbon actif jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption (Dubinin, 1955). Une surface spécifique importante influence en toute logique l'adsorption positivement puisque qu'une augmentation de la surface disponible à l'adsorption accroît la quantité de polluants adsorbables et donc la capacité d'adsorption (Crini et Badot, 2007).

Les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories (Dubinin, 1955) : les macropores, les mésopores et les micropores, figure 2.3.

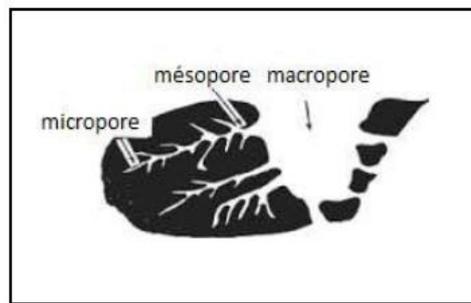


Figure 2.3 : Porosité au sein d'un charbon actif (Sing et al., 1985).

Dubinin (1981) a relié la porosité, le volume poreux et la surface spécifique des charbons actifs. Ses résultats sont consignés dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif (Dubinin, 1981).

Type de pores	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å°)	>1000	100 – 1000	20 - 100
Volume poreux (cm ³ /g)	0,20 - 0,80	0,02 - 0,10	0,20 - 0,60
Surface spécifique (m ² /g)	0,5 - 2,0	20 – 70	400 - 1500
Largeur de pores (nm)	> 50	2 – 50	< 2

Selon Dubinin (1955), les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de charbon actif et leur contribution à la surface spécifique est faible. Ils participent donc peu à l'adsorption. Les mésopores constituent des intermédiaires entre les macros et les micropores, ils ont donc une influence surtout au niveau de la cinétique de l'adsorption. Les micropores constituent 60 à 90 % de la surface spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption. Ainsi, Herry et Baudu (1998) montrent que c'est la répartition des

micropores, leur forme et l'accessibilité au réseau microporeux qui jouent un rôle majeur dans l'adsorption.

2.6.3. Structure chimique de la surface

Un charbon actif peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. Ainsi, des teneurs pouvant atteindre par exemple 30% molaire en hydrogène ou 15% molaire en oxygène peuvent être rencontrées (Figueiredo et Moulijn, 1986 ; Ryzkowski et al., 2004). Ces groupes fonctionnels jouent un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif au cours d'un processus d'adsorption (Cagnon et al., 2011). En effet, ils déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et influencent ainsi l'affinité avec l'adsorbat (Burg et al., 2002 ; Ryzkowski et al., 2004 ; Strack et al., 2006). Les premiers travaux s'intéressant à l'identification et à la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par Boehm (1964) et Donnet (1968) dans les années 60.

Ces fonctions chimiques sont classées en deux grands groupes : les fonctions acides et les fonctions basiques (Yang, 2003). Les fonctions acides sont des centres nucléophiles et les fonctions basiques des centres électrophiles. Ces fonctions interviennent principalement dans l'adsorption en milieu aqueux des composés organiques, ces derniers étant pour la plupart polaires ou électriquement chargées (Marsh et Reinoso, 2006).

Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Selon Boehm (Boehm, 2002), les fonctions acides de surface (Figure 2.4) sont l'acide carboxylique (a), l'anhydride carboxylique (b), et les fonctions lactone (c), phénol (d), carbonyle (e), quinone (f) et xanthène (g). Les groupements de surface basiques identifiés dans la littérature jusqu'à présent sont le chromène (a), les pyrones et les graphèmes (b) (Figure 2.5).

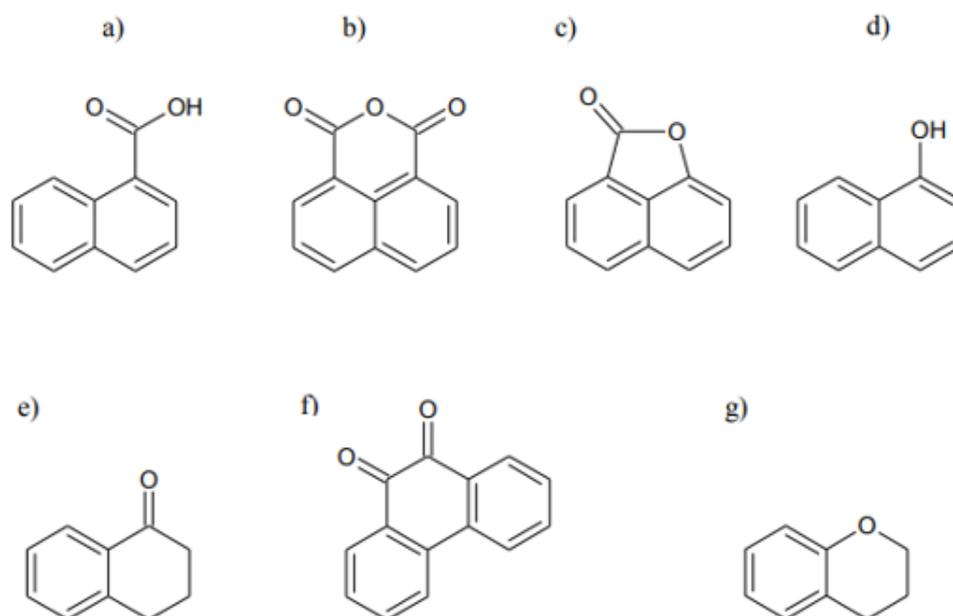


Figure 2.4 : Fonctions de surface acides d'un charbon actif (Boehm, 2002).

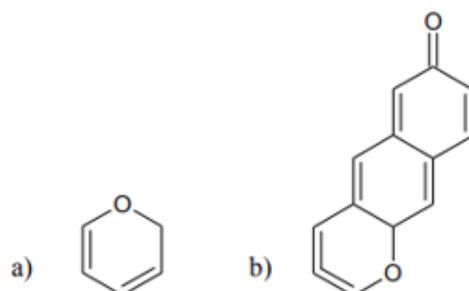


Figure 2.5 : Fonctions de surface basiques d'un charbon actif (Boehm, 2002).

La polarité de l'adsorbant influe sur sa capacité d'adsorption (Giusti et al., 1974 ; Li et al., 2002 ; Choi et al., 2005). La plupart du temps, la surface des charbons actifs est non polaire, ainsi, ils adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Cette caractéristique fait de l'adsorption sur charbon actif une technique intéressante pour l'élimination des divers composés organiques hydrophobes présents dans les eaux usées industrielles (Crittenden et Thomas, 1998). Toutefois, il existe certains charbons actifs polaires sur lesquels des molécules d'eau peuvent s'adsorber en formant des clusters d'hydratation qui bloquent l'accès aux sites d'adsorption pour les micropolluants (Li et al., 2002 ; Ania et al., 2007). Ce type de charbon actif est à éviter pour des applications visant à éliminer des composés peu solubles dans l'eau.

D'une manière générale, la polyvalence des fonctions de surface et de la taille des pores font du charbon actif un adsorbant efficace pour une large gamme de polluants de tailles et de natures chimiques différentes.

2.7. Applications industrielles du charbon actif

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications dans de nombreux domaines du génie des procédés. Le tableau 2.6 présente les principales utilisations du charbon actif.

Tableau 2.6 : Applications industrielles du CA (Roy, 1995 ; Radovic, 2001).

	Domaine d'application	Utilisation
Adsorption en phase liquide	Traitement de l'eau	Elimination des composés organiques et inorganiques dans l'eau potable et dans les eaux de rejets urbains et industriels.
	Industrie alimentaire	Décoloration des sucres et des huiles alimentaires. Elimination de la caféine du café.
	Industrie pharmaceutique	Purification et séparation des antibiotiques, des vitamines et des hormones après l'étape de fermentation.
	Pétrochimie	Elimination des hydrocarbures des flux de vapeurs condensées.
	Extraction de l'or	Après la dissolution de l'or dans le cyanure, le complexe formé est adsorbé sur charbon actif. Après l'adsorption, l'or est récupéré par élution à l'aide d'une base forte et des solvants organiques.
Adsorption en phase gazeuse	Traitement des gaz	Elimination des composés organiques volatils. Désulfuration et contrôle des émissions industrielles.
	Récupération des solvants	Récupération des solvants, qui se vaporisent comme l'acétone, le toluène, le xylène et le benzène, employés dans l'industrie des peintures, des polymères et d'imprimerie.
	Semi-conducteurs	Production de l'air ultra-pur.
	Filtres de cigarettes	Elimination de la nicotine et d'autres composés toxiques des fumées de cigarette.
	Masque à gaz	Le charbon actif est mis dans le masque pour adsorber les composés dangereux.

2.8. Régénération du charbon actif

En raison de ses propriétés adsorbantes exceptionnelles, le charbon actif est utilisé par de nombreux secteurs industriels pour des applications variées. Au fur et à mesure de son utilisation, le charbon actif perd de son efficacité et finit par être saturé. Il est alors nécessaire

de le régénérer afin de pouvoir le réutiliser. Il existe différentes techniques de régénération. Les plus répandues sont présentées ci-dessous.

2.8.1. Régénération thermique

La régénération thermique est une désorption accélérée par un traitement thermique à haute température (Le Cloirec, 2003 ; Çeçen et Aktaş, 2011 ; Salvador et al., 2015a). C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée pour la régénération des charbons actifs. Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. Durant cette étape, les molécules d'adsorbat subissent une décomposition thermique en fractions vapeurs mais il se forme des résidus de carbone qui restent au niveau des micropores. L'étape suivante est l'activation qui se fait aussi à 800°C à l'aide d'un gaz oxydant, généralement le CO₂ ou la vapeur d'eau, pour oxyder les résidus de carbone (Shell et al., 1972 ; Le Cloirec, 2003). Généralement, cette méthode permet d'atteindre des taux de régénération élevés (80-95%) mais elle implique une grande consommation énergétique et des pertes de matière qui peuvent atteindre les 10% (Shell et al., 1972 ; Miguel et al., 2001 ; Chowdhury, 2013). L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes mais augmente les coûts d'investissement et d'exploitation de cette régénération.

2.8.2. Régénération chimique

La régénération chimique emploie un vaste panel de réactifs. Après la régénération thermique, c'est la méthode la plus courante. Elle a été mise en place pour réduire les coûts énergétiques et améliorer le rendement de la méthode thermique (Sontheimer et al., 1988 ; Salvador et al., 2015b). La régénération la plus simple se fait avec de l'eau à température ambiante et pression atmosphérique (Salvador et al., 2015b). L'eau se comporte comme un solvant et extrait les composés adsorbés. Même si la concentration en polluant dans cette eau d'extraction est plus élevée que celle de l'étape d'adsorption, l'opération consiste à polluer à nouveau de l'eau, ce qui n'est pas satisfaisant. Les rendements de ce type de régénération sont faibles. Cette technique est très peu répandue.

Des solutions salines peuvent également être employées. A titre d'exemple, Di Natale et al. (2013) ont montré qu'une solution de chlorure de sodium (NaCl) peut faire désorber de

l'arsenic fixé sur des charbons actifs. Cette technique permet de restaurer jusqu'à 80% de la capacité d'origine du charbon.

La régénération par solvant organique s'appuie sur le fait que des substances ont plus d'affinités et sont plus solubles avec des solvants organiques qu'avec l'eau (Sontheimer et al., 1988 ; Salvador et al., 2015b). Des solvants organiques très différents peuvent être utilisés : des alcools, des acides carboxyliques, des amines ou encore du benzène. Un lavage en fin de procédé est nécessaire pour faire désorber le solvant fixé sur le charbon actif. Un rendement élevé est obtenu avec cette technique. Plus de 80 à 90% de la capacité d'adsorption est restaurée en utilisant comme solvant du méthanol, de l'acétone ou de l'éthanol avec comme polluant cible le phénol (Salvador et al., 2015b).

Des solutions de tensioactifs sont également une alternative possible. La formation de micelles améliore la dissolution des composés organiques et stimule la désorption (Sheintuch et Matatov-meytal, 1999 ; Salvador et al., 2015b).

2.8.3. Régénération par vapeur d'eau

Cette méthode est, généralement, réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé dans produits très volatils. Elle est réalisée en injectant un flux de vapeur d'eau (110-130°C) sous pression dans le sens inverse du flux qui a saturé le charbon. La vapeur d'eau permet de désorber l'adsorbat et de l'entraîner vers un échangeur de chaleur où le mélange est condensé puis, l'adsorbat est récupéré. Après la régénération, l'adsorbant est séché par de l'air chaud avant réutilisation (Wypych, 2001). Le traitement à la vapeur peut être utile non seulement pour désobstruer la surface du charbon actif mais aussi pour le désinfecter.

2.8.4. Régénération microbiologique

La régénération microbiologique a recours aux microorganismes qui dégradent les substances polluantes. Seuls les polluants biodégradables sont susceptibles d'être éligibles avec un tel procédé. Deux grandes variantes existent : les charbons actifs biologiques et la bio-régénération. L'introduction des microorganismes sur les charbons actifs peut avoir lieu avant l'adsorption. Cette technique s'appelle les charbons actifs biologiques. Si le contact entre les microorganismes et les adsorbants se déroule après l'adsorption, il s'agit de bio-régénération. Dans le cas où les microorganismes sont inoculés avant l'adsorption avec les charbons actifs

biologiques, un biofilm se développe autour du charbon actif. Ce biofilm permet la dégradation des polluants biodégradables mais constitue un frein à l'adsorption en bloquant l'accès au réseau poreux. Lorsque ces charbons actifs recouverts de biofilm sont en contact avec l'eau à traiter, une partie des polluants est directement dégradée par les microorganismes. La fraction restante est adsorbée sur le charbon. Après un certain temps, la concentration en polluant dans la phase aqueuse diminue en raison du couplage des cinétiques d'adsorption et de l'activité microbienne. Cette synergie de l'adsorption/dégradation microbienne est utilisée dans le procédé de boues activées (Salvador et al., 2015b).

L'autre technique possible consiste à séparer les étapes d'adsorption et de régénération microbiologique (Crittenden et al., 2012 ; Salvador et al., 2015b). Une première étape d'adsorption classique avec les charbons actifs est effectuée. La deuxième étape du procédé est la mise en contact des adsorbants avec les microorganismes. Le mécanisme de bio-régénération le plus accepté est que les polluants désorbent dans la solution où les microorganismes les dégradent. Cette technique est simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Toutefois, le biofilm gêne la désorption des adsorbats et une croissance microbienne insuffisante entraîne une dégradation incomplète des polluants. De plus, un temps long, de plusieurs jours, est nécessaire.

2.8.5. Régénération électrochimique

La régénération électrochimique utilise le courant électrique dans une cellule électrochimique (Çeçen et Aktaş, 2011 ; Salvador et al., 2015b). Le charbon actif est placé sur l'une des électrodes, habituellement la cathode. L'électrolyte est en général du NaCl ou du NaOH. L'intérêt de cette méthode est son fonctionnement à température ambiante et la non-production ou utilisation de produits chimiques. Des rendements élevés autour de 80 à 90% sont obtenus avec du toluène et du phénol (Salvador et al., 2015b). Toutefois, la régénération électrochimique implique que le charbon actif soit en contact direct avec l'électrode, ce qui rend le procédé rétrograde pour une application industrielle permettant de régénérer des quantités importantes d'adsorbant.

Une variante de cette technique est la régénération électrothermique (Salvador et al., 2015a). Un courant électrique chauffe le charbon actif par effet Joule pour désorber les adsorbats. Les polluants désorbés sont entraînés par un gaz inerte ou en réalisant un vide. Cette technique est au stade de la recherche et semble difficile à mettre en œuvre sur une quantité importante d'adsorbant.

2.8.6. Autres méthodes

Le procédé de "Vacuum Swing Adsorption" consiste à appliquer une faible pression pour accélérer et faciliter la désorption des molécules adsorbées sur les charbons actifs. Il repose sur le principe d'équilibre d'adsorption/désorption des molécules sur les adsorbants. Les charbons actifs, une fois chargés en adsorbats, sont placés dans une enceinte dépressurisée (entre 0,05 et 1 bar) souvent couplée avec une purge à contre-courant. Cette technique permet de purifier des gaz comme la purification de l'hydrogène produit par reformage de gaz naturel ou par gazéification du charbon. Les applications du "Vacuum Swing Adsorption" concernent uniquement les gaz (Salvador et al., 2015b).

Des études ont été entreprises pour évaluer l'usage des microondes et des ultrasons pour la régénération des charbons actifs (Ania et al., 2004 ; Çalışkan et al., 2012). Ces deux techniques ont l'avantage de désorber les molécules d'adsorbat et de les décomposer. Cependant, les microondes imposent des températures élevées (entre 1200 et 1800°C). Ces températures dégradent le charbon actif en réduisant sa surface spécifique et son réseau microporeux. Les ultrasons ne semblent pas atteindre le système microporeux, mais la capacité d'adsorption du charbon s'en trouve diminuée.

Chapitre 3 :

L'adsorption

3. L'adsorption

3.1. Historique

Depuis de nombreuses années, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables (Brunauer, 1943 ; Gregg et sing, 1982). Les premières expériences quantitatives sur l'adsorption sont attribuées à Fontana et Scheele. Entre 1773 et 1777, ils avaient remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidit était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume en différents gaz. Ils ont été les premiers à proposer le terme de 'charbon actif' pour leur adsorbant (Gregg et sing, 1982).

En 1814, De Saussure a effectué des études d'adsorption de gaz ce qui l'a amené à conclure que le phénomène d'adsorption des gaz est accompagné d'un dégagement de chaleur (processus exothermique) et que l'adsorption est étroitement liée à la porosité de l'adsorbant (Dabrowski, 2009).

Le terme d'adsorption, apparu en 1881, a été proposé par Kayser pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme 'absorption' qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir (Cardot, 1999).

Entre 1914 et 1918, un modèle d'isotherme d'adsorption a été développé par Langmuir qui a introduit pour la première fois le terme d'adsorption 'monocouche'. Ses études sur le phénomène d'adsorption et sa contribution à la chimie des surfaces lui ont permis de décrocher le prix Nobel de la chimie en 1932.

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont développé le concept de l'adsorption en 'multicouche' et en 1940, Brunauer, Deming, Deming et Teller ont établi une classification des isothermes d'adsorption (classification BDDT) qui sera ensuite recommandée par l'IUPAC pour obtenir une description plus complète du phénomène d'adsorption (Brunauer et al., 1938 ; Brunauer et al., 1940).

3.2. Définition

L'adsorption sur solide est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Ruthven, 1984; Sposito, 1984). Elle représente l'aptitude de certains matériaux à fixer, à leur surface, des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus

ou moins réversible (Wuithier, 1972 ; Crini, 2010). Au cours de ce processus, il se produit un transfert de matière de la phase fluide (aqueuse ou gazeuse) vers la surface solide (Desjardins, 1997). Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est à dire la surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules (Chitour, 1992 ; Crini, 2010).

Le procédé de traitement par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes en génie des procédés. Ces applications industrielles typiques sont la production de gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures et le séchage (Harker et al., 2002). Elle est également employée comme procédé de traitement pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques présents dans notre environnement (air et eau).

L'adsorption, fréquemment employée pour le traitement de l'eau (Smisek, 1970; De Laat, 1988 ; Ahalya et al., 2003 ; Zou et al., 2018), est assimilée à un processus de partage du polluant entre la phase aqueuse et le matériau solide. Plusieurs études ont montré que l'efficacité d'un tel traitement dépend non seulement des caractéristiques du solide utilisé, mais aussi de celles du polluant et de l'eau usée (Dabrowski et al., 2005 ; Zietzschmann et al., 2014).

3.3. Types d'adsorption

Au cours de l'adsorption sur solide, des molécules de gaz ou de liquide sont accumulées et fixées par des forces d'interactions sur des surfaces solides selon deux processus principaux : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Sposito, 1984 ; Robens et al., 1999 ; Faust et Aly, 2013). La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention, d'une molécule à la surface du solide, permettent d'identifier le type d'adsorption (Chitour, 1992 ; Reungoat, 2007).

3.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique (figure 3.1) est le type d'adsorption le plus courant. Il s'agit d'un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui se produit à des températures basses (Tamlin, 1997). Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole (Calvet et al., 1980). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide

(adsorbant) sont assurées par des forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals, ...). Ainsi, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par le biais de liaisons relativement faibles (Khan, 1980 ; Gerstl et al., 1989). La physisorption se produit rapidement sans besoin d'une énergie d'activation et sans aucune modification de la structure moléculaire.

Cette adsorption se caractérise par (Koller, 2005) :

- une rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide,
- une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé,
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

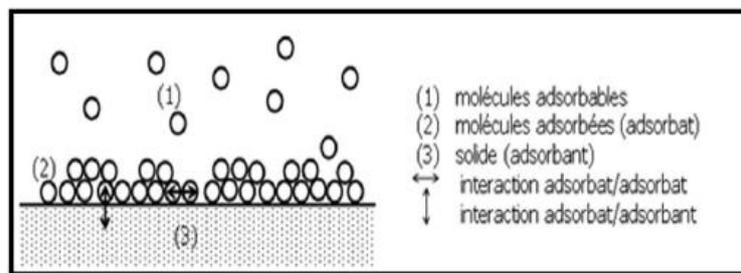


Figure 3.1 : Adsorption physique (Koller, 2005).

3.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est, généralement, irréversible produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (Calvet et al., 1980).

Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions très importantes, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes atteignant parfois 80 kcal/mole (Weber et Van Vliet, 1981). Généralement, ces chaleurs d'adsorption sont comprises entre 20 et 200 kcal/mole. La chimisorption est dite complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de polluant (McKay, 1996 ; Cooney, 1999). Le tableau 3.1 présente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption (Chitour, 1992 ; Creanga, 2007).

Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.

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

3.4. Adsorbants

Selon la littérature, un bon adsorbant devrait principalement avoir une structure poreuse développée et une surface spécifique très élevée. Ces deux caractéristiques permettent d'atteindre l'équilibre d'adsorption (le maximum d'adsorption) dans un temps le plus court possible (Linsen, 1970 ; Masschelein, 1992 ; Gupta et al., 2009).

McKay (1996), Volesky (2001), Crini (2005), Crini (2006) et Gadd (2009) ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet un adsorbant doit :

- être bon marché et facilement disponible,
- être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique,
- présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides,
- présenter des sélectivités importantes,

- être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...),
- être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à tous ces critères (Crini, 2005). De plus, les performances d'adsorption peuvent fortement varier d'un matériau à un autre. Par exemple, les charbons actifs sont généralement utilisés pour abattre les pesticides (Streat et al., 1995). Ils sont très efficaces vis-à-vis des colorants acides et basiques mais ils sont inefficaces pour les colorants de type disperse ou métallifère (Aksu, 2005). Ils complexent les métaux mais ils se saturent rapidement (Radovic et al., 2000). Les argiles n'adsorbent efficacement que les colorants basiques (Bagane et Guiza, 2000), la tourbe est particulièrement performante pour décontaminer des effluents métalliques et pour décolorer des solutions contenant des colorants cationiques mais elle agit faiblement sur les colorants acides (Sun et Yang, 2003 ; Ho et McKay, 2003) tandis que, les résines organiques sont surtout utilisées pour échanger des ions (Crini, 2006). Il n'existe donc pas de matériau unique capable de retenir tous les types de polluants utilisés par les différentes filières industrielles. Il existe cinq grands types d'adsorbants : charbons actifs, zéolithes, gels de silice, alumines activées, adsorbants à base de polymères. Le tableau 3.2 présente les principales propriétés de ces adsorbants (Coulson et Richardson, 1979 ; Yang, 2003).

Tableau 3.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	40 à 80	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	30 à 40	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	40 à 50	700 à 800
Alumines actives	200 à 400	1,0 à 6,0	30 à 60	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20,0	40 à 60	400 à 700

3.4.1. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus employé en industrie (Cagnon, 2002 ; Sun et Meunier, 2003). Il est principalement obtenu à partir des matériaux carbonés (bois, coques, résidus pétroliers, ...). 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 (Bansal et al., 1988 ; Hassler, 1951 ; Carrott, 2003 ; Lillo-Ródenas et al., 2007). Il a été démontré que le charbon actif est un matériau non sélectif qui souvent adsorbe physiquement les contaminants, principalement, par des forces de van der Waals (Freeman, 1989 ; Masschelein, 1992 ; Gupta et al., 2009).

3.4.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates, cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire (Do, 1998 ; Koller, 2001 ; Sun et al., 2005). Les zéolithes ont généralement des structures ioniques car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures (Coulson et Richardson, 1979, Sun et Meunier, 2007 ; Marzouk, 2012).

3.4.3. Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 , en phase aqueuse, en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique), Sun et Meunier (2003). Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles. Leur surface spécifique peut être de 600 à 800 m^2/g . Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel (Coulson et Richardson, 1979 ; Yang, 2003).

3.4.4. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui forme un produit de composition $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$ possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH et, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène (MacZura et al., 1977 ; Moreau, 2003; Sedira, 2008).

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ces adsorbants ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (Barrer, 1987) et sont couramment utilisés pour le séchage (Coulson et Richardson, 1979 ; Yang, 2003). Les alumines activées présentent l'inconvénient d'avoir une faible surface spécifique et donc, une capacité d'adsorption limitée.

3.4.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques, qui sont des matériaux macroporeux, sont employés pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou bien la fabrication des médicaments. Les principaux adsorbants de ce type sont à base de polystyrène, d'esters polyacryliques ou de résines phénoliques (Coulson et Richardson, 1979).

3.5. Mécanismes d'adsorption

D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en quatre étapes, figure 3.2, (Noll et al., 1992 ; Richards, 1995 ; Crini et Badot, 2010).

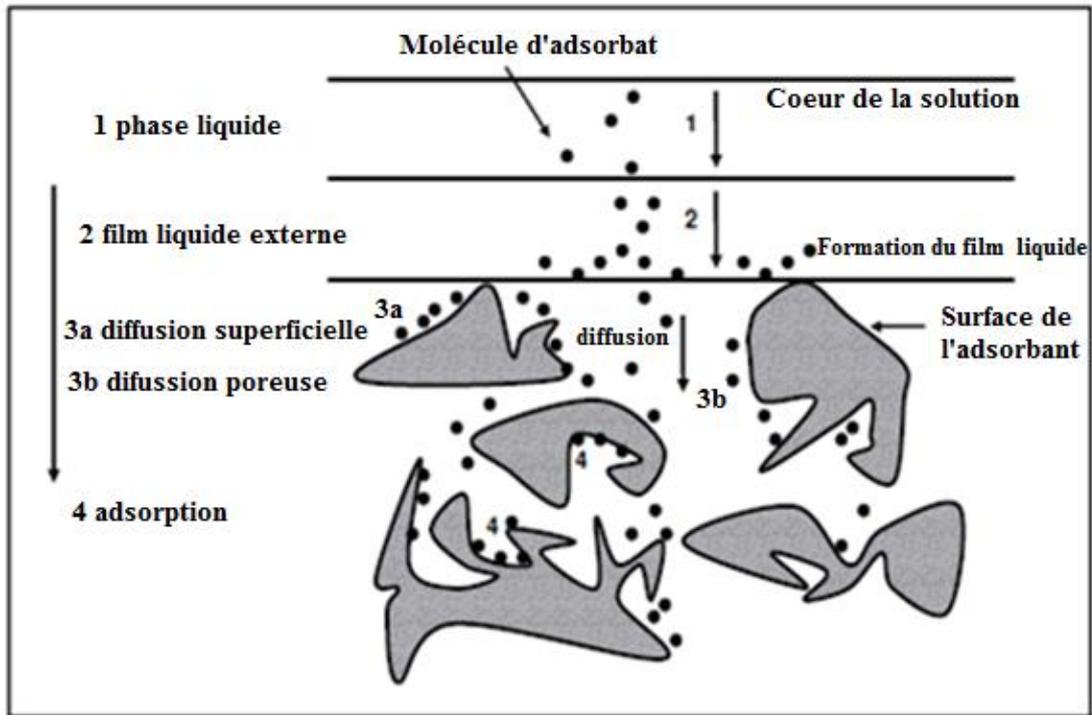


Figure 3.2 : Etapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et Badot, 2010).

1. **Transport** des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant,
2. **Diffusion externe** (la diffusion de film) est le transfert de la solution, à travers la couche limite, vers la surface extérieure de l'adsorbant. Cette étape est relativement rapide,
3. **Diffusion interne** (intra-particule) est le transfert des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant. Cette étape dépend essentiellement de la taille et de la forme des pores. Ce transfert de l'adsorbant peut avoir lieu par diffusion poreuse, qui est la diffusion moléculaire du soluté dans des pores remplis de fluide, ou par diffusion superficielle qui est le déplacement de la molécule de l'adsorbant tout le long de la surface interne des pores. La diffusion à travers le pore est observée dans les macropores tandis que la diffusion surfacique se fait dans les micropores.
4. **Adsorption** qui correspond à la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface interne de l'adsorbant. Cette étape est l'adsorption proprement dite (réaction de surface). C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbant-adsorbant.

La cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par l'étape la plus lente et d'après de nombreux auteurs (Weber et Smith, 1987 ; Tien, 1994 ; Mc Kay, 1998 ; Crini et Badot, 2010),

cette cinétique est souvent gouvernée par la diffusion dans le film ou la diffusion intraparticulaire.

3.6. Concept d'isothermes d'adsorption

Un processus d'adsorption est décrit par une isotherme d'adsorption. Une isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) et la concentration de soluté en solution (C_e), à l'équilibre (Chitour 1992).

Une courbe d'isotherme permet essentiellement (Slejko, 1986) :

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

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ces courbes permettent seulement une comparaison entre différents systèmes (Slejko, 1986).

3.6.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer

La classification de Brunauer et al. (1940) est plus connue sous l'appellation de la classification officielle de l'IUPAC. Cette classification compte six isothermes et les différentes boucles d'hystérésis (figure 3.3).

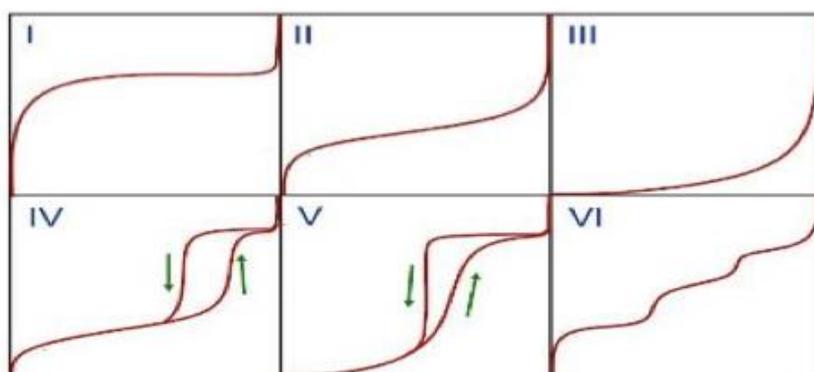


Figure 3.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al (1940).

Les isothermes de type I et II sont les plus souvent rencontrées en séparation des gaz.

- **Type I** : ce type d'isotherme est caractérisé par un plateau horizontal jusqu'à saturation. Ce plateau représente la saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la concentration. C'est la conséquence d'une structure composée majoritairement de micropores. 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** : ces isothermes sont très répandues pour des solides non poreux ou macroporeux. L'absence de plateau horizontal clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche) et une montée continue de la quantité adsorbée sont le signe d'un épaissement progressif de la couche adsorbée. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multicouche.

- **Type III** : ces courbes d'isothermes sont rares. Elles correspondent à des solides non poreux ou macroporeux et elles sont spécifiques aux faibles interactions adsorbat/adsorbant.

- **Type IV** : la courbe correspondante est caractérisée par un palier de saturation et est obtenue avec le remplissage de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire (hystérèse).

- **Type V** : dans ce cas, il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV. 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 d'adsorption 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.

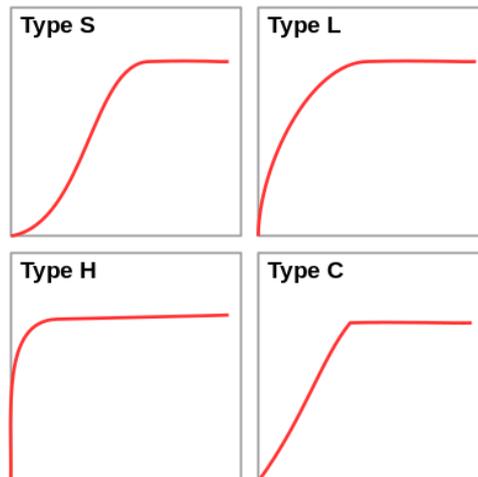


Figure 3.4 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1974).

- **Type C** : Il existe une affinité constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Les molécules de soluté sont donc capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.
- **Type L** : Les isothermes de cette classe présentent, 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. Cette isotherme est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et en absence de compétition entre les molécules d'adsorbat et le solvant sur les sites d'adsorption (Crini et Badot, 2008).
- **Type H** : Cette courbe d'isotherme est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale (Crini et Badot, 2007 ; Toth, 1994 ; Laurent, 2009). Ce type d'isotherme suggère l'adsorption des polluants par interactions de type chimique plutôt que physique.
- **Type S** : la courbe a une forme sigmoïdale avec un point d'inflexion. Ce type d'isotherme suggère que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est plus forte que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche. En augmentant davantage la concentration de l'adsorbat, il se forme une couche multimoléculaire

d'épaisseur indéfinie. Le seuil de cette concentration est représenté par un point d'inflexion (Sposito, 1984 ; Crini et Badot 2007 ; Laurent, 2009).

3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Des modèles théoriques ou empiriques ont été proposés, à température constante, pour décrire cette relation non cinétique de Q_e en fonction de C_e . Ces modèles s'appuient sur un ensemble d'hypothèses liées à l'hétérogénéité ou à l'homogénéité de la surface solide adsorbante et à la possibilité d'interactions avec et entre les molécules d'adsorbat (Edeline, 1998 ; Crini et Badot, 2007). En effet, la forme de l'isotherme d'adsorption peut donner une information qualitative sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant et indiquer si la sorption est favorable ou pas.

Les modèles de Langmuir (Brady et al., 1994; Hinz, 2001 ; Mazzotti, 2006) et de Freundlich (Levan, 1981 ; Crist et al., 1992 ; Davis et al., 2000) sont les plus fréquemment utilisés en littérature. Il faut noter que malgré leur grande utilisation pour étudier l'adsorption, les deux modèles sont basés sur des fonctions mathématiques très simples. Ces modèles fournissent des informations sur les capacités de fixation et les forces des liaisons établies entre les molécules d'adsorbat et le système adsorbant. La différence entre ces deux modèles est liée au fait que le modèle de Langmuir suggère une adsorption dans un mode monocouche alors que Freundlich exprime une sorption multicouche (Hinz, 2001).

3.7.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle empirique (Langmuir, 1916a et Langmuir, 1916b) est un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les phénomènes d'adsorption en phase liquide (Ho et al., 1998 ; Caqueret et al., 2008 ; Hameed et al., 2009). Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- la surface est énergiquement homogène,
- le nombre de sites accessibles sur la surface adsorbante est fixe,
- tous les sites d'adsorption ont la même énergie,
- l'adsorption est réversible,
- l'adsorption s'effectue en mode monocouche, ce qui signifie que chaque site d'adsorption fixe uniquement une molécule d'adsorbat,
- il n'existe aucune interaction latérale entre les molécules d'adsorbat.

L'expression mathématique du modèle de Langmuir est donnée par l'équation (3.1).

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.1)$$

Avec

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

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg/g),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L/mg).

3.7.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle (Freundlich, 1906) a été utilisé avec succès pour ajuster les données expérimentales de nombreux systèmes liquide-solide. Il s'applique aux surfaces adsorbantes hétérogènes et exprime une adsorption en mode multicouche (Sheindorf et al., 1981; Sarkar et al., 2007).

La formule empirique du modèle de Freundlich est donnée par l'équation (3.2).

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

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 ($\text{mg}^{1-1/n}/\text{L}^{n/g}$) et n : les constantes caractéristiques d'un couple adsorbat-adsorbant.

3.7.3. 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 (3.3).

$$Q_e = \frac{Q_m a_s C_e^{1/n_s}}{1 + a_s C_e^{1/n_s}} \quad (3.3)$$

Avec

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

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L),

Q_m : la quantité maximale d'adsorption (mg/g),

a_s : la constante d'équilibre de Sips ($\text{L/mg}^{1/n_s}$),

n_s : la constante du modèle de Sips.

3.8. Cinétique d'adsorption

Elle représente l'évolution temporelle du processus d'adsorption des substrats sur la surface de l'adsorbant. La cinétique est un critère crucial pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi. En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une bonne capacité d'adsorption mais aussi, une bonne vitesse d'adsorption (Crini et Badot, 2008). De plus, la cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption (Noll et al., 1992).

Plusieurs chercheurs ont eu recours à différents modèles cinétiques afin de prévoir le ou les mécanisme(s) impliqué(s) dans le processus d'adsorption (adsorption à la surface, adsorption par réactions chimiques et/ou par mécanisme de diffusion) et l'étape limitante de ce processus (Ho et McKay, 2000). Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre (Lagergreen, 1898), du pseudo second ordre (Ho et McKay, 1998) et ceux issus du modèle de diffusion (Weber et Morris, 1963). Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur parfaite adéquation avec les données expérimentales provenant de solutions mono-contaminées (Sancey, 2011).

3.8.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de Lagergreen (1898) suppose que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t . Il assume que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus d'adsorption et où la sorption des molécules de la phase liquide à la phase solide est considérée éventuellement comme un processus réversible. La relation proposée par Lagergren (1898) est donnée par l'équation (3.4).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3.4)$$

L'intégration de l'équation (3.4), entre l'instant initial ($t=0$) et l'instant t , aboutit la relation (3.5) qui donne l'expression de la quantité adsorbée Q_t en fonction du temps.

$$Q_t = Q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3.5)$$

Avec

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

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

k_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}),

t : le temps de contact (min).

Ce modèle représente bien l'adsorption de composés organiques (Onganer et al., 1998), de pesticides (Hameed et al., 2009) ou de colorants (Tseng et al., 2010) sur charbons actifs. Il permet également de prédire la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur plusieurs types d'adsorbants (Wan Ngah et Liang, 1999 ; Wu et al., 2000 ; Sag et Aktay, 2002 ; Wan Ngah et al., 2004 ; Gerente et al., 2005 ; Aliabadi et al., 2013).

D'après plusieurs auteurs (Gerente et al. 2007 ; Crini et Badot, 2008 ; Vijaya et al., 2008 ; Wan Ngah, 2010), le modèle de Lagergreen ne permet pas de bien représenter la cinétique sur toute la durée de l'adsorption. En effet, tenant compte de sa forme logarithmique, ce modèle est généralement applicable uniquement pour la phase initiale de l'adsorption (de $t = 0$ à $t = t_e$). Cela se traduit par des valeurs théoriques et expérimentales de Q_e qui ne sont pas toujours en bonne corrélation (Ho et McKay, 1999a ; Wu et al., 2000 ; Sag et Aktay, 2002 ; Wan Ngah et al., 2004 ; Gerente et al., 2005).

3.8.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle de Ho et McKay considère le phénomène d'adsorption chimique comme étant l'étape limitante du processus d'adsorption (Ho et McKay, 1999b). Les hypothèses de ce modèle sont (Ho et al., 2000) :

- l'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- la vitesse de désorption est négligeable devant celle de l'adsorption,
- le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

La relation proposée par Ho et McKay (1999b) est donnée par l'équation (3.6).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.6)$$

L'intégration de l'équation (3.6), entre l'instant initial ($t=0$) et l'instant t , conduit à la relation (3.7) qui donne l'expression de la quantité adsorbée Q_t en fonction du temps.

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{1 + Q_e k_2 t}\right) \quad (3.7)$$

Avec

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

Q_t : 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).

Ce modèle est capable de représenter la cinétique sur toute la durée de l'adsorption (Crini et Badot 2008, 2007 ; Wan Ngah et al., 2004). Il permet donc de caractériser la cinétique d'adsorption en tenant compte à la fois de la fixation rapide des molécules sur les sites les plus réactifs de l'adsorbant et de la fixation lente sur les sites à faible énergie (Travis, 1981).

3.8.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle (Elovich et Larinov, 1962) est l'une des équations les plus couramment utilisées pour décrire les processus d'adsorption chimique. Il convient également aux systèmes à surfaces adsorbantes hétérogènes. La relation proposée par Elovich et Larinov (1999b) est donnée par l'équation (3.8).

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (3.8)$$

L'intégration de l'équation (3.8), entre l'instant initial ($t=0$) et l'instant t , permet d'exprimer la quantité adsorbée Q_t en fonction du temps, selon la formule (3.9).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1) \quad (3.9)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min),

β : la constante de désorption (g/mg),

t : le temps de contact (min).

3.9. Modèles de diffusion

3.9.1. Modèle de diffusion externe

Fick (1855) a quantifié le transport de matière par diffusion à travers une barrière appelée film ou couche limite. L'agitation fait que la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée. Le transfert de masse externe sera donc limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule. Dans ce cas, les hypothèses simplificatrices suivantes doivent être prises en considération :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$,
- l'épaisseur du film est constante,

- la diffusion intra particulaire est négligeable.

L'équation (3.10) traduit le modèle de diffusion externe.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_t \frac{A_{\text{ext}}}{V} t \quad (3.10)$$

Avec

C_t : la concentration de la solution au temps t (mg/L),

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/L),

K_t : le coefficient de diffusion externe (cm/min),

A_{ext} : la surface externe d'adsorption (cm²),

V : le volume de la solution (cm³),

t : le temps de contact (min).

3.9.2. Modèle de diffusion interne

Le modèle de diffusion intra-particulaire, ou le modèle de Weber et Morris (1963), permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ces auteurs supposent que le processus de diffusion interne est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption. Ils ont donc établi une relation entre la diffusion interne et la racine carrée du temps de contact, équation (3.11).

$$Q_t = K_i t^{0,5} + C_i \quad (3.11)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

K_i : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g/min^{0,5}),

C_i : la constante du modèle de diffusion interne (mg/g),

t : le temps de contact (min).

Pour ce modèle, la courbe représentant la variation de la quantité adsorbée (Q_t) en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) devrait être linéaire. Si de plus cette courbe passe par l'origine, la diffusion interne serait l'étape limitante. Dans le cas contraire, il faudra tenir compte à la fois de la cinétique et de la diffusion afin de déterminer l'étape prédominante du processus.

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine C_i sont liées à l'épaisseur de la couche limite : plus la valeur de l'interception est grande, l'effet de la couche limite (diffusion externe) est plus important (Weber et Morris, 1963 ; Kannan et Sundaram, 2001 ; Crini et Badot, 2008 ; Benavente, 2008).

Mckay et Allen (1980) ont suggéré la multi-linéarité de la courbe de Webber et Morris. En effet, trois portions linéaires ont été identifiées et rapportées par plusieurs études (Noll et al., 1992 ; Wu et al., 2000 ; Gibbs et al., 2003 ; Chatterjee et al., 2005 ; Gerente et al., 2007 ; Crini et al., 2008 ; Crini et al., 2008b ; Wu et al., 2009 ; Hu et al., 2011). D'après ces auteurs, chaque portion représente une étape du processus d'adsorption : la première partie linéaire représente la phase rapide de l'adsorption contrôlée par la diffusion externe, la deuxième portion reflète l'étape de l'adsorption graduelle correspondant à la diffusion intra-particulaire et une dernière étape relative à l'équilibre où la capacité d'adsorption n'évolue plus.

3.10. Thermodynamique de l'adsorption

L'étude de l'aspect énergétique et de la thermochimie de l'adsorption est une étape importante dans l'investigation du phénomène d'adsorption (Lakhdhar, 2017). D'une manière générale, tout changement dans un système est accompagnée d'une variation de son énergie libre de Gibbs (Everette, 1972 ; Soubeyrand, 2012). L'énergie libre de Gibbs est généralement composée de deux grandeurs thermodynamiques (Everette, 1972 ; Sandler, 2006 ; Yan et Hino, 2011), l'enthalpie et l'entropie comme le montre l'équation (3.12).

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

L'énergie libre peut également être déterminée à partir de l'équation de Gibbs (Tanger et Helgeson, 1988 ; Jou et al., 1996 ; Crini et Badot, 2008) selon l'équation (3.13).

$$\Delta G^0 = - RT \text{Ln}(k_D) \quad (3.13)$$

En combinant les équations (3.12) et (3.13), l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption peuvent alors être déterminées à partir de la relation (3.14) établie par Van't Hoff (1884).

$$\text{Ln}(k_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.14)$$

Avec

ΔG^0 : la variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole),

ΔH^0 : la variation de l'enthalpie (kJ/mole),

ΔS^0 : la variation de l'entropie (kJ/mole/K),

R : la constante des gaz parfaits (8,31447 J/mole/K),

k_D : le coefficient de partage de l'adsorbant entre la solution et l'adsorbant (mL/g),

T : la température (K).

La détermination de chacun des paramètres thermodynamiques procure plusieurs informations sur le processus d'adsorption étudié (mécanisme, type, faisabilité, effet de température sur l'adsorption, ...). L'énergie libre de Gibbs permet d'évaluer la spontanéité du processus d'adsorption. Celle-ci, se traduit par une valeur négative de ΔG^0 (Crini et Badot, 2008). Une énergie libre qui diminue avec l'augmentation de la température du système implique une amélioration des forces motrices à hautes températures (Crini et Badot, 2008 ; Arief et al., 2008 ; Li et al., 2011 ; Aliabadi et al., 2013 ; Aliabadi et al., 2014).

L'enthalpie, ou la chaleur d'adsorption, décrit l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est le critère principal pour déterminer la nature du processus thermique accompagnant l'adsorption (endothermique ou exothermique), Michaelis (1952). De plus, elle permet d'identifier la nature de l'adsorption (physisorption ou chimisorption), (Sanjay et al., 2017 ; Kang et al., 2019 ; Huang et al., 2020).

L'entropie procure une information sur le degré de désordre total à l'interface liquide/solide au cours du processus d'adsorption, ainsi que la direction de la sorption (Crini et Badot, 2008).

3.11. Facteurs influençant l'adsorption

La capacité et la cinétique de rétention d'un adsorbat sur un adsorbant dépendent des caractéristiques de l'adsorbant mais aussi des différentes interactions qui existent entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'adsorbant et le solvant, l'adsorbat et le solvant et enfin, entre les molécules d'adsorbat (McKay, 1996 ; Wase et Forster, 1997 ; Perrat, 2001 ; Guibal, 2004 ; Allen et Koumanova, 2005 ; Crini et Badot, 2008, Crini, 2010) comme le montre la figure 3.5.

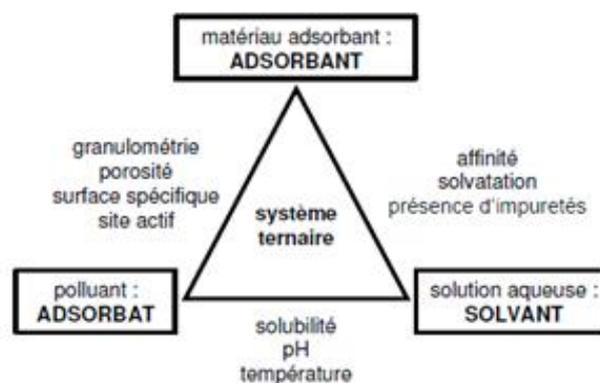


Figure 3.5 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant (Crini, 2010).

Les paramètres les plus importants pouvant influencés l'adsorption sont :

3.11.1. Propriétés de l'adsorbant

a. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique (Edeline, 1998). En effet, plus la surface spécifique est importante, plus l'adsorption est efficace (Tien, 1994 ; Allen, 1996 ; Aksu, 2005).

b. Porosité

L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. La porosité, définie comme étant le rapport entre le volume du vide et le volume total du matériau (Mahuzier et al., 1999), est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un adsorbat. Elle informe sur la structure des adsorbants et la répartition de la taille des pores. En règle générale, plus la porosité est importante, plus l'adsorption est efficace (Tien, 1994 ; Crini et Badot, 2007).

c. Structure de l'adsorbant

Ce paramètre joue un rôle déterminant dans la fixation de substrat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille des particules est petite, plus la surface de contact est grande ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux (Bois et al., 2003).

d. Nature de l'adsorbant

La nature des groupements fonctionnels de surface influent sur la capacité d'adsorption car ces derniers jouent un rôle dans la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat (Koller, 2005).

Guibal (2004), Varma et al. (2004) et Oliveira et Franca (2010) ont montré que les groupements ionisables portés par les polluants sont fortement influencés par le pH. Plusieurs types d'interactions entre un adsorbat et un adsorbant sont alors possibles : liaisons hydrogènes, interactions chimiques et forces de Van der Waals.

3.11.2. Nature de l'adsorbat

a. Taille des molécules adsorbées

La taille de la molécule est également à prendre en compte puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption (Chitour, 1992).

b. Solubilité

Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et le soluté (adsorbat) ce qui va diminuer la capacité d'adsorption car il faut que les forces d'attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé (Sun et Meunier, 2003).

D'après la règle de Lundelius : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Ce qui signifie qu'il faut d'abord que le lien avec le solvant soit rompu pour qu'une molécule soit adsorbée (Edeline, 1998).

c. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le composé le plus polaire entre le solvant et l'adsorbant (Edeline, 1998).

d. Présence de co-adsorbats

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable. Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée. Toutefois, la présence de co-adsorbats peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes (Delhumeau, 2000) :

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

3.11.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution

a. Effet de la température de la solution

Dans le cas de la physisorption, de très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption lorsque la température augmente (Crittenden et al., 1985 ; Mollah et Robinson, 1996 ; Brasquet, 1998 ; Cooney, 1999). L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part 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. En général, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption et comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures (Dulman et Cucu-Man, 2008; Goswami et Purkait, 2010).

Dans le cas de la chimisorption, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température joue en faveur de l'adsorption (Silva, 2004).

Sachant que l'adsorption peut se faire à la fois par physisorption et par chimisorption et vu la complexité du phénomène, il est nécessaire de vérifier expérimentalement l'influence de la température sur l'adsorption, (Gurdeep, 2002 ; Putra et al., 2009). 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 (Dubey et al., 2010 ; Salleh et al., 2011 ; Çeçen et Aktaş, 2011 ; Lei et Yong-ming, 2014).

b. pH

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Par contre, pour les composés dont le pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre peut avoir un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés (Jossens et al., 1978 ; Newcombe et Drikas, 1993 ; Labouyrie et al., 1997 ; Gicquel, 1996 ; Hu et al., 1998). En effet, la majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa (Chiou, 1979 ; Peel et Benedek, 1980 ; Karickhoff et al., 1997 ; Gao et al., 1998 ; Yaacoubi et Ayele, 1999).

L'adsorption des différentes espèces anioniques et cationiques sur de tels adsorbants peut être expliquée sur la base de l'adsorption compétitive des ions H^+ et OH^- avec l'adsorbat. Il a été observé que la surface adsorbe favorablement les anions à un pH plus bas en raison de la

présence d'ions H^+ alors que la surface adsorbe des cations à pH plus élevé en raison du dépôt d'ions OH^- (Freundlich, 1906).

c. Caractère ionique

En solution, la présence de groupements fonctionnels dans un adsorbant joue un rôle fondamental. En effet, ces fonctions sont susceptibles de se protoner ou de se déprotoner en fonction de la valeur du pH de la solution, faisant ainsi apparaître des charges.

Le caractère ionique d'un adsorbant peut être analysé en connaissant la valeur de pH_{zpc} , pH pour lequel le point de charge nette de la surface est nul. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{zpc} , alors la surface du matériau est globalement chargée positivement et inversement (Dabrowski, 2001 ; Barczak et Dabrowski, 2010).

d. Présence des sels inorganiques

Il est rapporté dans la littérature que la présence de sels inorganiques ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$) peut influencer l'adsorption de certaines espèces ionisées (Bandosz, 2006). Effectivement, plusieurs auteurs (Jawaid et Weber, 1979 ; Cooney, 1999 ; Chang et al., 2013) ont constaté, dans le cas de l'adsorption de composés phénoliques sur charbon actif, que l'ajout des sels inorganiques à des valeurs de pH élevées (pH où les espèces sont complètement ionisées) peut augmenter l'efficacité de l'adsorption. L'interprétation donnée est que les ions du sel qui ont des charges opposées aux espèces organiques adsorbées vont être attirés à l'espace entre les molécules adjacentes et vont réduire les forces de répulsion entre ces molécules. Ceci va permettre de fixer une quantité plus importante des molécules ionisées sur la surface de l'adsorbant.

En revanche, d'autres auteurs comme Rivera-Utrilla et al. (2013) ont montré que l'ajout de $NaCl$ à une concentration allant jusqu'à 2 mole/L, à une solution de tétracycline à $pH = 7$, où la tétracycline se trouve sous la forme de deux espèces ionisées de signes opposés, a causé la diminution de l'efficacité d'adsorption sur charbon actif. Ce qui implique que l'effet des sels inorganiques sur l'adsorption dépend de la forme ionique de la molécule d'adsorbat.

3.12. Travaux de recherche sur l'adsorption de l'amoxicilline

De nombreux travaux ayant comme thème l'adsorption de l'amoxicilline sur différents adsorbants ont été réalisés ces dernières années. Les adsorbants les plus étudiés sont les bentonites, les charbons et les nanoparticules.

Zha et al. (2013) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur une organobentonite, bentonite modifiée avec de l'héxadécyl-triméthyl-ammonium. Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température de 303K, un pH de 2 et avec une masse de 0,125g de bentonite mise en contact avec 25mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline (50mg/L). L'adsorption de l'amoxicilline sur la bentonite modifiée suit une cinétique de pseudo-second ordre. Cette adsorption s'effectue en monocouche selon le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique (de 293 à 313 K) indique que l'adsorption est endothermique et de type physique ($\Delta H^0=2,180$ kJ/mole). La valeur positive de ΔG^0 suggère que l'adsorption n'est pas spontanée dans les conditions opératoires choisies par ces auteurs. La valeur négative de l'entropie ($\Delta S^0= -0,002$ kJ/mole.K) est caractéristique d'une diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbat/adsorbant.

Pouretedal et Sadegh (2014) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur des nanoparticules préparées à partir de bois de vigne et activées chimiquement (NaOH). Les essais ont été conduits à une température de 318K, un pH de 2 et avec une masse de charbon de 8mg mise en contact avec 20mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline (20mg/L). Les résultats de cette étude montrent que la cinétique suit le modèle de pseudo second-ordre et que le modèle de Langmuir représente au mieux l'isotherme d'adsorption. D'après l'étude thermodynamique (de 308 à 328K), l'adsorption est endothermique et de type chimique ($\Delta H^0=0,1563$ kJ/mole). Le processus est spontané (ΔG^0 négative) avec une entropie positive ($\Delta S^0= 0,5115$ kJ/mole.K).

Chayid et Ahmed (2015) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur un charbon à base de canne de Provence. Les capacités sorptionnelles, de ce charbon, ont été améliorées grâce à une activation chimique (KOH) assistée par micro-ondes. Les essais d'adsorption ont été réalisés à des températures allant de 303 à 323 K, un pH de 7 et avec une masse de 0,005 g de charbon mise en contact avec 10 mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline (de 50 à 450 mg/L). Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit au mieux la cinétique et le modèle de Sips est celui qui se rapproche le plus des données expérimentales des isothermes. La valeur positive de ($\Delta H^0=17,7$ kJ/mole) indique que l'adsorption est endothermique et de nature physique. Les auteurs attribuent le caractère endothermique à l'amélioration du taux de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et dans les pores internes des particules d'adsorbant. La valeur négative de l'entropie ($\Delta S^0= -0,06$ kJ/mole.K) révèle une

diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbat/adsorbant. Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont positives et augmentent avec la température.

Pour éliminer l'amoxicilline des effluents aqueux, Pezoti et al. (2016) ont produit un charbon à partir de graines de goyave qui a été activé chimiquement (NaOH). Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température de 298K, un pH de 4 et avec une masse de 0,025 g de charbon mise en contact avec 25mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline (de 400 à 800 mg/L). Les résultats de cette étude montrent que la cinétique est bien représentée par le modèle d'Elovich et que le modèle de Redlich-Peterson décrit au mieux l'isotherme d'adsorption. L'étude thermodynamique, conduite entre 298 et 328K, montre que le processus d'adsorption est spontané (ΔG^0 négative). L'enthalpie est positive ($\Delta H^0=21,33$ kJ/mole) ce qui signifie que le processus est endothermique et comme cette adsorption est favorisée à température élevée, elle serait de type chimique. La valeur positive de l'entropie ($\Delta S^0= 0,08$ kJ/mole.K) suggère une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide pendant le processus d'adsorption et une amélioration du degré de liberté des espèces adsorbées.

Balarak et al. (2017) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur des nanotubes en carbone à parois multiple. Les essais d'adsorption ont été réalisés à des températures comprises entre 298 et 333 K, un pH de 7 et avec une masse de 0,1 g de nanotubes mise en contact avec 100 mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline. Pour des concentrations initiales en amoxicilline allant de 10 à 200 mg/L, le modèle de Langmuir est celui qui représente au mieux l'isotherme d'adsorption. La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre et les grandeurs thermodynamiques indiquent que l'adsorption est endothermique et de type physique ($\Delta H^0=4,0$ kJ/mole). De plus, le processus est spontané (ΔG^0 négative) avec une bonne affinité des nanotubes en carbone pour l'adsorption de l'amoxicilline ($\Delta S^0= 0,036$ kJ/mole.K).

Moussavi et al. (2017) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur un charbon préparé à partir d'écorces de grenade et activé avec une solution de chlorure d'ammonium. Cette étude a été conduite à une température de 298K, un pH de 6 et avec une masse de 0,04 g de biosorbant mise en contact avec 50mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline (50mg/L). L'étude révèle que le modèle de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire la

cinétique d'adsorption et que l'isotherme d'adsorption est bien représentée par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique, réalisée entre 283 et 298 K, indique que le processus est spontané (ΔG^0 négative) et endothermique ($\Delta H^0=37,10\text{kJ/mole}$). La valeur positive observée pour l'entropie ($\Delta S^0=0,1485\text{kJ/mole.K}$) indique 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.

Mohammed et al. (2020) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur de la poudre de coquille de pistache enrobée de nanoparticules d'oxyde de zinc. Ces auteurs ont effectué des essais d'adsorption à une température de 298K, un pH de 5 et avec une masse de 0,1 g d'adsorbant mis en contact avec 100mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline (30 mg/L). Les résultats de cette étude révèlent que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo second-ordre et que l'isotherme correspondante est bien décrite par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique (entre 298 et 308K) montre que l'adsorption est exothermique et de type physique ($\Delta H^0= -30,35 \text{ kJ/mole}$). Le processus est spontané (ΔG^0 négative) et la valeur négative de l'entropie ($\Delta S^0= -90,50 \text{ kJ/mole.K}$) traduit une diminution du caractère aléatoire à l'interface solution/solide lors de cette adsorption.

Partie 2 :
Résultats
Expérimentaux

Chapitre 4 :
Caractérisation
physico-chimique du
charbon actif

4. Caractérisation physico-chimique du charbon actif

Le charbon actif utilisé lors de cette étude est un adsorbant commercial qui se présente sous la forme d'une poudre de couleur noire dont la taille des particules est inférieure à 150 μm . Ce charbon, a une masse molaire de 12,01 g/mole et une surface spécifique de 720 m^2/g .

Dans le but de déterminer les propriétés physico-chimiques de ce charbon, différentes techniques de caractérisation ont été appliquées.

4.1. Taux d'humidité

Le taux d'humidité reflète la présence d'un liquide, en particulier de l'eau, souvent à l'état de traces au niveau d'un solide. Ce paramètre a été déterminé par pesée différentielle d'une quantité connue de charbon (1,7161 g) qui a été mise à sécher dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant (1,6995 g). 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 **0,97 %**.

4.2. Porosité

La porosité est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat à la surface d'un solide. La porosité externe est définie comme étant le rapport entre le volume du vide entre les particules et le volume total du matériau.

Afin de déterminer ce paramètre, une masse de charbon actif équivalente à un volume (1,4 mL), a été introduite dans une éprouvette de 10 mL à laquelle a été rajouté un volume de méthanol jusqu'à recouvrement du charbon. Le volume de méthanol versé est égal à 0,8442 mL.

La porosité se calcule à partir de la relation (4.2).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{total}}} 100 \quad (4.2)$$

Avec

ε : la porosité (%),

V_{poreux} : le volume de méthanol versé (mL),

V_{total} : le volume occupé par la masse de charbon actif (mL).

La porosité du charbon actif est de **60,16%**.

4.3. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente est une grandeur physique définie comme étant le rapport entre la masse d'un matériau et de son volume apparent.

Pour déterminer cette propriété, une masse de charbon actif (0,3410 g) a été introduite dans une éprouvette graduée afin de connaître le volume qu'elle occupe (1,4 cm³). La détermination de la masse volumique apparente se fait selon la relation (4.3).

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

Avec

ρ_{app} : la masse volumique apparente du charbon (g/cm³),

m : la masse de charbon actif (g),

V : le volume occupé par la masse de charbon (cm³).

La masse volumique apparente du charbon actif est de **0,2436 g/cm³**.

4.4. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle $\rho_{\text{réel}}$ a été déterminée en utilisant un pycnomètre ($V_p=5,246$ cm³), dans lequel une masse connue de charbon actif a été introduite (0,3410 g). Le vide dans le pycnomètre a été rempli avec du méthanol car ce dernier à la propriété d'occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol ajouté (0,6670 g) a été déterminée par pesée différentielle du pycnomètre avant et après remplissage avec le méthanol.

La masse volumique réelle est donnée par la relation (4.4).

$$\rho_{\text{réel}} = \frac{m}{V_p - V_m} = \frac{m}{V_p - \left(\frac{m_m}{\rho_m}\right)} \quad (4.4)$$

Avec

$\rho_{\text{réel}}$: la masse volumique réelle de charbon actif (g/cm³),

ρ_m : la masse volumique du méthanol (0,792 g/cm³),

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^3),

V_m : le volume de méthanol (cm^3).

La masse volumique réelle du charbon actif est de **0,6113 g/cm^3** .

4.5. pH

Le pH (potentiel Hydrogène) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène (H^+) présents en solution. La détermination du pH d'un adsorbant permet de connaître son apport d'acidité ou de basicité lorsqu'il est mis en contact avec une solution aqueuse. La mesure du pH du charbon actif a été faite selon la norme NF ISO 10390 (2005). Une masse de 5g de charbon actif a été mise en contact avec 50 mL d'eau distillée sous agitation continue (500tr/min) pendant 30 min. Après une décantation de 3h, 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 **6,47**.

4.6. pH au point de charge nulle

Le pH_{zpc} , ou pH du point de charge nulle ou zéro, correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (Wibowo et al., 2007). Le pH_{zpc} dépend de la nature du précurseur et de la méthode de préparation de l'adsorbant (chimique ou bien physique). Le pH_{zpc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels, l'adsorbant peut être acide, neutre ou basique selon son pH_{zpc} (Beccar et al., 2012). En effet, pour des valeurs de pH inférieures au pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures au pH_{zpc} , la surface est chargée négativement (Yang, 2003 ; Yedla et Dikshit, 2005). Si le pH est égal au pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est neutre. Lorsque l'adsorbant et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire une répulsion et donc une adsorption défavorisée (Franz et al., 2000 ; Canizares et al., 2006).

Pour déterminer le pH_{zpc} , des volumes 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 12 ont été mis en contact avec 0,1g de charbon actif. Le mélange a été mis sous agitation continue (500 tr/min) pendant 3h puis, 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. La figure 4.1 donne l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour ce charbon.

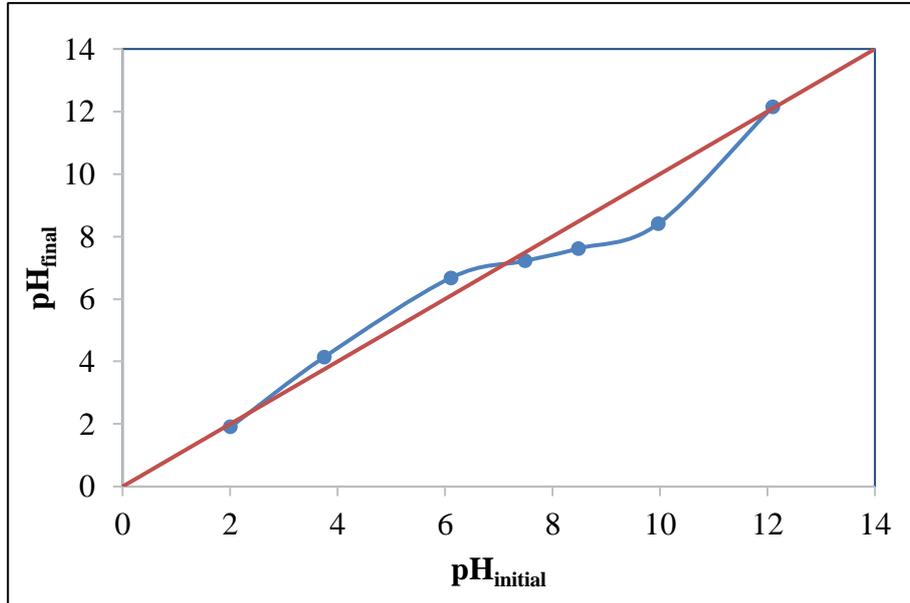


Figure 4.1 : Détermination du pH au point de charge nulle du charbon actif.

D'après la figure 4.1, le pH_{zpc} du charbon actif est de **7,10**.

Pour des valeurs de pH supérieures au pH_{zpc} , la surface du charbon actif est chargée négativement et en dessous, elle est chargée positivement.

4.7. Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

Les principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif employé comme adsorbant sont résumées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.

Caractéristique	Valeur
Taille des particules (μm)	≤ 150
Surface spécifique (m^2/g)	720
Taux d'humidité (%)	0,97
Porosité (%)	60,16
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,2436
Masse volumique réelle (g/cm^3)	0,6113
pH	6,47
pH de point de charge nulle	7,10

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique du charbon actif

La connaissance des caractéristiques de l'adsorbant devrait permettre une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption. Le charbon actif choisi est finement broyé. Il possède une surface spécifique importante ce qui se traduit par une grande porosité qui pourrait jouer en faveur de ces capacités sorptionnelles. Son pH est inférieur à 7 ce qui signifie que ce charbon actif possède un caractère acide. Il présente un taux d'humidité assez faible essentiellement dû aux bonnes conditions de stockage.

**Chapitre 5 :
Adsorption de
l'amoxicilline sur
charbon actif**

5. Adsorption de l'amoxicilline 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 qui est l'amoxicilline trihydraté ; un antibiotique de la famille bêta-lactame. Après adsorption sur charbon actif, les concentrations résiduelles de l'amoxicilline 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 est une technique analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert (Henkel, 1978). Cette technique s'appuie sur 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'ultra-violet (UV) s'étale de 200 à 380 nm et le domaine du visible de 380 à 800 nm.

5.1.1. Principe

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.

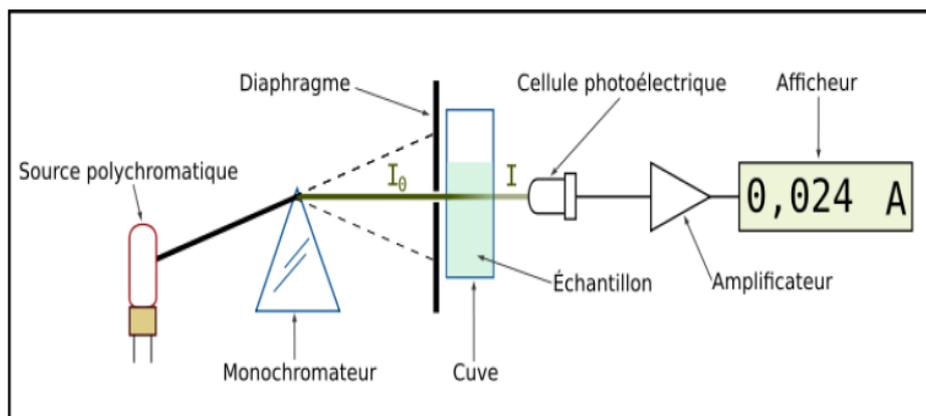


Figure 5.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau (Sharpe, 1984).

5.1.2. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 , figure 5.2.

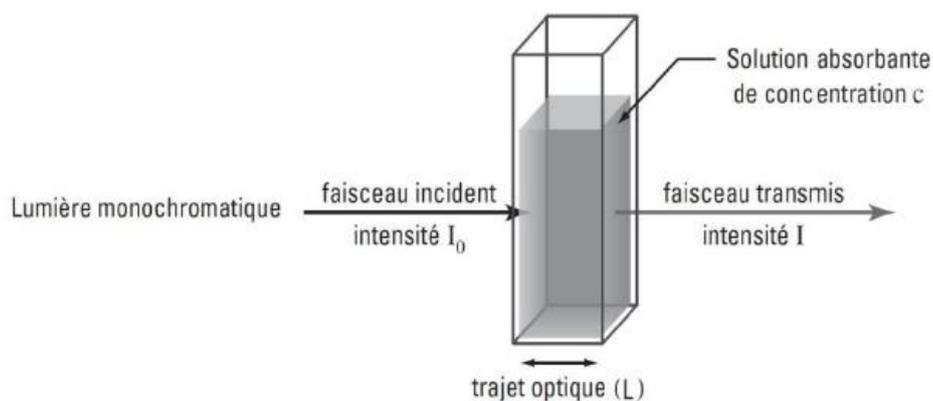


Figure 5.2 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.1)$$

Avec

A : l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ,

I_0 : l'intensité de la lumière incidente de longueur d'onde λ (cd),

I : l'intensité de la lumière transmise de longueur d'onde λ (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 ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ,

C : la concentration de la substance absorbante (mg/L),

L : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve (cm),

ε_{λ} : 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 λ (L/mg/cm).

Après avoir déterminé le spectre d'absorption d'une substance chimique, il est possible de mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde λ_{\max} (là où l'absorption est maximale), les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur L de solutions de différentes concentrations. Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe, reliant l'absorbance à la concentration de la substance étudiée, appelée **courbe d'étalonnage**. Cette courbe expérimentale permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance.

5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour l'amoxicilline, un balayage spectral (figure 5.3) est réalisé entre 210 et 350 nm afin d'identifier la longueur d'onde λ pour laquelle l'absorbance est maximale.

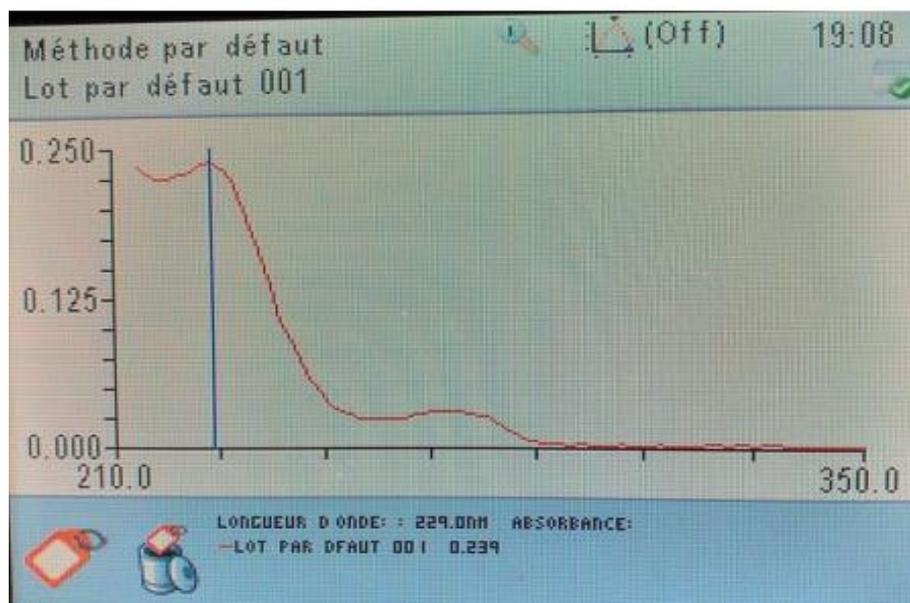


Figure 5.3: Balayage spectral de la solution d'amoxicilline.

La figure 5.3 montre que l'absorbance de l'amoxicilline est maximale à une longueur d'onde (λ_{\max}) égale à **229 nm**.

La courbe d'étalonnage qui représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en antibiotique a été ensuite établie à cette valeur de λ_{\max} par spectrophotométrie UV-visible d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution d'une solution mère ($C_0=100\text{mg/L}$ en amoxicilline). La courbe obtenue est représentée par la figure 5.4.

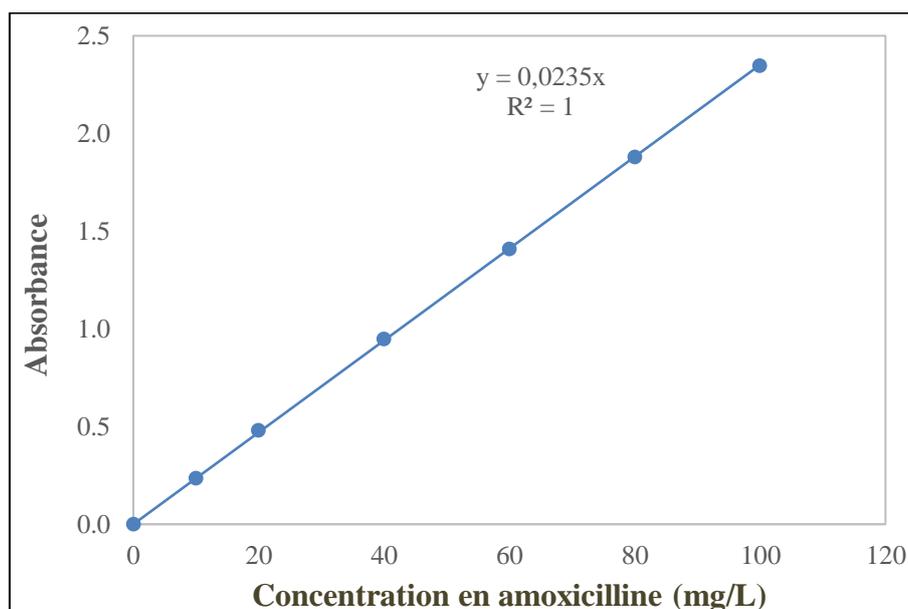


Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline.

5.3. Essais d'adsorption

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

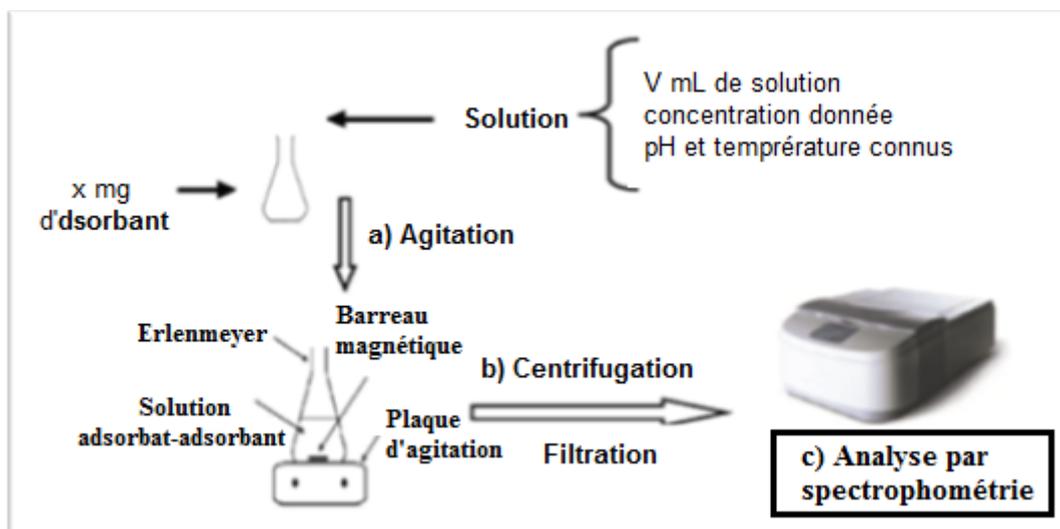


Figure 5.5 : Méthode analytique en mode batch.

C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume précis d'une solution d'amoxicilline de concentration connue avec une masse déterminée de charbon préalablement séché à 105°C dans une étuve. Les erlenmeyers contenant les différents mélanges ont été recouverts de papier aluminium afin d'éviter la dégradation de l'amoxicilline sous l'effet de lumière (figure 5.6). Les solutions adsorbat-adsorbant sont mises sous agitation continue pendant un temps bien déterminé. Après adsorption, les échantillons sont prélevés, séparés par centrifugation à 4000 tr/min pendant 20 minutes, filtrés à l'aide d'un filtre seringue ($0,45\mu\text{m}$) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 229nm . La comparaison de la concentration résiduelle en amoxicilline du surnageant avec celle de la solution initiale permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. L'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en amoxicilline, température, pH, masse initiale de charbon, présence d'un électrolyte) sur la capacité sorptionnelle du charbon a été étudiée.

Les essais ont été reproduits au moins deux fois avec une erreur expérimentale qui ne dépasse pas les 6%.

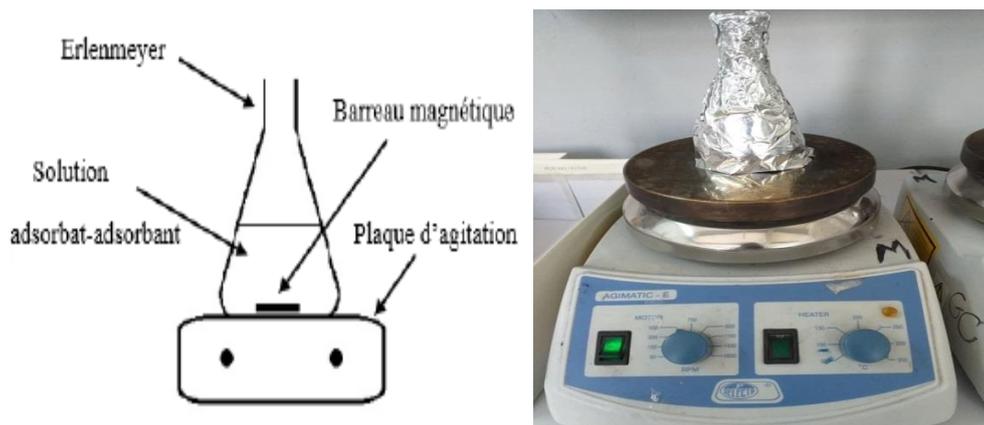


Figure 5.6 : Dispositif expérimental utilisé.

5.3.1. Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif

a. Temps d'équilibre

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Cette cinétique permet d'accéder au temps d'équilibre défini comme étant le temps à partir duquel la quantité adsorbée ne varie plus. Les temps d'équilibre pour trois solutions de concentrations initiales en amoxicilline de 10, 20 et 30 mg/L ont été déterminés 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'adsorbant (mg/L)	10, 20 et 30
Volume de la solution d'amoxicilline (mL)	50
Temps de contact (min)	de 1 à 120
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution d'amoxicilline	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

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

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

Avec

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/L),

C_t : la concentration de la solution au temps t (mg/L),

V : volume de la solution (mL),

m : masse de l'adsorbant (g).

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).

Les variations de la quantité adsorbée en fonction du temps pour une masse de charbon de 5mg et pour les différentes concentrations initiales en amoxicilline sont schématisées par la figure 5.7.

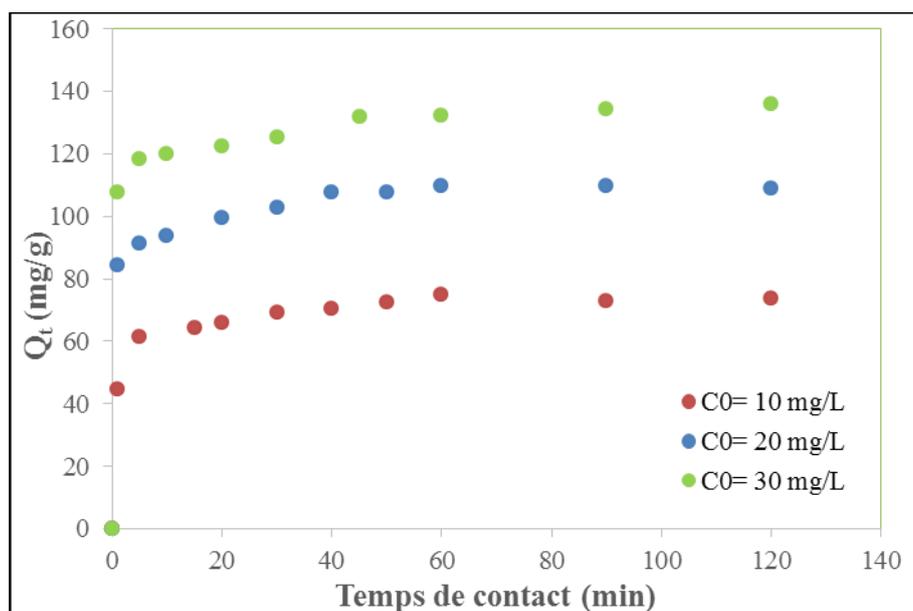


Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$, $V=50\text{mL}$, $T=20^\circ\text{C}$, $w=500\text{ tr/min}$).

La figure 5.7 montre que les trois cinétiques étudiées ont la même allure. Au départ, la cinétique est rapide traduisant une bonne affinité de l'amoxicilline avec les sites actifs libres présents à la surface du charbon puis, ralentit pour tendre vers un palier à cause de la saturation de la surface de l'adsorbant. Le temps d'équilibre dépend de la concentration initiale en amoxicilline. En effet, les valeurs du temps d'équilibre sont de 50, 60 et 90 min

pour des solutions de concentrations initiales en amoxicilline de 10, 20 et 30 mg/L, respectivement. La quantité d'amoxicilline adsorbée sur le charbon actif augmente avec la concentration initiale en amoxicilline. Elle passe de 73,62 mg/g pour une concentration initiale de 10mg/L à près de 135,96 mg/g pour une concentration initiale de 30 mg/L.

Les temps d'équilibre, les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les efficacités d'adsorption (E) pour les trois concentrations initiales considérées sont répertoriés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Temps, quantités adsorbées et efficacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiales en amoxicilline.

C_0 (mg/L)	10	20	30
Temps d'équilibre (min)	50	60	90
$Q_{e, exp}$ (mg/g)	73,62	108,72	135,96
E (%)	71,78	54,02	45,03

b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif, trois modèles cinétiques ont été appliqués : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (3.5), le modèle cinétique de pseudo-second ordre (3.7) et le modèle d'Elovich (3.9). Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) pour les systèmes solides-liquides étudiés, sont schématisés par les courbes des figures 5.8 à 5.10.

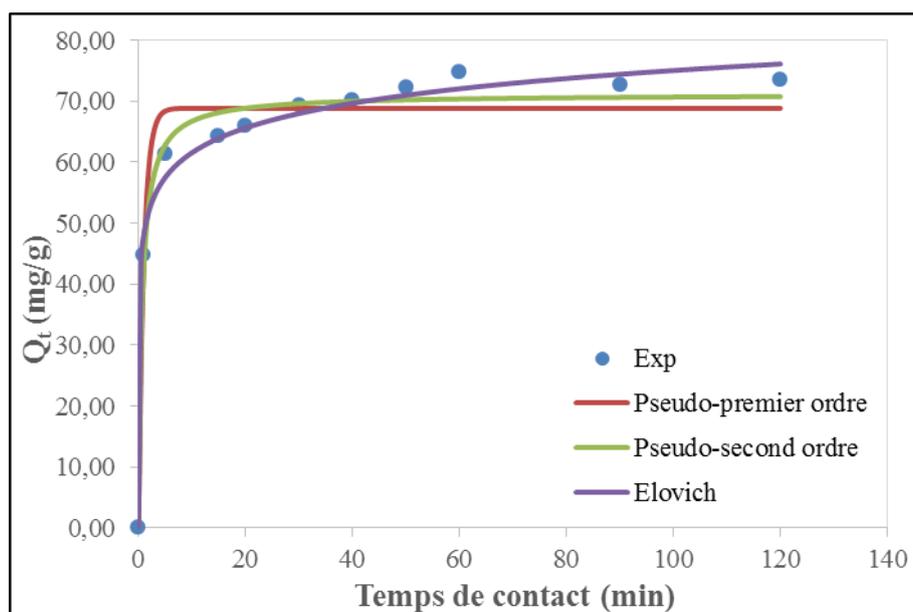


Figure 5.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($C_0=10\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).

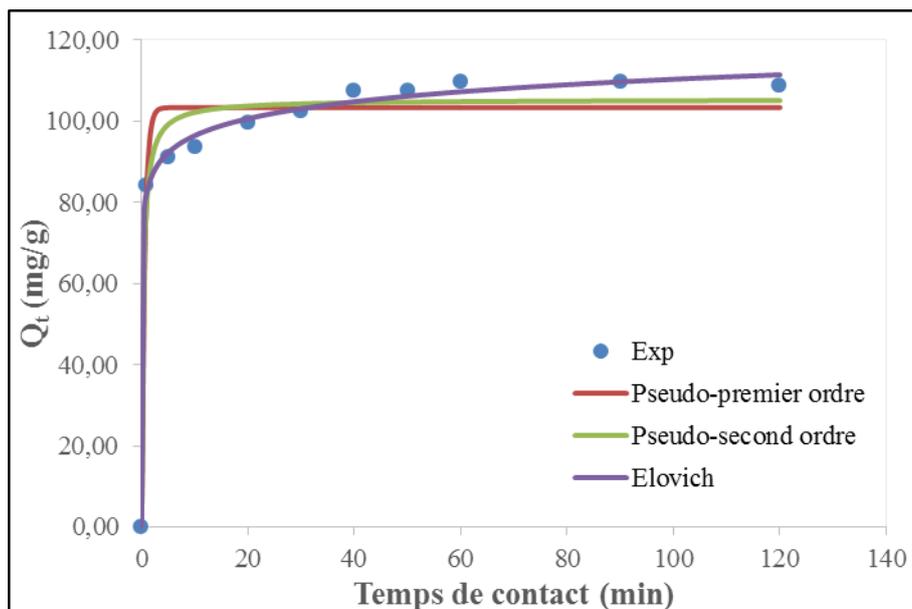


Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

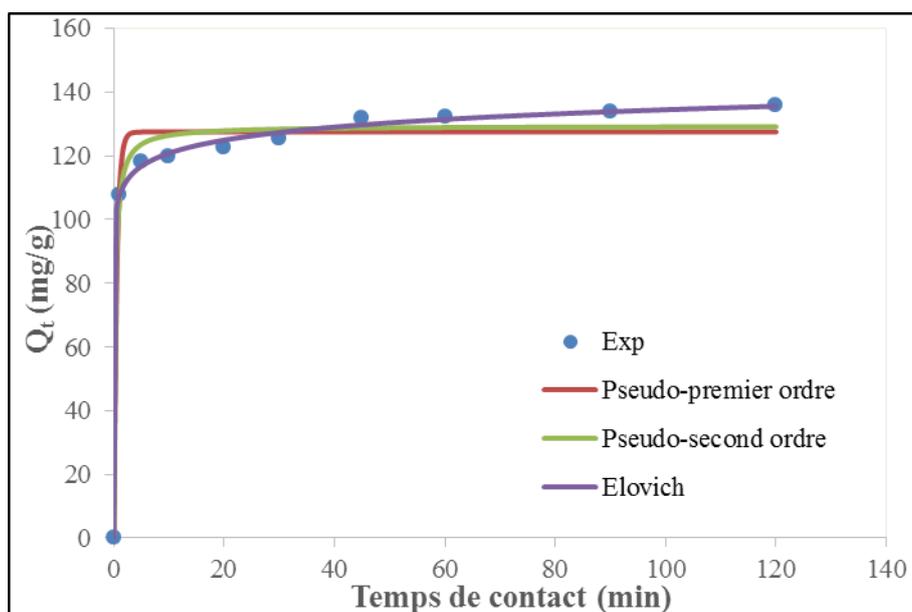


Figure 5.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($C_0=30\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

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.

Pseudo-premier ordre			
C₀ (mg/L)	10	20	30
k₁ (min⁻¹)	1,0050	1,6830	1,8590
Q_{e,exp} (mg/g)	73,62	108,72	135,96
Q_{e,cal} (mg/g)	68,86	103,40	127,50
ΔQ (mg/g)	4,76	5,32	8,46
R²	0,9708	0,9595	0,9778
Pseudo-second ordre			
C₀ (mg/L)	10	20	30
k₂ (g/mg/min)	0,02119	0,0305	0,0331
Q_{e,exp} (mg/g)	73,62	108,72	135,96
Q_{e,cal} (mg/g)	71,17	105,40	129,40
ΔQ (mg/g)	2,45	3,32	6,56
R²	0,9899	0,9748	0,9858
Elovich			
C₀ (mg/L)	10	20	30
α (mg/g/min)	2,150.10 ⁴	5,407.10 ⁶	4,288.10 ⁸
β (g/mg)	0,1707	0,1659	0,1688
Q_{e,exp} (mg/g)	73,61	108,72	135,96
Q_{e,cal} (mg/g)	76,13	111,48	135,57
ΔQ (mg/g)	2,52	2,76	0,39
R²	0,9915	0,9962	0,9988

D'après le tableau 5.3 et les figures 5.8, 5.9 et 5.10, le modèle cinétique d'Elovich est celui qui décrit au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour les trois concentrations initiales en amoxicilline considérées. Ce modèle est basé sur l'hétérogénéité des sites d'adsorption et il est le plus couramment utilisé pour décrire les processus d'adsorption chimique.

5.3.2. Isotherme d'adsorption

Les essais pour la détermination de l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif ont été réalisés sous les conditions opératoires résumées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.4 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	de 10 à 80
Volume de la solution d'amoxicilline (mL)	50
Temps de contact (min)	120
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution d'amoxicilline	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés par la figure 5.11.

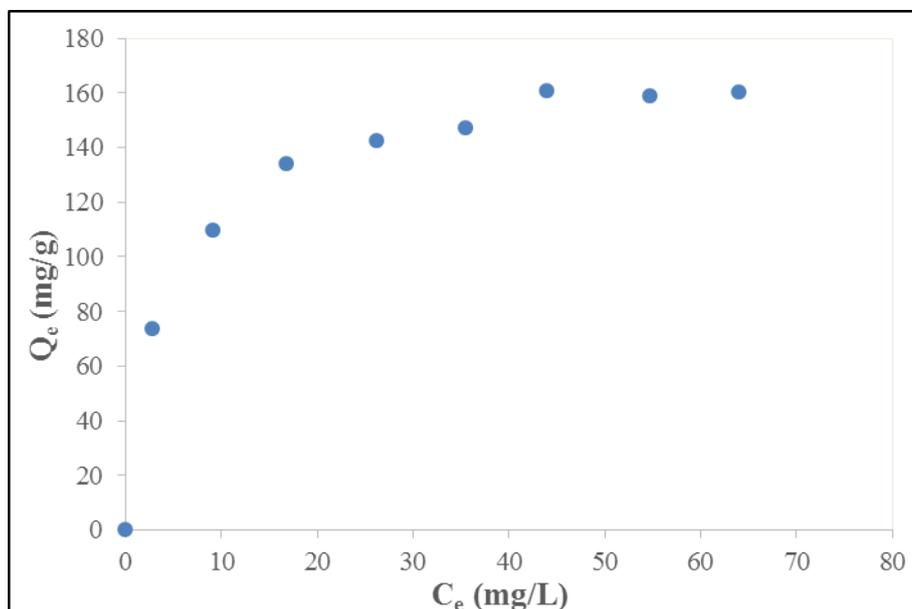


Figure 5.11 : Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 120 min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

La figure 5.11 indique que l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est de type I. 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. Le nombre de sites actifs, qui est limité, diminue au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ces sites ne peuvent accueillir plus d'une seule couche moléculaire ce qui indique que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

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

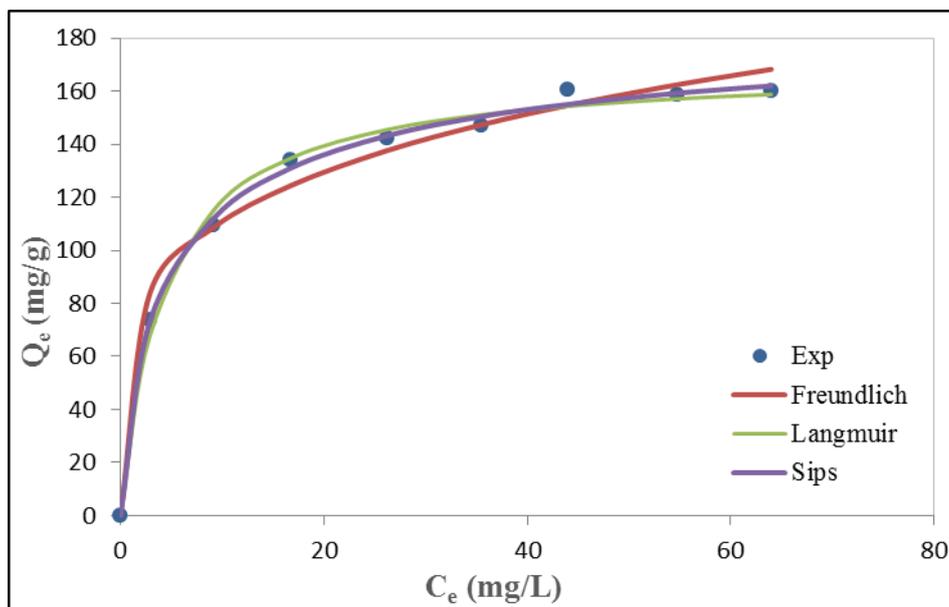


Figure 5.12 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 120min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr}/\text{min}$).

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

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

Modèle de Langmuir	
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	160,00
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	169,50
ΔQ (mg/g)	9,50
k_L (L/mg)	0,231
R^2	0,9940
Modèle de Freundlich	
k_F (mg ^{1-1/n} /L ⁿ /g)	65,960
N	4,442
R^2	0,9856
Modèle de Sips	
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	160,00
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	161,98
ΔQ (mg/g)	1,98
a_s (L/mg) ^{1/n_s}	0,292
n_s	1,381
R^2	0,9973

D'après la figure 5.12 et le tableau 5.5, la combinaison des deux modèles de Langmuir et de Freundlich établie par le modèle de Sips est celle qui représente au mieux l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif. Ce modèle est basé sur l'hétérogénéité des sites d'adsorption (Franco et al., 2017) avec des interactions adsorbat-adsorbant qui deviennent plus importantes avec l'augmentation de la température ce qui se traduit par un mécanisme d'adsorption endothermique (Vargas et al., 2011 ; Chayid et Ahmed, 2015 ; Limousay et al., 2017).

5.3.3. Influence de la masse de l'adsorbant

Dans le but d'étudier l'efficacité du charbon actif et sa capacité d'élimination, des essais ont été réalisés en faisant varier la masse de charbon mise en contact avec la solution d'amoxicilline. Les conditions opératoires de ces essais sont regroupées dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	de 1 à 24
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10, 20 et 30
Volume de la solution d'amoxicilline (mL)	50
Temps de contact (min)	90
pH de la solution d'amoxicilline	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 schématisée par la courbe de la figure 5.13.

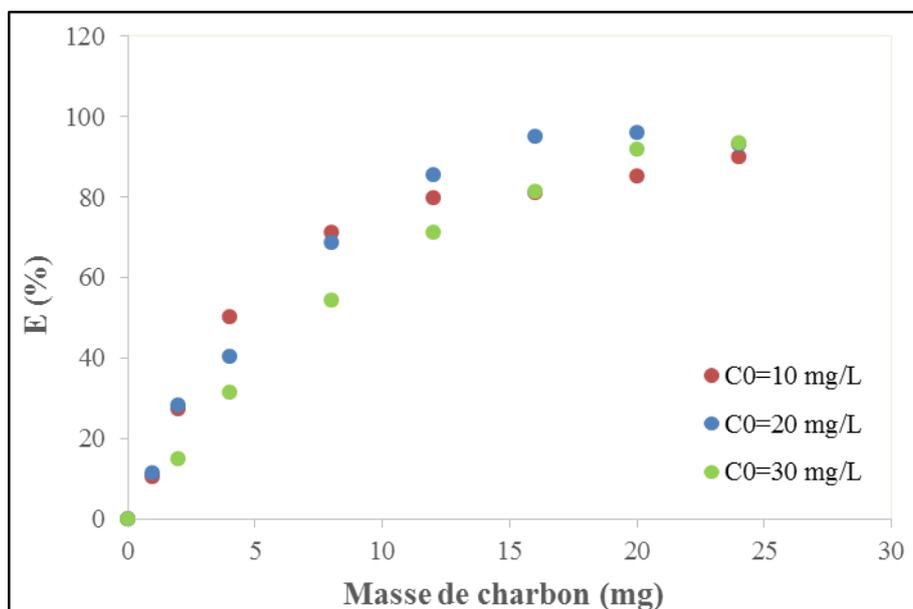


Figure 5.13 : Influence de la masse de charbon sur l'efficacité d'adsorption (V=50mL ; temps de contact=90 min ; T=20°C ; w=500tr/min).

D'après la figure 5.13, l'efficacité augmente avec l'augmentation de la masse de charbon actif jusqu'à atteindre 90% d'efficacité. Ce résultat est justifié par le fait que l'augmentation de la masse de l'adsorbant permet d'avoir plus de sites actifs où les molécules d'adsorbat vont pouvoir se lier à l'adsorbant (Hameed, 2009). Pour les trois concentrations initiales considérées, il est nécessaire de mettre en contact une masse de charbon au moins égale à 24mg avec 50mL d'une solution aqueuse d'amoxicilline afin de réduire de 90% la quantité de ce polluant dans l'eau.

5.3.4. 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 d'amoxicilline 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 et les résultats de cette investigation sont illustrés par la figure 5.14.

Tableau 5.7 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10, 20 et 30
Volume de la solution d'amoxicilline (mL)	50
Temps de contact (min)	90
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution d'amoxicilline	de 2 à 12,5
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

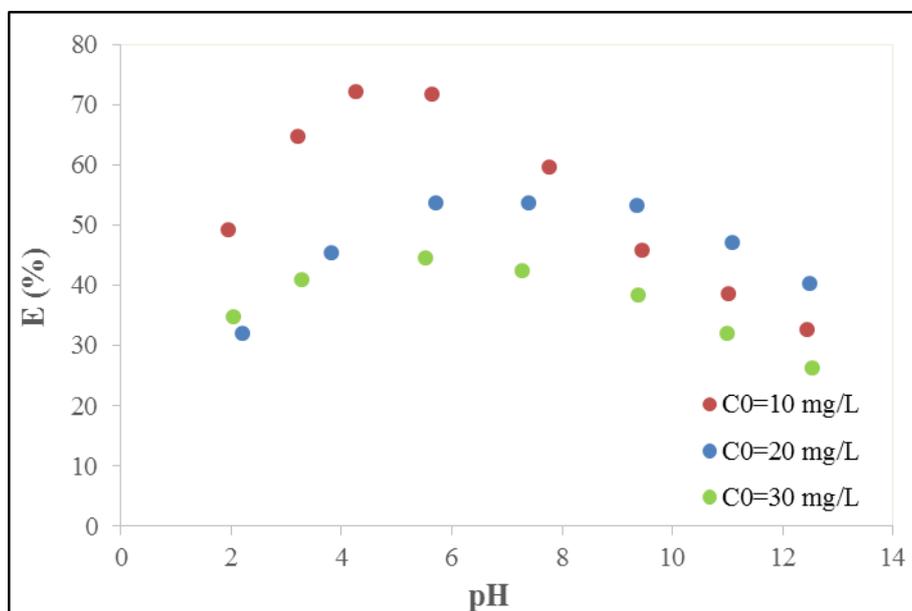


Figure 5.14 : Influence du pH sur l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif (m=5mg ; V=50mL ; temps de contact=90min ; T=20°C ; w=500tr/min).

A partir de la figure 5.14, il est clair que les courbes de variation de l'efficacité d'adsorption en fonction du pH initial de la solution présentent la même allure pour les trois concentrations initiales en amoxicilline. En effet, l'efficacité d'adsorption augmente avec le pH en milieu acide. Elle présente un maximum pour une valeur de pH proche de 5,5. Au-delà de cette limite, l'efficacité diminue lorsque le pH augmente jusqu'à 12,5.

Le pH de la solution affecte l'adsorption car il influe sur l'ionisation de l'adsorbant et la charge de la surface des adsorbants (Putra et al., 2009 ; Zha et al., 2013). Pour mieux comprendre cette influence, il faut d'abord identifier les espèces chimiques d'amoxicilline présentes en solution. En effet, la nature de ces espèces dépend fortement du pH du milieu comme le montre la figure 5.15.

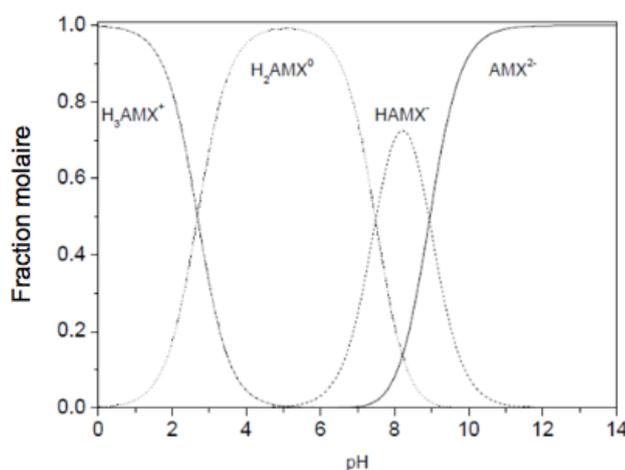


Figure 5.15 : Caractère ionique de l'amoxicilline en fonction du pH du milieu (Andreozzi et al., 2005).

La figure 5.15 indique que la charge de la molécule d'amoxicilline change progressivement en fonction du pH en raison de l'ionisation de ses différents groupes fonctionnels : le carboxyle ($pK_{a1} = 2,4$), l'amine ($pK_{a2} = 7,4$) et le phénol ($pK_{a3} = 9,6$).

Pour des valeurs de $pH < pK_{a1}$, la charge positive du groupe amino détermine la charge de la molécule qui est protonée sous la forme $-COOH/-NH_3^+/-OH$ (cationique AMX^+). Aux valeurs de pH comprises entre pK_{a1} et pK_{a2} (environ 5 unités de pH), le groupe carboxyle ($-COOH$) présent dans la molécule est déprotoné en carboxylate ($-COO^-$) (Goddard et al., 1996), et NH_2 et protoné en NH_3^+ (Homem et al., 2010). L'amoxicilline existe alors sous sa forme neutre $-COO^-/-NH_3^+/-OH$ (zwitterionique AMX^{\pm}) tandis qu'aux valeurs de pH comprises entre pK_{a2} et pK_{a3} , la forme déprotonée des groupes carboxylique et amine est dominante $-COO^-/-NH_2/-$

OH (anionique AMX^-). Enfin, pour des valeurs de $pH > pK_{a3}$, la déprotonation de l'hydroxyle phénolique est favorisée $-COO^-/-NH_2/-O^-$ et la molécule d'amoxicilline (AMX^{2-}) est doublement chargée négativement (Moussavi et al., 2013 ; Putra et al., 2013 ; Pezoti et al., 2016).

En même-temps, la surface du charbon actif est chargée électro-statiquement ($pH_{zpc}=7,10$). Pour des $pH < pH_{zpc}$, la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des $pH > pH_{zpc}$, elle est chargée négativement. Ainsi :

- pour des valeurs de pH faibles ($pH < pK_{a1}=2,4$), la surface du charbon et la molécule d'amoxicilline sont chargées positivement (AMX^+). Il y a donc répulsion entre les cations de l'adsorbat et la surface adsorbante gênant ainsi la pénétration de la molécule d'amoxicilline dans les pores du charbon actif, l'efficacité d'adsorption est faible.
- pour des valeurs de pH intermédiaires ($pK_{a1}=2,4 < pH < pH_{zpc}=7,10$), la surface du charbon est chargée positivement et la molécule d'amoxicilline est neutre. Les attractions électrostatiques entre les molécules d'adsorbat et la surface adsorbante favorisent la pénétration de la molécule d'amoxicilline dans la structure microporeuse du charbon actif, l'efficacité augmente. Mais à partir d'une certaine valeur de pH (entre 5,5 et 6), des anions d'amoxicilline (AMX^-) commencent à se former ce qui contribue à réduire les attractions électrostatiques et à diminuer l'efficacité d'adsorption.
- pour des valeurs de pH élevées ($pH > 7,40$), la surface du charbon et la molécule d'amoxicilline sont chargées négativement (AMX^- et AMX^{2-}). Les répulsions électrostatiques éloignent les anions d'amoxicilline de la surface du charbon ce qui se traduit par une diminution de l'efficacité d'adsorption.

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

La présence d'un électrolyte peut avoir une influence sur l'adsorption. Pour mettre en évidence cette influence, un sel a été ajouté à la solution d'amoxicilline 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, 20 et 30
Concentration en NaCl (M)	de 0,5 à 4,0
Volume de la solution d'amoxicilline (mL)	50
Temps de contact (min)	90
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution d'Amoxicilline	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La figure 5.16 illustre les résultats expérimentaux obtenus.

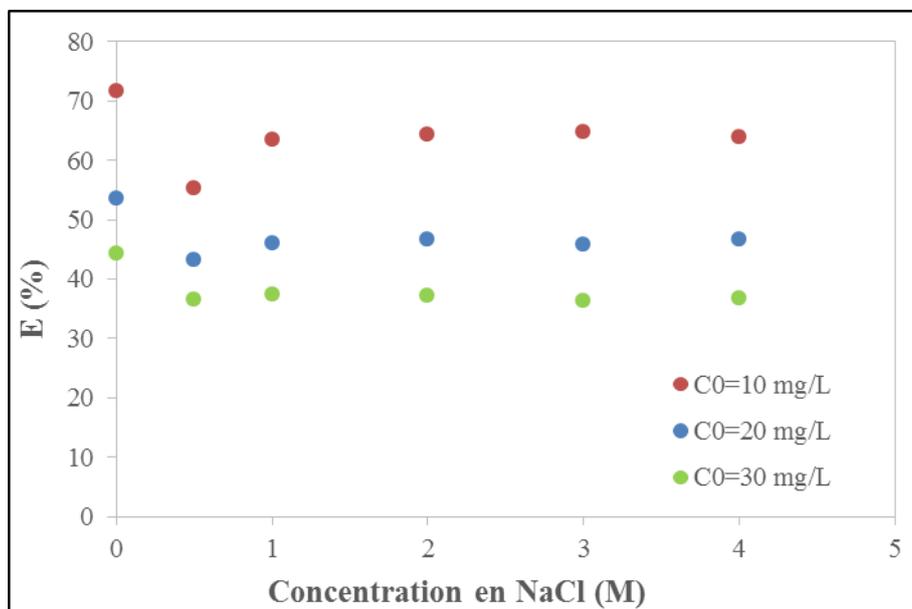


Figure 5.16 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 90min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

La figure 5.16 révèle que, pour des concentrations initiales en amoxicilline allant de 10 à 30mg/L, l'efficacité d'adsorption diminue avec la concentration en NaCl lorsque celle-ci est inférieure à 1 M. Au-delà de cette limite, l'efficacité n'évolue plus. En règle générale, la présence de l'électrolyte réduit l'efficacité d'adsorption de l'amoxicilline par le charbon actif.

A pH libre (6,47), l'amoxicilline se trouve sous sa forme non ionisée et la surface du charbon est chargée positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}} = 7,10$). La diminution de l'efficacité est attribuée au fait

que les ions de l'électrolyte se trouvent en compétition d'adsorption avec les molécules d'amoxicilline pour occuper les sites actifs. Au-delà d'une concentration en NaCl de 1 M, la présence de l'électrolyte n'a plus d'influence notable sur l'adsorption ceci peut être expliqué par le fait que les sites offerts par la surface sont saturés et remplis par tous les ions présents en solution (les molécules de l'adsorbat et NaCl), Baghriche et al. (2008).

5.3.6. Influence de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été conduits sous trois 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, 20 et 30
Volume de la solution d'amoxicilline (mL)	50
Temps de contact (min)	90
Température (°C)	5, 13 et 20
pH de la solution d'amoxicilline	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Le tableau 5.10 présente les quantités adsorbées à l'équilibre et les efficacités d'adsorption de l'amoxicilline pour les trois températures considérées.

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

C₀ = 10 mg/L			
Température (°C)	4,99	13,14	20,00
Q_e (mg/g)	51,91	61,28	73,62
E (%)	50,83	60,00	71,78
C₀ = 20 mg/L			
Température (°C)	5,22	13,04	20,00
Q_e (mg/g)	103,83	107,66	108,72
E (%)	50,31	52,16	54,02
C₀ = 30 mg/L			
Température (°C)	5,13	13,12	20,00
Q_e (mg/g)	124,47	129,36	135,96
E (%)	40,68	42,28	45,03

Les résultats expérimentaux présentés dans le tableau 5.10 indiquent que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température d'adsorption. L'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est donc favorisée par les températures élevées.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température a permis de déterminer les propriétés thermodynamiques caractéristiques de l'adsorption. Les propriétés ΔH^0 , ΔS^0 sont déterminées à partir du tracé de $\ln(k_D)$ en fonction de $1/T$ (équation 3.14). La propriété ΔG^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 5.17.

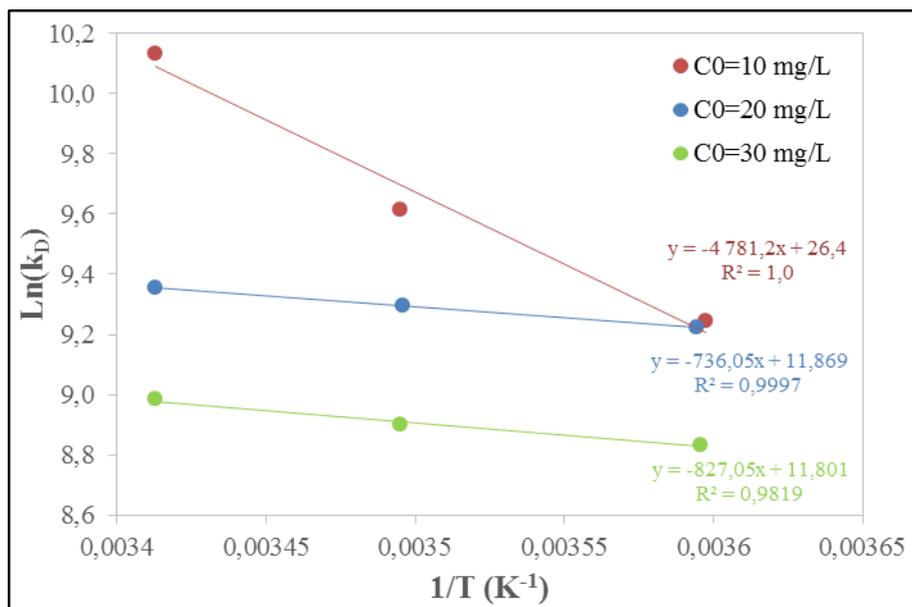


Figure 5.17 : Influence de la température sur l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 90min ; $w=500\text{tr/min}$).

Le tableau 5.11 regroupe l'ensemble des paramètres thermodynamiques calculés.

Tableau 5.11: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif.

C_0 (mg/L)	10			20			30		
ΔS^0 (J/mole/K)	219,55			98,68			98,11		
ΔH^0 (kJ/mole)	39,75			5,99			6,88		
T (K)	278,0	286,1	293,0	278,2	286,0	293,0	278,1	286,1	293,0
$-\Delta G^0$ (kJ/mole)	21,28	23,07	24,58	21,47	22,24	22,93	20,41	21,20	21,87

Le tableau 5.11 montre que l'énergie libre ΔG^0 est négative pour les trois systèmes étudiés ce signifie que l'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est un phénomène spontané (Kushwaha et al., 2014 ; Yu et Luo, 2014). les valeurs positives de l'entropie ΔS^0 traduisent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface de la solution adsorbant/adsorbant lors de l'interaction des molécules d'amoxicilline avec les sites d'adsorption (Colak et al., 2009 ; Nasuha et Hameed, 2011).

L'enthalpie libre ΔH^0 est positive ce qui implique que le processus d'adsorption est endothermique, l'adsorption est donc favorisée aux températures élevées.

Les résultats de cette étude sur les propriétés thermodynamiques ($\Delta G^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$ et $\Delta H^0 > 0$) sont conformes avec ceux déjà rapportés par d'autres travaux sur l'adsorption de l'amoxicilline sur des charbons préparés à partir de différents précurseurs (Salleh et al., 2011 ; Pezoti et al., 2016 ; Balarak et al., 2017 ; Moussavi et al., 2017).

L'endothermicité, le modèle cinétique d'Elovich et l'adsorption en monocouche de l'amoxicilline sur charbon actif sont en faveur d'une adsorption chimique malgré des valeurs de ΔH^0 inférieures à 40 kJ/mole (Gupta et Bhattacharyya, 2011 ; Pezoti et al., 2016).

Conclusion générale

L'eau est un acteur crucial de tous les aspects de notre vie. Elle joue un rôle majeur au niveau de l'hygiène et de la santé, de l'économie des pays et de la sécurité alimentaire, sans oublier la production et la politique. La Préservation de cette ressource en limitant sa contamination est devenue une préoccupation majeure pour tous, le public, les industriels, les scientifiques et les chercheurs ainsi que les décideurs au niveau national et même international. Néanmoins, il est difficile de définir une méthode universelle qui pourrait être utilisée pour l'élimination de tous les contaminants des eaux usées et plus particulièrement, les polluants pharmaceutiques dont les antibiotiques. Parmi les nombreux et divers procédés de traitement, actuellement, employés pour le traitement des eaux usées, l'adsorption sur charbon actif est considérée comme étant une technique recommandée pour réduire les concentrations des polluants pharmaceutiques dans les rejets des stations d'épuration des eaux des usées.

L'étude réalisée dans le cadre de ce Projet de Fin d'Etudes est une contribution à une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption d'un micropolluant pharmaceutique présent dans l'environnement aquatique (amoxicilline) sur un charbon actif commercial.

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

Les essais d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif, réalisés en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres comme le temps de contact, la concentration initiale en amoxicilline, la masse de charbon actif, le pH initial de la solution, la présence des sels inorganiques et la température sur la rétention de l'antibiotique. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

- l'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 50 minutes pour une concentration initiale en amoxicilline de 10mg/L,
- la quantité adsorbée de l'amoxicilline augmente avec la concentration initiale du polluant. En passant d'une concentration de 10 à 30 mg/L en antibiotique, la quantité adsorbée augmente de 73,62 mg/g à 135,96 mg/g,
- le modèle cinétique d'Elovich est le plus adapté pour représenter la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif,
- l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est de type I. Elle est bien décrite par le modèle d'isotherme Sips qui est une combinaison des deux modèles de Langmuir et de Freundlich,

- l'efficacité d'adsorption dépend de la masse d'adsorbant. Elle augmente avec l'augmentation de cette masse jusqu'à atteindre 90% d'efficacité pour une masse de 24mg de charbon,
- la quantité adsorbée dépend du pH initial de la solution. Elle augmente en milieu acide et diminue en milieu basique. Elle présente une efficacité maximale pour une valeur de pH proche de 5,5.
- la présence de sels inorganiques comme le NaCl conduit à la diminution de la capacité d'adsorption du charbon,
- l'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est favorisée aux hautes températures,
- l'étude thermodynamique indique que l'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif est un processus spontané, endothermique et de nature chimique.

L'adsorption sur charbon actif semble être une technique prometteuse pour la décontamination des eaux chargées en amoxicilline. Dans une optique de la mise en place d'un pilote, une étude préalable en mode continu est nécessaire afin de définir l'influence de certains paramètres non pris en compte en mode batch. Ces essais devraient être accompagnés d'une étude sur la régénération du charbon une fois saturé en amoxicilline.

A

- AGENCE NATIONALE DE LA SECURITE DES MEDICAMENT (ANSM). Etat des lieux sur la substance active Amoxicilline. Ed ANSM-DI-INSMP. 2016, p 18. Site Internet officiel: https://www.anism.sante.fr/var/anism_site/storage/original/application/30875f58c8d8c652b5600c2be870cb6a.pdf. Consulté le 10/05/2020.
- AHALYA, Naidu, RAMACHANDRA, Vinay T, KANAMADI, Ravishankar. Bio-sorption of Heavy Metals Research. *J. of Chemistry and Environment*. 2003. 7(4), p 71-79.
- AHMADPOUR, Ali, DO, Duong. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *J of Carbon*. 1996. 34, p 471-479.
- AKSU, Zümriye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A Review. *J of Process Biochemistry*. 2005. 40(3-4), p 997-1026.
- ALHAMED, Yahia, BAMUFLEH, Hisham. Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl₂. *J of Fuel*. 2009. 88, p 87-94.
- ALIABADI, Majid, IRANI, Michal, ISMAEILI, Jabir, PIRI, Hossein, PAMIAN, Michael Jordan. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *J of Chemical engineering*. 2013. 220, p 237-243.
- ALIABADI, Majid, IRANI, Michal, ISMAEILI, Jabir, NAJAFZADEH, Saeed. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *J of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. 45(2), p 518-526.
- ALLEN, Johnson. Types of adsorbent materials in Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Press. Ed: Boca Raton, USA. 1996, p 59-97.
- ALLEN, Johnson, KOUMANOVA, bogdana. Decolonization of water/wastewater using adsorption. *J of Chemical Technology and Metallurgy*. 2005. 40(3), p 175-192.
- ANDREOZZI, Roberto, CANTERINO, Marco, MAROTTA, Raffaele, PAXEUS, Nicklas. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *J of Hazardous Materials*. 2005. 122(3), p 243-250.
- ANDREOZZI, Roberto, CAPRIO, Vincenzo, CINIGLIA, Claudia, DE CHAMPDORE, Marcella, LO GIUDICE, Roberto, MAROTTA, Raffaele, ZUCATTO, Ettore. Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin *J of Environmental Science and Technology*. 2004. 38(24), p 6832-6838.
- ANDREOZZI, Roberto, MAROTTA, Raffaele, PAXÉUS, Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *J of Chemosphere*. 2003. 50(10), p 1319-1330.
- ANIA, Conchi, MENENDEZ, Javier, PARRA, Jean Baptiste, PIS, José Juan. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration *Carbon*. *J of Carbon*. 2004. 42(7), p 1383-1387.
- ANIA, Conchi, CABAL, Belén, PEVIDA, Covadonga, ARENILLAS, Ana, PARRA, José, RUBIERA, Fernando, PIS, José Juan. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. *J of Water Research*. 2007. 4, p 333-340.
- ARIEF, Vicentius Ochie, TRIESTARI, Kiki. SUNARSO, Jaka, INDRASWATI, Nani, ISMADJI, Suryadi. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *J of Clean*. 2008. 36(12), p 937-962.

- ASHOUR, Sami. Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and removal dyes onto steam-activated carbons developed from date pits. *J of Saudi Chemical Society*. 2010. 14(1), p 47-53.
- AYRANCI, Erol, DUMAN, Osman. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. *J of Hazardous Materials*. 2006. 136(3), p 542-552.
- AZELE, Ferron. Classification des antibiotiques. *Bactériologie Médicale*. Ed: Crouen et roques, Lille. 1982, p 73-1.

B

- BADOT, Pierre Marie, CONTE, Elena, GRAVIER, Etienne, BERNARD-BRUNEL, Pierre, FAHYS, Bernard, CRINI, Grégorio. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. 2007. 5, p 187-234.
- BAGANE, Mohamed, GUIZA, Sami. Removal of a dye from textile effluents by adsorption. *J d'Annales de Chimie-Science des Matériaux*. 2000. 25, p 615-626.
- 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. *J of Sciences and Technology*. 2008. 27(B), p 57-62.
- BAGUER, Angel, JENSEN, John, KROGH, Paul Henning. Effects of the antibiotics Oxytetracycline and Tylosin on soil fauna. *J of Chemosphere*. 2000. 40(7), p 751-757.
- BALARAK, Davoud, MOSTAFAPOUR, Ferdoskord, BAZRAFSHAN, Edris, SALAH, Tawfik. Studies of the adsorption of amoxicillin on multi-wall carbon nanotubes. *J of Water Science Technology*. 2017. 75(7), p 1599-1606.
- BAMBA, Drissa, DONGUI, Bini, TROKOUREY, Albert, ZORO, Guessan Elogne, ATHEBA, Grah Patrick, ROBERT, Didier, WEBER, Jean Victor. Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J de la Société Ouest-Africaine de Chimie*. 2009. 28, p 41-52
- BANDOSZ, Teresa. Types of carbon adsorbents and their production. In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier. 2006. 7, p 159-218
- BANSAL, Roop Chand, GOYAL, Meenakshi. *Activated Carbon Applications*. In: *Activated Carbon Adsorption*. 1^{ère} édition. CRC Taylor and Francis, 2005, p 243-297.
- BAQUERO, Mario, GIRALDO, Liliana, MORENO, Juan, SUAREZ-GARCIA, Fabian, MARTINEZ-ALONSO, Amelia, TASCÓN, Juan Manuel. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003. 70(2), p 779-784.
- BARCELO, Damià. Emerging pollutants in water analysis. *J of Analytical Chemistry*. 2003. 22, p 14-16.
- BARCZAK, Mariusz, DABROWSKI, Andrzej. Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: *Sorption Processes and Pollution*. Ed: Presses Université de Franche-Comté. 2010. 4, p 113-127.
- BARRER, Richard. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. London- New York. 1978, p 141-148.
- BARTON, Thomas, BULL, Lucy, KLEMPERER, Walter, LOY, Douglas, MCENANEY, Brian, MISONO, Makoto, MONSON, Peter, PEZ, Guido, SCHERER, George, VARTULI, James, YAGHI, Omar. Tailored porous materials. *J of chemistry of materials*. 1999. 11(10), p 2633-2656.
- BATCHELDER, Arthur. Chlortetracycline and Oxytetracycline effects on plant growth and development in liquid cultures. *J of Environmental Quality*. 1981. 10(4), p 515-518.

- BATCHELOR, Reginald, DOYLE, Francis, NAYLER, John Herbert, ROLINSON, George Newbolt. Synthesis of penicillin: 6-aminopenicillanic acid in penicillin fermentations. *J of Nature*. 1959. 183(4656), p 257-258.
- BEER, Ambros. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *J of Annalen der Physik und Chemie*. 1852. 86, p 78-88.
- BENAVENTE, Martha. Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies. *J of Chemical Science and Engineering*. 2008, p 18-20.
- BENOTTI, Mark, BROWNAWELL, Bruce. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry and wet-weather conditions. *J of Environmental Science and Technology*. 2007. 41(16), p 5795-5802.
- BENOTTI, Mark, TRENHOLM, Rebecca, VANDERFORD, Brett, HOLADY, Janie, STANFORD, Benjamin, SNYDER, Shane. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *J of Environmental Science and Technology*. 2009. 43(3), p 597-603.
- BENRACHEDI, Khaled. Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de café. *Tribune de l'eau*. 1998. 596(6), p35-40.
- BERIBER, Assia. Etude de l'adsorption et de la désorption de l'amoxicilline sur un charbon actif à base de pédicelle de datte. Mémoire de Magister. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie. 2016, p 3.
- BERNIER, Dave. Etude et modélisation de la cinétique orale de l'amoxicilline chez le porcelet sevré. Mémoire pour l'obtention du grade de maître en science vétérinaire. Université de Montréal, Canada. 2008, p 3.
- BERRIOS, Mónica, MARTIN, María Ángeles, MARTIN, Antonio. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *J of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. 18(2), p 780-784.
- BHATNAGAR, Amit, HOGLAND, William, MARQUES, Mika, SILLANPÄÄ, Marcia. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *J of Chemical Engineering*. 2012. 219, p 499-511.
- BOEHM, Hanns Peter, DIEHL, Emily, HECK, Walter, SAPPOK, Reinhard. Surface Oxides of Carbon. *J of Angewandte Chemie*. 1964. 3(10), p 669-677.
- BOEHM, Hanns Peter. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *J of Carbon*. 2002. 40(2), p145-149.
- BOIS, Laurence, RIBES, Antoni, PETIT-RAMEL, Michelle, GRENIER-LOUSTALOT, Maria Florence. Experimental study of chromium adsorption on minerals in the presence of phthalic and humic acids. *J of Chemistry and Ecology*. 2003. 19(4), p 263- 273.
- BOUCHELTA, Chafia, MEDJRAM, Mohamed Salah, BERTRAND, Odile, BELLAT, Jean Pierre. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. 82(1), p 70-77.
- BOUGUER, Pierre. Essai d'optique sur la gradation de la lumière, Paris. 1729, p 16-22.
- BOXALL, Alistair, FOGG, Lindsay, KAY, Paul, BLACKWELL, Paul, PEMBERTON, Emma, CROXFORD, Andy. Prioritization of veterinary medicines in the UK environment. *J of Toxicology Letters*. 2003.142(3), p 207-218.
- BRADY, Dean, STOLL, Arthur, DUNCAN, James. Bio-sorption of heavy metal cations by nonviable yeast biomass. *J of Environmental Technology*. 1994. 15(5), p 429-438.
- BRASQUET, Catherine. Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé, application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour, France. 1998.

- BRIAND, Cyrielle, BRESSY, Adèle, GHASSAN, Chebbo, DEROUBAIX, José Frédéric, DESHAYES, Steven, DEUTSCH, Jean Claude, GASPERI, Johnny, GROMAIRE, Marie Christine, LE ROUX, Julien, MOILLERON, Régis. Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines ? Ed : Agence française pour la biodiversité. 2018, p 17.
- BRITISH PHARMACOPOEIA. British Pharmacopoeia Commission, London. 2009. 1(2), p 353-367.
- BRUNAUER, Stephen, EMMETT, Paul Hugh, TELLER, Edward. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. J of the American Chemical Society. 1938. 60(2), p 309-319.
- BRUNAUER, Stephen, DEMING, Laura, DEMING, William Edward, TELLER, Edward. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J of the American Chemical Society. 1940. 62(7), p 1723-1732.
- BRUNAUER, Stephen. The Adsorption of Gases and Vapors. Oxford University Press, London. 1943.
- BUD, Robert. Penicillin. Ed: Triumph and tragedy. Oxford University Press, Angleterre. 2007, p 340.
- BURCHELL, Timothy. Carbon Materials for Advanced Technologies. 1^{ère} Edition. Pergamon Press. Oxford. 1999, p 95-119.
- BURG, Philippe, FYDRYCH, Peggy, CAGNIANT, Denise, NANSE, Gérard, BIMER, Jan, JANKOWSKA, Anna. The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods. J of Carbon. 2002. 40(9), p 1521-1531.
- BUSH, Karen. β -lactam antibiotics: Penicillin, and other β -lactam antibiotics. In: FINCH, Roger, GREENWOOD, David, WHITLEY, Richard, NORRBY, Ragnar. Antibiotic and Chemotherapy: anti-infective agents and their use in therapy. 8th Edition, USA. 2003, p 224-278.

C

- CAGNON, Benoît. Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée pour la purification par PSA de mélanges gazeux. Thèse de doctorat. Université de Perpignan - Via Domitia. 2002
- CAGNON, Benoît, CHEDEVILLE, Olivier, CHERRIER, Jean François, CAQUERET, Vincent, PORTE, Catherine. Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: comparison to the raw material. J of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2011. 42(6), p 996-1003.
- CALISKAN, Eray, BERMUDEZ, José Maria, PARRA, Jean Baptiste, MENENDEZ, Javier Angel, MAHRAMANLIOGLU, Mehmet, ANIA, Conchi. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. J of Environmental Management. 2012. 102, p 134-140.
- CALVET, Raoul, TERCE, Martine, ARVIEU, Jean Claude. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. J of Annales Agronomiques. 1980. 31(4), p 385-427.
- CANIZARES, Pablo, CARMONA, Manuel, BARAZA, Olga, DELGADO, Alberto, RODRIGO, Manuel. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. J of Hazardous Materials. 2006. 131(1-3), p 243-248.
- CAQUERET, Vincent, BOSTYN, Stéphane, CAGNON, Benoît, FAUDUET, Henri. Purification of sugar beet vinasse – Adsorption of polyphenolic and dark compounds on different commercial activated carbons. J. of Bioresource Technology. 2008. 99(13), p 5814-5821.
- CARDOT, Claude. Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (Cours et problèmes). Edition Ellipses. 1999, p 101-107.

- CARLSON, Andres, ANSLOW, Faron, OBBINK, Anubio, LE-GRANDE, michael, ULLMAN, David, LICCIARDI, Joseph. Surface-melt driven Laurentide ice-sheet retreat during the early Holocene. *Geophys research letters*. Ed: Union géophysique américaine, États-Unis. 2009a. 36(11), p 2450-2452
- CARLSON, Gunnar, ORN, Stefan, LARSSON, Joakim. Effluent from bulk drug production is toxic to aquatic vertebrates. *J of Environmental Toxicology and Chemistry*. 2009b. 28(12), p 2656-2662.
- CARROTT, Peter, CARROTT, Ribeiro, MOURAO, Paulo, LIMA, Rui Alberto. Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorption Science and Technology*. 2003. 21(7), p 669-681.
- CARVALHO, Ana. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *J of Carbon*. 2003. 41, p 2873-1884.
- CASTIGLIONI, Sara, BAGNATI, Renzo, CALAMARI, Davide, FANELLI, Roberto, ZUCCATO, Ettore. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. *J of Chromatography A*. 2005. 1092(2), p 206-215
- CAVALLO, Jean Didier, FABRE, Roland, JEHL, François, RAPP, Christophe, GARRABE, Eliane. Bêta-lactamines. *EMC Maladies infectieuses*. Ed : Elsevier Masson SAS, France. 2004. 1(3), p 129-202
- CAZETTA, André, VARGAS, Alexandro, NOGAMI, Eurica, KUNITA, Marcos, GUILHERME, Marcos Rogério, MARTINS, Alessandro Campos, SILVA, Tais, MORAES, Juliana, ALMEIDA, Vitor. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *J of Chemical Engineering*. 2011. 174(1), p 117-125.
- ÇEÇEN, Ferhan, AKTAŞ, Özgür. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. Ed: Wiley-VCH, Weinheim. 2011. p 1-4.
- CHAABANE, Amel, AOUAMA, Karim, BOUGHATTAS, Naceur Abderazzak, CHAKROUN, Mohamed. Allergie aux β -lactamines, mythe et réalités. *J de Médecine et maladies infectieuses*. 2009. 39(5), p 278-287.
- CHAIN, Ernst, FLOREY, Howard, GARDNER, Duncan. Penicillin as a chemotherapeutic agent. *J of Lancet*. 1940. 236(6104), p 226-228.
- CHANG, Ganggang, BAO, Zongbi, ZHANG, Zhiguo, XING, Huabin, SU, Baogen, YANG, Yiwen, REN, Qilong. Salt-enhanced removal of 2-ethyl-1-hexanol from aqueous solutions by adsorption on activated carbon. *J of Colloid and Interface Science*. 2013. 412, p 7-12.
- CHATTERJEE, Sudipta, CHATTERJEE, Sandipan, CHATTERJEE, Bishnu, DAS, Akhil, GUHA, Arun. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J of Colloid and Interface Science*. 2005. 288(1), p 30-35.
- CHAYID, Marwa, AHMED, Muthanna. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *J of Environmental Chemical Engineering*. 2015. 3(3), p 1592-1601.
- CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *J of Separation and Purification Technology*. 2004. 38(1), p 11-41.
- CHIOU, Cary, PETERS, Louis, FREED, Virgil. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *J of Environmental Science and Technology*. 1979. 206(16), p 831-832.

- CHITOUR, Chems Eddine. physico-chimie des surfaces : adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^{ème} Edition. 1992, OPU. Alger.
- CHOI, Keun, KIM, Sang, KIM, Chang, KIM, Seung. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *J of Chemosphere*. 2005. 58(11), p 1535-1545.
- CHOWDHURY, Zaid. Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality. *J of American Water Works Association*. 2013.
- CLARA, Monteux, STRENN, Birgit, KREUZINGER, Norbert. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *J of Water Research*. 2004. 38(4), p 947-954.
- COLAK, Ferdağ, ATAR, Necip, OLGUN, Asim. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J of Chemical Engineering*. 2009. 150(1), p 122-130.
- COLIN, Hempstead. *Encyclopedia of 20th century technology*. 2005. 45(1), p 369- 373.
- CONVENTION DE PHARMACOPEE DES ÉTATS-UNIS. UNITED. States Pharmacopoeia 30 - National Formulary 25: The Official Compendia of Standards. USA. 2007, p 1402-1407.
- COOKSON, John. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: CHEREMISINOFF, Nicholas, ELLERBUSH, Fred. *Carbon adsorption Handbook*. Ann Arbor Science-USA édition. 1978. 7, p 241-279.
- COONEY, David. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA. 1999, p 80-91.
- COSTANZO, Simon, MURBY, John, BATES, John. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *J of Marine Pollution Bulletin*. 2005. 51(1-4), p 218-223.
- COUDERC, Gaëtan. Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel, Suisse. 2002.
- COULSON, John, RICHARDSON, Jack. *Chemical Engineering*. 2nd Edition. 1979. 3, p 10-42.
- CREANGA, Manole Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France. 2007, p 294.
- CRINI, Grégorio. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *J of Progress in Polymer Science*. 2005. 30(1), p 38-70.
- CRINI, Grégorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *J of Bioresource Technology*. 2006. 97(9), p 1061-1085.
- CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre Marie. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique*. Presses université Franche Comté, France. 2007.
- CRINI, Grégorio. *Wastewater Treatment by Sorption*. In: *Sorption Processus and Pollution*, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, France. 2010. 2, p 39-73.
- CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre Marie. Application of chitosan, a natural amino-polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *J of Progress in Polymer Science*. 2008. 33(4), p 399-447.

- CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre Marie. Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, France. 2010, p 113-130.
- CRINI, Grégorio, GIMBERT, Frédéric, ROBERT, Capucine, MARTEL, Bernard, ADAM, Olivier, MORIN-CRINI, Nadia, DE GIORGI, François, BADOT, Pierre Marie. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *J of Hazardous Materials*. 2008b. 153(1), p 96-106.
- CRINI, Grégorio, MARTEL, Bernard, TORRI, Giangiacomo. Adsorption of CI Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *J of Environment and Pollution*. 2008. 34(1-4), p 451-465.
- CRIST, Ray, OBERHOLSER, Karl, SCHWARTZ, Dwight, MARZOFF, James, RYDER Darryl, CRIST, DeLanson. Interaction of metals and protons with algae. *J of Environmental Science and Technology*. 1988. 26(3), p 496-502.
- CRITTENDEN, Barry, THOMAS, John. *Adsorption Technology and Design*. Butterworth Heinemann. 1998, p 288.
- CRITTENDEN, John, TRUSSELL, Rhodes, HAND, David, HOWE, Kerry, TCHOBANOGLIOUS, George. *MWH's Water treatment: Principles and design*. 3rd Edition. J of John Wiley and Sons. 2012.

D

- DABROWSKI, Andrzej. *Adsorption and its applications in industry and environmental protection*, Elsevier. 1998, p 1064.
- DABROWSKI, Andrzej. *Adsorption, from theory to practice*. *J of Advances Colloid and Interface Science*. 2001. 93, p 135-224.
- DABROWSKI, Andrzej, PODKOSCIELNY, Przemystaw, HUBICKI, Zbigniew, BARCZAK, Mariusz. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *J of Chemosphere*. 2005. 58(8), p 1049-1070.
- DAVIS, Tomas, VOLESKY, Bohumil, VIEIRA, Ricardo. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *J of Water research*. 2000. 34(17), p 4270-4278
- DE LAAT, Joseph. *Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation*. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers, France. 1988.
- DELHUMEAU, Perrin. *Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG*. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers, France. 2000.
- DEMAIN, Arnold, ELANDER, Raquel. The Beta-lactam antibiotics: past, present and future. *J of Antonie Van Leewenhoek*. 1999. 75(1-2), p 5-19.
- DESJARDINS, chantal. *Le traitement des eaux*. 2eme édition. 1997, p 47-52.
- DIALLO, Alhssane Diami, DIALLO, Mamadou-Bailo, KANTE, Cellou, BANGOURA, Mafory. *Traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides. Application sur les eaux des rivières Mamouwol et Singuedala à Mamou, République de Guinée*. *J of Afrique Science*. 2020. 16(2), p 101-109.
- DI NATALE, Francesco, ERTO, Alessandro, LANCIA, Amedeo. Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. *J of Hazardous Materials*. 2013. 260, p 451-458.
- DO, Duong. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, London, 1998.

- DOLL, Tusnelda, FRIMMEL, Fritz. Fate of pharmaceuticals-Photo degradation by simulated solar UV-light. *J of Chemosphere*. 2003. 52(10), p 1757-1769.
- DONNET, Jean Baptiste. The chemical reactivity of carbons. *J of Carbon*. 1968. 6(2), p 161-176.
- DUBEY, Shashi, DWIVEDI, Amarendra Dhar, SILLANPAA, Mika, GOPAL, Krishna. Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption. *J of Chemical Engineering*. 2010. 165(2), p 537-544.
- DUBININ, Mikhail Mikhailovich. Surface and porosity of adsorbents, *J of Uspekki Khim*. 1955. 24, p 3.
- DUBININ, Mikhail Mikhailovich. Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents. *J of Carbon*. 1981. 19(4), p 321-324.
- DULMAN, Viorica, CUCU-MAN, Simona Maria. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *J of Hazardous Materials*. 2008. 162(2-3), p 1457-1464.

E

- EDELINE, Francis. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. Cebedoc. SPRI. Liège. 1998, p 130-165.
- EL-HENDAWY, Abdel Nasser, SAMARA, Salem Elsayed, GIRGIS, Badie. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *J of Colloids and Surfaces A: Physico-chemical Engineering Aspects*. 2001. 180, p 209-221.
- ELIZALDE-VELAZQUEZ, Armando, MARTINEZ-RODRIGUEZ, Héctor, GALAR-MARTINEZ, Marcela, DUBLAN GARCIA, Octavio, ISLAS FLORES, Haris, RODRIGUEZ FLORES, Juana, CASTANEDA PENALVO, Gregorio, LIZCANO SANZ, Isabel, GOMEZ OLIVAN, Leobardo Manuel. Effect of amoxicillin exposure on brain, gill, liver, and kidney of common carp (*Cyprinus Carpio*): The role of Amoxicilloic Acid. *J of Environmental Toxicology*. 2016 .32(4), p 1102-1120.
- EL NAHHAL, Yasser, EL DAHDOUH, Nabila. Toxicity of Amoxicillin and Erythromycin to Fish and Mosquito. *J of Ecotoxicology Environmental Contamination*. 2015. 10(1), p 13-21.
- ELOVICH, Yu, LARIONOV, Olga. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid. *J of Izvestiya Akademii Nauk*. 1962. 2, p 209-216.
- ETEBU, Ebimiewei, ARIKEKPAR, Ibemologi. Antibiotics. Classification and Mechanisms of Action with Emphasis on Molecular Perspectives. *J of Applied Microbiology and Biotechnology Research*. 2016. 4, p 90-101.
- EVERETT, Derrick. 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. 31(4), p 577-638.

F

- FATTA KASSINOS, Despo, MERIC, Sureyya, NIKOLAU, Anastasia. Pharmaceutical residues in environmental waste and wastewater, current state of knowledge and future research. *J of Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011. 399(1), p 251-275.
- FAUST, Samuel, ALY, Osman. *Chemistry of Water Treatment*, 2nd Edition. Lewis Publishers. 1998, p127-196.
- FAUST, Samuel, ALY, Osman. *Adsorption processes for water treatment*, Elsevier: 2013, p 257-259.
- 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.

- FENT, Karl, WESTON, Anna, CAMINADA, Daniel. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *J of Aquatic Toxicology*. 2006. 76(2), p 122-159.
- FIGUEIREDO, José, MOULIJN, Jacob. Carbon and Coal Gasification: Science and technology. *J of Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 1986. 105, p 559-599.
- FRANCO, Marcela Andrea Espina, CARVALHO, Cassandra Bonfante, BONETTO, Mariana Marques, SOARES, Rafael Pelegrini, FERIS, Liliana Amaral. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *J of Cleaner Production*. 2017. 161(12), p 947-956.
- FRANZ, Marcus, ARAFAT, Hassan, PINTO, Nrville. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *J of Carbon*. 2000. 38(13), p 1807-1819.
- FREEMAN, Harry. Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. 2nd Edition. McGraw-Hill, New York. 1989, p 623-638.
- FREUNDLICH, Herbert. Over the adsorption in solution, *J of Physical Chemistry*. 1906. 57, p 385-471.
- FRANCA, Adriana, OLIVEIRA, luiz. Fixed-Bed Adsorption Studies. In: Sorption Processus and Pollution. Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, France. 2010, p 79-106.

G

- GADD, Geoffry Michael. Bio-sorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009. 84(1), p 13-28.
- GAO, Jian, MAGUHN, Jürgen, SPITZAUER, Peter. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweither pond (southern Germany) I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *J of Water Research*. 1998. 32(5), p 1662-1672.
- GEDDES, Alsdair, KLUGMAN, Keith, ROLINSON, George. Introduction, historical perspective and development of amoxicillin/clavulanate. *J of Antimicrobial Agents*. 2007. 30(2), p 109-112.
- GERENTE, Claire, MCKAY, Gordon, ANDRES, Yves, LE CLOIREC, Pierre. Interactions of natural aminated polymers with different species of arsenic at low concentrations: Application in water treatment. *J of Adsorption*. 2005. 11(1), p 859-863.
- GERENTE, Claire, LEE, Vincent, LE CLOIREC, Pierre, MCKAY, Gordon. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review. *J of Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007. 37(1), p 41-127.
- GERSTL, Zev, CHEN, Yona, MINGELGRIN, Uri, YARON, Bruno. Toxic Organic Chemicals in Porous Media. Editors, Springer-Verlag, Berlin. 1989. 73, p 37-90.
- GHAUCH, Antoine, TUQAN, Almuthanna, ASSI, Hala Abssi. Elimination of amoxicillin and ampicillin by micro scale and nano scale iron particles. *J of Environmental Pollution*. 2009. 157(5), p 1626-1635.
- GHOUMA, Imen, JEGUIRIM, Mejdji, DORGE, Sophie, LIMOUSY, Lionel, MATEI GHIMBEU, Camélia, OUEDERNI, Abdelmottaleb. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *J of Comptes Rendus Chimie*. 2014. 18(1), p 63-74.

- GIBBS, Gwendolyn, TOBIN, John. GUIBAL, Eric. Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms. *J of Applied Polymer Science*. 2003. 90(4), p 1073-1080.
- GICQUEL, Laurent. Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation. Thèse de Doctorat. Université de Rennes 1, France. 1996.
- GILES, Charles, SMITH, David, HUITSON, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. 1. Theoretical. *J of Colloid and Interface Science*. 1974. 47(3), p 755-765.
- GIRARD THERNIER, Corine. Les β -lactames, Université de Rouen, France. 2012/2013. Site Internet officiel: http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2014_Besancon_Girard-Thernier_Beta_lactame/co/lactame_web.html?fbclid=IwAR0M1gf1U6027oBx1Z3sGDkYpHKkcHDvhldWg1wifjunjMaMhTkT-i82GXY. Consulté le 20/05/2020.
- GIRGIS, Badie, ATTIA, Amina, FATHY, Nady. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases. *J of Colloids and Surfaces A: Physico-chemical Engineering Aspects*. 2007. 299, p 79-87.
- GIUSTI, David, CONWAY, Robert, LAWSON, Caroline. Activated Carbon Adsorption of Petrochemicals. *J of Water Pollution Control Federation*. 1974. 46(5), p 947-965.
- GOBEL, Anke, MCARDELL, Christa, JOSS, Adriano, SIEGRIST, Hansruedi, GIGER, Walter. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *J of Science of the Total Environment*. 2007. 372(2-3), p 361-371.
- GODDARD, Andrew, JESSA, Maria, BARRET, David, SHAW, Paul, IDSTROM, Jan peter, CEDERBERG, Christer, SPILLER, Robin. Effect of omeprazole on the distribution of metronidazole, amoxicillin and clarithromycin in human gastric juice. *J of Gastroenterology*. 1996. 111(2), p 358-367.
- GONZALEZ, Maria, REISONO, Francisco Rodriguez. CO_2 activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. *J of Carbon*. 1997. 35, p 159-165.
- GOSWAMI, Amit, PURKAIT, Mihir. Kaolin as an Adsorbent for Color Removal. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté. 2010. 8, p 131-160.
- GREGG, Sidney John, SING, Kenneth. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Edition. Academic Press, London. 1982.
- GROS, Meritxell, PETROVIC, Mira, BARCELO, Damia. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *J of Talanta*. 2006. 70(4), p 678-690.
- GUEDIDI, Hanen. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents, molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de Doctorat. Université Grenoble Alpes, France. 2015, p 4.
- GUEYE, Mbaye. Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Thèse de Doctorat. Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement. 2009, p 4-20.
- GUIBAL, Eric. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. *J of Separation and Purification Technology*. 2004. 38(1), p 43-74.
- GUINDO, Amadou Yaga. Etude prospective de la prescription et de la consommation des antibiotiques dans le centre de Sante de référence de la commune iii du district de Bamako. Thèse de Doctorat. Université de Bamako, Mali. 2008, p 11-12.

- GUNNARSSON, Lina, KRISTIANSSON, Erik, RUTGERSSON, Carolin, STURVE, Joachim, FICK, Jerker, FORLIN, Lars, LARSSON, Joakim. Pharmaceutical industry effluent diluted affects global gene expression, cytochrome activity, and plasma phosphate in fish. *J of Environmental Toxicology and Chemistry*. 2009. 28(12), p 2639-2647.
- GUPTA, Susmita Sen, BHATTACHARYYA, Krishna. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *J of Colloid and Interface Science*. 2011. 162(1-2), p 39-58.
- GUPTA, Vinod, CARROTT, Peter, RIBEIRO CARROTT, Manuela, SUHAS, Ali. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment-a review. *J of Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2009. 39(10), p 783-842.
- GURDEEP, Raj. *Surface Chemistry*. GOEL Publishing House. 2002, p 14-15.
- GURSES, Ahmet, DOGAR, Çetin, KARACA, Semra, ACIKYILDIZ, Metin, BAYRAK, Ramis. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. *J of Hazardous Materials*. 2006. 131(1-3), p 254-259.

H

- HAGUENOER, Jean Marie. Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique? *J de Santé Publique*. 2010. 22, p 325-342.
- HALLING-SORENSEN, Bent, NORS NIELSEN, Soeren, LANZKY, Peter, INGERSLEV, Flemming, HOLTEN LUTZHOFT, Hans, JORGENSEN, Sven Erik. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. *J of Chemosphere*. 1998. 36(2), p 357-393.
- HAMEED, Bassim. Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *J of Hazardous Materials*. 2009. 162(2-3), p 939-994.
- HAMEED, Bassim, SALMAN, Jameela, AHMAD, Abdul Latif. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J of Hazardous Materials*. 2009. 163(1), p 121-126.
- HARKER, John Hadlett, RICHARDSON, Jack. *Chemical engineering vol 2: Particulate technology and separation processes*. 5^{ème} Edition. Edition Butter worth Heinemann. 2002.
- HARRY, Patrick. *Pratique de l'administration du charbon active en toxicologie aigue. Réanimation urgences*. 1993. 2, p 210-2142.
- HASSLER, Johann Wilhelm. *Activated carbon*. Chemical Publishing. 1951, p 384.
- HAYASHI, Jun. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. Carbon physical activation. *J of Carbon*. 1996. 34, p 471-479.
- HENKEL, James. *Essentials of drug product quality*. *J of Pharmaceutical Sciences*. 1978.
- HERRY, Cedric, BAUDU, Michel. Caractérisation de Surface de Charbons Actifs Commerciaux par Chromatographie inverse en Phase Gazeuse et par Montée Capillaire. 13^{ème} Journée Informations Eaux .1998. 2, p 23-25.
- HINZ, Christoph. Description of sorption data with isotherm equations. *J of Geoderma*. 2001. 99(3), p 225-243.
- HIRSCH, Richard, TERNES, Thomas, HABERER, Klaus, KRATZ, Karl. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *J of The Science of the Total Environment*. 1999. 225(12), p 109-118.
- HO, Yuh Shan, MCKAY, Gordon. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *J of Process Safety and Environmental Protection*. 1998. 76(2), p 183-191.

- HO, Yuh Shan, MCKAY, Gordon, The sorption of lead (II) ions on peat. *J of Water research*. 1999a. 33(2), p 578-584.
- HO, Yuh Shan, MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. *J of Process Biochemistry*. 1999b. 34(5), p 451-465.
- HO, Yuh Shan, MCKAY, Gordon. The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *J of Water Research*. 2000. 34(3), p 735-742.
- HO, Yuh Shan, MCKAY, Godron. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *J of Process Biochemistry*. 2003. 38, p 1047-1061.
- HOMEM, Vera, ALVES, Arminda, SANTOS, Lucia. Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes. *J of Environmental Analytical Chemistry*. 2010. 90, p 1063-1084.
- HU, Jian ying, AIZAWA, Takako, OOKUBO, Yutaka, MORITA, Takeshi, MAGARA, Yasumoto. Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *J of Water Research*. 1998. 32 (9), p 2593-2600.
- HU, Xin Jiang, WANG, Jing song, LIU, Yun Guo, LI, Xin, ZENG, Guang Ming, BAO, Zheng lei, ZENG, Xiao Xia, CHEN, An Weichen, LONG, Fei. Adsorption of chromium (VI) by ethylene diamine modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *J of Hazardous Materials*. 2011. 185(1), p 306-314.
- HUERTA FONTELA, Maria, GALCERAN, Maria Teresa, VENTURA, Francesc. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *J of Water Research*. 2011. 45(3), p 1432-1442.

I

- IBANEZ, Elena Fernandez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel, Suisse. 2002.
- ISMADJI, Suryadi, SUDARYANTO, Yohans, HARTONO, Sandy Budi, SETIAWAN, Lee, AYUCITRA, Aning. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak saw dust: pore structure development and characterization. *J of Bio-Resource Technology*. 2005. 96(12), p 1364-1369.

J

- JAWAID, Mohmood, WEBER, Thomas. Effect of Mineral Salts on Adsorption and Regeneration of Activated Carbon. *J of Carbon*. 1979. 17(2), p 97-101.
- JOSSENS, Lawrence, PRAUSNITZ, John, FRITZ, Wolfgang, SCHLUNDER, Ernst Ulrich, MYERS, Alan. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *J of Chemical Engineering Science*. 1978. 33, p 1097-1106.
- JOU, David, CASAS-VAZQUEZ, José, LEBON, Georgy. Extended Irreversible Thermodynamics. *J of Classical and Continuum Physics*. 1996, p 41-74.

K

- KANIA, Nicolas. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de Doctorat. Université d'Artois, France. 2010, p 12-47.
- KARICKHOFF, Samuel, BROWN, David, SCOTT, Trudy. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *J of Water Research*. 1997. 13(3), p 241-248.
- KASPRZYK HORDEN, Barbara, DINSDALE, Richard, GUWY, Alan. Multi-residue method for the formation of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water solid phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-positive electrospray

- ionization tandem mass spectrometry. *J of Chromatography Association*. 2007. 1161(1-2), p 132-145.
- KAYSER, Heinrich. About the compression of gases on surfaces in their dependence on pressure and temperature. *Wied Am*. 1881. 14, p 526-537.
 - KHAN, Shahed. *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 Elsevier, New York. 1980, p 43-107.
 - KIM, Sang, CHO, Jaeweon, KIM, In, VANDERFORD, Brett, SNYDER, Shane. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *J of Water Research*. 2007. 41(5), p 1013-1021.
 - KIOUBA, Jean Claude. *L'usage des antibiotiques en milieu hospitalier*. Thèse de Doctorat. Université de Yale, Bamako. 2002, p 3.
 - KOHANSKI, Michael, DWYER, Daniel, HAYETE, Boris. LAWRENCE, Carolyn, COLLINS, James. A common mechanism of cellular death induced by bactericidal antibiotics. *J of Cell*. 2007. 130(5), p 797-810.
 - KOHANSKI, Michael, DE PRISTO, Mark, COLLINS, James. Sublethal antibiotic treatment leads to multidrug resistance via radical-induced mutagenesis. *J of Molecular Cell*. 2010. 37(3), p 311-320.
 - KOLLER, Emilian. *Aide-mémoire Génie chimique*. 2^{ème} Edition Dunod. 2005. p 364-366.
 - KOPAC, Turkan, TOPRAK, Atakan. Preparation of Activated Carbons from Zonguldak Region Coals by Physical and Chemical Activations for Hydrogen Sorption. *J of Hydrogen Energy*. 2007. 32(18), p 5005-5014.
 - KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the Aquatic Environment. A Review, Part I. *J of Chemosphere*. 2009a. 75 (4), p 417-434.
 - KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the Aquatic Environment. A Review, Part II. *J of Chemosphere*. 2009b. 75 (4), p 435-441.
 - KUSHWAHA, Atul kumar, GUPTA, Neha, CHATTOPADHYAYA, Mahesh Chandra. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *J of Saudi Chemical Society*. 2014. 18(3), p 200-207.

L

- LABOUYRIE, Laurence, LE BEC, Rémy, MANDON, Florence, SORRENTO, Linda, MERLET, Nadine. Comparaison de L'Activite Biologique de Differents Charbons Actifs en Grains Comparison of Biological Activity of Different Types of Granular Activated Carbons. *J of Environmental Technology*. 1997, 18(2), p 151-159.
- LACEY, Nichola, MCMAHON, Douglas, BONES, Jonathan, BARRON, Lesli, MORRISSEY, Amanda, TOBIN, Joshua. An LC-MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples. *J of Talanta*. 2008. 75(4), p 1089-1097.
- LAGERGREN, Sten. Zur theorie der sogenannten absorption gelas ter stoffe, PA Norstedt and soner. 1898, p 1-39.
- LAINE, Jorge, CALAFAT, Alvaro, LABADY, Mary. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *J of Carbon*. 1989. 27(2), p 191-195.
- LAKHDHAR, Ichrak. Filtre adsorbant à base de nano fibres électro-filées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières. Thèse de Doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières, Canada. 2017, p 30-34.
- LAMBERT, Jean Henri. *Photometria sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae*. Sumptibus Viduae Eberhardi Klett. 1760.

- LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J of the American Chemical Society*. 1916a. 40, p 1361-1368.
- LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J of the American Chemical Society*. 1916b. 38, p 2221-2295.
- LAPORTE, Sebastien. Mixtes dans L'étude de La variabilité Pharmacodynamique des médicaments Antithrombotiques. 2005, p 56.
- LARSSON, Joakim, DE PEDRO, Cecilia, PAXEUS, Nichlas. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J of Hazardous Materials*. 2007. 148 (3), p 751-755.
- LAURENT, Julien. Modification de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France. 2009, p 55-57.
- LE CLOIREC, Pierre, MARTIN, Giraldo. Le Charbon Actif : Le Matériau et son Utilisation dans le Traitement de l'Eau, Techniques Sciences et Méthodes. *J de L'eau*. 1984. 79(4), p 175-182.
- LE CLOIREC, Pierre. Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'ingénieur*. 2003.
- LE FRECHE, Amélie. Procédé photo-catalytique de décontamination des effluents liquides contaminés par des résidus de médicaments, le cas du mélange tylosine-sulfaméthoxazole et de l'amoxicilline. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers, France. 2013, p 21.
- LEI, Yu, YONG-MING, Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J of Environmental Chemical Engineering*. 2014. 2(1), p 220-229.
- LEVAN, Douglas, VERMEULEN, Theodore. Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *J of Physical Chemistry*. 1981. 85(22), p 3247- 3250.
- LI, Lei, QUINLIVAN, Patricia, KNAPPE, Detlef. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *J of Carbon*. 2002. 40(12), p 2085-2100.
- LI, Pei Yi, CHANG, Yu Ching, TZANG, Bor Show, CHEN, Chung Chu, LIU, Yin Chang. Antibiotic amoxicillin induces DNA lesions in mammalian cells possibly via the reactive oxygen species. *J of Mutation Research*. 2007. 629(2), p 133-139.
- LI, Xiaoli, LI, Yanfeng, YE, Zhengfang. Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution. *J of Chemical Engineering*. 2011. 178, p 60-68.
- LINSEN, Bastiaan Gerardus. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. Academic Press, London, New York. 1970, p 1-50.
- LUA, Aik Chong, GUO, Jia. A Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *J of Carbon*. 1998. 36(11), p 1663-1670.
- LUIS CAMPOS, José, GARRIDO, Juan, MENDEZ, Ruben Rocha, LEMA, Juan. Effect of two broad spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. *J of Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2001. 95(1), p 1-10.
- LÜTZHØFT, Hans Christian Holten, HALLING SØRENSEN, Bent, JØRGENSEN, Soren. Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming. *J of Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1999. 36(1), p 1-6.

M

- MACIA-AGULLO, Juan, MOORE, Caroline, CAZORLA-AMOROS, Diego, LINARES-SOLANO, Angel. Activation of Coal tar pitch Carbon fibres: Physical activation vs Chemical activation. *J of Carbon*. 2004. 42(7), p 1367-1370.
- MADHAVAN, Jogannathan, GRIESER, Franz, ASHOKKUMAR, Muthupandian. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *J of Hazardous Materials*. 2010. 178(1-3), p 202-208.
- MAHUZIER, Georges, HAMON, Michel, PROGNON, Patrice, FERRIER, Danielle. *Chimie Analytique. Tome 2. Méthodes de séparation. 3^{ème} Edition*. 1999.
- MAILLER, Romain, GASPERI, Johnny, COQUET, Yves, NAULEAU, Fabrice, ROUSSELOT, Olivier, CHASTAGNOL, Vincent, ROCHER, Vincent. *Traitement des eaux résiduaires urbaines par charbon actif en poudre, étude du procédé pour les polluants prioritaires et émergents. Journées Information Eaux. Apten; ENSI Poitiers, France*. 2014
- MALIK, Priyanka. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of Acid Yellow 36. *J of Dyes and Pigments*. 2003. 56(3), p 239-249.
- MAROGA, Mboula Vanessa. *Devenir des polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photo-catalytiques sous irradiation solaire. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Nantes, France*. 2012, p 40.
- MARQUARDT, Donald. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. 1963. 11(2), p 431-441.
- MARSH, Harry, REINOSO, Francisco Rodriguez. *Activated Carbon. 1st Edition*. 2006, p 13-86.
- MARTINEZ, Marilyn, TOUTAIN, Pierre Louis, WALKER, David. The pharmacokinetic-pharmacodynamics (PK/PD) relationship of antimicrobial agents. *J of Antimicrobial therapy in veterinary medicine*. 2006, p 81-106.
- MASSCHELEIN, Willy. Unit processes in drinking water treatment. *J of Environmental science and pollution control*. 1992. 3, p 635.
- MATSON, James, MARK, Harry. *Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution. J of Marcel Dekker*. 1971.
- MATTESON, Michael, DOBSON, Rogina, GLENN JR, Robert, KUKUNOOR, Nagesh, WAITS III, William, CLAYFIELD, Eric. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *J of Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. 104(1), p 101-109.
- MATTOUT, Paul, MATTOUT, Catherine. *Les thérapeutiques parodontales et implantaires. 3^{ème} Edition. Quintessence Internationale*. 2003, p 209.
- MAZZOTTI, Marco. Equilibrium theory based design of simulated moving bed processes for a generalized Langmuir isotherm. *J of Chromatography A*. 2006. 1126 (1), p 311-322.
- MCKAY, Gordon, ALLEN, Stephen. Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *J of Chemical Engineering*. 1980. 58(4), p 521-526.
- MCKAY, Gordon. *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA*. 1996, p 59-97.
- MENÉNDEZ-DÍAZ, Angel, MARTIN-GULLON, Ignacio. Types of carbon adsorbents and their production. In: BANDOSZ, Teresa. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. 2006. 7, p 1-47.

- MENDEZ ARRIAGA, Fabiola, TORRES PALMA, Ricardo, PETRIER, Christian, ESPLUGAS, Santi, GIMENEZ, Jaime, PULGARIN, Cesar. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *J of Water Research*. 2008. 42, p 4243-4248.
- MIEGE, Cecile, CHOUBERT, Jean Marc, RIBEIRO, Luciano, EUSEBE, Maria, COQUERY, Marina. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants, Conception of a database and first result. *J of Environmental Pollution*. 2009. 157(5), p 1721-1726.
- MIGLIORE, Luciana, BRAMBILLA, Gianfranco, COZZOLINO, Salvatore, GAUDIO, Luciano. Effect on plants of sulphadimethoxine used in intensive farming (*Panicum miliaceum*, *Pisum sativum* and *Zea mays*). *J of Agriculture, Ecosystems and Environment*. 1995. 52(2-3), p 103-110.
- MIGLIORE, Luciana, COZZOLINO, Salvatore, FIORI, Maurizio. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *J of Chemosphere*. 2003. 52(7), p 1233-1244.
- MIGUEL, Guillermo San, LAMBERT, Steven, GRAHAM, John Deer. The Regeneration of Field-Spent Activated Carbons. *J of Water Research*. 2001. 35(11), p 2740-2748.
- MILLER, Elissa Lanne. The Penicillins: A Review and Update. *J of Midwifery and Women's Health*. 2002. 47(6), p 426-434.
- MOHAMMED, Ahmed. AL-MUSAWI, Tariq, KAREEM, Sabreen, ZARRABI, Mansur, AL-MA'ABREH, Alaa. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. *J of Chemistry*. 2020. 13(3), p 4629-4643.
- MOHANTY, Kaustubha, DAS, Debabrata, BISWAS, Manindraa Nath. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation. *J of Chemical Engineering*. 2005a. 115(1-2), p 121-131.
- MOHANTY, Kaustubha, JHA, Mousam, MEIKAP, Bhim Charan, BISWAS, Manindraa Nath. Preparation and characterization of Activated carbons from *Ternalia arjuna* nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from waste water. *J of Indian Engineering Chemical Research*. 2005b. 44, p 4128-4138.
- MOHANTY, Kaustubha, JHA, Mousam, MEIKAP, Bhim Charan, BISWAS, Manindraa Nath. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *J of Chemical Engineering Science*. 2005c. 66, p 3049-3059.
- MOJICA, Elmer Rico, AGA, Diana. Antibiotics Pollution in Soil and Water: Potential Ecological and Human Health Issues. *Encyclopedia of Environmental Health*. Ed: Elsevier. 2011, p 97-110.
- MOLLAH, Abdul, ROBINSON, Campbell. Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon. *J of Water Research*. 1996. 30 (12), p 2901-2906.
- MONS, Mangreet, HOOGENBOOM, Alexander, NOIJ, Theo. Pharmaceuticals and drinking water supply in the Netherlands. *J of Kiwa Water Research*. 2003. 40, p 40.
- MORA, Emilio, BLANCO, Clara, PAJARES, Jesus Alberto, SANTAMARIA, Ricardo, MENENDEZ, Rosa. Chemical activation of Carbon mesosphere pitches. *J of Colloid and Interface Science*. 2006. 298(1), p 341-347.
- MOREAU, Serge. L'adsorption et l'environnement. ENS, 2003. Site internet officiel : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/ladsorption-et-lenvironnement>, consulté le 25/04/ 2020.
- MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *J of Carbon*. 2004. 42(1), p 83-94.

- MORLAY, Catherine, LAIDIN, Isabelle, CHESNEAU, Manuel, JOLY, Jean Pierre. Charbons actifs et traitement des eaux. J de l'Actualité Chimique. 2006, p 295-296.
- MOUSSAVI, Gholamreza, ALAHABADI, Ahmed, YAGHMAEIAN, Kamyar, ESKANDARI, Mahboube. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. J of Chemical Engineering. 2013. 217, p 119-128.
- MOUSSAVI, Gholamreza, MAHMOUDI, Maryam. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, J of Hazardous Materials. 2009. 168(2-3), p 806-812.

N

- NAMANE, Abdelkader, MEKARZIA, Abdelkader, BENRACHEDI, Khaled, BELHANECHÉ-BENSEMRA, Naima, HELLAL, Amina. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. J of Hazardous Materials. 2005. 119(1-3), p 189-194.
- NASUHA, Norhaslinda, HAMEED, Bassim. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. J of Chemical Engineering. 2011. 166(2), p 783-786.
- NAUCIEL, Charles, VILDE, Jean-Louis. Bactériologie médicale. Ed: Masson, France. 2005, p 56.
- NEWCOMBE, George, DRIKAS, Mary. Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant. J of Water Research. 1993. 27(1), p 161-165.
- NGAH, Wansaim Wan, KAMARI, Azlan, KOAY, Jun Yi. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan IPV A beads. J of Biological Macromolecules. 2004. 34(3), p 155-161.
- NGAH, Wansaim Wan, FATINATHAN, Sharon. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) Ions onto chitosan-tri-polyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. J of environmental management. 2010. 91(4), p 958- 969.
- NIGRO, Sabrina, SIHALI, Louiza. Élimination des ions Pb²⁺ par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé. Thèse de Doctorat. Université Abderrahmane Mira, Bejaia. 2015, p 19-37.
- NOLL, Kenneth, GOUNARIS, Elias, HOU, Wai Shin. Adsorption theory in: Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis Publishers. 1992, p 21-22.
- NORMAN NETWORK. List of Norman emerging substances. 2016. Site Internet officiel: <https://www.norman-network.com/q=suspect-list-exchange>. Consulté le 23/05/2020.

O

- OKA, Hisao, NAKAZAWA, Hiroyuki, HARADA, Ken-Ichi, MACNEIL, James. Chemical Analysis of Antibiotics Used in Agriculture. AOAC International. 1995, p 452.
- OLIVARES-MARIN, Mara, FERNANDEZ-GONZALEZ, Carlos, MACIAS-GARCIA, Antonio. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. J of Applied Surface Science. 2006. 252(17), p 5967-5971.
- OLIVEIRA, Leandro Silva, FRANCA, Adriana. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: Columbus, F. Columbus Food Science and Technology. New York, USA. 2008. 3, p 1-39.
- OLIVEIRA, Rhaul, MCDONOUGH, Sakchai, LADEWIG, Jessica, SOARES, Amadeu, NOGUEIRA, Antonio, DOMINGUES, Ines. Effects of oxytetracycline and amoxicillin on

development and biomarkers activities of zebrafish (*Danio rerio*). *J of Environmental Toxicology Pharmacology*. 2013. 36 (3), p 903-912.

- ONGANER, Yavuz, TEMUR, Cigdem. Adsorption dynamics of Fe (III) from aqueous solutions onto activated carbon. *J of Colloid and Interface Science*. 1998. 205, p 241-244.

P

- PAN, Xiangliang, DENG, Chunnuan, ZHANG, Daoyong, WANG, Jianlong, MU, Guijin, CHEN, Ying. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* Sp. Characterized by a variety of in Vivo Chlorophyll fluorescence tests. *J of Aquatic Toxicology*. 2008. 89(4), p 207-213.
- PAOLOZZI, Luciano, Liébart, Jean Claude. *Microbiologie*. Ed : Dunod, France. 2015, p 452.
- PARENT, Elizabeth. Détermination Quantitative D'antibiotique (Chlortétracycline, Oxytétracycline, Tylosine) Dans Quelques Types de Fumiers de Ferme Enrichis Artificiellement. Mémoire de Maîtrise. Université Laval, Canada. 2009, p 17.
- PEEL, Russell, BENEDEK, Andrew. Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies. *J of Environmental Science and Technology*. 1980. 14(1), p 66-71.
- 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.
- PERRAT, Cristian, Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Thèse de Doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon, France. 2001.
- PEZOTI, Osvaldo, CAZETTA, André, BEDIN, Karen, SOUZA, Lucas, MARTINS, Alessando, 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. *J of Chemical Engineering*. 2016. 288, p 778-788.
- PFIZER. Clavamox for cats and dogs. 2004. Disponible sur : <http://animalhealth.pfizer.com/sites/pahweb/US/EN/Products/Documents/AIF0504022>. Consulté le 20/05/2020.
- POURETEDAL, Hamid Reza, SADEGH, Negravi. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J of Water Process Engineering*, 2014. 1, p 64-73.
- PRAHAS, Devarly, KARTIKA, Yoga, INDRASWATI, Nani, ISMADJI, Suryadi. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *J of Chemical Engineering*. 2008. 140, p 32-42.
- 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. 43(9), p 2419-2430.

R

- RADOVIC, Ivona, MORENO-CASTILLA, Carlos, RIVERA-UTRILLA, José. *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker, Ed., New York, USA. 2000. 27, p 227-405.
- RAJESHWAR, Krishnan, IBANEZ, Jorge, SWAIN, Greg. *Electrochemistry and the environment*. *J of Applied Electrochemistry*. 1994. 24, p 1077-1091.

- RANGABHASHIYAM, Selvasembian, ANU, Mohan, SELVARAJU, Narayanasamy. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J of Environmental Chemical Engineering*. 2013. 1(4), p 629-641.
- RAO, Rekha, KAUR, Simarpreet, NANDA, Sanju. Amoxicillin, a broad-spectrum antibiotic. *J of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2011. 3(3), p 30-37.
- RAPIN, Michael, BRUN BUISSON, Cristian. Stratégies des antibiotiques chez l'adulte. Considération générale. 1984, p 1631-1633.
- RAVARINI, Pierre. Traitement des eaux de consommation -Adsorption (Charbon Actif). In: *Gestion de l'eau dans la collectivité. Class support texte, Montpellier, ENGREF*. 2004.
- REDDERSEN, Kirsten, HEBERER, Thomas, DÜNNBIER, Uwe. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *J of Chemosphere*. 2002. 49(6), p 539-544.
- REFFAS, Abdelbaki, BERNARDET, Véronique, DAVID, Bernard, REINERT, Laurence, BENCHEIKH LEHOCINE, Mossaab, DUBOIS, Marc, BATISSE, Nicolas, DUCLAUX, Laurent. Carbon prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J of Hazardous Materials*. 2010. 175(1-3), p 779-788.
- REINOSO, Francisco Rodriguez. Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications. In: *Introduction to Carbon Technologies*. University of Alicante, Espagne. 1997, p 60.
- REINOSO, Francisco Rodriguez, SABIO, Miguel Molina. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activated. *J of Carbon*. 1992. 30(7), p 1111-1118.
- REINOSO, Francisco Rodriguez, SABIO, Miguel Molina, GONZALEZ, Thierry. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *J of Carbon*. 1995. 33(1), p 15-23.
- REUNGOAT, Julien. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse Doctorat. Université de Toulouse, France. 2007, p 73-75.
- RICHARDS, John. Control of Gaseous Emissions: Student Manual: APTI Course 415. University of North Carolina State. 1995, p 130-145.
- RICHARDSON, Mervyn, BOWRON, Judith. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J of Pharmacy and Pharmacology*. 1985. 37(1), p 1-12.
- RIVERA-UTRILLA, José, GOMEZ-PACHECO, Carla, SANCHEZ-POLO, Maneul, LOPEZ-PENALVER, Jesús, OCAMPO-PEREZ, Raül. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *J of Environmental Management*. 2013. 131, p 16-24.
- ROLINSON, George. Forty years of beta-lactam research. *J of Antimicrobial Chemotherapy*. 1998. 41(6), p 589-603.
- ROY, Gleen. Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries. Technomic Publishing Company, INC. 1995.
- RUTHVEN, Douglas. Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley and Sons. 1984.
- RYCZKOWSKI, Janusz, PASIECZNA, Sylwia, FIGUEIREDO, Jose Luiz, PEREIRA, Maneul Fernando, BOROWIECKI, Tadeusz. Characterization of activated carbons by FT-IR/PAS and TPD. *J of Physic IV*. 2004. 117, p 57-63.

S

- SAG, Yesim, AKTAY, Yucel. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. *J of Biochemical Engineering*. 2002. 12(2), p 143-153.
- SALLEH, Mohamad Amran Mohd, MAHMOUD, Dalia Khalid, KARIM, Wan Azlina, IDRIS, Azni. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *J of Desalination*. 2011. 280(1-3), p 1-13.
- SALVADOR, Francisco, MARTIN-SANCHEZ, Nicolas, SANCHEZ-HERNANDEZ, Ruth, SANCHEZ-MONTERO, Jesus, IZQUIERDO, Carmen. Regeneration of carbonaceous adsorbents: thermal regeneration. *J of Microporous Mesoporous Materials*. 2015a. 202, p 259-276.
- SALVADOR, Francisco, MARTIN-SANCHEZ, Nicolas, SANCHEZ-HERNANDEZ, Ruth, SANCHEZ-MONTERO, Jesus, IZQUIERDO, Carmen. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. *J of Microporous Mesoporous Materials*. 2015b. 202, p 277-296.
- SANDLER, Stanley. *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, 4th Edition. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey. 2006, p 59-152.
- SANCEY, Bertrand. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abatement chimique et gain environnemental. *Ecologie, Environnement*. Thèse de Doctorat. Université de Franche-Comté, France. 2011, p117-120.
- SARKAR, Mitali, SARKAR, Asit, GOSWAMI, Jagdish Lal. Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent. *J of Hazardous Materials*. 2007. 149(3), p 666-674.
- SAYO, Leila Diallo. Connaissances, attitudes et pratiques du personnel de sante des structures sanitaires publiques de la ville de bobo dioulasso sur l'usage des antibiotiques et l'antibiorésistance. Thèse de Doctorat. Université Nazi Bino, Burkina Faso. 2018, p 8.
- SCHERING-PLOUGH. Amoxi-Mast, lactating cow formula, Intramammary infusion. Animal Health Corp Union. USA. 2007. Site Internet officiel: http://www.merck-animal-health-usa.com/binaries/Amoxi-Mast_tcm130-164276. Consulté le 10/04/2020.
- SEDIRA, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia, Souk-Ahras, 2008, p 40-46.
- SHALABY, Cigdem Sentorun, ASTARLIOGLU, Miné Ucak, ARTOK, Levent, SARICI, Cigdem. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/ from apricot stones. *J of Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. 88, p 126-134.
- SHARPE, Matthew. Stray light in UV-VIS spectrophotometers. *J of Analytical Chemistry*. 1984. 56(2), p 1-28.
- SHEINDORF, Chaim, REBHUN, Menachem, SHEINTUCH, Moshe. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J of Colloid and Interface Science*. 1981. 79(1), pp. 136-142.
- SHEINTUCH, Moshe, MATATOV-MEYTAL, Yuri. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *J of Catalysis Today*. 1999. 53(1), p 73-80.
- SHELL, Gerald, LOMBANA, Luis, BURNS, Danny, STENSEL, David. *Regeneration of Activated Carbon. Applications of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment*. Pergamon Press. 1972. 1, p 168-177.

- SIDO-PABYAM, Mariam, GUÈYE, Mbaye, BLIN, Joel, SOMÉ, Eric. Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. *J de Sud Science et Technologies*. 2009. 17, p 65-73.
- 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. 40(3), p 309-315.
- SING, Kenneth Stafford William, EVERETT, Douglas Hugh, MOSCOU, Leo, PIEROTTI, Robert, ROUQUEROL, Jean, SIEMIENIEWSKA, Teresa. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *J of Pure and Applied Chemistry*. 1985. 57(4), p 603-619.
- SIPS, Robert-Jan. Combined form of Langmuir and Freundlich equation. *J of Chemical Physics*. 1948. 16(429), p 490-495.
- SLASLI, Mohammed Abdelbassat. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel, Suisse. 2002, p 13-16
- SLEJKO, Frank. Adsorption Technology: A step by step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker. 1986. 58(6), p 1145-1151.
- SLOKAR, Yness March, LE MARECHAL, Alenka Majcen. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *J of Dyes and Pigments*. 1998. 37(4), p 335-356.
- SMISEK, Milan, CERNY, Slavoj. Active carbon, manufacture, properties and applications. Elsevier Publishing Company. 1970. 479(1).
- SONTHEIMER, Heinrich, CRITTENDEN, John, SUMMERS, Scott. Activated Carbon for Water Treatment, 2nd Edition. Forschungstelle Engler Bunte- Institute. University of Karlsruhe, Germany. 1988, p 722.
- SOUBEYRAND, Estelle. Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Thèse de Doctorat. Université d'Aix-Marseille, France. 2012.
- SOUSA, Joao Carlos. Manual de antibióticos antibacterianos. 2^{ème} Edition. Ed: Universidade d'Oporto, Portugal. 2005, p 219-221.
- SPOSITO, Garrison. The surface chemistry of soils. Oxford University Press. 1984, p 133-160.
- STREAT, Michael, PATRICK, John, CAMPORRO PEREZ, Maria Jose. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *J of Water Research*. 1995. 29(2), p 467-472.
- SUAREZ-GARCIA, Fabian, MARTINEZ-ALONSO, Amelia, TASCON, Juan Maneul. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *J of Carbon*. 2001. 39, p 1103-1116.
- SUDARYANTO, Yohanes, HARTONO, Sandy, IRAWATY, Wenny, HINDARSO, Herman, ISMADJI, Suryadi. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *J of Bio-resource Technology*. 2006. 97(5), p 734-739.
- SUN, Lian Ming, MEUNIER, Francis. Adsorption, Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*. 2003, p 1-16.
- SUN, Lian Ming, MEUNIER, Francis, BARON, Gino. Adsorption - Procédés et applications. *Techniques de l'ingénieur*. 2005.
- SUN, Lian Ming, MEUNIER, Francis. Adsorption, Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*. 2007. 2, p 71-80.
- SUN, Qingye, YANG, Linzhang. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *J of Water Research*. 2003. 37(7), p 1535-1544.

T

- TAMBOSI, José Luiz, YAMANAKA, Leonardo Yassuhiro, JOSÉ, Humberto Jorge, MOREIRA, Regina Peralta Muniz, SCHRÖDER, Horst Friedrich. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *J of Química Nova*. 2010. 33(2), p 411-420.
- TANGER, John, HELGESON, Harold. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *J of Science*. 1988. 288(1), p 19-98.
- TCHAKALA, Ibrahim, KODOM, Tomkouani, ALFA-SIKA, Mande, MOCTAR, Bawa, DJANEYE-BOUNDJOU, Gbandin. Traitement d'une eau naturelle polluée par adsorption sur du charbon actif (CAK) préparé à partir de tourteaux de karité. *J de Déchets Sciences et Techniques*. 2016. 72.
- TERNAK, Gabor. Antibiotics may act as growth/obesity promoters in humans as an inadvertent result of antibiotic pollution. *J of Medical Hypotheses*. 2005. 64(1), p 14-16.
- TERNES, Thomas. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and river. *J of Water Research*. 1998. 32, p 3245-3460.
- TIEN, Chi. *Adsorption Calculations Modeling*. Butterworth-Heinemann, Boston, USA. 1994, p 244.
- TIPPER, Donald. Mode of action of beta-lactam antibiotics. *J of Pharmacology and Therapeutics*. 1985. 27(1), p 1-35.
- TOGOLA, Anne, BUDZINSKI, Hélène. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *J of Chromatography*. 2008. 1177(1), p 150-158.
- TOTH, Jozsef. Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *J of Colloid and Interface Science*. 1994. 163(2), p 299-302.
- TRAVIS, Glenn, ETNIER, Elizabeth. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *J of Environmental Quality*. 1981. 10(1), p 8-17.
- TRIFI, Marzouk Ikhlal. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat. Université de Paris-Est, France. 2012, p 40-45.
- TSENG, Ru Ling, TSENG, Szu Kung. Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from Corncob. *J of Colloid and Interface Science*. 2005. 287(2), p 428-437.
- TSENG, Ru Ling, WU, Feng Chin, JUANG, Ruey Shin. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *J of Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010. 41(6), p 661-669.

U

- UBAGO, Ruth, CARRASCO-MARIN, Francisco, FAIRÉN-JIMÉNEZ, David, MORENO-CASTILLA, Carlos. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *J of Microporous Mesoporous Materials*. 2006. 92(1-3), p 64-70.

V

- VALIX, Marjorie, CHEUNG, Alex, MCKAY, Gordon. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *J of Chemosphere*. 2004. 56(5), p 493-501.
- VANT HOFF, Jacobus Henricus. *Etudes de dynamique chimique*, Muller. 1884.

- VARGAS, Alexandro Manolo Matos, CAZETTA, André, KUNITA, Marcos, SILVA, Tais, ALMEIDA, Victor. Adsorption of methylene blue on activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): study of adsorption isotherms and kinetic models. *J of Chemical Engineering*. 2011. 168, p722-730.
- VASSEUR, Maleck. Détermination de nouvelles modalités d'utilisation des Beta-lactamines en médecine vétérinaire par des approches PK/PD en vue de la protection de la santé publique, implication de la taille de la charge bactérienne pathogène. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, France. 2014, p 33.
- VIJAYA, Yarramuthi, POPURI, Srinivasa Rao, BODDU, Veera, KRISHNAIAH, Abburi. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *J of Carbohydrate Polymers*. 2008. 72(2), p 261-271.
- VILLA, Paul Michel. La culture de l'olivier. Ed : Vecchi S.A.-Paris.2003. p 143.
- VOLESKY, Bohumil. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *J of Hydrometallurgy*. 2001. 59(2-3), p 203-216.
- VULLIET, Emmanuelle, CREN-OLIVE, Cécile. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and ground waters intended to human consumption. *J of Environmental Pollution*. 2011. 59(10), p 2929-2934.

W

- WAN NGAH, Wan Saime, LIANG, Kai Hui. Adsorption of go Id (III) ions onto chitosan and Carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. *J of Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1999. 38(4), p 1411-1414.
- WASE, John, FORSTER, Christopher. Biosorbents for Metal Ions. Taylor and Francis, Londres, UK. 1997, p 1-11.
- WATKINSON, Andrew, MURBY, Edwin John, CONSTANZO, Simon. Removal of antibiotics in conventional and advance wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *J of Water Research*. 2007. 41(18), p 4164-4176.
- WATKINSON, Andrew, MURBY, Edwin John, KOLPIN, Dana, COSTANZO, Simon. The occurrence of antibiotics in an urban watershed, from wastewater to drinking water. *J of Science of the Total Environment*. 2009. 407(8), p 2711-2723.
- WEBER, Walter, VAN VLIET, Benjamin. Comparative Performance of Synthetic Adsorbents and Activated Carbon for Specific Compound Removal from Wastewater. *J of Water Pollution Control Federation*. 1981. 53(11), p 1585-1598.
- WEBER, WILLIAM, SMITH, Edward. Simulation and design models for adsorption processes. *J of Environmental Science and Technology*. 1987. 21(11), p 1040-1050.
- WHO. Pharmaceuticals in drinking-water quality. WHO Press. Ed: Geneva. 2012.
- WIBOWO, Nani, SETYADHI, Lanny, WIBOWO, David, SETIAWAN, Jan, ISMADJI, Suryadi. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J of Hazardous Materials*. 2007. 146(1-2), p 237-242.
- WOLFF, Michel, JOLY-GUILLOU, Marie Laure, PAJOT, Olivier. Les carbapénèmes: Comparative review of carbapenems. *J of Reanimation*. 2009. 18, p 199-208.
- WU, Feng Chin, TSENG, Ruling, JUANG, Ruey Shin. Comparative adsorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. *J of hazardous materials*. 2000. 73(1), p 63-75.

- WU, Feng Chin, TSENG, Ruling, JUANG, Ruey Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *J of Chemical Engineering*. 2009. 153(1), p 1-8.
- WUITHIER, Pierre. Raffinage et génie chimique. Édition Technique, Paris. 1972.
- WYPYCH, George. Handbook of Solvents. ChemTec Publishing, Toronto, New York. 2001.

Y

- YAACOUBI, Abdelrani, AYELE, Josian. Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ion calcium et bichromate-Essai de modélisation. *Sciences de l'eau. J of Water Research*. 1999. 12 (2), p 389-406.
- YALA, Djamel, MERAD, Asmah Saida, MOHAMED, Driss. Classification et mode d'action des antibiotiques. *J de Médecine du Maghreb*. 2001. 91(1), p 1.
- YAN, Xing, HINO, Ryutarō. Nuclear hydrogen production, handbook. CRC Press. 2011, p 115-177.
- YANG, Ralph. Adsorbents: Fundamentals and Applications, *J of John Wiley and Sons*. 2003, p 79-117.
- YANG, Ting, LUA, Aik Chong. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *J of Colloid and Interface*. 2003. 267(2), p 408-417.
- YARGEAU, Vivian, HUOT, Jennifer, RODAYAN, Angela, ROULEAU, Leonie, ROY, Ranjan, LEASK, Richard. Impact of degradation products of sulfamethoxazole on mammalian cultured cells. *J of Environmental Toxicology*. 2008. 23(4), p 492-498.
- YEDLA, Sudhakar, DIKSHIT, Anil. Abatement of Pesticide Pollution: Removal of organochlorine Pesticide from water Environment. Narosa Publishing House. 2005, p 136.
- YIRUHAN, Yikeminggade, WANG, Qiao Jun, MO, Cehui, LI, Yenwen, GAO, Peng, TAI, Yiping. Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *J of Environmental Pollution*. 2010. 158(7), p 2350- 2358.
- YU, Lei, LUO, Yong Ming. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J of Environmental Chemical Engineering*. 2014. 2, p 220-229.
- YUNUS, Onal. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J of Hazardous Materials*. 2006. 137(3), p 1719-1728.

Z

- ZHA, Shuang Xing, ZHOU, Yan, JIN, Xiaoying, CHEN, Zuliang. The removal of amoxicillin from wastewater using organo-bentonite. *J of Environmental Management*. 2013. 129, p 569-576.
- ZIETZSCHMANN, Frederik, WORCH, Eckhard, ALTMANN, Johannes, RUHL, Aki Sebastian, SPERLICH, Alixander, MEINEL, Felix, JEKEL, Martin. Impact of EFOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *J of Water Research*. 2014. 65, p 297-306.
- ZOU, Chenglong, JIANG, Wei, LIANG, Jiyan, SUN, Xiaohang, GUAN, Yinyan. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption on magnetic bentonite. *J of Environmental Science and Pollution Research*. 2019. 26(2), p 1315-1322.
- ZUCCATO, Ettore, CALAMARI, Davide, NATANGELO, Marco, FANELLI, Roberto. Presence of therapeutic drugs in the environment. *J of Lancet*. 2002. 355(2), p 1789-1790.

- ZUCCATO, Ettore, CASTIGLIONI, Sara, BAGNATI, Renzo, MELIS, Maneula, FANELLI, Roberto. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *J of Hazardous Materials*. 2010. 179(1-3), p 1042-1048.
- ZUCCATO, Ettore, CASTIGLIONI, Sara, FANELLI, Roberto. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J of Hazardous Materials*. 2005. 122(3), p 205-209.
- ZÜHLKE, Sebastian, DÜNNBIER, Uwe, HEBERER, Thomas. Detection and identification of phenazone-type drugs and their microbial metabolites in ground and drinking water applying solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J of Chromatography*. 2004. 1050(2), p 201-209.