

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Influence de la température sur l'adsorption de
l'oxytétracycline sur charbon actif**

Charaf Eddine MERZOUGUI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES

MCA (ENP)

Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (15/06/2017)

Composition du jury :

Présidente	Mme Farida MEZIANI	MAA	ENP
Rapporteuses/Promotrices	Mme Fairouz KIES	MCA	ENP
	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP
Examineurs	Mr El Hadi. BENYOUSSEF	Pr	ENP
	Mr Rabah BOUARAB	Pr	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Influence de la température sur l'adsorption de
l'oxytétracycline sur charbon actif**

Charaf Eddine MERZOUGUI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES

MCA (ENP)

Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (15/06/2017)

Composition du jury :

Présidente	Mme Farida MEZIANI	MAA	ENP
Rapporteuses/Promotrices	Mme Fairouz KIES	MCA	ENP
	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP
Examineurs	Mr El Hadi. BENYOUSSEF	Pr	ENP
	Mr Rabah BOUARAB	Pr	ENP

Dédicaces

A mes chers parents

Je dédie ce modeste travail à ceux sans qui mon existence n'aurait pas eu lieu, à ceux sans qui le bonheur n'aurait été qu'illusion, à ceux qui ont fait de ma vie un comble de joie. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous avez consentis pour mon bien être. A mes parents les êtres les plus chers dans ma vie, que dieu vous préserve et vous accorde la santé et une longue vie et que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mes chers frères Habib et Abdel Hamid et notre très chère sœur Besma

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A toute ma famille

A tous mes oncles, à mes tantes, à mes cousins et cousines. Vous avez toujours été présents pour les bons conseils. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie estudiantine et personnelle. Veuillez trouver, dans ce modeste travail, ma reconnaissance pour tous vos efforts.

Surtout à la mémoire de ma grande mère

La source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études ainsi que toute ma vie. J'aurais tant aimé que vous soyez présente comme nous l'avons imaginé ensemble. Que Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde.

A mon binôme

Nassim, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler dans la bonne ambiance.

A tous mes Enseignants

A tous mes amis notamment Katia

A toute la promotion Génie Chimique, 2017

Charaf

Remerciements

Au nom d'Allah le tout miséricordieux, louanges à Allah qui m'a donné la foi, le courage et la volonté pour accomplir ce modeste travail, en espérant qu'il soit bien réalisé et bénéfique.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mes encadreurs, Mme F.Kies et Mme F.Mohellebi tout d'abord pour la confiance qu'elles m'ont accordée, ainsi que pour leur disponibilité, leur patience, leur incessante présence et leur suivi, et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma profonde admiration et gratitude ainsi qu'un immense respect.

Mes remerciements et ma gratitude s'adressent également à chaque membre du jury qui a pris la peine d'examiner ce travail. Je remercie Mme F. Meziani pour l'honneur qu'elle me fait d'avoir accepté de présider ce jury, et je remercie aussi le Pr. E-H. Benyoussef et le Pr. R. Bouarab pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce mémoire.

Je remercie également le Pr F. Bentahar pour avoir mis gracieusement à ma disposition le charbon employé dans mes travaux.

Je remercie aussi les ingénieures de notre département, Sarah et Radia pour leur disponibilité, de m'avoir fourni tout le matériel et tous les produits nécessaires à la réalisation des expériences ainsi que pour toutes les facilitations que j'ai eues.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Département Génie Minier, Mr M. Ould-Hamou, chef de département, la doctorante Mme A. Merchichi ainsi que les techniciens pour leurs aides précieuses.

Je m'adresse à mes chers parents, à qui je dois tout dans mon existence et ma réussite. Sans eux, je n'aurais jamais pu arriver à ce stade et les mots ne sauraient suffire pour décrire ma gratitude et mon amour à leur égard.

Je n'oserais oublier de remercier tout le corps professoral du Génie Chimique, pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études et pour la formation d'excellence qui nous a offerte.

Enfin, dans l'impossibilité de citer tous les noms, et en guise de reconnaissance, je tiens à témoigner mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon master et à l'élaboration de ce modeste travail.

Charaf

ملخص: تأثير درجة الحرارة على امتصاص أوكسيتيتراسيكلين على الكربون المنشط.

في هذه الدراسة، تم فحص تأثير درجة الحرارة على إمتزاز الملوثات الدوائية بواسطة الكربون المنشط. للقيام بذلك، تم دراسة حركية وإيسوترم إمتزاز الأوكسيتيتراسيكلين على الكربون المنشط، كما تم تقييم المعاملات الحرارية على نطاق درجة حرارة 278-298. أظهرت النتائج أولاً أن العملية هي طاردة للحرارة (المحتوى الحراري للإمتزاز = -13.42 كج/مول)، وثانياً أن قدرة الامتصاص تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. بالنسبة لدرجات الحرارة المستعملة في التجربة فإن نموذج الدرجة الثانية الزائفة هو الأفضل لوصف حركية الإمتزاز. تم كذلك نمذجة الإيسوترم بواسطة نموذجين بمعاملين (لنجيمير وفرونديتش) وثلاثة نماذج بثلاث معاملات (ريدش-بيترسون، هيل ودي بوير، سيبس). النماذج بثلاث معاملات هي الأفضل لتصميم الأيسوترم التجريبية وأفضلهم هو نموذج سيبس.

كلمات مفتاحية: الامتزاز، درجة الحرارة، أوكسيتيتراسيكلين، الكربون المنشط، ودراسة الديناميكا الحرارية.

Abstract : Effect of temperature on the adsorption of oxytetracycline on activated charcoal.

In the present study, the effect of temperature on batch adsorption of a pharmaceutical pollutant on activated charcoal was investigated. In fact, the kinetics and the adsorption isotherms of oxytetracycline on activated charcoal have been studied and the thermodynamic parameters evaluated over the temperature range 278-298 K. The results obtained show that the process is exothermic ($\Delta H = -13.42 \text{ kJ.mol}^{-1}$) and the adsorption capacity decreases with increasing temperature. For the range of temperatures considered, the pseudo-second order model is the best to describe the adsorption kinetics. For the experimental isotherms modeling, two models with two parameters (Langmuir and Freundlich) and three models with three parameters (Redlich-Peterson, Hill De Boer and Sips) have been applied. The experimental isotherms are well described by the three-parameter models with a tendency towards the Sips model.

Keywords: Adsorption, Temperature, Oxytetracycline, Activated charcoal, Thermodynamic study.

Résumé : Effet de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif.

Dans la présente étude, l'effet de la température sur l'adsorption, en mode batch, d'un polluant pharmaceutique sur charbon actif a été examiné. Pour ce faire, la cinétique et l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ont été étudiées et les paramètres thermodynamiques évalués sur l'intervalle de température 278-298 K. Les résultats obtenus ont montré d'une part que le processus est exothermique ($\Delta H = -13,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et d'autre part que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Pour les températures d'expérience choisies, le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit au mieux la cinétique d'adsorption. La modélisation des isothermes obtenues s'est faite par l'application de deux modèles à deux paramètres (Langmuir et Freundlich) et de trois modèles à trois paramètres (Redlich-Peterson, Hill De Boer et Sips). Les modèles à trois paramètres sont ceux qui modélisent au mieux les isothermes expérimentales avec une tendance vers le modèle de Sips.

Mots clés : Adsorption, Température, Oxytétracycline, Charbon actif, étude Thermodynamique.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	11
Chapitre 1. Processus d'adsorption	15
1.1. L'adsorption comme processus de surface	15
1.2. Processus d'adsorption dans le traitement de l'eau.....	15
1.3. Mécanisme d'adsorption	16
1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	17
1.4.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	17
1.4.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	17
1.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	18
1.5.1. Modèle de Langmuir	18
1.5.2. Modèle de Freundlich.....	18
1.5.3. Modèle de Redlich-Peterson.....	18
1.5.4. Modèle de Hill-De Boer	19
1.5.5. Modèle de Sips (Langmuir + Freundlich)	19
1.6. Le charbon actif.....	20
1.7. Persistance de l'OTC dans l'eau	21
Chapitre 2 : Influence de la température sur l'adsorption	23
2.1. Quelques considérations thermodynamiques générales	23
2.2. Cinétique de dégradation de l'OTC sous l'influence de la température	24
2.3. Influence de la température sur l'adsorption.....	25
2.4. Influence de la température sur l'adsorption de l'OTC.....	26
Chapitre 3 : Adsorption de l'OTC sur charbon actif en fonction de la température	30
3.1. Caractéristiques du charbon actif	30
3.2. Etude de la cinétique d'adsorption de l'OTC.....	30
3.2.1. Détermination du temps d'équilibre	30
3.2.2. Comparaison entre les quantités adsorbées à trois températures.....	32
3.2.3. Modélisation des cinétiques.....	34
3.3. Etude de l'isotherme d'adsorption de l'OTC	36
3.3.1. Détermination des isothermes	36

3.3.2. Comparaison entre les isothermes	38
3.3.3. Modélisation des isothermes	38
Conclusion Générale	44
Références bibliographiques	45

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Processus d'adsorption dans le traitement de l'eau.	16
Tableau 2.1 : Exemples d'adsorption endothermique sur charbon actif.	25
Tableau 2.2 : Exemples d'adsorption exothermique sur charbon actif.	26
Tableau 2.3 : Exemples de l'influence de la température sur l'adsorption de l'OTC.	27
Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.	30
Tableau 3.2 : Quantités adsorbées et efficacités d'adsorption.	33
Tableau 3.3 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'OTC sur charbon actif.	34
Tableau 3.4 : Paramètres cinétiques.	36
Tableau 3.5 : Paramètres des modèles appliqués.	42

Liste des figures

Figure 1.1 : Conditions de base de l'adsorption.	15
Figure 2.1 : Influence de la température sur la cinétique de dégradation de l'OTC.	24
Tableau 2.1 : Exemples d'adsorption endothermique sur charbon actif.	25
Figure 3.1 : Cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$; $T= 5^\circ\text{C}$; $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$).	31
Figure 3.2 : Cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$; $T= 25^\circ\text{C}$; $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$).	32
Figure 3.3 : Cinétiques d'adsorption pour les trois températures ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$; $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$).	32
Figure 3.4 : Evolution de k_d en fonction de la température.	33
Figure 3.5 : Modélisation de la cinétique ($T=5^\circ\text{C}$).	34
Figure 3.6 : Modélisation de la cinétique ($T = 17^\circ\text{C}$).	35
Figure 3.7 : Modélisation de la cinétique ($T = 25^\circ\text{C}$).	35
Figure 3.8 : Isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T= 5^\circ\text{C}$; $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$).	37
Figure 3.9 : Isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T= 25^\circ\text{C}$; $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$).	37
Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption pour les trois températures ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $w = 500\text{ tr.min}^{-1}$).	38
Figure 3.11 : Application du modèle de Langmuir ($T=5^\circ\text{C}$).	39
Figure 3.12 : Application du modèle de Freundlich ($T=5^\circ\text{C}$).	39
Figure 3.13 : Application du modèle de Redlich-Peterson ($T=5^\circ\text{C}$).	39
Figure 3.14 : Application du modèle de Hill-De Boer ($T=5^\circ\text{C}$)	39
Figure 3.15 : Application du modèle de Sips ($T=5^\circ\text{C}$)	39
Figure 3.16 : Application du modèle de Langmuir ($T=17^\circ\text{C}$).	40
Figure 3.17 : Application du modèle de Freundlich ($T=17^\circ\text{C}$).	40
Figure 3.18 : Application du modèle de Redlich-Peterson ($T=17^\circ\text{C}$).	40
Figure 3.19 : Application du modèle de Hill-De Boer ($T=17^\circ\text{C}$).	40
Figure 3.20 : Application du modèle de Sips ($T=17^\circ\text{C}$)	40
Figure 3.21 : Application du modèle de Langmuir ($T=25^\circ\text{C}$).	41
Figure 3.22 : Application du modèle de Freundlich ($T=25^\circ\text{C}$).	41
Figure 3.23 : Application du modèle de Redlich-Peterson ($T=25^\circ\text{C}$).	41
Figure 3.24 : Application du modèle de Hill-De Boer ($T=25^\circ\text{C}$).	41
Figure 3.25 : Application du modèle de Sips ($T=25^\circ\text{C}$).	41

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg.L^{-1}
C_t	Concentration du soluté en solution au temps t	mg.L^{-1}
C_0	Concentration initiale de soluté	mg.L^{-1}
E	Efficacité	%
k_1	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo second-ordre	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_{-1}	Première constante de Redlich-Peterson	L.g^{-1}
k_{-2}	Deuxième constante de Redlich-Peterson	$(\text{L.mg}^{-1})^\alpha$
k_d	Constante de distribution d'adsorption	Sans unité
k_H	Constante de Hill De Boer	$(\text{mg.L}^{-1})^h$
k_L	Constante de Langmuir	L.mg^{-1}
k_F	Constante de Freundlich	$(\text{mg/g}).(\text{L/mg})^{1/n}$
k_S	Constante de Sips	$(\text{L.mg}^{-1})^{1/m}$
m	Masse de l'adsorbant.	mg
n_i	nombre de mol	mol
p	Pression	Pa
q_e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	mg.g^{-1}
$q_{e,\text{cal}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg.g^{-1}
$q_{e,\text{exp}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg.g^{-1}
q_m	Quantité adsorbée maximale en monocouche	mg.g^{-1}
q_t	Quantité de soluté adsorbée à un instant t	mg.g^{-1}
R	Constante de gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Température	$^\circ\text{K}$
t	Temps	min
V	Volume de la solution	mL
w	Vitesse d'agitation	tr.min^{-1}
n, h, α	nombres adimensionnels	Sans unité
ΔG°	L'enthalpie libre	J.mol^{-1}
ΔH°	L'enthalpie standard	J.mol^{-1}
ΔS°	L'entropie standard	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
dA	Variation de la surface	m^2
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
σ_{as}	Tension superficielle à l'interface entre la solution d'adsorbat et solide	J.m^{-2}
σ_{es}	Tension superficielle à l'interface eau-solide	J.m^{-2}
π	Pression d'étalement	J.m^2
μ	Potentiel chimique	J.mol^{-1}

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
CA	Charbon actif
Cal	Calculé
DCF	Diclofenac : anti-inflammatoire
Exp	Expérimental
IBP	Ibuprofène : anti-inflammatoire
NPX	Naproxen sodium : anti-inflammatoire
OTC	Oxytétracycline
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle

Introduction générale

La qualité de l'eau dans les milieux naturels et par la suite l'approvisionnement en eau potable est une des grandes problématiques des sociétés industrialisées.

La pollution chimique des eaux de surface constitue une menace tant pour le milieu aquatique, avec des effets tels qu'une toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation des polluants dans les écosystèmes, la disparition d'habitats et la perte de biodiversité, que pour la santé humaine. Il convient en priorité de déterminer les causes de pollution et de lutter contre les émissions de polluants à la source, de la façon la plus efficace possible du point de vue tant économique qu'environnemental.

Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres polluants organiques persistants, nous citerons les produits pharmaceutiques. La contamination des eaux et des sols par des résidus pharmaceutiques constitue une préoccupation environnementale émergente. L'évaluation et la maîtrise du risque que présentent les médicaments pour ou via le milieu aquatique devraient être une obligation.

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles. Des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux usées de plusieurs municipalités. Plusieurs effluents municipaux présentaient des concentrations de produits pharmaceutiques variant du nanogramme (ng) au microgramme (μg) par litre d'eau (Heberer, 2002). L'utilisation croissante et sans préoccupation des médicaments et la disposition inadéquate de ces derniers sont sans aucun doute à l'origine de leur présence dans des écosystèmes. La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils ont généralement été développés pour occasionner des effets biologiques. Ces effets, généralement bénéfiques pour l'humain, sont susceptibles d'avoir des impacts nocifs chez les organismes terrestres et aquatiques. Malgré les connaissances limitées à ce sujet, la prise en compte du principe de précaution est nécessaire afin de gérer adéquatement cette problématique récente.

Parmi les polluants pharmaceutiques utilisés, les tétracyclines (antibiotiques) occupent une place non négligeable. En élevage l'utilisation et l'évolution des antibiotiques a permis de parfaire les instruments thérapeutiques pour le traitement des maladies bactériennes. Cependant certaines bactéries sont naturellement résistantes aux antibiotiques, d'autres développent une résistance au cours du temps sous la pression de sélection des antibiotiques. L'émergence de résistances bactériennes a des conséquences pour la santé humaine et animale, le traitement de certaines infections devenant de plus en plus problématique. L'utilisation souvent abusive des antibiotiques, dénoncée aussi bien en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire, notamment piscicole, contribue à ce processus.

Le devenir et la persistance de ces substances dans les milieux aquatiques et terrestres sont intrinsèquement liés à leurs propriétés physico-chimiques et aux conditions du milieu.

Dans le cadre de cette étude nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption sur charbon actif d'un antibiotique qu'est l'oxytétracycline.

Des études dans des conditions variées de laboratoire et de terrain ont examiné le devenir de l'oxytétracycline (OTC) dans les sédiments et dans les piscicultures marines (Jacobsen et Berglind 1988; Bjorklund et al., 1991; Samuelsen et al., 1994; Hektoen et al., 1995; Coyne Et al., 1997). Une étude unique (Smith et al., 1994a) a examiné la dégradation des OTC dans les systèmes d'eau douce dans lesquels la contamination OTC est également une préoccupation.

La dégradation de l'OTC se produit beaucoup plus rapidement dans l'eau que dans les sédiments (Samuelsen 1989; Pouliquen et al., 1993). Des études ont montré que le temps de décomposition de l'OTC dans l'eau de mer diminue au fur et à mesure que la température et l'exposition à la lumière augmentent (Samuelsen, 1989). Il est toutefois difficile d'extrapoler la cinétique de la dégradation des OTC dans l'eau de mer à celle dans l'eau douce, principalement en raison des différences de composition ionique. L'oxythétracycline forme des complexes avec des cations divalents, y compris Mg^{2+} et Ca^{2+} , trouvés à des concentrations élevées dans l'eau de mer (Lunestad et Goksoyr, 1990).

Le but de cette étude est donc de déterminer l'effet de la température sur la cinétique et sur l'isotherme d'adsorption d'OTC dans l'eau.

Partie 1 :

Revue

bibliographique

Chapitre 1 : Processus d'adsorption

1. Processus d'adsorption

1.1. L'adsorption comme processus de surface

L'adsorption est un processus de transfert de phase largement utilisé en pratique pour éliminer les substances des phases fluides (gaz ou liquides). On peut également l'observer comme processus naturel dans différents compartiments environnementaux. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement d'espèces chimiques à partir d'une phase fluide à la surface d'un liquide ou d'un solide. Dans le traitement de l'eau, l'adsorption a été prouvée comme un processus d'élimination efficace pour une multitude de solutés. Ici, les molécules ou les ions sont éliminés de la solution aqueuse par adsorption sur des surfaces solides.

Les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs riches en énergie qui peuvent interagir avec des solutés dans la phase aqueuse adjacente en raison de leurs propriétés électroniques et spatiales spécifiques.

Dans la théorie de l'adsorption, les termes de base présentés à la figure 1.1 sont utilisés. Le matériau solide qui fournit la surface pour l'adsorption est appelé adsorbant; Les espèces adsorbées sont appelées adsorbat. En modifiant les propriétés de la phase liquide (par exemple, la concentration, la température, le pH), les espèces adsorbées peuvent être libérées de la surface et transférées dans la phase liquide. Ce processus inverse est appelé désorption.

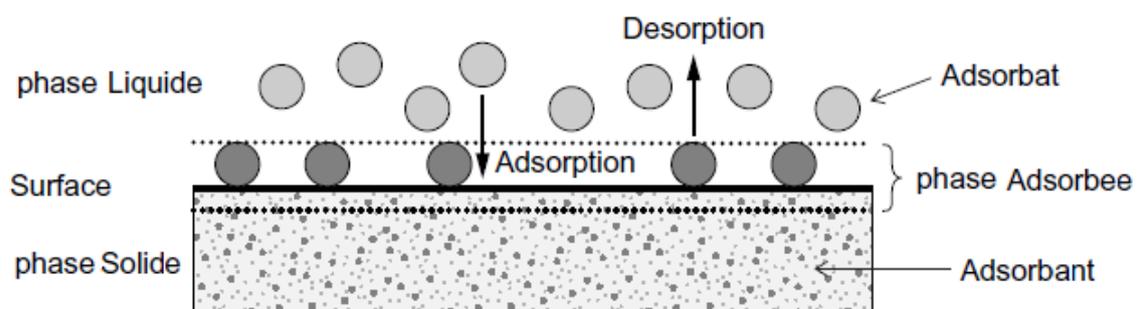


Figure 1.1 : Conditions de base de l'adsorption.

1.2. Processus d'adsorption dans le traitement de l'eau

Les processus d'adsorption sont largement utilisés dans le traitement de l'eau. Le tableau 1.1 donne un aperçu des champs d'application typiques et des objectifs de traitement. En fonction du type d'adsorbant appliqué, les substances organiques ainsi que les ions inorganiques peuvent être éliminés de la phase aqueuse.

Le charbon actif est l'adsorbant d'ingénierie le plus important et il est largement utilisé pour éliminer les substances organiques de différents types d'eau, tels que l'eau potable, les eaux usées, les eaux souterraines, les lixiviats d'enfouissement, l'eau de piscine et l'eau d'aquarium. Il existe, cependant, d'autres types d'adsorbant utilisés dans des applications spécifiques.

Tableau 1.1 : Processus d'adsorption dans le traitement de l'eau.

Champ d'application	Objectif	Adsorbant
Traitement de l'eau potable	Elimination de la matière organique dissoute	Charbon actif
	Elimination des micropolluants organiques	Charbon actif
	Elimination de l'arsenic	Oxyde d'aluminium Hydroxyde de fer
Traitement des eaux usées urbaines	Elimination du phosphate	Oxyde d'aluminium Hydroxyde de fer
	Elimination des micropolluants	Charbon actif
Traitement des eaux usées industrielles	Elimination ou recyclage des produits chimiques spécifiques	Charbon actif Adsorbants polymères
Traitement de l'eau de piscine	Elimination des substances organiques	Charbon actif
Assainissement des eaux souterraines	Elimination des substances organiques	Charbon actif
Traitement du lixiviat de décharge	Elimination des substances organiques	Charbon actif
Traitement de l'eau d'aquarium	Elimination des substances organiques	Charbon actif

1.3. Mécanisme d'adsorption

Il est toujours important de prévoir l'étape de limitation dans un processus d'adsorption pour comprendre le mécanisme associé aux phénomènes. Pour un procédé d'adsorption solide-liquide, le transfert de soluté se caractérise habituellement par un transfert de masse externe ou une diffusion intra-particulaire ou les deux. Généralement, trois types de mécanismes sont impliqués dans le processus d'adsorption, mentionnés comme suit (Chingombe et al., 2006) :

- Transfert de la molécule d'adsorbat du liquide vers la couche limite entourant l'adsorbant,
- Transport des molécules du film limite vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion dans film),
- Transfert de la surface vers les sites actifs intra-particulaires (diffusion dans les particules),
- Adsorption des molécules par les sites actifs de l'adsorbant.

Étant donné que la première étape n'est pas impliquée dans l'adsorbant et que la quatrième étape est un processus très rapide, elles n'appartiennent pas aux étapes de contrôle du taux d'élimination. Par conséquent, les étapes de contrôle de la vitesse dépendent principalement de la diffusion dans le film ou de la diffusion dans les particules.

1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

1.4.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren (1898) pour les systèmes liquide-solide. Il est utilisé pour décrire de nombreux systèmes d'adsorption. Ce modèle est donné par l'équation (1.1).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

L'intégration de l'équation (1.1) aboutit à la relation (1.2).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1.2)$$

Avec

- t : le temps de contact (min),
- k_1 : la constante de vitesse du modèle (min^{-1}),
- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_t : la quantité adsorbée à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.4.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également être décrite par un modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ce modèle prend en considération que l'étape limitante peut être la chimisorption, où un échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant pourrait avoir lieu (Ho et McKay, 1998). L'équation s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

L'intégration de l'équation (1.3) aboutit à la relation (1.4).

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (1.4)$$

Avec

- t : le temps de contact (min),
- k_2 : la constante de vitesse du modèle ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),
- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_t : la quantité adsorbée à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Il existe de nombreux modèles dans la littérature qui permettent de modéliser l'isotherme d'adsorption. Parmi ces modèles, nous citerons :

1.5.1. Modèle de Langmuir

Proposé par Langmuir en 1918, il décrit l'adsorption en monocouche et il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules adsorbées sont attachées à la surface de l'adsorbant dans des sites localisés et bien définis,
- Chaque site peut contenir seulement une seule molécule d'adsorbat,
- La surface de l'adsorbant est homogène et les sites d'adsorption sont énergiquement équivalents,
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.

Ce modèle se traduit par la relation (1.5).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1.5)$$

Avec :

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),
- C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),
- q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg.g^{-1}),
- k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L.mg^{-1}).

1.5.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique datant de 1926 qui prend en considération l'hétérogénéité énergétique de la surface et la distribution non uniforme des sites. Elle est donnée par la relation (1.6).

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.6)$$

Avec :

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),
- C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),
- k_F et n sont des constantes qui caractérisent le couple adsorbant-adsorbat.

1.5.3. Modèle de Redlich-Peterson

Proposé par Redlich et Peterson (1959), c'est un modèle à trois paramètres. Il est donné par la relation (1.7).

$$q_e = \frac{k_{-1}C_e}{1+k_{-2}C_e^\alpha} \quad (1.7)$$

Avec :

- q_e : la quantité adsorbé à l'équilibre en (mg.g⁻¹),
- C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹),
- k_{-1} : la première constante en (L.g⁻¹),
- k_{-2} : la deuxième constante en (L.mg⁻¹)^α,
- α : Nombre adimensionnel compris entre 0 et 1.

Pour des concentrations faibles ($k_{-2}.C_e^\alpha \ll 1$), l'isotherme donné par la relation (1.7) devient linéaire. A des concentrations plus élevées ($k_{-2}.C_e^\alpha \gg 1$), l'isotherme ne montre pas de saturation et s'approcherait de l'isotherme de type Freundlich.

1.5.4. Modèle de Hill-De Boer

Ces deux auteurs (Hill, 1946 et De Boer, 1953) ont adopté une équation d'état de type Van Der Waals pour développer une équation de l'isotherme d'adsorption qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée supposée délocalisée. Ce modèle se traduit par l'équation (1.8).

$$q_e = \frac{q_{max}C_e^h}{k_H+C_e^h} \quad (1.8)$$

Avec :

- q_{max} : la capacité maximale d'adsorption de Hill-de Boer (mg.g⁻¹),
- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg.g⁻¹),
- C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹),
- k_H : la constante d'équilibre (mg.L⁻¹)^h,
- h : Nombre adimensionnel.

1.5.5. Modèle de Sips (Langmuir + Freundlich)

Développé par Sips (1948), Il est défini par l'équation (1.9).

$$q_e = \frac{q_{max} k_S C_e^{\frac{1}{m}}}{1+k_S C_e^{\frac{1}{m}}} \quad (1.9)$$

Cette équation décrit le phénomène de saturation ($q=q_{max}$) à des concentrations élevées ($k_S C_e^{1/m} \gg 1$). A des concentrations faibles ($k_S C_e^{1/m} \ll 1$), l'isotherme est de type Freundlich.

Avec :

- q_{max} : la capacité maximale d'adsorption de Sips (mg.g⁻¹),
- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg.g⁻¹),
- C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹),
- k_S : la constante d'équilibre de Sips (L.mg⁻¹)^{1/m},
- m : Nombre adimensionnel.

1.6. Le charbon actif

Au cours des dernières décennies, l'adsorption a pris de l'importance en tant que processus de purification, de séparation et de récupération à l'échelle industrielle. Le charbon actif (CA) est peut-être l'un des adsorbants les plus utilisés dans l'industrie pour les applications environnementales. Les charbons actifs sont des carbones de structure hautement microporeuse avec une surface intérieure et une porosité élevées. Ce sont les adsorbants les plus utilisés pour éliminer les polluants organiques et inorganiques des fumées et des eaux usées. Tout matériau à faible coût, à haute teneur en carbone et à faible teneur en matière inorganique peut être utilisé comme matière première pour la production du charbon actif (Bansal et al., 1988).

Dans la plupart des pays, l'utilisation du charbon actif, dans le secteur de formulation pharmaceutique, a accusé une forte croissance. De plus, les préoccupations environnementales dans les régions en développement stimuleront une nouvelle croissance dans les applications de traitement de l'eau.

Les capacités d'adsorption élevées des charbons actifs sont liées à leurs propriétés telles que la surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores. Ces caractéristiques dépendent du type de matières premières utilisées pour la préparation du charbon actif et de la méthode d'activation. Selon la littérature, il y a eu de nombreuses tentatives pour obtenir des charbons actifs à faible coût provenant de déchets agricoles tels que les coques de noix de coco (Azevedo et al., 2007; Hu et Srinivasan, 2001), le bois (Gomez-Serrano et al., 2005; Klijanienko Et al., 2008, Zuo et al., 2009), les tiges de coton (Deng et al., 2010), les coques d'amande (Bansode et al., 2003), les enveloppes de riz (Fierro et al., 2010; Guo et Rockstraw, 2007), les noyaux de date (Girgis et El-Hendawy, 2002), les coquilles de noix de Saint Jacques (Lua et al., 2005; Yang et Lua, 2006), les noyaux d'olive (Stavropoulos et Zabaniotou, 2005), les noyaux d'abricots (Youssef et al. 2005) et la bagasse de la canne à sucre (Cronje et al., 2011; Valix et al., 2004), de la luffa (Mohellebi et al., 2013),... etc. En raison de la demande croissante en charbon actif, il est fortement nécessaire de chercher de nouveaux précurseurs pour sa préparation.

Bien que, dans des études antérieures, une variété de matières premières a été explorée pour la préparation du charbon actif, les scientifiques essaient toujours de tester de nouveaux matériaux en fonction de leur disponibilité et de leur adéquation pour la production du charbon. L'utilisation des déchets agricoles comme matière première pour la préparation du charbon actif a augmenté notamment au cours des dernières années.

Généralement, il existe deux processus différents pour la préparation du charbon actif : l'activation physique et l'activation chimique. L'activation physique implique la carbonisation de matériaux carbonés suivie de l'activation du charbon à des températures élevées (800 à 1100 °C) en présence d'agents oxydants comme le CO₂ et la vapeur d'eau. En activation chimique, le précurseur est mélangé avec un agent chimique puis pyrolysé à basse température (400 à 600 °C) en absence d'air. L'activation chimique offre plusieurs avantages par rapport à l'activation physique car elle se déroule en une seule étape combinant la carbonisation et l'activation et ce, à températures plus basses. Cette activation chimique

entraîne le développement d'une meilleure structure poreuse. En outre, les produits chimiques ajoutés pour l'activation peuvent être facilement récupérés (Ahmadpour et Do, 1996).

1.7. Persistance de l'OTC dans l'eau

L'oxytétracycline, en solution aqueuse, est susceptible de subir une dégradation rapide. Elle peut donner naissance à la 4-épi-oxytétracycline par suite d'une réaction d'épimérisation à pH compris entre 2 et 6 (MacCormick et al., 1957). Elle peut aussi subir une déshydratation en milieu acide. L'anhydro-oxytétracycline ainsi formée est instable et facilement transformée en α et β -apo-oxytétracycline (Khan et al., 1987, 1992). La dégradation de l'oxytétracycline est d'autant plus rapide que la lumière naturelle ou artificielle est intense, et que la température est élevée. Des études ont montré que l'oxytétracycline est dégradé très rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle. La dégradation totale est obtenue en moins de 9 jours mais la cinétique de dégradation n'a cependant pas été étudiée (Lunestad et al., 1995). Une étude récente montre que l'oxytétracycline est détectée dans l'eau d'une pisciculture uniquement pendant la période d'administration de l'antibiotique (Délépée, 2003).

Chapitre 2 : Influence de la température sur l'adsorption

2. Influence de la température sur l'adsorption

2.1. Quelques considérations thermodynamiques générales

Dans la thermodynamique, l'état d'un système est décrit par des équations fondamentales pour les potentiels thermodynamiques. L'énergie libre de Gibbs (G), est l'un de ces potentiels thermodynamiques. Dans les processus de surface, l'énergie libre de Gibbs est non seulement fonction de la température (T), de la pression (p) et de la composition du système (nombre de moles n_i), mais aussi fonction de la surface A . Sa variation est donnée par l'équation fondamentale (2.1).

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (2.1)$$

Avec :

S : l'entropie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

V : le volume (m^3),

μ : le potentiel chimique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),

σ : l'énergie libre de surface, également appelée tension de surface ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) donnée par l'équation (2.2).

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} \quad (2.2)$$

Si l'adsorption a lieu, l'énergie libre de la surface est réduite de la valeur initiale σ_{es} (tension superficielle à l'interface eau-solide) à la valeur σ_{as} (tension superficielle à l'interface entre la solution d'adsorbat et solide). La différence entre σ_{es} et σ_{as} dépend de la quantité adsorbée et est appelée pression d'étalement π (équation 2.3).

$$\sigma_{es} - \sigma_{as} = \pi > 0 \quad (2.3)$$

Des conclusions sur la chaleur de l'adsorption peuvent être tirées en tenant compte de la variation de l'énergie libre de l'adsorption et sa relation avec les variations d'enthalpie et d'entropie de l'adsorption. La condition préalable à une réaction spontanée est que la variation d'énergie libre de réaction soit négative. Compte tenu de la relation entre l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption, la condition nécessaire pour qu'un processus d'adsorption soit spontané se traduit par la relation (2.4).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0 \quad (2.4)$$

Le changement de l'entropie d'adsorption décrit l'évolution du degré de désordre dans le système considéré. Typiquement, l'immobilisation de l'adsorbat conduit à une diminution du trouble dans le système adsorbat/adsorbant, ce qui signifie que la variation de l'entropie est négative ($\Delta S_{ads} < 0$). Les exceptions peuvent être causées par la dissociation lors de l'adsorption ou par des processus de déplacement dans lesquels plus d'espèces sont désorbées qu'adsorbées. Étant donné que ΔS_{ads} est négative, on en déduit de l'équation (2.4) que l'adsorption doit être un processus exothermique ($\Delta H_{ads} < 0$).

Selon la valeur de l'enthalpie d'adsorption, l'adsorption peut être classée comme adsorption physique (physisorption) ou adsorption chimique (chimisorption).

L'adsorption physique est causée par les forces de Van Der Waals (interactions dipôle-dipôle, forces de dispersion, forces d'induction), qui sont des interactions relativement faibles. L'enthalpie d'adsorption dans le cas de la physisorption est principalement inférieure à 40kJ.mole^{-1} . La chimisorption est basée sur des réactions chimiques entre l'adsorbat et les sites de surface. L'enthalpie d'adsorption est, dans ce cas, supérieure à 40kJ.mole^{-1} .

2.2. Cinétique de dégradation de l'OTC sous l'influence de la température

L'influence de la température sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline dans l'eau a été étudiée (Doi et Stoskopf, 2000). Dans cette étude, l'expérience a été menée avec une solution de $10\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ de solution aqueuse OTC dans des béchers en verre de 600mL dans des conditions de laboratoire contrôlées (pH=7 et T= 4, 25 et 43°C). La concentration aqueuse en OTC a été déterminée par chromatographie liquide haute performance.

Des prélèvements de 1mL de la solution OTC aqueuse ont été effectués à des intervalles de temps s'échelonnant comme suit : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 7 ; 15 et 21 jours, puis analysés. Les résultats obtenus sont présentés par la figure 2.1.

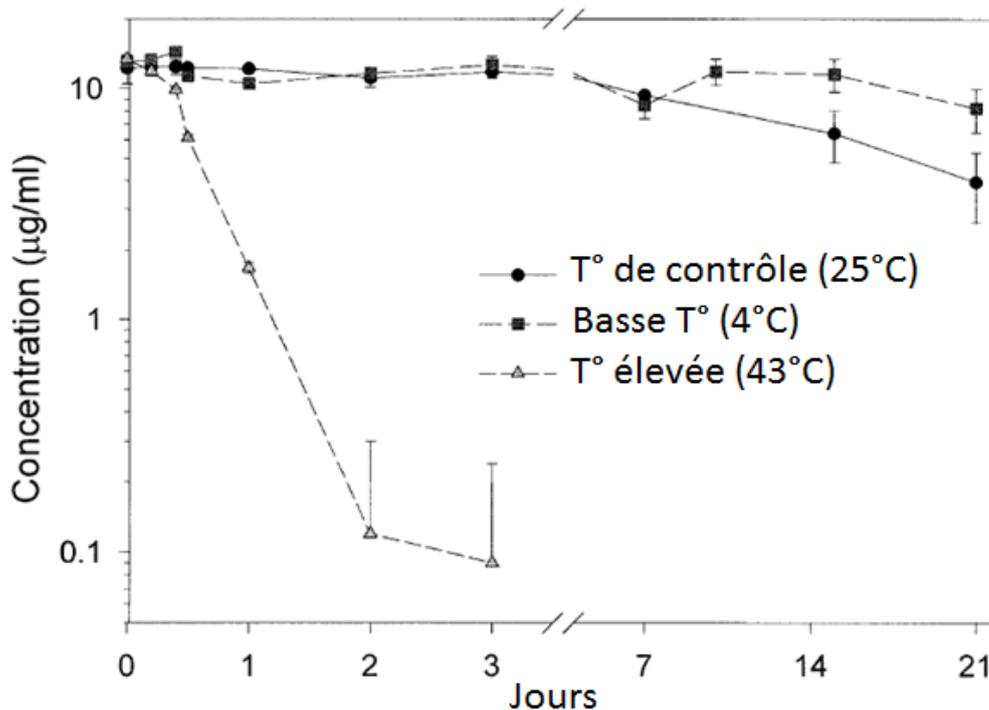


Figure 2.1 : Influence de la température sur la cinétique de dégradation de l'OTC.

2.3. Influence de la température sur l'adsorption

Pour que le processus soit spontané, il faut que ΔG° soit négative, et comme ΔS° est négative, selon l'équation (II.4), l'enthalpie doit être négative. Ceci implique que l'adsorption est un processus exothermique favorisé par les basses températures. Cet argument reste valable dans le cas de la physisorption. Cependant, des processus endothermiques ont été observés dans le cas de la chimisorption où l'augmentation de l'entropie de l'adsorbant dépasse la diminution de l'entropie du soluté (Chitour, 2004 ; Speight et Ozum, 2009).

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la température sur l'adsorption sur charbon actif de différents polluants organiques et inorganiques.

Al-Degs et al. (2007) ont étudié l'influence de ce paramètre (298-328 K) sur l'adsorption des colorants (Reactive Blue 2 et Reactive Yellow 2) sur charbon actif. Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité d'adsorption des deux colorants augmente avec la température. L'adsorption est dans ce cas endothermique (pour le bleu et le jaune ΔH est égale à 42,2 et 36,2 kJ.mole⁻¹, respectivement). Les auteurs attribuent un tel comportement au développement de la surface d'adsorption sous l'effet de la température et par la même à la création de nouveaux sites actifs.

Onal et al. (2007) ont trouvé des résultats identiques ($\Delta H^0=8,82$ kJ.mole⁻¹) en étudiant l'effet de la température sur l'adsorption du médicament NPX sur charbon actif (298-323K). Dans le cas l'adsorption de l'ibuprofène sur du charbon végétal, Dubey et al. (2010) ont trouvé une enthalpie positive ($\Delta H^0=57,46$ kJ.mole⁻¹) pour un intervalle de température 298-318K.

Le tableau 2.1 résume les quelques travaux réalisés par les auteurs suscités et pour lesquels des valeurs positives pour ΔH^0 ont été trouvées.

Tableau 2.1 : Exemples d'adsorption endothermique sur charbon actif.

Adsorbant	Charbon actif (Société Calgon, USA)		Charbon actif (Noyaux d'abricot)	Charbon actif (Feuilles de l'armoise)
	Colorants		NPX	IBP
Adsorbat	Bleu	Jaune		
ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	42,2	36,2	8,82	57,45
ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	140,5	128,9	71,29	198,16
$-\Delta G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	4,7 (298K)	4,5 (298K)	12,59 (298K)	1,75 (298K)
	6,4 (308K)	5,5 (308K)	13,53 (310K)	3,30 (308K)
	7,7 (318K)	6,9 (318K)	14,37 (323K)	5,73 (318K)
Nature de l'adsorption	Endothermique	Endothermique	Endothermique	Endothermique
Références	Al-Degs et al. (2007)	Al-Degs et al. (2007)	Onal et al. (2007)	Dubey et al. (2010)

D'autres études ont montré que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la température. Mondal et al. (2016a) ont réalisé une étude thermodynamique dans l'intervalle 293-308°K sur l'adsorption de l'ibuprofène sur charbon actif issu de gousses de haricot mungo. Le processus s'est avéré exothermique ($\Delta H^0 = -42,13 \text{ kJ.mole}^{-1}$). Mondal et al. (2016b) ont confirmé ce résultat avec d'autres types de charbon actif ($\Delta H = -50,81 \text{ kJ.mole}^{-1}$). De même Cazetta et al. (2016) avancent une valeur de ΔH^0 égale à $-50,45 \text{ kJ.mole}^{-1}$ pour l'adsorption de l'ibuprofène sur charbon actif à base de charbon d'os.

Jodeh et al. (2016), ont aussi évalué les paramètres thermodynamiques entre 288 et 318K de l'adsorption de DCF sur charbon actif et ils ont trouvé ΔH^0 égale à $-17,45 \text{ kJ.mole}^{-1}$, ce qui indique que le processus est exothermique.

Le tableau 2.2 résume les quelques travaux réalisés par les auteurs suscités et pour lesquels des valeurs négatives pour ΔH^0 ont été trouvées.

Tableau 2.2 : Exemples d'adsorption exothermique sur charbon actif.

Adsorbant	Charbon actif (gousses de haricot mungo)	Charbon actif (Charbon d'os)	Charbon actif (Tubercules de cyclamen)
Adsorbat	Ibuprofène	Ibuprofène	DCF
$\Delta H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-50,81	-50,45	-17,45
$\Delta S^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	-104,7	-146,08	-50,08
$-\Delta G^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	2,20 (293K)	5,65 (303K)	3,04 (288K)
	3,74 (300K)	3,28 (313K)	2,55 (298K)
	4,46 (308K)	2,97 (323K)	1,97 (308K)
Nature de l'adsorption	Exothermique	Exothermique	Exothermique
Références	Mondal et al. (2016b)	Cazetta et al. (2016)	Jodeh et al. (2016)

2.4. Influence de la température sur l'adsorption de l'OTC

En ce qui concerne l'effet de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline, des études ont été faites et des résultats différents ont été trouvés.

Cheng et al.(2013), ont trouvé que l'adsorption de l'OTC sur des sédiments est un phénomène endothermique ($\Delta H^0=8,63 \text{ kJ.mole}^{-1}$) dans l'intervalle 298-318K. Cependant, Huang et al. (2012), Sun et al. (2012), Azara et Rebai (2016) ont trouvé que l'adsorption sur boues ($\Delta H^0 = -24,90 \text{ kJ.mole}^{-1}$), sur charbon actif ($\Delta H^0 = -44,54 \text{ kJ.mole}^{-1}$) et sur bentonite ($\Delta H^0 = -22,13 \text{ kJ.mole}^{-1}$), respectivement, est exothermique.

Chapitre 2 : Influence de la température sur l'adsorption

En 2013, Sun et al. ont trouvé que l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon de roseau est exothermique ($\Delta H^0 = -29,34 \text{ kJ.mole}^{-1}$). L'adsorption de l'OTC sur boues granulaires activées est également de nature exothermique ($\Delta H^0 = -9,75 \text{ kJ.mole}^{-1}$), Mihciokur et Oguz (2016).

Le tableau 2.3 résume quelques travaux effectués sur l'influence de la température sur l'adsorption de l'OTC.

Tableau 2.3 : Exemples de l'influence de la température sur l'adsorption de l'OTC.

Adsorbant	Sédiments de rivière	Boues	Charbon actif (Fibres de coton)	Bentonite naturelle de Maghnia	Charbon actif (Roseau)	Boues activées
$\Delta H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	8,63	-24,9	-44,54	-22,13	-29,34	-9,75
$\Delta S^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	110,6	-27,4	-106,75	-78,93	-61,98	-33,0
$-\Delta G^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	24,35 (298K)	17,0 (288K)	13,44 (392K)	7,25 (283K)	11,07 (298K)	0,496 (283K)
	25,38 (308K)	16,8 (293K)	11,50 (308K)	7,48 (292K)	9,50 (308K)	0,169 (293K)
	26,56 (318K)	16,70 (298K)	10,15 (323K)	7,63 (298K)	9,24 (318K)	0,005 (298K)
Nature de l'adsorption	Endo-thermique	Exo-thermique	Exo-thermique	Exo-thermique	Exo-thermique	Exo-thermique
Références	Cheng et al. (2013)	Huang et al. (2012)	Sun et al. (2012)	Azara et Rebai (2016)	Sun et al. (2013)	Mihciokur et Oguz, (2016)

Partie 2 :

Expérimentation

Chapitre 3 :

Adsorption de

l'OTC sur charbon

actif en fonction de

la température

3. Adsorption de l'OTC sur charbon actif en fonction de la température

3.1. Caractéristiques du charbon actif

Le tableau 3.1 résume les différentes caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé (Khirouni et Merzougui, 2017).

Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.

Caractéristiques	Valeurs	
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	719,2	
Porosité(%)	68	
Taux d'humidité (%)	10,04	
Masse volumique apparente ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	0,210	
Masse volumique réelle ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	0,658	
Composition chimique de surface ($\text{mmol}.\text{g}^{-1}$)	Acidité : 2	Basicité : 0,0375
pH de point de charge nulle (pH_{zpc})	5,46	
pH libre	6,20	

Les résultats montrent que le charbon actif possède une surface spécifique importante et une grande porosité ce qui pourrait jouer en faveur de l'adsorption. La valeur de la surface spécifique, déterminée par la méthode au bleu de méthylène, correspond bien à l'ordre de grandeur rencontré dans la littérature (entre 500 et $1500\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Le taux d'humidité est relativement élevé, ceci peut être dû aux conditions de stockage.

Les résultats de la titration de Boehm ont montré que les groupements majoritaires présents sur la surface du charbon sont acides et le pH de point charge nulle (pH_{zpc}) est en accord avec ces résultats. La surface du charbon actif possède un caractère acide.

3.2. Etude de la cinétique d'adsorption de l'OTC

3.2.1. Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps d'équilibre pour les deux températures choisies s'est faite sur la base des conditions opératoires ci-dessous.

- $V_{\text{solution}} = 50\text{mL}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 = 50 \text{mg}.\text{L}^{-1}$,
- Temps de contact $t = 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 \text{min}$,
- Température $T = 5 \pm 1^\circ\text{C}$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$,

- pH libre
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Centrifugation : 3500 tr.min^{-1} pendant 30 min,
- Filtration : filtres seringues $0,45\mu\text{m}$.

Pour maintenir la température constante, les erlenmeyers sont placés dans des cristallisoirs auxquels nous ajoutons, au fur et à mesure de l'agitation, la quantité de glace ou d'eau chaude nécessaire. Sur la base de l'étude faite par Doi et Stoskopf (2000) abordée dans la partie théorique, nous n'avons pas dépassé les 25°C comme température maximale et ce pour éviter la dégradation de l'OTC.

Après contact, des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps bien définis, centrifugés, filtrés puis analysés à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$.

L'évolution temporelle de la quantité adsorbée est schématisée en figure (3.1). La quantité d'Oxytétracycline adsorbée est calculée par l'équation (3.1).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (3.1)$$

Avec

q_t : la quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

C_0 : la concentration initiale d'adsorbat (mg.L^{-1}),

C_e : la concentration d'adsorbat à l'instant t (mg.L^{-1}),

m : la masse d'adsorbant (mg),

V : le volume de solution d'adsorbat (mL).

Les courbes obtenues pour les deux températures considérées sont données par les figures 3.1 et 3.2.

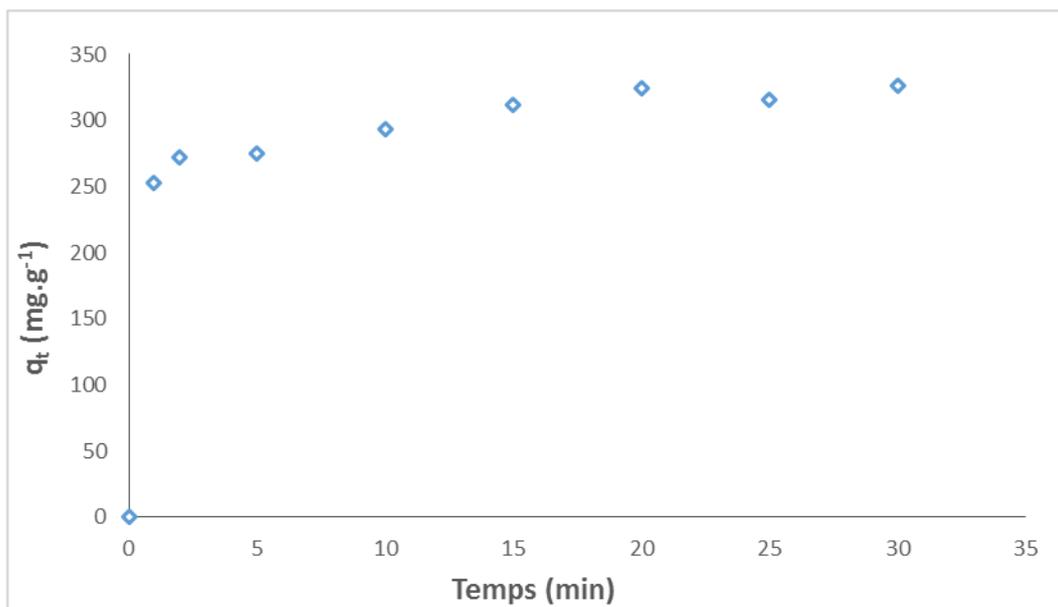


Figure 3.1 : Cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif
 ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$; $T= 5^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$).

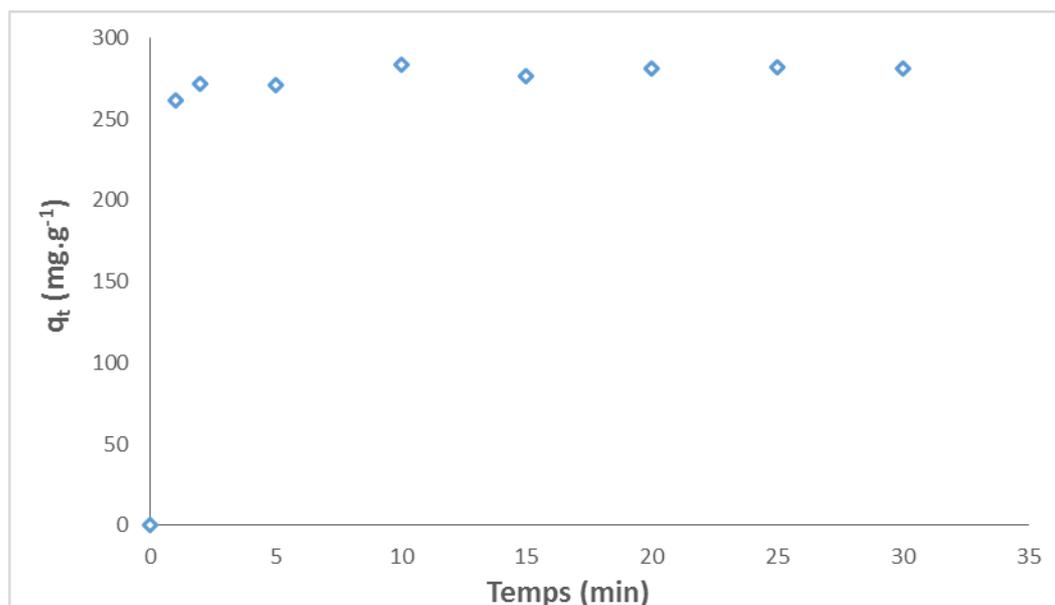


Figure 3.2 : Cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif
 ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$; $T=25^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$).

A partir des courbes 3.1 et 3.2, nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes pour $T=5^\circ\text{C}$ et de 15 min pour $T=25^\circ\text{C}$.

Les essais ont été reproduits au moins deux fois avec une erreur expérimentale qui ne dépasse pas 10%.

3.2.2. Comparaison entre les quantités adsorbées à trois températures

Les résultats obtenus lors de cette étude ont été comparés avec ceux obtenus à une température de 17°C (Khirouni et Merzougui, 2017), figure 3.3.

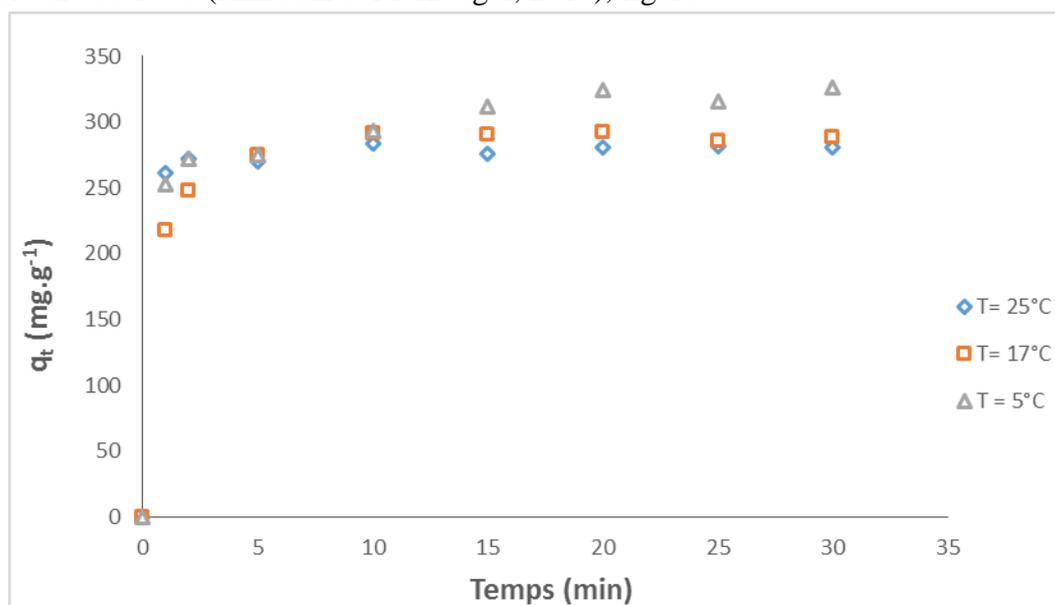


Figure 3.3 : Cinétiques d'adsorption pour les trois températures
 ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$).

De la figure 3.3, nous remarquons que les trois courbes ont la même allure. L'influence de la température n'est pas très significative pour l'intervalle de températures choisi. Le taux d'élimination accuse à peine une diminution de 11% lorsque la température passe de 5 à 25°C (Tableau 3.2). L'adsorption reste cependant favorisée à basse température.

Tableau 3.2 : Quantités adsorbées et efficacités d'adsorption.

T (°C)	5	17	25
q _e (mg.g ⁻¹)	319,4	289,3	282,9
E(%)	65	58	56

A partir des résultats obtenus, nous pouvons accéder aux grandeurs thermodynamiques en utilisant les équations (3.2) et (3.3).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k_d) \quad (3.2)$$

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (3.3)$$

Avec

k_d : la constante de distribution d'adsorption,

R : la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹),

T : la Température (K),

ΔG^0 : l'énergie libre (J.mole⁻¹),

ΔH^0 : l'enthalpie standard (J.mole⁻¹),

ΔS^0 : l'entropie standard (J.mole⁻¹.K⁻¹).

Le coefficient de distribution est donné par la relation 3.4.

$$k_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (3.4)$$

Le tracé de ($\ln k_d$) en fonction de ($1/T$)(figure 3.4) permet d'accéder aux valeurs de ΔS^0 et ΔH^0 .

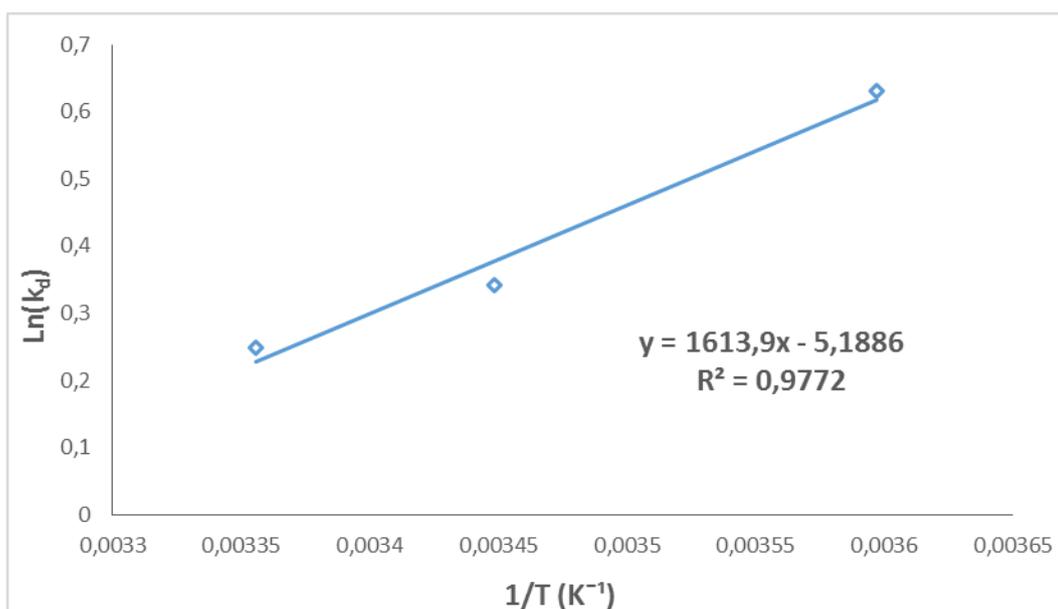


Figure 3.4 : Evolution de k_d en fonction de la température.

Les propriétés thermodynamiques calculées sont répertoriées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'OTC sur charbon actif.

Température (K)	278	290	298
ΔS^0 ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	-43,14		
ΔH^0 ($J.mole^{-1}$)	-13417,96		
ΔG^0 ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	-1455,80	-824,81	-615,09

Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG^0 aux trois températures indiquent que le processus d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif est thermodynamiquement réalisable et de nature spontanée. L'énergie libre ΔG^0 augmente avec l'augmentation de la température suggérant une adsorption favorable à basse température (Cazetta et al., 2016 ; Mondal et al., 2016a). Le caractère exothermique est déduit à partir de la valeur négative de ΔH^0 .

Une faible chaleur d'adsorption (ΔH^0 inférieure à 40 kJ.mole^{-1}) indique que le phénomène d'adsorption est de nature physique. De plus, les valeurs absolues de ΔG^0 obtenues sont comprises entre 0 et 20 kJ.mole^{-1} confirme bien cette nature (Gereli et al., 2006).

3.2.3. Modélisation des cinétiques

Afin d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption des processus étudiés, deux modèles cinétiques ont été appliqués (modèle de pseudo-premier ordre et modèle de pseudo-second ordre). Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les équations 2.2 et 2.4 pour les différentes températures, sont illustrés par les figures 3.5 à 3.7.

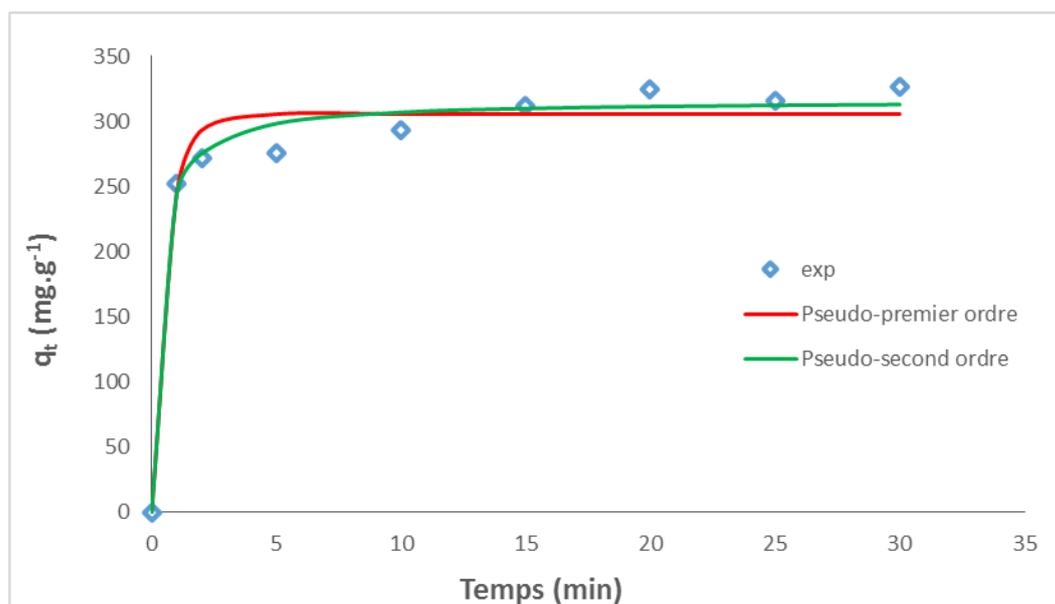


Figure 3.5 : Modélisation de la cinétique (T=5°C).

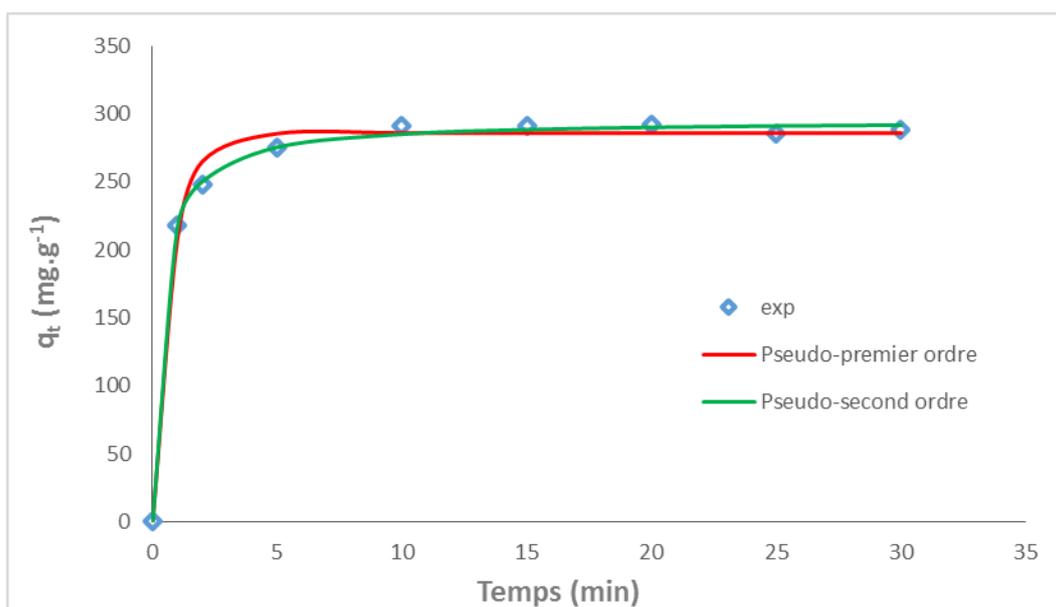


Figure 3.6 : Modélisation de la cinétique(T = 17°C).

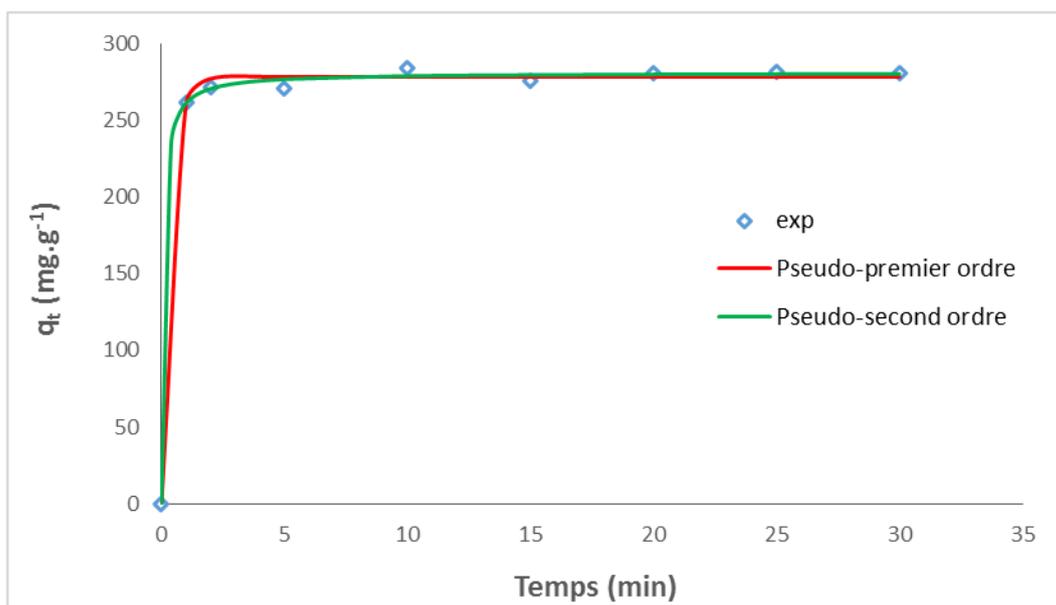


Figure 3.7 : Modélisation de la cinétique(T = 25°C).

Les paramètres cinétiques des deux modèles appliqués déterminés à l'aide de la régression non linéaire sont résumés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Paramètres cinétiques.

Pseudo-premier ordre			
$T(K)$	278	290	298
$k_1(\text{min}^{-1})$	1,598	1,309	2,765
$q_{e,exp} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	319,4	289,3	282,9
$q_{e,cal} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	305,6	285,9	278,1
R^2	0,9702	0,9918	0,9978
Pseudo-second ordre			
$T(K)$	278	290	298
$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,01065	0,00943	0,04648
$q_{e,exp} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	319,4	289,3	282,9
$q_{e,cal} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	316,0	295,3	280,8
R^2	0,9861	0,9985	0,9987

A partir du tableau 3.4, nous remarquons que les valeurs du coefficient de régression R^2 pour le modèle de pseudo-second ordre sont plus proches de l'unité que celles du pseudo-premier ordre et ce, pour les trois températures étudiées. Le modèle de pseudo-second ordre est plus adéquat pour décrire au mieux la cinétique d'adsorption de l'OTC sur charbon actif à différentes températures.

3.3. Etude de l'isotherme d'adsorption de l'OTC

3.3.1. Détermination des isothermes

La détermination des isothermes d'adsorption pour les deux températures choisies s'est faite sur la base des conditions opératoires ci-dessous.

- $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5 \text{ mg}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 =$ de 20 à 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Temps de contact $t = 120 \text{ min}$,
- Température $T = 5 \pm 1^\circ\text{C}$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$,
- pH libre
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$,
- Centrifugation : 3500 $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 30 min,
- Filtration : filtres seringues 0,45 μm .

Les concentrations résiduelles d'OTC dans les solutions ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible après centrifugation et filtration sur filtres seringues.

Les isothermes obtenus pour les deux températures considérées sont données par les figures 3.8 et 3.9.

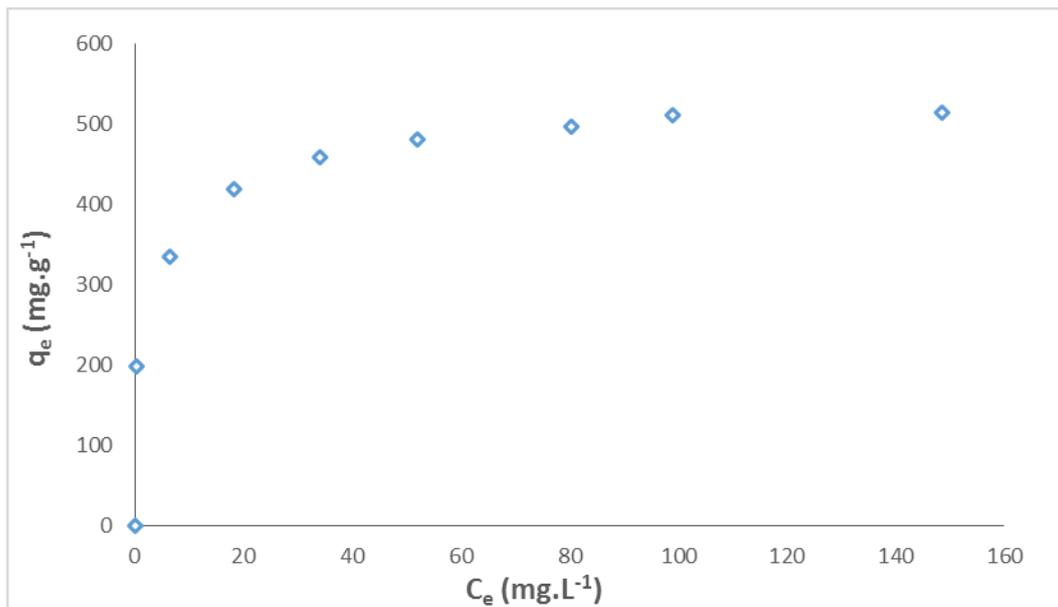


Figure 3.8 : Isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif (m=5mg ; V=50mL ; T= 5°C ; w = 500 tr.min⁻¹).

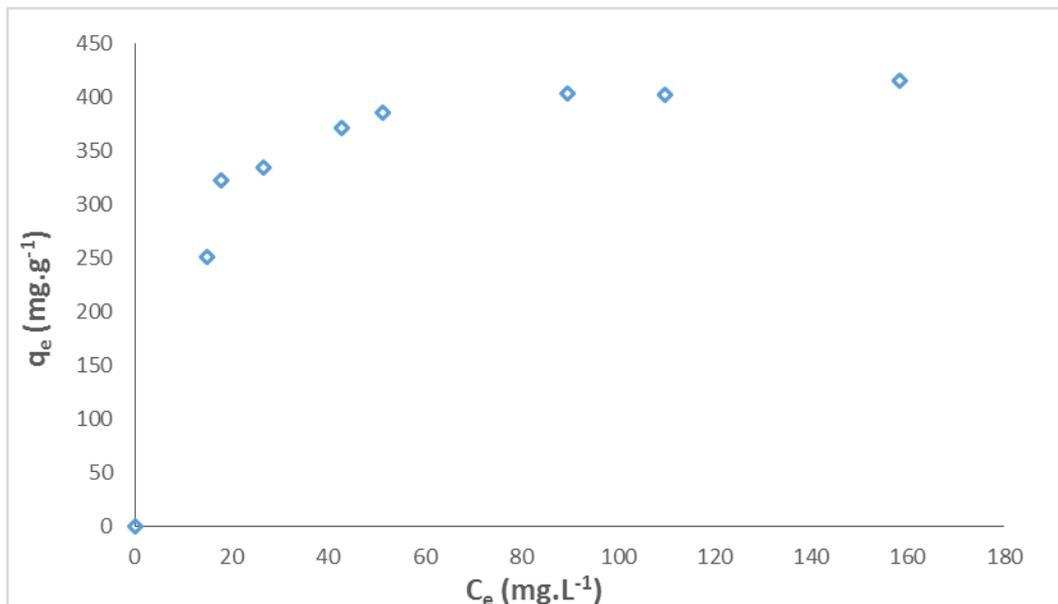


Figure 3.9 : Isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif (m=5mg ; V=50mL ; T= 25°C ; w = 500 tr.min⁻¹).

A partir des courbes 3.8 et 3.9, nous remarquons que les isothermes obtenus sont de type L.

3.3.2. Comparaison entre les isothermes

Les résultats obtenus lors de cette étude ont été comparés avec ceux obtenus à une température de 16°C (Khirouni et Merzougui, 2017), figure 3.10.

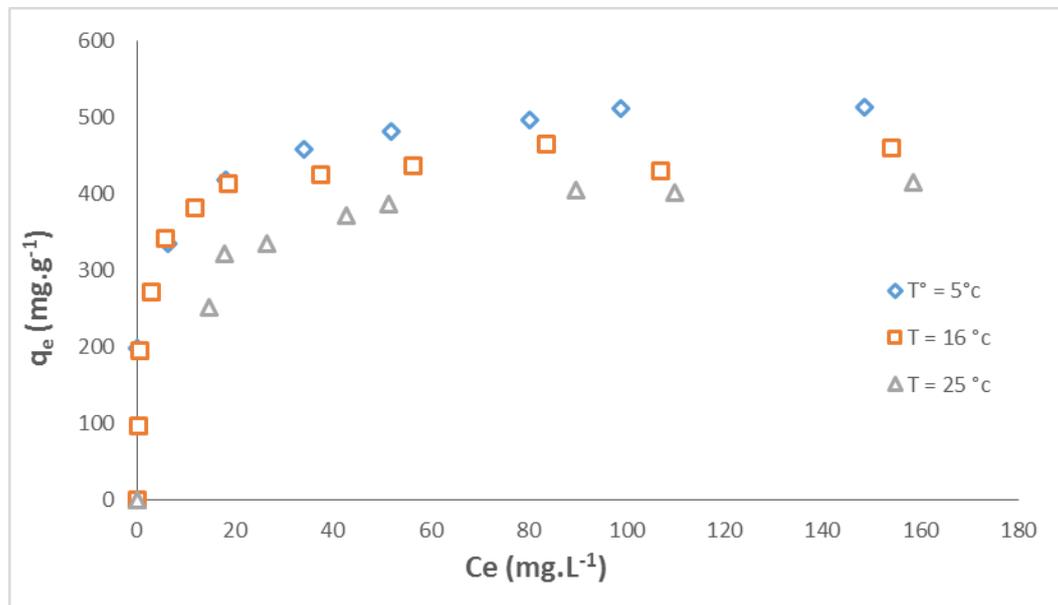


Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption pour les trois températures (m=5mg ; V=50mL ; w = 500 tr.min⁻¹).

La figure 3.10 montre une diminution de la quantité maximale adsorbée avec l'élévation de la température. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la cinétique d'adsorption. L'adsorption de l'OTC sur charbon actif est favorisée par les basses températures.

3.3.3. Modélisation des isothermes

Dans cette partie, cinq modèles ont été testés pour représenter les isothermes obtenus pour les trois températures. Afin d'identifier le modèle le plus approprié pour modéliser nos résultats, nous avons utilisé la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) et appliqué les équations de 2.5 à 2.9 pour les différentes températures. Les figures 3.11 à 3.25 schématisent cette modélisation.

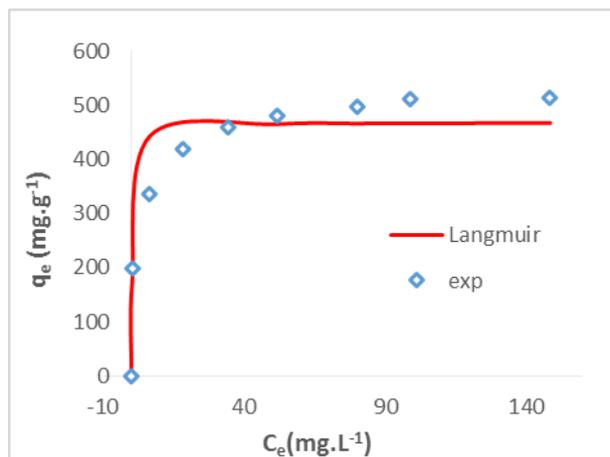


Figure 3.11 : Application du modèle de Langmuir (T=5°C).

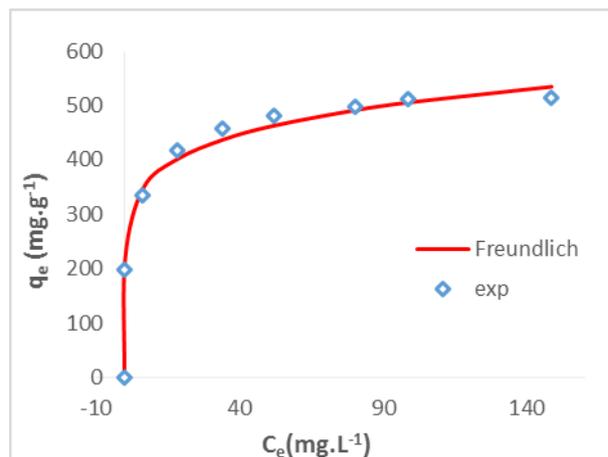


Figure 3.12 : Application du modèle de Freundlich (T=5°C).

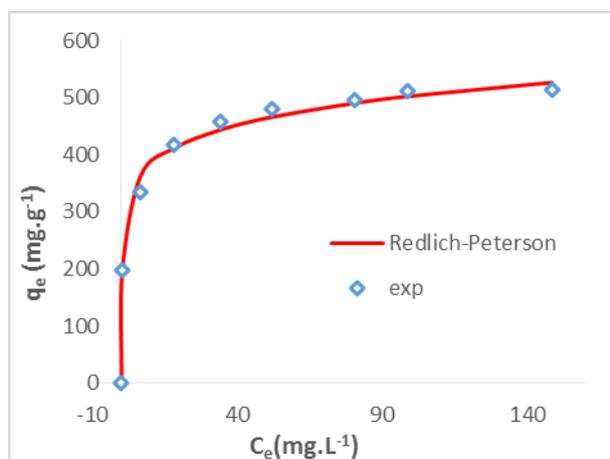


Figure 3.13 : Application du modèle de Redlich-Peterson (T=5°C).

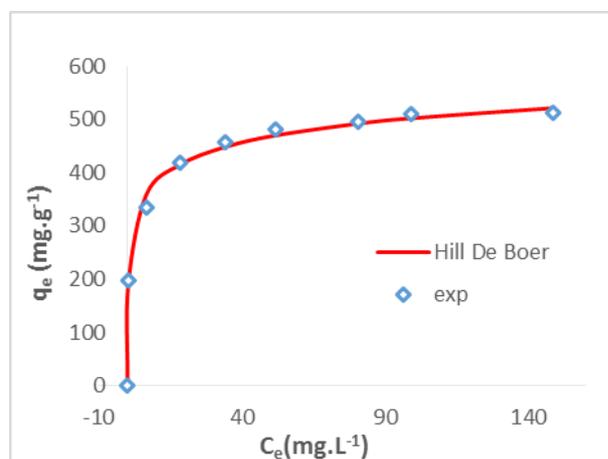


Figure 3.14 : Application du modèle de Hill-De Boer (T=5°C).

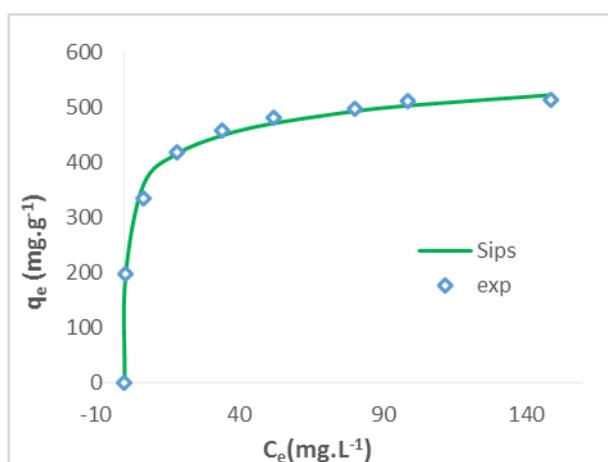


Figure 3.15 : Application du modèle de Sips (T=5°C).

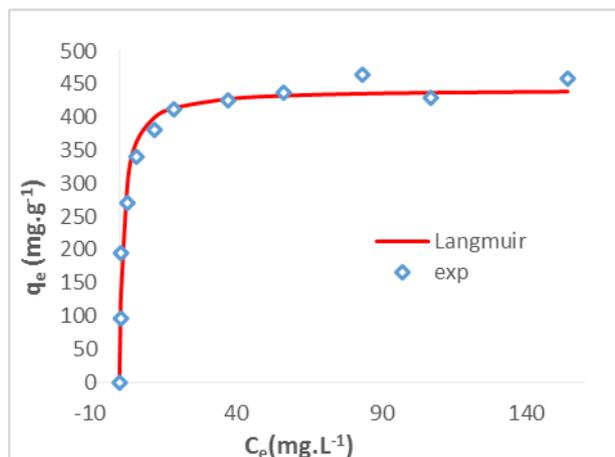


Figure 3.16 : Application du modèle de Langmuir (T=16°C).

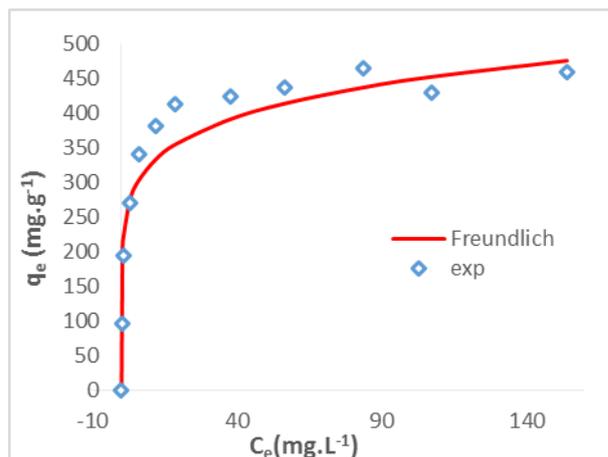


Figure 3.17 : Application du modèle de Freundlich (T=16°C).

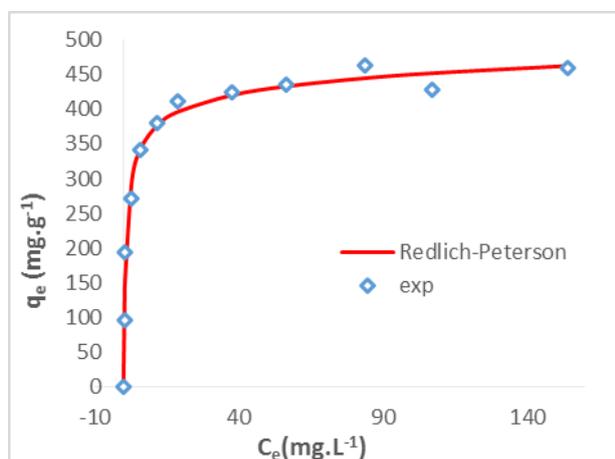


Figure 3.18 : Application du modèle de Redlich-Peterson (T=16°C).

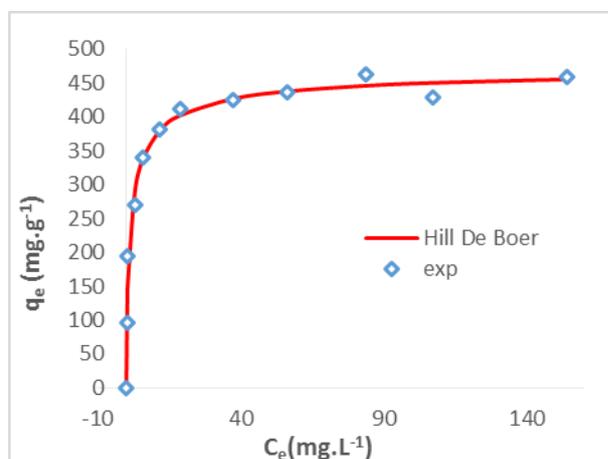


Figure 3.19 : Application du modèle de Hill-De Boer (T=16°C).

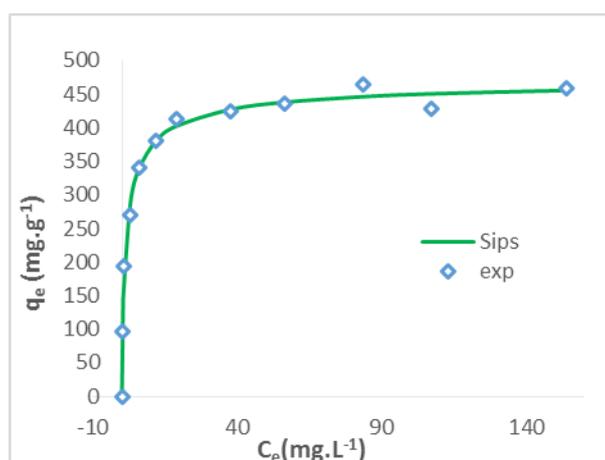


Figure 3.20 : Application du modèle de Sips (T=16°C).

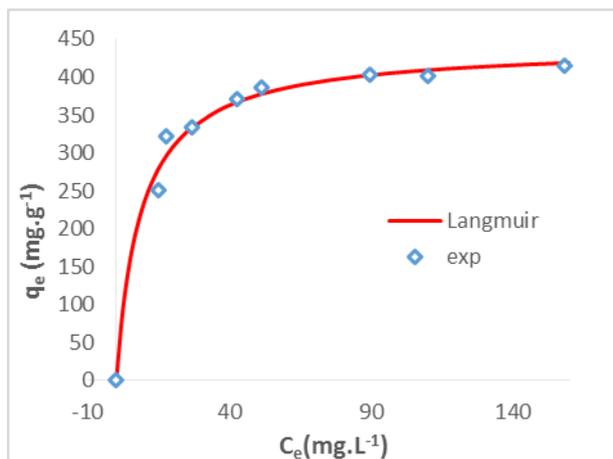


Figure 3.21 : Application du modèle de Langmuir (T=25°C).

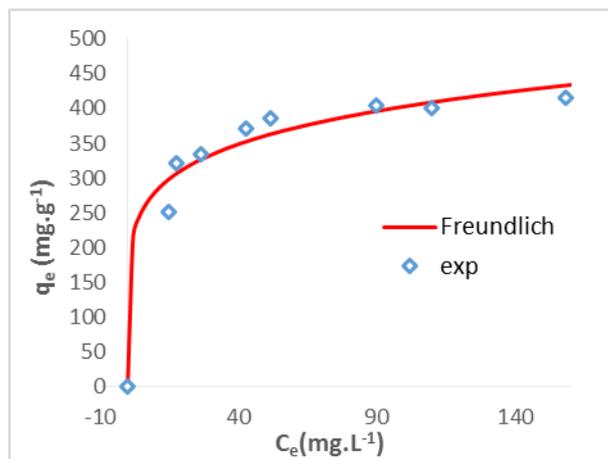


Figure 3.22 : Application du modèle de Freundlich (T=25°C).

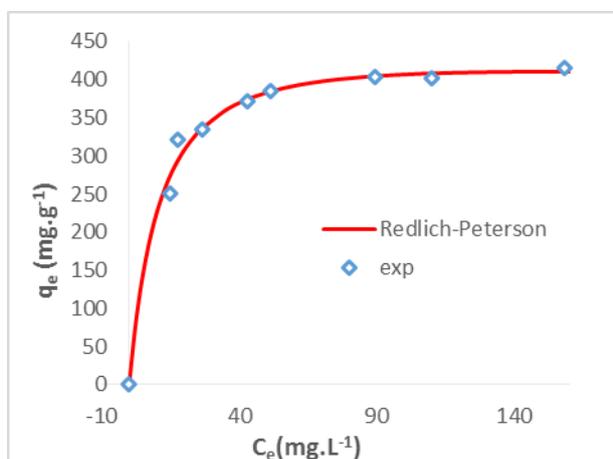


Figure 3.23 : Application du modèle de Redlich-Peterson (T=25°C).

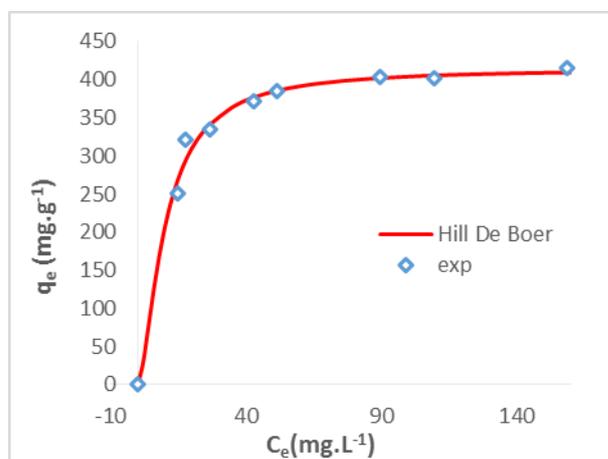


Figure 3.24 : Application du modèle de Hill-De Boer (T=25°C).

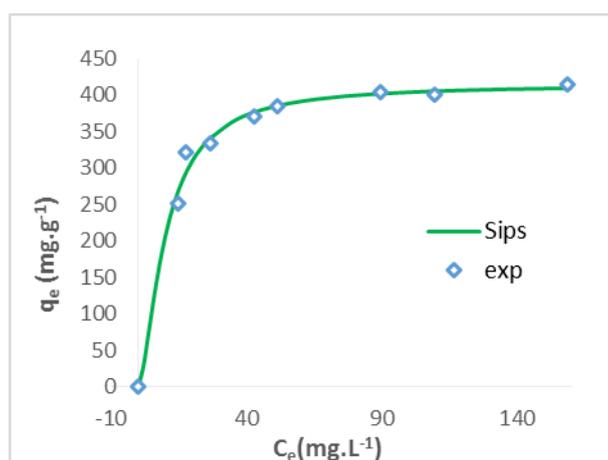


Figure 3.25 : Application du modèle de Sips (T=25°C).

Le tableau 3.5 regroupe les paramètres théoriques obtenus après modélisation

Tableau 3.5 : Paramètres des modèles appliqués.

Expérimental			
Température (K)	278	289	298
$q_{m,exp} (mg \cdot g^{-1})$	513.66	459.02	415.30
Modèle de Langmuir			
Température (K)	278	289	298
$q_m (mg \cdot g^{-1})$	468,2	442,2	441,6
$k_L (L \cdot mg^{-1})$	2,669	0,775	0,115
R^2	0,9217	0,9724	0,9889
Modèle de Freundlich			
Température (K)	278	289	298
$k_F (mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}$	269,3	236,4	194,5
(1/n)	0,137	0,139	0,158
R^2	0,9873	0,8985	0,9724
Modèle de Redlich-Peterson			
Température (K)	278	289	298
$k_{-1} (L \cdot g^{-1})$	4183,0	511,8	39,0
$k_{-2} (L \cdot mg^{-1})^\alpha$	14,100	1,461	0,006
α	0,885	0,943	1,070
R^2	0,9916	0,9828	0,9904
Modèle de Hill-De Boer			
Température (K)	278	289	298
$q_m (mg \cdot g^{-1})$	484,8	474,7	414,9
$k_H (mg \cdot L^{-1})^h$	1,878	1,377	38,830
h	0,292	0,694	1,583
R^2	0,9941	0,9843	0,9911
Modèle de Sips			
Température (K)	278	289	298
$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	484,8	474,7	414,9
$k_s (L \cdot mg^{-1})^{1/m}$	0,532	0,726	0,0256
1/m	0,292	0,694	1,583
$k_s \cdot C_e^{1/m}$	1,23	6,00	3,44
R^2	0,9949	0,9847	0,9915

Suite à ces résultats, nous remarquons que les constantes définissant les différents modèles (k_L , k_F , k_1 et k_2) ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la température.

Nous constatons que les modèles cinétiques à trois paramètres (Redlich-Peterson, Hill De Boer et Sips) présentent les valeurs les plus élevées du coefficient de régression non linéaire R^2 . De plus, nous remarquons que la combinaison des deux modèles de Langmuir et de Freundlich établie par Sips décrit au mieux les résultats expérimentaux pour toutes les températures étudiées. Ce dernier a repris le modèle de Langmuir en gardant les mêmes hypothèses mais il a introduit le terme exponentiel de la relation empirique de Freundlich pour améliorer la corrélation. Il prédit que pour des concentrations élevées ($k_s \cdot C_e^{1/m} \gg 1$) l'équation décrit le phénomène de saturation ($q = q_m$), ce qui est le cas dans notre système pour les différentes températures. Les valeurs de $1/m$ augmentent avec l'augmentation de la température indiquant que les interactions adsorbant-adsorbé deviennent plus faibles, ce qui peut expliquer la diminution de la quantité adsorbée à températures élevées.

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce master, l'influence de la température d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif a été étudiée.

La première partie de ce travail est une synthèse bibliographique qui regroupe quelques généralités sur le processus d'adsorption et son application dans le traitement de l'eau. Le rôle important du charbon actif en tant qu'adsorbant ainsi que la persistance du micropolluant traité dans le milieu aquatique ont aussi été mentionnés. L'étude de l'influence de la température sur la dégradation de l'OTC dans l'eau et sur l'adsorption de ce polluant finalise cette partie.

La partie expérimentale de ce travail est consacrée à la détermination des cinétiques et des isothermes d'adsorption à différentes températures. L'aspect thermodynamique a été examiné pour identifier la nature de cette adsorption.

Deux modèles ont été utilisés pour modéliser les cinétiques obtenues et cinq modèles ont été appliqués aux isothermes. Il ressort, de cette recherche expérimentale, les points importants suivants :

- la cinétique d'adsorption est rapide. L'équilibre est atteint à moins de 30 minutes.
- le phénomène d'adsorption pour le système étudié est favorisé à basses températures. Il est exothermique.
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter le phénomène d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif.
- Le modèle de Sips est le plus adéquat pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'OTC sur charbon actif.

Cette étude n'est pas une fin en soi, Il faut donc aller vers d'autres paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'adsorption de l'OTC sur charbon actif (pH, densité de charge de la solution, ...etc) et ce, pour pouvoir traiter des effluents réels.

Références bibliographiques

-A-

Ahmed M.J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Management* , Vol. 190, pp. 274-282.

Al-Degs Y.S, El-Barghouthi M.I, El-Sheikh A.H, Walker G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, Vol. 77, No.1, pp. 16-23, 2006.

Ali S.L. Tetracycline Hydrochloride. *Analytical profiles of drug substances*, Vol. 13, pp. 597-653, 1984.

Azara A, Rebiai K. Adsorption de l'oxytétracyclines sur bentonites modifiées. Mémoire de Projet de Fin d'Etudes, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2016.

-B-

Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Feki M., et Blanquez P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 211-212, pp. 310-317, 2012.

Bandosz T.J. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier, 2006.

-C-

Cazetta, A.L, Martins A.C, Pezoti O, Bedin K.C, Beltrame K.K, Asefa T, Almeida V.C. Synthesis and application of NeS-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 300, pp. 54-63, 2016.

Cheng D-H., Yang S-K., Zhao Y., et Chen J. Adsorption Behaviors of Oxytetracycline onto Sediment in the Weihe River, Shaanxi, China. *Journal of Chemistry*, Vol. 2013 , pp. 1-10, 2013.

Chitour C.E., Physico-chimie des surfaces : Tome 2. OPU, 2004.

Cooney D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis publishers, 1999.

-D-

Delépée R. Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole: thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.

Doi A.M., et Stoskopf M.K. The kinetics of oxytetracycline degradation in deionized water under varying temperature, pH, light, substrate, and organic matter. *Journal of Aquatic Animal Health*, Vol. 12, pp. 246-253, 2000.

Dubey S.P, Dwivedi A.D, Sillanpaa M., Gopal K. Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, No. 2, pp. 537-544, 2010.

-F-

Faust D.S., et Aly O.M. Chemistry of water treatment, 2nd Edition. Lewis publishers, 1998.

Ferrandon O, Bouabane H, Maze M. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 8, pp. 183-200, 1993.

-G-

G.Vijayakumar G, Tamilarasan R, Dharmendirakumar M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *Journal of Materials and Environmental sciences*, Vol. 3, No. 1, pp. 157-170, 2011.

Gereli G, Yoldas S, Kusoglu I.M, Yurdakoc K. Equilibrium and kinetics for the sorption of promethazine hydrochloride onto K10 montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 299, No. 1, pp. 155-162, 2006.

Gottipati R. Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of Chromium(VI) from aqueous phase : Thèse de doctorat en Génie chimique de l'Institut Nationale de Technologie de Rourkela (Inde), 2012.

-H-

Ho Y.S., et McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, pp. 451-465, 1999.

Huang M., Yang Y., Chen D., Chen L, Guo H. Removal mechanism of trace oxytetracycline by aerobic sludge. *Process safety and environmental protection*, Vol. 90, No. 2, pp. 141-146, 2012.

-J-

Jodeh S, Abdelwahab F, Jaradat , Warad, I, Jodeh W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, Vol. 20, pp. 32-38, 2016.

-L-

Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39, 1898.

-M-

Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Vol. 11, No.2, pp. 431-441, 1963.

Mihciokur H, Oguz M. Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. Vol. 46, pp. 174-182, 2016.

Mohellebi F, Kies F, Mahmoud Y, Naimi N.E. Adsorption du phénol sur le charbon de luffa cylindrica. Mémoire de Projet de Fin d'Etudes, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2013.

Mondal S, Aikat, K. Halder, G., 2016b. Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified Parthenium hysterophorus derived biochar : equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. *Ecological Engineering*, Vol. 92, pp. 158-172, 2016b.

Mondal S., Bobde K., Aikat K., et Halder G. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of Environmental Management*, Vol. 182, pp. 581-594, 2016a.

-O-

Onal Y, Akmil-Basar C, Sarıcı-Ozdemir C. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 727-734, 2007.

-P-

Pépin JM. Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Thèse en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.) à l'université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2006.

Purkait M.K., Maiti A., DasGupta S., et De S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 145, No. 1-2, pp. 287-295, 2007.

Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., et Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, Vol. 43, No. 9, pp. 2419-2430, 2009.

-R-

Rivera-Utrilla J., Gómez-Pacheco C.V., Sánchez-Polo M., López-Peñalver J.L., et Ocampo-Pérez R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, Vol. 131, pp. 16-24, 2013.

Rodríguez-Estupinan P., Giraldo L., et Moreno-Piraján J.C. Modified surface chemistry of activated carbons : Correlation with immersion enthalpy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 114, No. 1, pp. 245-251, 2013.

-S-

Sun Y, Yue Q, Gao B, Li Q, Huang L, Yao F, Xu X. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.368, No.1, pp. 521-527, 2012.

Sun Y, Yue Q, Gao B, Wang L, Gao B, Li Q. Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by $H_4P_2O_7$ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline. *Powder Technology*. Vol. 249, pp. 54-62, 2013.

-T-

Thomas W.J., et Crittenden B. Adsorption Technology and Design. Butterworth-Heinemann, 1998.

-V-

Velichkova F.A. Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2014.

-W-

Worch E. Adsorption technology in water treatment. De Gruyter, 2012.

-Y-

Yang R.T. Adsorbents : Fundamentals and applications. Wiley, 2003.

-Z-

Zarrouki M. Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de Doctorat à l'Institut National polytechnique de Grenoble, 1990.