

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



Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

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

Thème

**Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Spiramycine)
sur charbon actif**

Dounya FRAH

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

Présenté et soutenu publiquement le (29/06/2022)

Composition du jury :

Présidente	Mme A. AMRI	MCA	ENP
Promotrice	Mme F. KIES	MCA	ENP
Examineurs	M. R. BOUARAB	Pr	ENP
	Mme S. SAHI	MCA	ENP

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



Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

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

Thème

**Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Spiramycine)
sur charbon actif**

Dounya FRAH

Sous la direction de :

Mme Fairouz KIES

Maître de Conférences A (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (29/06/2022)

Composition du jury :

Présidente	Mme A. AMRI	MCA	ENP
Promotrice	Mme F. KIES	MCA	ENP
Examineurs	M. R. BOUARAB	Pr	ENP
	Mme S. SAHI	MCA	ENP

ENP 2022

Dédicaces

A mes parents que j'aime éperdument et à qui je dois tout.

A mon frère Hani et ma sœur Sourour que j'aime plus que tout.

A mon Blacky, mon petit sac à puces qui me comble d'amour et de bonheur.

A ma Mama Assia et ma grand-mère qui m'ont toujours accompagnée avec leurs prières.

A ma chère amie Ahlem, mon binôme tout au long de ces cinq années, avec qui j'ai tout
partagé.

A mes amis polytechniciens, Wafaa, Aymen et Ramzi, avec qui je garde les meilleurs
souvenirs.

A Abdallah, mon aîné, qui m'a tant aidée et toujours guidée.

Remerciements

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

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à ma Promotrice Dre F. Kies pour sa disponibilité, ses précieux conseils, ses encouragements et pour avoir partagé ses connaissances et son expertise avec moi.

Je souhaite vivement remercier Dre A. Amri pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury. Mes sincères remerciements s'adressent également au Pr R. Bouarab et au Dre S. Sahi de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je voudrais également remercier Dre O. Rebas, Responsable du Département Génie Chimique, ainsi que Pr F. Mohellebi pour avoir mis à ma disposition les moyens matériels pour mener à bien mes expériences.

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

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

Je n'oublie pas tous les enseignants du Département Génie Chimique de qui j'ai beaucoup appris.

Et enfin, l'ensemble des employés de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'ont aidée, d'une façon ou d'une autre, à l'accomplissement de ce modeste travail.

ملخص: امتزاز مضاد حيوي (سبيراميسين) على فحم منشط

الغرض من هذا العمل هو دراسة تقنية هدفها التقليل من تلوث المياه والتي تتمثل في امتزاز ملوث صيدلاني (سبيراميسين) على فحم منشط تجاري. تم إجراء الاختبارات على طريقة الدفعات أين درس تأثير عوامل مختلفة (وقت التلامس، التركيز الأولي للسبيراميسين، كتلة الفحم، درجة الحموضة في المحلول، وجود إلكتروليت ودرجة الحرارة) على كفاءة الامتزاز. يتضح من هذه الدراسة أن الكمية الممتصة تزداد مع التركيز الأولي للسبيراميسين. نموذج ايلوفيتش يصف حركية الامتزاز بشكل جيد. عملية الانتشار الداخلي هي مرحلة تتحكم في الامتزاز. إيزوثرم الامتزاز من النوع ل وتمثل جيدا بواسطة نموذج سيبس. تؤثر كتلة الفحم ودرجة الحموضة في الوسط ووجود إلكتروليت على قدرة الامتزاز. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن ظاهرة الامتزاز تلقائية، ماصة للحرارة وذات طبيعة كيميائية.

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

Abstract: Adsorption of an antibiotic (Spiramycin) on activated carbon

The objective of this study is to remove a pharmaceutical pollutant (spiramycin) from water by adsorption on a commercial activated carbon. The tests were carried out in batch mode and the influence of different parameters (contact time, initial spiramycin concentration, carbon mass, solution pH, presence of a non-common ion electrolyte and temperature) on the adsorption efficiency was studied. The experimental results show that the amount adsorbed increases with the initial concentration of spiramycin. The adsorption kinetics is well described by the Elovich model and the internal diffusion process is a significant step that controls the adsorption. The adsorption isotherm of type L is well represented by the Sips model. The carbon mass, the solution pH as well as the presence of a non-common ion electrolyte influence the adsorption capacity. The thermodynamic study indicates that the adsorption phenomenon is spontaneous, endothermic and chemical in nature.

Keywords: Adsorption, emerging pollutant, spiramycin, activated carbon, water treatment.

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

L'objectif de cette étude est d'éliminer un polluant pharmaceutique (spiramycine), présent dans le milieu aquatique, par adsorption sur un charbon actif commercial. Les essais ont été réalisés en mode batch et l'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en spiramycine, masse de charbon, pH de la solution, présence d'un électrolyte à ion non commun et température) sur l'efficacité d'adsorption a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en spiramycine. La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle d'Elovich et le processus de diffusion interne est une étape non négligeable qui contrôle l'adsorption. L'isotherme d'adsorption de type L est bien représentée par le modèle de Sips. La masse du charbon, le pH du milieu ainsi que la présence d'un électrolyte à ion non commun ont une influence sur la capacité d'adsorption. L'étude thermodynamique indique que le phénomène d'adsorption est spontané, endothermique et de nature chimique.

Mots clés : Adsorption, polluant émergent, spiramycine, charbon actif, traitement des eaux.

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	15
Partie 01 : Synthèse bibliographique.....	18
Chapitre 01 : La Spiramycine.....	19
1.1. Polluants pharmaceutiques	20
1.1.1. Contexte	20
1.1.2. Pénétration et comportement dans l'environnement.....	21
1.1.3. Impact de la contamination sur les écosystèmes.....	22
1.2. Les antibiotiques.....	23
1.2.1. Définition et mode d'action	23
1.2.2. Classification.....	24
1.2.3. Antibiotiques dans l'environnement	26
1.3. La Spiramycine.....	28
1.3.1. Historique.....	28
1.3.2. Structure et propriétés physico-chimiques.....	29
1.3.3. Présence de la spiramycine dans l'environnement	31
1.3.3.1. Concentrations de la spiramycine dans les eaux de surface.....	33
1.3.3.2. Concentrations de la spiramycine dans les stations d'épuration	33
1.3.4. Toxicité	33
1.3.4.1. Toxicité pour l'Homme	33
1.3.4.2. Toxicité pour les animaux	34
Chapitre 02 : Le charbon actif.....	36
2.1. Définition.....	37
2.2. Historique	37

2.3.	Production et matières premières	39
2.4.	Processus d'activation	40
2.4.1.	Activation physique ou thermique	40
2.4.2.	Activation chimique.....	42
2.5.	Structure.....	43
2.5.1.	Structure poreuse	44
2.5.2.	Structure cristalline	44
2.5.3.	Structure chimique	45
2.6.	Forme.....	45
2.6.1.	Charbon actif en poudre (CAP)	45
2.6.2.	Charbon actif en grain (CAG).....	46
2.6.3.	Charbon actif extrudé (CAE).....	47
2.6.4.	Fibres de carbone activé (FCA).....	47
2.7.	Utilisations.....	47
2.8.	Régénération.....	48
2.8.1.	Régénération à la vapeur.....	48
2.8.2.	Régénération thermique	49
2.8.3.	Régénération chimique	49
2.8.4.	Régénération électrochimique	49
2.8.5.	Régénération biologique	50
Chapitre 03 : L'adsorption		51
3.1.	Historique	52
3.2.	Définition.....	53
3.3.	Types d'adsorption	54
3.3.1.	Adsorption physique (physisorption).....	54
3.3.2.	Adsorption chimique (chimisorption).....	54
3.4.	Adsorbants	56

3.4.1.	Charbons actifs.....	56
3.4.2.	Argiles.....	56
3.4.3.	Zéolithes.....	57
3.4.4.	Alumines activées	57
3.4.5.	Gels de silice	58
3.4.6.	Adsorbants à base de polymères	58
3.5.	Mécanismes d'adsorption.....	59
3.6.	Isotherme d'adsorption.....	60
3.6.1.	Classification des isothermes selon Brunauer.....	60
3.6.2.	Classification des isothermes selon Giles	62
3.7.	Modélisation des isothermes d'adsorption	62
3.7.1.	Modèle de Langmuir.....	63
3.7.2.	Modèle de Freundlich	64
3.7.3.	Modèle de Toth	64
3.7.4.	Modèle de Sips.....	65
3.8.	Cinétique d'adsorption	65
3.8.1.	Modèle de pseudo-premier ordre	66
3.8.2.	Modèle de pseudo-second ordre	66
3.8.3.	Modèle d'Elovich.....	67
3.9.	Modèles de diffusion	67
3.9.1.	Modèle de diffusion externe	68
3.9.2.	Modèle de diffusion interne	69
3.10.	Thermodynamique de l'adsorption.....	69
3.11.	Facteurs influençant l'adsorption	70
3.12.	Applications de l'adsorption	73
Partie 02 : Résultats expérimentaux		75
Chapitre 04 : Caractérisation physico-chimique du charbon actif.....		76

4.1. Taux d'humidité	77
4.2. Taille des particules	77
4.3. Masse volumique réelle	77
4.4. pH	78
4.5. pH au point de charge nulle	78
4.6. Surface spécifique.....	79
4.7. Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	79
Chapitre 05 : Adsorption de la spiramycine sur charbon actif.....	81
5.1. Spectrophotométrie UV-Visible	82
5.1.1. Principe	82
5.1.2. Loi de Beer-Lambert.....	83
5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	85
5.3. Essais d'adsorption	86
5.3.1. Cinétique d'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif.....	88
5.3.1.1. Temps d'équilibre	88
5.3.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	90
5.3.1.3. Modélisation de la diffusion.....	93
5.3.2. Isotherme d'adsorption	96
5.3.3. Influence de la masse de l'adsorbant	98
5.3.4. Influence du pH initial de la solution.....	100
5.3.5. Influence de la présence d'un électrolyte à ion non commun.....	101
5.3.6. Influence de la température.....	103
Conclusion générale	106
Références bibliographiques	109

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Critères de classification des antibiotiques.	24
Tableau 1.2 : Classification des principaux antibiotiques.	25
Tableau 1.3 : Concentration des antibiotiques en ng/L dans le milieu aquatique.	27
Tableau 2.1 : Texture du charbon actif selon le précurseur.	40
Tableau 2.2 : Agent d'activation physique et les matières premières utilisés dans la production de charbon actif.	41
Tableau 2.3 : Agent d'activation chimique avec les matières premières utilisées dans la production de charbon actif.	43
Tableau 2.4 : Classification des pores.	44
Tableau 2.5 : Comparaison entre CAP et CAG.	46
Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.	55
Tableau 3.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.	59
Tableau 4.1 : Principales Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.	80
Tableau 5.1 : Conditions opératoires.	88
Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiales en spiramycine.	90
Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des trois modèles théoriques.	92
Tableau 5.4 : Paramètres du modèle de diffusion interne.	95
Tableau 5.5 : Conditions opératoires	97
Tableau 5.6 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Toth et de Sips.	98
Tableau 5.7 : Conditions opératoires.	99
Tableau 5.8 : Conditions opératoires.	100
Tableau 5.9 : Conditions opératoires.	102
Tableau 5.10 : Conditions opératoires.	103
Tableau 5.11 : Quantité adsorbée et efficacité de l'adsorption en fonction de la température.	104
Tableau 5.12 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif.	105

Liste des figures

Figure 1.1 : Evolution du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques entre 1991 et 2012.	21
Figure 1.2 : Mode d'action des antibiotiques.	24
Figure 1.3 : Structure chimique de la spiramycine.	30
Figure 1.4 : Spéciation de la spiramycine en fonction du pH.	31
Figure 2.1 : Principe du procédé d'activation physique.	41
Figure 2.2 : Principe du procédé d'activation chimique.	42
Figure 2.3 : Représentation graphique de la structure des pores du charbon actif.	44
Figure 2.4 : Comparaison entre les structures du charbon graphitique (a) et du charbon non graphitique (b).	45
Figure 2.5 : CAP.	46
Figure 2.6 : CAG.	46
Figure 2.7 : CAE.	47
Figure 2.8 : FCA.	47
Figure 3.1 : L'adsorption et la désorption.	53
Figure 3.2 : Etapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.	59
Figure 3.3 : Classification des isothermes selon l'UICPA.	61
Figure 3.4 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1974).	62
Figure 3.5 : Modèle conceptuel utilisé pour dériver l'équation de la dynamique de l'adsorption.	68
Figure 4.1 : Détermination du pH au point de charge nulle du charbon actif.	79
Figure 5.1 : Principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau	83
Figure 5.2 : Principe de la loi de Beer-Lambert.	84
Figure 5.3 : Balayage spectral de la solution de spiramycine.	85
Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage de la spiramycine.	86
Figure 5.5 : Méthode analytique en mode batch.	87
Figure 5.6 : Dispositif expérimental.	87
Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif (m=5mg, V=50mL, T=20°C, w=500 tr/min).	89

Figure 5.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=10\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).	90
Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	91
Figure 5.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=30\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	91
Figure 5.11 : Modélisation de la diffusion externe pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=10, 20$ et 30mg/L ; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).	93
Figure 5.12 : Modélisation de la diffusion interne pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=10\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).	94
Figure 5.13 : Modélisation de la diffusion interne pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).	94
Figure 5.14 : Modélisation de la diffusion interne pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=30\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).	95
Figure 5.15 : Isotherme d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60 min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	96
Figure 5.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	97
Figure 5.17 : Influence de la masse de charbon sur l'efficacité d'adsorption ($V=50\text{mL}$; $C_0=10\text{mg/L}$; temps de contact= 60min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	99
Figure 5.18 : Influence du pH sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=10\text{mg/L}$; temps de contact= 60min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	100
Figure 5.19 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $C_0=10\text{mg/L}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	102
Figure 5.20 : Influence de la température sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $C_0=10$ mg/L ; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60min ; $w=500\text{tr/min}$).	104

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	Sans unité
a_s	Constante d'équilibre de Sips	$(L/mg)^{1/n_s}$
C	Concentration de la substance absorbante	mg/L
C_e	Concentration de la solution à l'équilibre	mg/L
C_i	Constante du modèle de diffusion interne	mg/g
C_t	Concentration de la solution au temps t	mg/L
C_0	Concentration initiale de la solution	mg/L
E	Efficacité d'adsorption	%
H	Taux d'humidité	%
$I_{0\lambda}$	Intensité de la lumière transmise de longueur d'onde λ	cd
$I_{t\lambda}$	Intensité de la lumière incidente de longueur d'onde λ	cd
K_i	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	$mg/g/min^{0.5}$
K_t	Coefficient de diffusion externe	cm/min
K_D	Coefficient de partage de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant	mL/g
k_F	Constante de Freundlich caractéristique d'un couple adsorbat-adsorbant	$mg^{1-1/n}/L^n/g$
k_L	Constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption	L/mg
k_t	Constante de Toth	L/mg
k_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	g/mg/min
L	Epaisseur 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	Constante caractéristique d'un couple adsorbat-adsorbant	Sans unité
n_s	Constante du modèle de Sips	Sans unité
q_t	Quantité adsorbée	mg/g
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$q_{e,cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg/g

Liste des symboles

$q_{e,exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg/g
q_m	Quantité maximale de couverture de la monocouche	mg/g
Δq	Erreur de mesure	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mole
R^2	Coefficient de détermination	Sans unité
T	Température	K
T	Temps de contact	min
t_0	Constante du modèle de Toth	Sans unité
V	Volume de la solution	mL
V_m	Volume de méthanol ajouté	mL
V_p	Volume du pycnomètre	mL
ΔG_{ads}°	Variation de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption	kJ/mole
ΔH_{ads}°	Variation de l'enthalpie d'adsorption	kJ/mole
ΔS_{ads}°	Variation de l'entropie d'adsorption	kJ/K.mole
α	Vitesse initiale d'adsorption	mg/g/min
β	Constante de désorption	g/mg
λ	Longueur d'onde	nm
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
ε_λ	Coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution.	L/mg/cm
ρ_m	Masse volumique du méthanol	g/cm ³
$\rho_{réel}$	Masse volumique réelle	g/cm ³
ε	Porosité	%

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
ANSES	Agence Nationale de la Sécurité Sanitaire
BET	Brunauer, Emmett et Teller
Cal	Calculé
CA	Charbon Actif
CAC	Charbon Actif Commercial
CAE	Charbon actif extrudé
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Granulés
CMR	Substances chimiques cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction
ECDC	European Centre for disease prevention and Control
EMA	European Medicines Agency
Exp	Expérimental
FCA	Fibres de carbone activé
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
nd	non détecté
pdt	pendant
pH	Potentiel Hydrogène
pHzpc	pH au point de charge nulle
pKa	Constante d'acidité
pI	Point isoélectrique
pKi	Point isoélectrique
Koc	Coefficient de partage carbone organique/eau
NHS	National Health Service
SMN	Spiramycine
STEP	Station d'épuration
UV	Ultra-violet
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
VIS	Visible
WHO	World Health Organization

Introduction générale

Les humains ont toujours entretenu une relation privilégiée à l'eau car elle constitue un élément indispensable à la vie des êtres vivants et de la planète dans son ensemble. Notre relation à l'eau a évolué au cours de l'histoire et des civilisations, aujourd'hui notre niveau de connaissance et de conscience milite en faveur d'une gestion intégrée de l'eau avec une consommation durable, juste et équitable, car l'eau devient rare et difficile d'accès pour une population de plus en plus importante.

L'eau ou plus précisément H₂O est une petite molécule qui semble, à première vue, être une molécule très simple constituée de deux atomes d'hydrogène attachés à un atome d'oxygène. Sa taille, cependant, ne reflète pas la complexité de ses propriétés qui correspondent parfaitement, comme aucune autre molécule, aux exigences de la vie telle que nous la connaissons, c'est-à-dire la vie à base de carbone, (Chaplin, 2001). En effet, bien que d'autres couples composés-solvants pouvant exister dans des environnements physiques très spécifiques puissent être envisagés, les éléments essentiels à la vie à base de carbone et d'eau sont parmi les plus courants dans l'univers. Les molécules de carbone et l'eau possèdent des propriétés physiques et chimiques qui en font des couples composés-solvants optimisés (Westall et Brack, 2018).

En raison de l'importance de cette source vitale, depuis les années 1990, une attention croissante a été portée à l'introduction d'agents pharmaceutiques dans l'environnement (Barceló et Petrovic, 2007 ; Khetan et Collins, 2007 ; Zwiener, 2007). Surtout que les traitements conventionnels des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer complètement ces polluants et leurs produits métaboliques (Ellis, 2006). En outre, en raison de leur nature polaire, plusieurs produits pharmaceutiques ne sont pas adsorbés de manière significative dans le sous-sol et par la mise en décharge, et peuvent s'infiltrer dans les eaux souterraines (Heberer, 2002 ; Costanzo et al., 2005)

Parmi ces agents pharmaceutiques, une attention particulière est accordée aux antibiotiques. La présence de ces contaminants dans l'environnement constitue une menace pour la santé humaine et a un impact négatif sur les écosystèmes aquatiques et terrestres. Le devenir des antibiotiques dans l'environnement est lié au développement de la résistance aux antimicrobiens chez les microorganismes (Wu et al., 1991 ; Seifrtová et al., 2009 ; Rizzo et Belgiorno, 2012 ; Lundborg et Tamhankar, 2017 ; McKeown et Bugyi, 2016). Une partie des antibiotiques administrés est excrétée dans l'urine et les fèces en raison de leur métabolisation incomplète dans le corps humain ou animal (Wu et al. 2013). Par conséquent, ils sont libérés à de faibles concentrations dans les différents compartiments de l'environnement. Les antibiotiques sont bioactifs,

persistants et s'accumulent dans les sols, les sédiments et l'eau. Ces composés ont été récemment détectés dans les effluents d'eaux usées, les eaux de surface, les sols, les sédiments, les eaux souterraines, et parfois dans l'eau potable (Tolls, 2001 ; Tijani et al. 2013 ; Felis, 2020).

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

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré en deux parties réparties comme suit :

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

Partie 01 : Synthèse bibliographique

Chapitre 01 : La Spiramycine

1. La Spiramycine

1.1. Polluants pharmaceutiques

1.1.1. Contexte

La contamination ou pollution de divers milieux environnementaux (eau, sol et air) par des résidus de médicaments dits produits pharmaceutiques est un problème écologique grave (Mudgal et al., 2013). Les produits pharmaceutiques sont des substances utilisées par les particuliers pour des raisons de santé personnelle ou de cosmétique ou encore, par l'agro-industrie afin stimuler la croissance ou la santé du bétail. Ils comprennent une collection diversifiée de milliers de substances chimiques, et notamment les médicaments thérapeutiques prescrits sur ordonnance ou en vente libre (U.S. EPA, 2015). Les médicaments à usage humain sont en plus grande proportion par rapport à ceux à usage vétérinaire néanmoins, les animaux de compagnie sont un segment croissant du marché des produits à usage vétérinaire (Mudgal et al., 2013).

Le problème est l'absence d'une vision globale du devenir de ces médicaments une fois rejetés dans l'environnement. Des résidus de différents types de médicaments (hormones, anticancéreux, antidépresseurs, antibiotiques, etc.) ont été détectés dans divers milieux environnementaux comme les eaux de surface, les eaux usées, les eaux souterraines et les sédiments (WHO, 2011). Ces résidus médicamenteux peuvent agir à doses infimes et peuvent même se retrouver dans des réservoirs destinés à produire de l'eau potable (Raloff, 1998).

Ces résidus, lorsqu'ils ne sont pas éliminés, présentent un risque inéluctable pour les plantes, les animaux, les microorganismes, et l'homme. Le danger de ces substances sur l'environnement et l'eau en particulier suscite une prise de conscience relativement récente qui se reflète dans la littérature avec une augmentation astronomique du nombre d'études publiées sur la contamination des eaux par les polluants pharmaceutiques, figure 1.1.

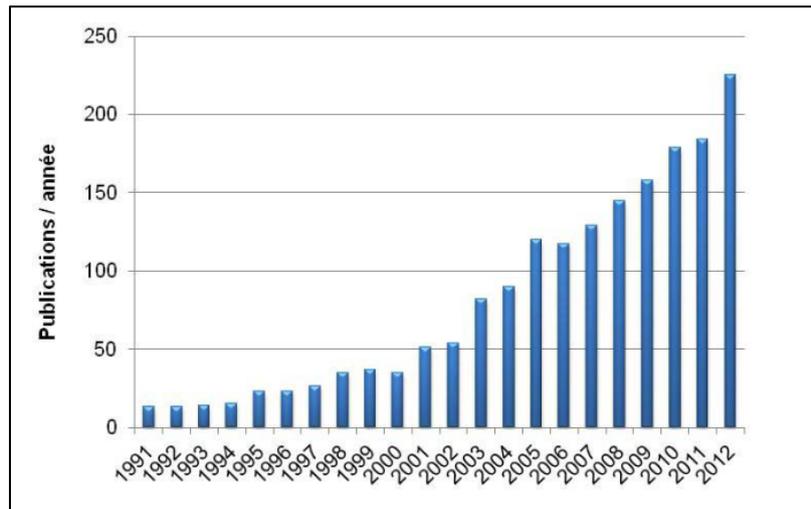


Figure 1.1 : Evolution du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques entre 1991 et 2012 (Velichkova, 2014).

1.1.2. Pénétration et comportement dans l'environnement

Une quantité allant de 30% à 90% de la dose administrée de médicaments par voie orale est généralement excrétée, dans l'urine des animaux (Alcock, 1999) et des humains (Holtz, 2006), en tant que substance active (Rang, 1999). Des quantités significatives peuvent également être excrétées dans les fèces (jusqu'à 75% dans les fèces des animaux), Halling-Sørensen (1998). Ainsi, une partie importante des médicaments, qui se retrouve dans l'environnement, provient des eaux usées domestiques (Alatrache et al., 2010).

Les eaux usées municipales sont la principale source de pollution de l'environnement par les produits pharmaceutiques. Les eaux usées des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats des décharges, constituent également une source importante. Ces médicaments sont plus ou moins éliminés par les stations d'épuration et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires et, plus rarement, les nappes phréatiques et l'eau potable. L'épandage de boues de stations d'épuration contaminées peut également entraîner une contamination par ruissellement des sols et des eaux de surface. De plus, les médicaments vétérinaires peuvent pénétrer dans le système aquatique par l'utilisation de fumier sur le terrain et peuvent également être utilisés directement en aquaculture (Velichkova, 2014). Une fois dans l'environnement, les médicaments sont transformés et transférés entre différents milieux environnementaux (eaux de surface et souterraines, sol, air). Les médicaments hautement liposolubles s'accumulent dans le tissu adipeux des animaux et entrent dans la chaîne alimentaire (Girardi et Odore, 2008). Ces

produits peuvent être dégradés en étant digérés et métabolisés par des organismes, ou par des processus physico-chimiques dans le sol et l'eau (Gobel et al., 2007). Certains produits de dégradation peuvent persister et causer des problèmes même après le traitement des eaux usées (Clara et al., 2004).

1.1.3. Impact de la contamination sur les écosystèmes

Les substances pharmaceutiques sont considérées comme des polluants et sont généralement qualifiées de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre (Roig, 2008).

Selon Boxall (2008), qui a effectué des tests toxicologiques sur les organismes aquatiques, les perturbateurs endocriniens : a 17 α -éthinyloestradiol et 17 α/β -œstradio ont un caractère toxique pour certaines populations aquatiques. Il s'agit de deux hormones de synthèse qui dérèglent le système hormonal des individus et présentent des effets néfastes sur leur reproduction (Bocaly, 2010).

Toutefois, des études ont démontré des effets inattendus causés par certaines substances (hormones, antibiotiques, régulateurs lipidiques, diurétiques, bêta-bloquants par exemple). Ces effets ont lieu au niveau moléculaire avec modifications de l'expression des gènes et/ou de l'individu avec augmentation de l'activité cardiaque, modification des comportements concernant l'action de se nourrir ou de protéger le nid par exemple (Bocaly, 2010). Toutes ces modifications auraient un impact sur les populations. En effet, Il a été par exemple prouvé que les hormones de synthèse agissaient sur la fécondité en induisant des modifications du cycle de vie des organismes aquatiques (Garric, 2008).

D'après Bocaly (2010) certaines substances pourraient être cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) et feraient même apparaître des tumeurs qui apparaissent plus ou moins longtemps après exposition.

Ces composés pharmaceutiques ont un impact sur les traitements d'épuration des eaux. Beaucoup d'entre eux utilisent une activation de la communauté biologique présente dans les eaux usées, dont des bactéries qui peuvent être affectées par certains médicaments tels que les antibiotiques (Bocaly, 2010). Effectivement, une inactivation complète du bioprocédé de stations d'épuration suite à un rejet de l'industrie pharmaceutique a déjà été observée (Montiel 2005 ; Romestaing, 2006). Cependant, aux concentrations auxquelles ils sont généralement

rejetés dans les eaux usées, les médicaments semblent avoir peu d'effet détectable sur l'efficacité des systèmes d'assainissement (Savary, 2009).

Un autre impact de cette contamination est l'accroissement de l'antibiorésistance qu'elle peut induire chez des bactéries environnementales. Ce phénomène représente un risque sanitaire potentiel pour l'homme, plutôt difficile à évaluer (Bocaly, 2010).

1.2. Les antibiotiques

1.2.1. Définition et mode d'action

Un antibiotique est une substance active contre les bactéries (NHS, 2015). Il est l'agent antibactérien le plus important pour combattre les infections bactériennes (Gallagher et MacDougall, 2012). Les médicaments à base d'antibiotiques sont largement utilisés dans le traitement et la prévention de ces infections (European Centre for Disease Prevention and Control, 2014). Alexander Fleming (1881-1955) a découvert la pénicilline moderne en 1928, dont l'utilisation généralisée s'est avérée très bénéfique en temps de guerre. Depuis, plusieurs antibiotiques ont été développés et utilisés efficacement en médecines humaine et vétérinaire (Wang et Wang, 2015). En effet, les antibiotiques ont permis de faire considérablement reculer la mortalité associée aux maladies infectieuses au cours du 20^{ème} siècle. Toutefois, l'efficacité et la facilité d'accès aux antibiotiques ont également conduit à leur surconsommation. Hélas, leur utilisation massive et répétée, que ce soit en ville ou à l'hôpital, a conduit à l'apparition de bactéries résistantes à ces médicaments. Qui plus est, les animaux d'élevage ingèrent, comme les humains, d'importantes quantités d'antibiotiques. Au final, la résistance bactérienne est devenue un phénomène global et préoccupant (Laxminarayan et al., 2013).

Un mode d'action décrit un changement fonctionnel ou anatomique, résultant de l'exposition d'un organisme vivant à une substance (Grant et al., 2010). En ce qui concerne les antibiotiques, ce type de médicaments agit à l'échelon moléculaire et ce en plusieurs étapes métaboliques indispensables à la vie de la bactérie (Bergogne et Dellamonica, 1995). Deux lieux d'action importants sont cités : la paroi et le cytoplasme (Lavigne, 2012). Selon la figure 1.2, ils agissent par :

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).

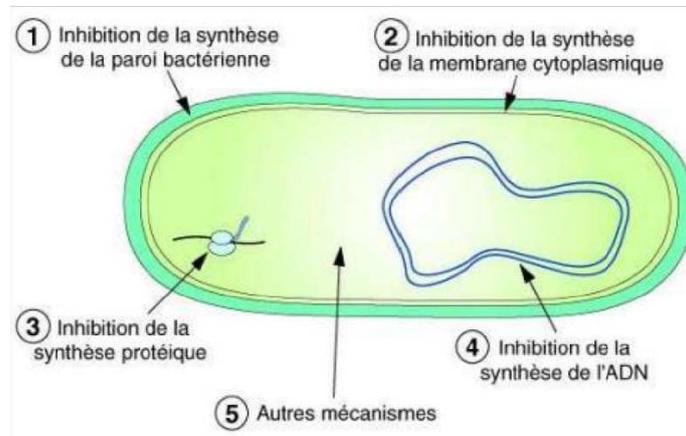


Figure 1.2 : Mode d’action des antibiotiques (Auckenthaler et al., 1992).

1.2.2. Classification

Les antibiotiques peuvent être classés selon divers critères comme le montre le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Critères de classification des antibiotiques (Mattout et Mattout, 2003).

Critère de classification	Description
Origine	Elaboré par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi-synthétique)
Mode d’action	Paroi, membrane cytoplasmique, synthèse des protéines, synthèse des acides nucléiques
Spectre d’activité	Liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large)
Nature chimique	Relative à une structure chimique de base (ex : cycle β lactame) qui permet de classer les antibiotiques en familles (β lactamines, aminosides, tétracyclines...etc.)

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 1.2.

Tableau 1.2 : Classification des principaux antibiotiques (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	- Etroit (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	- Etroit (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 maclolactonique modifié par un ou plusieurs sucres (mannose, glucosamine ou glucose)	Erythromycine Clindamycine Spyramicine Tylosine	- Large (Gram+) aérobie, 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 ou rarement à 3 oses	Streptomycine	- Etroit (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	- Etroit, meilleur sur (Gram-) - Bactéricide
Polymyxine	ATB péptidiques cycliques	Polymyxine B et E	- Infections dues à mycobactérium - Bactéricide

1.2.3. Antibiotiques dans l'environnement

La consommation mondiale de médicaments antibactériens se traduit directement par leur présence dans divers compartiments de l'environnement, y compris le milieu aquatique. Ainsi, quelques milliers de tonnes d'antimicrobiens et de leurs produits de transformation sont introduits dans l'environnement (Ji et al., 2012 ; Harnisz et al., 2015). Il convient de noter que dans l'environnement, les antimicrobiens (c'est-à-dire les antibiotiques naturels) peuvent être présents naturellement, mais la source anthropique de pollution est prédominante. Bien que cette pollution ait été initialement signalée en Asie (Bielen et al., 2017), des études récentes menées en Europe confirment la présence des antibiotiques dans les différents compartiments de l'environnement aquatique (Felis et al., 2020). Les antimicrobiens les plus fréquemment utilisés dans tous les pays européens sont les bêta-lactames et parmi eux, la sous-classe la plus populaire est celle des pénicillines. Les données de 27 pays européens, dont 25 États membres de l'Union Européenne et deux pays de l'Espace Economique Européen (Islande et Norvège), ont indiqué qu'environ 90 % de la consommation de produits pharmaceutiques antibactériens se réfèrent à la consommation hors milieu hospitalier (ECDC, 2018).

La pollution des eaux de surface, des eaux souterraines et même de l'eau potable par les antibiotiques peut provenir de sources ponctuelles et de sources diffuses (Barbosa et al., 2016). Les stations d'épuration (STEP) sont très souvent indiquées comme étant la principale source ponctuelle de pollution par les produits pharmaceutiques antibactériens. Dans les stations d'épuration, les antibiotiques peuvent principalement subir une transformation, une biodégradation ou une sorption sur les boues activées et des précipitations, en fonction de la technologie utilisée et également des propriétés physiques, chimiques et biochimiques d'un composé donné (Ternes et Joss, 2007). Cependant, dans la plupart des cas, un tel traitement n'élimine pas complètement ces substances, de sorte qu'elles peuvent toujours être détectées dans les eaux usées traitées (Loos et al., 2013 ; Michael et al., 2013). Le rejet d'eaux usées traitées de manière conventionnelle entraîne la libération des antibiotiques dans les compartiments du milieu aquatique comme les ruisseaux, les rivières, les lacs et le milieu marin (Lapworth et al., 2012). Ces composés peuvent également atteindre le sol et les eaux souterraines lors de la récupération de l'eau à des fins d'irrigation. En conséquence, les antibiotiques peuvent potentiellement s'accumuler dans les sols, être absorbés par les cultures ou s'infiltrer dans les eaux souterraines (Shenker et al., 2011). Les sources diffuses d'antibiotiques dans le milieu aquatique sont : les eaux de ruissellement ou de drainage des zones agricoles et d'élevage, les lixiviats de décharges non contrôlées et autres types de

lessivage (Vymazal et Březinová, 2015). Les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent constituer la principale source de pollution par les antibiotiques dans les zones agricoles ou dans les bassins versants dominés par l'activité agricole. Ces antibiotiques peuvent se propager dans l'environnement par différentes voies. Les sources les plus importantes sont les fermes et les aquacultures, mais aussi l'élimination inappropriée des conteneurs usagés et des médicaments ou aliments du bétail non utilisés. L'administration d'une grande quantité de produits pharmaceutiques vétérinaires au bétail d'élevage est la principale source de médicaments dans l'environnement terrestre (Knäbel et al., 2016). D'après le tableau 1.3, les concentrations de ces antibiotiques dans les divers compartiments de l'environnement aquatique varient entre quelques ng/L et quelques µg/L.

Tableau 1.3 : Concentration des antibiotiques en ng/L dans le milieu aquatique (Felis, 2020).

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

Les concentrations les plus élevées des résidus antibiotiques se trouvent dans les eaux usées et les eaux de surface, qui sont souvent des eaux traitées et, dans de nombreux cas, des eaux usées non traitées et des émissions provenant de diverses sources. La présence d'agents

antimicrobiens dans le milieu aquatique pose problème dans le cadre de la fermeture partielle du cycle de l'eau et de la réutilisation des eaux usées traitées à différentes fins (Terness et Joss, 2007). Il a été démontré aussi que les rejets des industries pharmaceutiques peuvent poser un problème écologique et de santé publique important en raison de leur toxicité pour les organismes aquatiques et des risques de favoriser le développement et la propagation de la résistance aux antibiotiques (Bielen et al., 2017).

1.3. La Spiramycine

1.3.1. Historique

La spiramycine a été décrite en 1954 par Pinnert-Sindico, Ninet, Preud'Homme et Cosar (Pinnert-Sindico et al., 1954). La molécule a été isolée en 1951 à partir d'une bactérie jusqu'alors inconnue, *Streptomyces ambofaciens* (Tadeusz Korzybski, 2013). Cette bactérie est issue d'une culture prélevée de la région de Péronne en France (Somme, Nord-Pas-De-Calais-Picardie), Laakel (1992). Le spectre bactérien de la spiramycine est similaire à celui de l'érythromycine, de la troléandomycine et de la carbomycine, trois molécules appartenant à la famille des macrolides. Deux ans plus tard, les chercheurs suisses Corbaz, Ettliger et leur équipe ont décrit un nouvel antibiotique qu'ils ont nommé foromacidine. En comparant les structures de la spiramycine et du foromacidine, il s'est avéré qu'il s'agissait de la même molécule (Tadeusz Korzybski, 2013).

François en 1955 et Michel en 1958 ont montré que la spiramycine inhibe la désamination de divers acides aminés par le microbiote intestinal du porc (propriété de nombreux antibiotiques). Ils ont établi une corrélation entre la stimulation de la croissance in vivo et l'inhibition du catabolisme de l'arginine in vitro. Selon leurs travaux, la spiramycine a le taux d'inhibition le plus élevé de tous les antibiotiques (taux d'inhibition de 114 % contre la chlortétracycline) (Calet et al., 1973).

En février 1961, des chercheurs ont pu mettre en évidence l'action de la spiramycine sur la croissance du porc, confirmant ainsi les résultats in vivo de François et Michel (Calet et al., 1973).

Conrad, Nelson et Beeson en 1959 et Hays et Speer en 1960 ont démontré l'efficacité de la spiramycine dans l'alimentation des porcs pour la croissance et la conversion alimentaire (Calet et al., 1973).

En 1955, la spiramycine orale est dénommée « Rovamycine » par la société Rhône-Poulenc Rorer. En 1958, l'activité de la spiramycine contre le parasite *Toxoplasma gondii*, agent de la toxoplasmose, est découverte. Ce n'est qu'une décennie plus tard que le traitement de la toxoplasmose chez les femmes enceintes a commencé. La production de spiramycine pour administration parentérale a débuté en 1987 (Vacek, 1994).

En 1993, Olukoshi et Packter ont émis l'hypothèse que les réserves lipidiques (triglycérides) seraient la source des précurseurs de la biosynthèse des antibiotiques (Olukoshi et al., 1994). Par la suite, en 1999, Schauner et son équipe ont démontré l'importance des lipides intracellulaires pour la production de la spiramycine (Schauner et al., 1999).

Actuellement, la spiramycine peut être utilisée pour traiter les infections des oreilles, du nez, de la gorge et des voies respiratoires causées par des bactéries gram-positives et certaines bactéries gram-négatives. Elle convient au traitement de l'otite moyenne, de la parodontite, de la sinusite aiguë et des bronchites chroniques et surinfectées ou bien aiguës. Elle peut également être utilisée pour traiter les rhumatismes articulaires aigus et la toxoplasmose. En association avec le métronidazole, la spiramycine est utilisée dans la prise en charge d'infections odontostomatologiques (Vidal, 2022). Outre son utilisation chez l'homme, la spiramycine est utilisée pour traiter et prévenir les maladies animales. Cet antibiotique est également employé comme promoteur de croissance pour les animaux d'élevage (chevaux, poulets de chair, chèvres, moutons, veaux pré-ruminants, bovins et poissons), Horie et al. (2004).

1.3.2. Structure et propriétés physico-chimiques

La spiramycine (figure 1.3) est un antibiotique et un antibactérien, de la classe des macrolides, composée d'un cycle central à 16 atomes (Nouioui et al., 2018). Produite par la bactérie *Streptomyces ambofaciens*, elle inhibe la synthèse protéique bactérienne par fixation au ribosome bactérien.

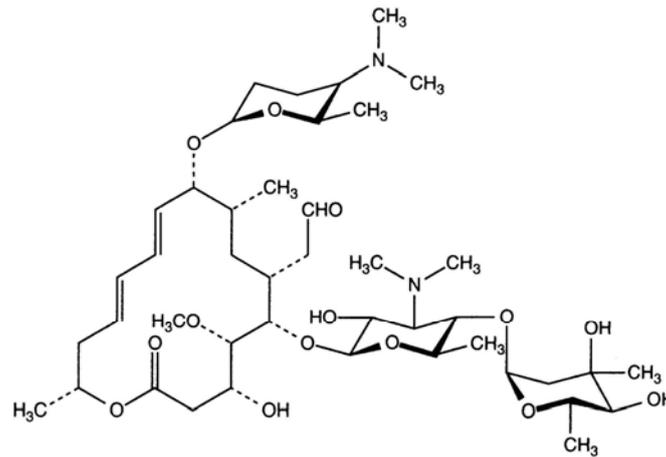


Figure 1.3 : Structure chimique de la spiramycine (Calza et al., 2009).

- ❖ Sa formule brute est : $C_{43}H_{74}N_2O_{14}$,
- ❖ Sa Nomenclature s'écrit : 2-[(4R,5S,6S,7R,9R,10R,11E,13E,16R)-6-[[[(2S,3R,4R,5S,6R)-5-[[[(2S,5S,6S)-4,5-dihydroxy-4,6-dimethyloxan-2-yl]oxy]-4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxy]-10-[[[(2R,5S,6R)-5-(dimethylamino)-6-methyloxan-2-yl]oxy]-4-hydroxy-5-methoxy-9,16-dimethyl-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-11,13-dien-7-yl]acetaldehyde
- ❖ La molécule de spiramycine est composée de plusieurs groupements : Aglycone, Forosamine, Mycaminose et Mycarose.
- ❖ Son nom commercial et autres noms associés sont : Spiramycine, Rovamycine pour la spiramycine seule et Bi Missilor, Byrodogyl ou bien Rodogyl lorsqu'elle est associée au métronidazole.

La spiramycine se présente sous la forme d'une poudre blanche avec des reflets de couleur jaune, légèrement odorante et légèrement hygroscopique.

La spiramycine qui a une masse molaire de 843,053 g/mole, un point de fusion à 135,5°C, est une molécule à caractère basique possédant deux pKa : 7,88 et 9,28 (Royal Soc Chem, 2015). Elle est légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'acétonitrile et le méthanol, presque entièrement soluble (>99,5) dans l'éthanol (O'Neil, 2013).

En tant que composé ionique, la spiramycine a différentes formes à différentes conditions de pH. La distribution de la charge et les principales espèces de la molécule de spiramycine en fonction du pH du milieu sont données par la figure 1.4.

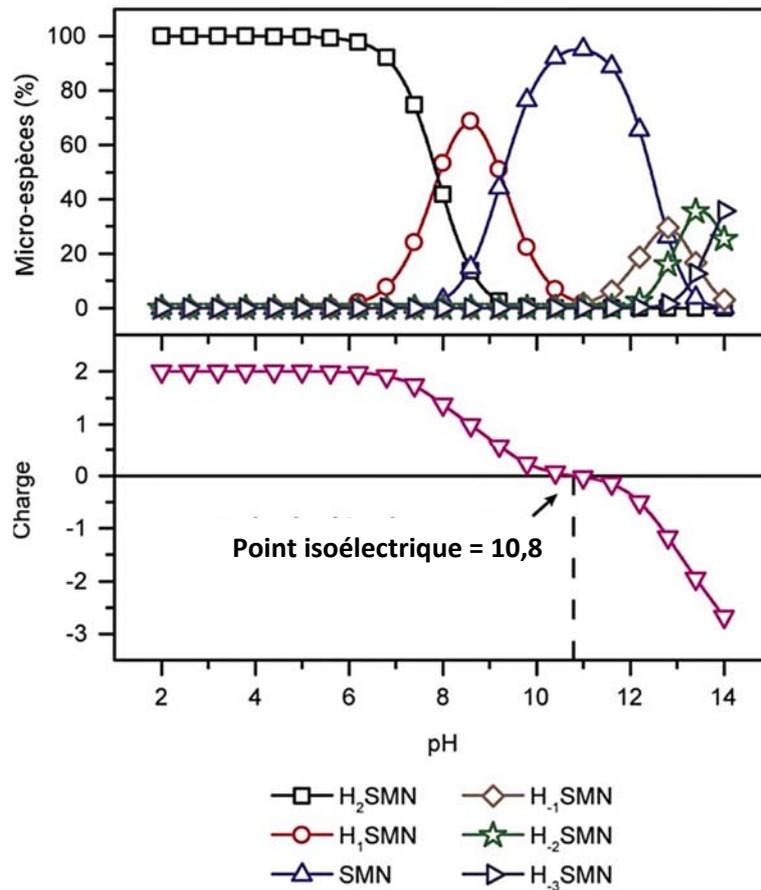


Figure 1.4 : Spéciation de la spiramycine en fonction du pH (El Maataoui et al., 2019).

Le point isoélectrique (pI ou pKi) est le pH auquel la molécule a une charge nette égale à zéro. À des valeurs de pH inférieures à la constante du pI, la molécule a une charge nette positive. Cependant, elle a une charge nette négative lorsque le pH est supérieur à la constante du pI. Lorsque le pH de la solution est inférieur au point isoélectrique (pI = 10,8), la spiramycine (SMN) existe principalement sous forme cationique (espèces protonées H₂SMN et H₁SMN). Progressivement, lorsque le pH de la solution augmente pour atteindre la constante du pI, les molécules de spiramycine existent principalement sous forme neutre (espèces SMN). De plus, lorsque le pH de la solution augmente encore et devient supérieur à la constante du pI, la forme neutre diminue et la forme anionique devient prédominante (espèces déprotonées H₋₁SMN et H₋₂SMN), El Maataoui et al. (2019).

1.3.3. Présence de la spiramycine dans l'environnement

La production et l'utilisation de la spiramycine en tant qu'antibiotique (Sams, 2000) peuvent entraîner son rejet dans l'environnement par le biais de divers flux de déchets (Goossens et al.,

2007). Si elle est libérée dans l'air, sa tension de vapeur estimée à $9,9 \times 10^{-31}$ mm Hg à 25 °C indique que la spiramycine existerait uniquement dans la phase particulaire dans l'atmosphère (Bidleman, 1988 ; US EPA, 2012) et peut être éliminée par dépôt humide ou sec (Thiele-Bruhn, 2003). La spiramycine contient des chromophores qui absorbent à des longueurs d'onde supérieure à 290 nm (Lyman et al., 1990) et, par conséquent, peut être sensible à la photolyse directe par la lumière du soleil. Si elle est libérée dans le sol, la spiramycine devrait avoir une mobilité élevée basée sur un Koc estimé à 140 (Swann et al., 1983 ; US EPA, 2012). Cependant, les valeurs de ses pKa indiquent que ce composé existerait presque entièrement sous forme de cation dans l'environnement et les cations s'adsorbent généralement plus fortement sur les sols contenant du carbone organique et de l'argile que leurs homologues neutres (Doucette, 2000). La volatilisation de la spiramycine, à partir des surfaces humides du sol, devrait être un processus important à cause de ses pka élevés et sa constante de loi de Henry de 9×10^{-35} atm.m³/mole (US EPA, 2012). En revanche, elle ne devrait pas se volatiliser des surfaces de sol sec en raison de sa tension de vapeur. La biodégradation de la spiramycine est de 70 % en 28 jours de digestion dans du fumier de volaille dans des conditions aérobies et de 95 % en 32 jours de digestion par des boues dans des conditions anaérobies (Thiele-Bruhn, 2003), ce qui suggère que la biodégradation est un processus important, mais qui reste relativement lent, du devenir environnemental dans le sol et l'eau (Zhu et al., 2014).

Si elle est libérée dans l'eau, la spiramycine devrait, d'après son Koc, s'adsorber sur les solides en suspension et les sédiments (Swann et al., 1983 ; US EPA, 2012). La volatilisation à partir de la surface de l'eau ne devrait pas être un processus important du devenir de ce composé (Lyman et al., 1990). L'hydrolyse de la spiramycine dans l'environnement (pH de 4 à 9) n'a pas pu être observée et n'est donc pas un processus important du devenir environnemental de ce polluant pharmaceutique (Mitchell et al., 2015).

La spiramycine est un composé liposoluble qui traverse aisément les membranes cellulaires par diffusion passive. La spiramycine est faiblement liée aux protéines plasmatiques. En revanche, sa distribution tissulaire est importante, avec des concentrations élevées en particulier dans les sécrétions bronchiques, le parenchyme pulmonaire, les macrophages alvéolaires, les mamelles et le lait. La spiramycine peut ainsi contaminer toute la chaîne alimentaire (ANSES, 2022). A titre d'exemple, Furusawa (1999) a trouvé que les œufs, de poules nourries pendant sept jours avec un aliment contenant 400 ppm de spiramycine, pouvaient contenir entre 0,32 (jaune d'œuf) et 0,40 ppm (blanc d'œuf), et jusqu'à 11,48 ppm d'antibiotique dans le foie de la volaille.

1.3.3.1. Concentrations de la spiramycine dans les eaux de surface

La spiramycine a été détectée dans des échantillons d'eau de surface prélevés dans les rivières italiennes Po à Chivasso, Mezzano et dans la rivière Lambro à Parco Lambro à 43,80 ; 9,79 et 74,20 ng/L, respectivement. Elle n'a pas été détectée (limite de détection 0,05 ng/L) dans les autres sites d'échantillonnage de Boscone, Piacenza, Cremona, Casalmaggiore, Pieve Saliceto le long de la rivière Po (Calamri et al., 2003). La spiramycine a été détectée dans les eaux de surface aux Pays-Bas ; les lieux d'échantillonnage, les dates et les concentrations n'ont pas été mentionnés (Walraven, 2008). La spiramycine a également été détectée dans quatre réservoirs qui fournissent de l'eau potable dans le nord de la Chine (Li, 2014).

1.3.3.2. Concentrations de la spiramycine dans les stations d'épuration

Dans des échantillons d'influents et d'effluents de stations d'épuration provenant de six villes d'Italie, la spiramycine a été trouvée à des concentrations non détectées à 47 mg/jour/1000 habitants (4,8 médianes) et de 12 à 418 mg/jour/1000 habitants (35 médianes), respectivement (Castiglioni et al., 2006). En Chine, des échantillons provenant de 8 stations d'épuration de Beijing ont été analysés. La spiramycine a été détectée dans 6 des 8 échantillons d'influents à une concentration allant de 0,0092 à 0,16 µg/L et dans 4 des 8 échantillons d'effluents à une concentration comprise entre 0,0038 et 0,032 µg/L. La spiramycine a été détectée dans 83 % des 35 échantillons de boues d'épuration provenant des mêmes stations à une concentration moyenne, médiane et maximale de 7,8 ; 7,0 et 32 µg/kg de poids sec, respectivement (Gao et al., 2012).

1.3.4. Toxicité

1.3.4.1. Toxicité pour l'Homme

Il a été rapporté que la spiramycine provoque des dermatites de contact en milieu professionnel. Un homme qui travaillait dans une usine d'aliments pour animaux a développé une dermatite de contact allergique due à la spiramycine en suspension dans l'air. Le patient souffrait de poussées récurrentes de lésions eczémateuses sur les zones non couvertes pendant les périodes de travail (Guerra et al., 1991).

D'après Verdun et al. (1997), la spiramycine peut provoquer des réactions d'hypersensibilité. En effet, une rhino-conjonctivite et une toux spasmodique ont été observées chez une femme de 34 ans manipulant de la poudre de spiramycine dans une usine pharmaceutique. Les symptômes sont apparus dans les premières heures suivant le contact avec le médicament et ont continué pendant plusieurs heures après avoir quitté son lieu de travail. Un an après avoir commencé à travailler dans l'industrie pharmaceutique, un technicien de maintenance non atopique de 35 ans a développé des crises d'éternuements, de toux et d'essoufflement. Des tests de provocation par inhalation effectués à l'hôpital avec des quantités progressivement croissantes de spiramycine ont reproduit ses symptômes et ont conduit au développement de réactions asthmatiques tardives. En outre, deux cas d'asthme bronchique dû à la spiramycine chez des ouvriers d'une usine pharmaceutique ont été signalés. Les sujets se sont plaints de toux, d'essoufflement et de symptômes d'asthme au travail lorsqu'ils sont entrés en contact avec la poudre de spiramycine. Les symptômes ont disparu après une absence du travail de plus de 3 jours (Davies et al., 1975).

1.3.4.2. Toxicité pour les animaux

Des groupes de 2 singes mâles et 2 singes femelles (*Macaca fascicularis*) ont reçu des injections intraveineuses quotidiennes de 0, 240.000, 360.000 et 540.000 UI/kg pc/jour d'adipate de spiramycine pendant 5 jours. Une hypersalivation s'est produite pendant l'injection dans les deux. Une hypotonie musculaire et une spasticité nauséuse sont apparues chez plusieurs singes recevant la dose élevée et chez un singe recevant la dose faible. Aucune anomalie du poids corporel n'a été observée, mais la consommation de nourriture a été réduite chez tous les animaux traités. Une légère diminution de l'hémoglobine, du nombre de globules rouges et de l'hématocrite a été notée chez les animaux ayant reçu la dose élevée (WHO,1991).

Dans une étude alimentaire à court terme au cours de laquelle des rats ont reçu l'équivalent de jusqu'à 3900 mg/kg pc pendant 13 semaines, les seuls effets majeurs notés ont été une réduction du nombre de neutrophiles chez certains animaux recevant des doses moyennes et élevées, et la dilatation du cæcum (WHO, 1991). Dans une autre étude alimentaire chez le rat, les animaux ont reçu jusqu'à l'équivalent de 720 mg/kg pc/jour pendant un an. Une réduction du poids corporel des femelles recevant les doses élevées, et des augmentations du poids relatif du foie, des reins et des surrénales à des niveaux de dose élevés chez les animaux des deux sexes. Une

déplétion du glycogène hépatique s'est produite à tous les niveaux de dose, mais pas chez les témoins (Johnson, 1962a ; Johnson, 1962b).

Chez les chiens bâtards ayant reçu 500 mg/kg pc/jour pendant une période allant jusqu'à 56 jours, une réduction de la spermatogenèse, une atrophie des testicules et des lésions rénales ont été observées (EMA, 2015). Lorsque des chiens beagles ont reçu par voie orale de la spiramycine à une dose pouvant atteindre l'équivalent de 150 mg/kg pc/jour pendant deux ans, des lésions testiculaires ont été constatées et des changements dégénératifs se sont produits dans d'autres organes (EMA, 2015).

Dans des études de tératogénicité chez la souris, des doses orales de spiramycine allant jusqu'à 400 mg/kg pc administrées du 5 au 15^e jour de gestation n'ont eu aucun effet sur l'issue de la grossesse. Des doses intraveineuses allant jusqu'à 84 mg/kg pc/jour administrées du 6 au 15^{ème} jour de gestation à des rats et du 6 au 19^{ème} jour à des lapins n'ont eu aucun effet sur le développement, mais des doses orales de 200 et 400 mg/kg pc/jour chez le lapin ont provoqué une hypertrophie du cæcum chez les mères (Pasquet, 1971). Des groupes de 20 rates enceintes ont été traités par voie intraveineuse aux jours 6 à 15 de la gestation avec des doses de 0 ; 90000 ; 180000 et 270000 UI/kg pc/jour d'adipate de spiramycine. La plus forte dose administrée a produit une ataxie et des tremblements brefs (5 minutes) immédiatement après l'administration. Une réduction légère mais significative du poids des fœtus est survenue à la dose intermédiaire, mais toutes les valeurs sont restées dans les limites des contrôles historiques. Aucune incidence accrue d'anomalie fœtale n'a été notée lors de cette étude (Boyd, 1957). Dans une autre étude où des rats mâles ont reçu des doses de 30 mg/kg pc/jour pendant 8 jours par une voie non spécifiée, des anomalies mitotiques et méiotiques dans les spermatogonies ont été notées. Des résultats négatifs ont été obtenus avec l'adipate et l'embonate de spiramycine dans un test de mutation directe sur des cellules de mammifères in vitro, dans un test cytogénique in vitro et dans le test du micronoyau chez la souris (Timmermans, 1974).

Chapitre 02 : Le charbon actif

2. Le charbon actif

2.1. Définition

Le charbon actif, aussi nommé charbon activé ou carbone activé (Office québécois de la langue française, 1987) est une large gamme de matériaux à base de carbone amorphe (Chand et Goyal, 2005). Il est couramment utilisé pour filtrer les contaminants de l'eau et de l'air. Il est préparé de manière à avoir des pores de petite taille et de faible volume qui augmentent sa surface (Chada et al., 2012 ; Soo et al., 2013). Un charbon actif peut être considéré comme un espace moléculaire, cet espace étant contenu dans un réseau tridimensionnel d'atomes de carbone disposés en couches composées de structures cycliques assemblées de manière quelque peu imparfaite.

Des matériaux sources (parents ou précurseur) assez divers sont actuellement utilisés dans la production de charbon actif. Les structures produites par leur carbonisation peuvent être considérées comme des segments de feuilles de graphène, de différentes tailles atteignant des dimensions nanométriques et un degré de perfection, liés entre eux d'un nombre infini de façons (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006).

En raison de son haut degré de microporosité, un gramme de charbon actif a une surface supérieure à 3000 m² (Dillon et al., 1989), sachant que ce dernier avant activation, a une surface spécifique comprise entre 2 et 5 m²/g (Lehmann et Joseph, 2009).

Le succès et l'utilisation continue des charbons actifs sont une conséquence directe de l'unicité et de la polyvalence des charbons actifs. Un matériau aussi unique et polyvalent a naturellement attiré l'attention d'un large éventail de chercheurs, depuis les ingénieurs hydrauliques, les groupes environnementaux, les ingénieurs concepteurs, jusqu'aux chimistes, physiciens, mathématiciens et modélisateurs informatiques (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006).

2.2. Historique

Dans les temps anciens à l'Antiquité d'Hippocrate (400 av. J.-C.), le charbon actif a été utilisé à des fins médicinales et par les Égyptiens (1550 av. J.-C.) pour la purification de l'eau (Lodewyckx et Bandosz, 2006 ; Wisniak, 2018) mais il a fallu attendre 1773 pour que l'adsorption par charbon actif soit découverte par Scheele (Bubanale, 2017).

Au 18^{ème} siècle :

- En 1773, Scheele a découvert le pouvoir d'adsorption du charbon de bois par l'utilisation de l'adsorption des gaz sur la surface du charbon.
- En 1785, Lowitz a étudié l'utilisation du charbon de bois dans diverses décolorations de solutions aqueuses. Il s'agit de la première application du charbon de bois en phase liquide.
- En 1793, Kehl a montré que le charbon de bois préparé à partir de tissu animal peut être utilisé dans l'élimination de la couleur d'une solution aqueuse.
- En 1794, une raffinerie de sucre anglaise a découvert que le charbon dérivé du bois pouvait être utilisé comme agent de décoloration. Cette découverte a révolutionné l'industrie sucrière qui cherchait un moyen de produire un sucre plus blanc et plus attrayant.

Au 19^{ème} siècle :

- En 1805, Delessert a montré que le charbon de bois pouvait être employé pour la décoloration de la liqueur de betterave.
- En 1822, Bussy a préparé le premier charbon actif à partir d'une combinaison d'activations physique et chimique en chauffant du sang avec de la potasse. Il s'est avéré que ce charbon est 50 fois plus efficace que le charbon d'os.
- En 1856, Stenhouse a préparé du charbon en chauffant un mélange de farine, de goudron et de carbonate de magnésium.
- En 1862, Lipscombe a préparé du charbon pour purifier de l'eau potable.
- En 1865, Hunter a préparé du charbon actif, à partir de la coque de noix de coco, qu'il a utilisé pour l'adsorption de gaz.
- En 1868, Winsor a préparé du charbon actif à partir de déchets de papeterie et de phosphates.

Au 20^{ème} siècle

- En 1900, Ostrejko a développé un charbon actif commercial à l'aide de deux procédés : l'utilisation de chlorures métalliques avant la carbonisation et l'utilisation du dioxyde de carbone pour l'oxydation sélective de charbon de bois à haute température.
- En 1909, grâce à la méthode d'Ostrejko, les premiers charbons actifs ont été produits industriellement et commercialisés sous différents noms : Epoint, Purit, Norit ou Calgon.

- En 1911, La société Norit, un fabricant hollandais, est devenue largement connue dans l'industrie sucrière pour ses solutions en poudre, largement utilisées dans les industries chimiques et alimentaires pour la décoloration.
- Entre 1914-1918, pendant la Première Guerre mondiale, le charbon actif à base de coque de noix de coco a été développé pour être intégré dans les masques à gaz portés par les soldats américains afin de les protéger des gaz toxiques. Ce développement a conduit à la production de charbon granulaire à grande échelle.

Aujourd'hui, les utilisations du charbon actif ne cessent de croître. Le charbon est utilisé dans une variété d'industries : le raffinage du maïs et du sucre de canne, l'adsorption de gaz, le nettoyage à sec, les produits pharmaceutiques, les produits cosmétiques, l'élimination des graisses et des huiles, la production de boissons alcoolisées et bien plus encore. Le plus grand marché pour le charbon actif est celui du traitement des eaux où il est employé pour l'élimination des composés organiques. Depuis 2014, il est également largement employé pour l'élimination des métaux lourds au niveau des centrales à charbon aux États-Unis et au Canada.

2.3. Production et matières premières

Le charbon actif est produit à partir de presque toutes les matières organiques contenant du carbone (Prahas et al., 2008), principalement le bois, la sciure, les coquilles de noix, les noyaux de fruits, la tourbe, le lignite, le charbon, le coke de pétrole, les déchets agricoles, les déchets agroalimentaires, ...etc., (Oliveira, 2018).

L'utilisation d'un précurseur approprié est principalement conditionnée par sa disponibilité et son coût, bien qu'elle dépende également des principales applications du charbon fabriqué et du type d'installation disponible (Jankowska, 1991 ; Leon et Radovic, 1994 ; Rodriguez-Reinoso, 2002).

Il existe plusieurs aspects industriels liés à la production et à l'utilisation du charbon actif. Le charbon actif est un carbone non graphitique ; il ne peut être transformé en graphite uniquement par un traitement thermique élevé. Dans ce type de charbon, la structure du précurseur demeure pendant la carbonisation car la fusion ne peut avoir lieu. La plupart des matières organiques riches en carbone, qui ne fusionnent pas lors de la carbonisation, produisent un charbon poreux. La sélection du matériau parent pour la production du charbon actif est basée principalement sur les critères suivants (Rodríguez-Reinoso, 2006) :

- faible teneur en matières inorganiques,
- disponibilité et coût faible,
- faible dégradation lors du stockage,
- facilité d'activation.

Trois types de fours peuvent être utilisés par les producteurs de charbon actif, à savoir les fours rotatifs, les fours à sole multiple et, dans une moindre mesure, les fours à lit fluidisé (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006). Le tableau 1.2 présente les principales caractéristiques du charbon actif selon le précurseur.

Tableau 2.1 : Texture du charbon actif selon le précurseur (Bansal et al., 1988 ; Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006)

Précurseur	Carbone (%)	Texture du charbon actif
Bois tendre	40 – 50	Doux et grand volume de pores
Bois dur	40 – 42	Doux et grand volume de pores
Lignine	35 – 40	Doux et grand volume de pores
Noix de coco	30 – 45	Dur et grand volume de micropores
Lignite	55 – 70	Dur et petit volume de pores
Charbon tendre	65 – 80	Moyennement dur et volume moyen de pores
Pétrole	70 – 85	Moyennement dur et volume moyen de pores
Houille	70 – 75	Dur et grand volume de pores
Anthracite	85 – 95	Dur et grand volume de pores

2.4. Processus d'activation

Le charbon actif peut être produit par deux procédés : activation physique ou activation chimique (Bansal et al., 1988).

2.4.1. Activation physique ou thermique

Elle implique deux étapes d'activation physique. La première étape consiste en la carbonisation de la matière première, la deuxième étape est l'activation du charbon de bois carbonisé à haute température en présence d'agent d'oxydation : air, dioxyde de carbone et vapeur. La carbonisation a lieu entre 400°C et 800°C et la température d'activation se situe entre 700°C et 1000°C (Bubanalé, 2017) pendant une durée allant de 24 à 72 h (Lu, 2005). Les substances carbonées qui obstruent les pores sont éliminées par les réactions (2.1) à (2.3), Abdallah (2004).



Le principe du procédé d'activation est donné par la figure 2.1.



Figure 2.1 : Principe du procédé d'activation physique (Lu, 2005).

L'agent d'activation physique et les matières premières utilisées pour la production de charbon actif sont énumérés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Agent d'activation physique et les matières premières utilisés dans la production de charbon actif.

Agent d'activation physique	Matière première	Références
Air	Bois d'olivier Amandier	Ould-Idriss et al. (2011) Ganan et al. (2006)
CO₂	Épis de maïs Coquilles de noix de coco	Aworn et al. (2009) Guo et al. (2009)
Vapeur	Sciure de bois Balle de riz	Prakash kumar et al. (2006) Zhang et al. (2011)

Les mécanismes d'activation visant à accroître la porosité d'un charbon poreux diffèrent selon les procédures adoptées. L'utilisation de dioxyde de carbone ou de vapeur, pour éliminer les atomes de carbone sous forme de monoxyde de carbone, ne conduit pas au même produit (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006). En effet, dès les premiers stades du processus, l'activation au dioxyde de carbone favorise la formation de microporosités tandis que l'activation à la vapeur favorise l'élargissement de la microporosité (Pallarés et al., 2018). Ainsi, les charbons activés préparés à la vapeur présentent un volume de micropore plus faible aux dépens de volumes plus

importants de méso et macropore (Molina-Sabio et al., 1996). Cependant, 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).

2.4.2. Activation chimique

La préparation du charbon actif selon la méthode chimique ne nécessite qu'une seule étape, tant la carbonisation que l'activation ont lieu en une seule étape. Le précurseur, mélangé avec l'agent chimique, est maintenu pour l'activation à haute température. L'agent chimique agit comme oxydant et comme agent déshydratant (Bubanale, 2017). Les agents chimiques les plus utilisés sont le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH) et le carbonate de potassium (K_2CO_3), Marsh et Rodríguez-Reinoso (2006). Ils interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores (Lu, 2005). Le principe du procédé d'activation chimique est donné par la figure 2.2.

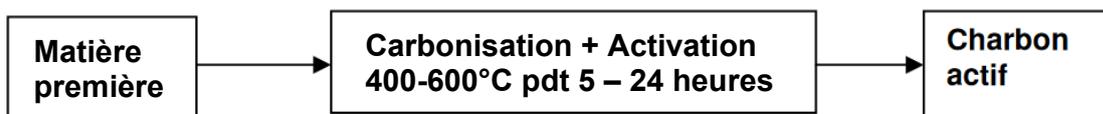


Figure 2.2 : Principe du procédé d'activation chimique (Lu, 2005).

L'activation chimique présente plus d'avantages que l'activation physique, notamment :

- une seule étape d'activation,
- une température d'activation plus basse $< 800^{\circ}C$,
- des temps d'activation plus courts (Bubanale, 2017),
- un rendement plus élevé (Ravarin, 2004),
- de bonnes caractéristiques poreuses (Nowicki et al., 2006).

L'agent chimique d'activation et les matières premières utilisées dans la production de charbon actif sont énumérés dans le tableau 2.3. Il faut noter que l'acide phosphorique et le chlorure de zinc sont interdits pour les applications agro-alimentaires (Lu, 2005).

La fabrication selon ces deux procédés s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement. En général, les charbons actifs à base de bois sont activés par le procédé chimique, et ceux à base de noix de coco et de houille par le procédé physique (Lu, 2005).

Tableau 2.3 : Agent d'activation chimique avec les matières premières utilisées dans la production de charbon actif.

Agent d'activation chimique	Matière première	Références
KOH	Graine d'olive Coke de pétrole Paille de riz	Stavropoulos et Zabaniotou (2005) Kawano et al. (2008) Basta et al. (2009)
K₂CO₃	Tige de coton Coque de noix	Deng et al. (2010) Hayashi et al. (2002)
ZnCl₂	Bois de tamarin Coque de noix Coque de noix de coco	Acharya et al. (2009) Ahmadpur et Do (1997) Azevedo et al. (2007)
H₃PO₄	Tige de coton Noyaux de dattes	Deng et al. (2010) Girgis et El-Hendawy (2002)

Les charbons activés, présentant une microporosité et une distribution contrôlée de la taille des pores, sont préparés à partir de précurseurs de carbone synthétique principalement de type polymère (polyamide, chlorure de polyvinyle et résines) et de précurseurs plus conventionnels tels que les matériaux lignocellulosiques. L'activation chimique des matériaux lignocellulosiques est principalement orientée vers la préparation de charbons actifs en poudre. La porosité et la distribution des tailles de pores sont déterminées par adsorption de gaz et calorimétrie par immersion, avec la mesure de l'hélium et des densités apparentes (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006).

2.5. Structure

La capacité d'adsorption du charbon actif dépend principalement de la structure du charbon actif (Bubanale, 2017).

2.5.1. Structure poreuse

La capacité d'adsorption élevée du charbon actif dépend principalement des caractéristiques poreuses telles que le volume des pores, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique. Tous les charbons actifs ont une structure poreuse qui se forme pendant la carbonisation et se développe encore pendant l'activation. Le système des sites des pores du charbon actif est de différents types et chaque pore peut varier en taille et en forme. Les charbons activés ont des pores de moins d'un nanomètre à des milliers de nanomètres. Les pores sont classés en fonction de leur largeur moyenne. La largeur moyenne est la distance entre les parois d'un pore en forme de fente ou le rayon d'un pore cylindrique (Bubanale, 2017).

La classification conventionnelle est proposée par Dubinin et al. (1960) et elle est officiellement adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). La distribution typique de la taille des pores est détaillée dans le tableau 2.4 et est représentée par la figure 2.3.

Tableau 2.4 : Classification des pores (Dubinin et al., 1960).

Type de pore	Largeur
Micropore	< 2 nm
Mésopore	2 - 50 nm
Macropore	> 50 nm

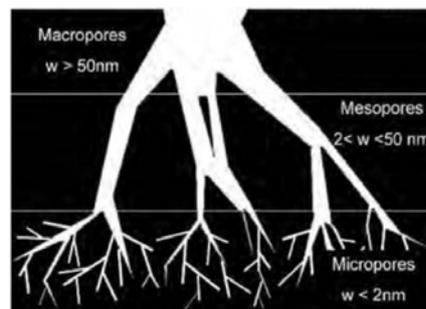


Figure 2.3 : Représentation graphique de la structure des pores du charbon actif (Bubanale, 2017).

2.5.2. Structure cristalline

Au cours de la carbonisation, la structure microcristalline du charbon actif se développe. La structure du charbon actif est différente de celle du graphite en ce qui concerne l'espacement entre les couches. Dans le graphite, l'espacement entre les couches est de 0,335 nm et dans le charbon actif, elle est comprise entre 0,34 et 0,35 nm. Les charbons actifs sont classés en deux types, en fonction de leur capacité à former des graphites, à savoir les charbons graphitiques et non graphitiques (Franklin, 1951 ; Jenkins et Kawamura, 1976). Le charbon graphitique (figure 2.4a) contient un certain nombre de couches de graphène orientées parallèles les unes aux autres. Le charbon obtenu est fragile en raison du fait de la faible liaison transversale entre les micro cristallites voisins et a une structure poreuse moins développée. Les charbons non graphitiques (figure 2.4b) sont durs en raison de la forte réticulation entre les cristallites et

présentent des micropores bien développés. La formation d'une structure non graphitisée avec de fortes liaisons transversales est favorisée par la présence d'oxygène associé ou par une insuffisance d'hydrogène dans la matière première (Bubanale, 2017).

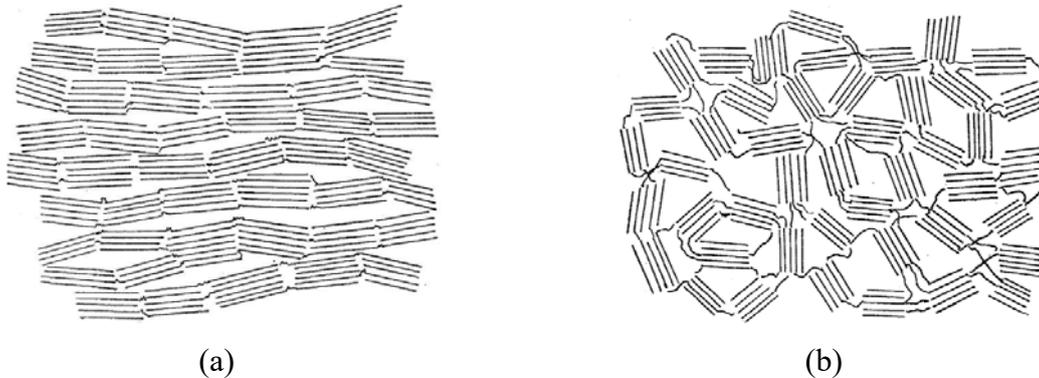


Figure 2.4 : Comparaison entre les structures du charbon graphitique (a) et du charbon non graphitique (b), Bubanale (2017).

2.5.3. Structure chimique

Le charbon actif possède une structure poreuse et cristalline. Bien que la capacité d'adsorption du charbon actif soit déterminée par sa structure poreuse, elle reste fortement influencée par une quantité relativement faible d'hétéroatomes chimiquement liés (principalement de l'oxygène et de l'hydrogène), Bansal et al. (1988). La variation de l'arrangement des nuages d'électrons dans le squelette de carbone résulte de la création d'électrons non appariés et de valences incomplètement saturés qui influencent les propriétés d'adsorption des charbons actifs, principalement pour les composés polaires (Bubanale, 2017).

2.6. Forme

Le charbon actif se présente principalement sous quatre formes différentes : en poudre, en grains, en extrudats ou en fibres.

2.6.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (figures 2.5) est constitué de particules dont la taille varie de 10 à 50 microns. Sous cette forme, il est couramment utilisé pour le traitement de l'eau et des gaz. Dans le premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un agent de collage pour

augmenter le temps de contact du charbon avec l'eau (Lentech, 2004). La surface spécifique du charbon actif en poudre est comprise entre 1500 et 2500 m²/g (Bansal et Goyal, 2005).

2.6.2. Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain (figure 2.6) est de forme irrégulière avec une taille allant de 0,2 à 5mm. Il est principalement utilisé pour éliminer les traces de polluants organiques et les matières organiques dans l'eau. Il convient également au traitement des gaz. Les propriétés physiques des CAG varient considérablement en fonction des matériaux de composition et de la manière dont ils sont fabriqués (Lu, 2005). La surface spécifique du charbon actif en grain est comprise entre 500 et 1300 m²/g (Bansal et Goyal, 2005).



Figure 2.5 : CAP (Desotec).



Figure 2.6 : CAG (Desotec).

Le tableau 2.5 présentent une comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain.

Tableau 2.5 : Comparaison entre CAP et CAG (Lenntech, 2004 ; Lu, 2005).

Avantages	Inconvénients
- Le CAP coûte moins cher que le CAG.	- Le CAP ne peut pas être régénéré.
- Des quantités supplémentaires de CAP peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	- Une quantité très importante de CAP est nécessaire pour enlever toutes les traces d'impureté.
- Pour les deux types de charbon, l'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	- La cinétique d'adsorption du CAG est plus lente.
- L'adsorption en lit fixe sur CAG implique une perte de charge acceptable et facile à manipuler.	- L'adsorption en lit fixe sur CAP implique une perte de charge importante et difficile à manipuler.

2.6.3. Charbon actif extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé (figure 2.7) se présente sous la forme d'un cylindre de dimensions comprises entre 0,8 et 5 mm. Il est utilisé dans le traitement des gaz. Sa structure permet de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit. Il possède une forte résistance mécanique et contient peu de poussières (Chemviron, 2004). La surface spécifique du charbon actif extrudé est comprise entre 500 et 1300 m²/g (Villa, 2003).

2.6.4. Fibres de carbone activé (FCA)

Les fibres de charbon actif (figure 2.8) sont apparues dans les années 1970 (Economy et Lin, 1973). C'est un type de matériau carboné poreux relativement meilleur que le charbon actif en grains (Wang et al., 1998). Leur surface spécifique élevée (500-2000 m²/g), combinée à leur microporosité très développée, confèrent aux FCA la capacité d'adsorber des molécules organiques (Economy et Lin, 1976). Ils sont capables de capturer un large spectre de polluants allant des composés organiques volatils aux substances non toxiques biodégradables (insecticides, détergents, ...etc), Brasquet (2000). Toutes ces caractéristiques font des FCA des matériaux aux propriétés adsorbantes et catalytiques intéressantes (Lautrette, 2004).



Figure 2.7 : CAE (DonauCarbon).



Figure 2.8 : FCA (Recycling Carbon).

2.7. Utilisations

Depuis sa mise sur le marché, le charbon actif a trouvé des applications dans de nombreux domaines (Bubanale, 2017 ; Lu, 2005) :

- Dans les automobiles, les cartouches permettent de contrôler les émissions de vapeur d'essence,

- Il est utilisé comme filtre de purification de l'air,
- Pour adsorber les composants nocifs du tabac dans les filtres de cigarettes,
- Il est également utilisé comme catalyseur ou support de catalyseur dans divers procédés chimiques,
- Dans le traitement de l'eau pour éliminer les ions métalliques de mercure, de cadmium et de plomb,
- En solution aqueuse pour éliminer les ions métalliques lourds toxiques,
- Dans le secteur agro-alimentaire, le charbon actif est principalement utilisé pour décolorer et purifier des sirops de sucre et de glucose, des acides (citrique, tartrique et lactique), des huiles de table, des aromates alimentaires, des vins et vermouths, ...etc.,
- Le charbon actif est utilisé pour la purification de produits (chimiques, organiques et minéraux...), la désulfuration du gaz naturel et des hydrocarbures,
- La force d'adsorption du charbon actif le rend intéressant pour purifier de nombreux produits pharmaceutiques (antibiotiques, vitamines, paracétamol...),
- Ses propriétés purifiantes et détoxifiantes lui permettent d'être utilisé dans de nombreux produits cosmétiques (masques, savons, dentifrices, produits lavants ou exfoliants),
- Il est aussi largement utilisé dans l'exploitation minière pour la récupération de l'or,
- Pendant la première guerre mondiale, le charbon actif était utilisé dans les masques à gaz. Aujourd'hui, la prolifération récente des armes chimiques entraîne le recours massif au charbon actif dans les équipements de protection.

2.8. Régénération

Le charbon actif est très utilisé dans le monde industriel cependant, son coût est un obstacle majeur pour que son application soit plus large. La régénération du charbon actif saturé en espèces adsorbées est donc la solution pour minimiser les coûts d'exploitation et lutter contre le gaspillage (Lashaki et Fayaz, 2012). Les mécanismes qui sous-tendent la régénération du charbon actif chargé de substances physisorbées ont été établies, et ce en utilisant cinq méthodes de régénération (Leng et Pinto, 1996).

2.8.1. Régénération à la vapeur

Cette méthode n'est utilisée que pour la régénération des charbons actifs qui n'adsorbent que des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utilisé pour stériliser le charbon de bois (Lenntech, 2004) et déboucher la surface du grain (Lu, 2005).

2.8.2. Régénération thermique

La technique de régénération la plus couramment utilisée est thermique. Au cours de ce processus, les adsorbats sont désorbés par volatilisation et oxydation à haute température (entre 500 et 1000°C, environ 800°C) dans une atmosphère contrôlée. Cependant, 5 à 10 % du carbone est généralement perdu par attrition, brûlage excessif et lavage au cours de chaque cycle (Guymont, 1980). Le procédé est très coûteux car il nécessite l'achat d'un four et son rendement massique est faible. L'utilisation de fours électriques permet de réduire les pertes (Lu, 2005).

2.8.3. Régénération chimique

La régénération chimique est une alternative à la régénération thermique. Elle présente un certain nombre d'avantages importants (Cooney et al., 1983) :

- Elle peut être effectuée in situ, ce qui élimine le déchargement, le transport et le reconditionnement de l'adsorbant,
- La perte de carbone résultant de la désorption thermique est éliminée,
- La récupération des adsorbats de valeur est possible,
- Avec traitements ultérieurs appropriés tels que la distillation, les régénérants chimiques peuvent être réutilisés.

Elle est basée sur la capacité de divers agents chimiques à dissoudre la matière organique du charbon actif saturé. Le procédé est utilisé à une température de 100°C et un pH élevé (Lenntech, 2004). Elle peut également s'appliquer au charbon non régénérable thermiquement. Ce type de régénération est particulièrement intéressant pour le charbon utilisé pour traiter les eaux usées industrielles. En revanche, cette régénération n'est pas intéressante pour l'eau potable car des traces résiduelles de solvants peuvent donner un léger goût à l'eau (Richard, 1970).

2.8.4. Régénération électrochimique

Les mécanismes de régénération électrochimique du charbon actif comprennent l'électro-oxydation (Chiang et al., 1995), l'électro-réduction (Cheng et Scott, 2003) et l'électro-adsorption (Kim et al., 2002). La régénération électrochimique du charbon actif est effectuée à des températures modérées. Au cours de ce processus, les polluants organiques adsorbés sur le

charbon actif sont craqués, tandis que l'intégrité structurelle et les propriétés du charbon ne sont pas affectées. L'électrolyte est généralement du NaCl ou du NaOH. L'avantage de cette méthode est qu'elle fonctionne à température ambiante et ne produit ni n'utilise de produits chimiques toxiques (Han et al., 2006).

2.8.5. Régénération biologique

Elle exploite le pouvoir purificateur de la vie microbienne installée dans le charbon. Cela peut être stimulé par la ventilation et l'ajout de nutriments. Cependant, l'intérêt de ce procédé est encore limité car il ne peut être utilisé que pour du charbon saturé en substances biodégradables, ce qui est rarement le cas en eau potable. De plus, la plupart des produits de biodégradation restent adsorbés sur le charbon et doivent de toute façon passer par une réactivation efficace après un certain nombre de biorégénérations (Richard, 1970). Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.

Le choix du charbon renouvelable dépend de facteurs économiques. Il est actuellement difficile de détruire le charbon usé. À l'avenir, grâce au développement de la technologie de régénération, la majeure partie du charbon utilisé pour traiter l'eau potable pourra être recyclée. Actuellement, seul le CAG est renouvelable car le CAP est difficile à récupérer après chaque utilisation. D'une manière générale, la régénération du charbon actif est effectuée par le fabricant. Si le volume de charbon est suffisant, l'utilisateur serait intéressé par le régénérer sur place, ce qui réduira potentiellement les coûts associés au transport (Lu, 2005).

La régénération du charbon actif peut économiser jusqu'à 50 % des coûts totaux du carbone (EPA, 2000). Les matériaux recyclés sont généralement moins chers que les matériaux neufs, mais nécessitent l'utilisation d'équipements supplémentaires.

Cependant, il est important de souligner que la régénération continue dégradera le charbon actif jusqu'à ce qu'un point d'équilibre soit atteint. Cela détermine les performances à long terme du système. Le charbon recyclé est mélangé à du charbon vierge dans un rapport de 10 à 20 % afin de conserver ses propriétés. Le nombre de régénérations doit être limité à moins de 5 (GEDO, 2004).

Chapitre 03 : L'adsorption

3. L'adsorption

3.1. Historique

L'histoire de la science de l'adsorption et de la technologie de synthèse des adsorbants, ainsi que les besoins industriels qui ont servi de moteur, sont particulièrement pertinents en ce qui concerne la pratique actuelle. En effet, de nombreux procédés actuellement utilisés, et peut-être de nombreux développements futurs, trouvent leur origine dans des découvertes antérieures. Par exemple, dans les premiers temps de l'histoire de l'adsorption, Hippocrate recommandait de saupoudrer les plaies de charbon en poudre pour éliminer leur odeur désagréable. De plus, dans de nombreux cas, les concepts théoriques, les résultats et généralement la terminologie concernant l'adsorption physique remontent à plusieurs années (Dabrowski, 2001).

Le phénomène d'adsorption est utilisé dans la vie réelle depuis longtemps, principalement à travers l'utilisation du charbon actif dans des applications médicales ou de purification d'eau. Cependant, ce n'est qu'à la fin du XVIIIe siècle qu'a commencé l'étude de la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse (Scheele, 1777) puis, les colorants dans les solutions aqueuses (Lowitz Crell, 1788). De Saussure observe alors l'aspect exothermique de ce phénomène (De Saussure, 1814).

La première application industrielle était liée à l'adsorption sélective, permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications comme la purification de l'eau ou de l'air. La première analyse théorique de l'adsorption est due à Irving Langmuir en 1914, qui décrit l'adsorption d'adsorbats en monocouche sur une surface homogène sous la forme d'une équation, l'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1916).

De nombreux développements ont été publiés tout au long du XXe siècle pour considérer l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes (Dabrowski, 2001). L'isotherme d'adsorption la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (Brunauer et al., 1938). Cette équation dite de BET est devenue le modèle standard pour déterminer la surface spécifique des solides (Rouquerol et al., 1994). Au cours des 30 dernières années, de nombreux modèles ont été développés, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité ou des modèles de Monte Carlo, basés sur des descriptions à l'échelle moléculaire des interactions entre les adsorbats et les adsorbants (Nguemalieu Kouetcha, 2017).

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

3.2. Définition

L'adsorption est un phénomène qui décrit l'interaction entre deux phases différentes qui forment une couche d'interface par transfert d'une molécule d'un fluide en vrac (liquide ou gaz) à une surface solide. Le phénomène d'adsorption est alors considéré comme étant un processus de surface où se crée une association physique ou chimique de molécules de matière dans les sites actifs d'une surface solide par l'intermédiaire de fortes liaisons de type covalente ou de faibles liaisons de type Van der Waals (Saleh, 2004).

L'adsorption peut également inclure l'élimination de solides dissous dans une solution ou un solvant par une surface solide ou la récupération de solvants dissous par cette surface, il s'agit du processus inverse appelé désorption (Stumm, 1992). La figure 3.1 présente les phénomènes d'adsorption et de désorption.

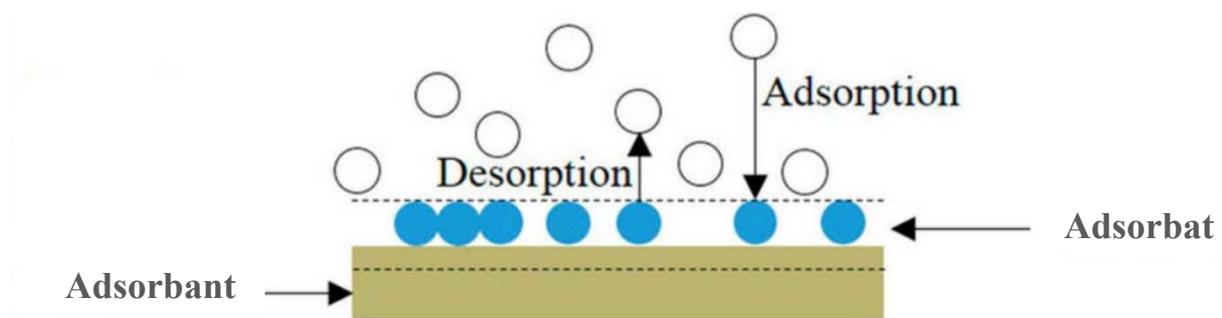


Figure 3.1 : L'adsorption et la désorption (Worch, 2012).

Les mécanismes du processus d'adsorption se produisent par l'adhésion d'un matériau, soit gazeux, liquide ou solide, appelé substrat ou adsorbant, à la surface d'un solide ou d'un liquide, tels que le charbon de bois, les zéolithes, les argiles poreuses et les gels de silice, représentant l'adsorbant (Adam, 1962).

Il existe différents systèmes d'adsorption, liquide-gaz ou liquide-liquide. Si un matériau liquide est un adsorbant, alors la couche interfaciale est appelée film, micelle ou émulsion. L'autre système est solide-liquide ou solide-gaz, l'adsorbant est un matériau solide et le mécanisme

approuvé pour le processus d'adsorption est le modèle de la couche interfaciale (Alaqabreh, 2021).

L'adsorption peut être limitée à la formation d'une seule couche moléculaire à la surface de l'adsorbant. Le phénomène est alors appelé adsorption monomoléculaire (ou monocouche). Lorsque l'adsorption implique la formation de plusieurs couches moléculaires à la surface de l'adsorbant, elle est alors appelée adsorption multimoléculaire (ou multicouche), Mhemeed (2018).

3.3. Types d'adsorption

Au cours de l'adsorption sur solide, des molécules de gaz ou de liquide se fixent par des forces d'interactions sur la surface solide selon deux processus principaux : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Alaqabreh, 2021).

3.3.1. Adsorption physique (physisorption)

Également appelée adsorption naturelle (Glasstone et Lewis, 1963) ou encore adsorption de Van der Waals. Elle constitue une attraction naturelle entre la surface solide et les molécules qui s'adsorbent sur cette surface. Lors de cette adsorption, il n'y a aucun changement de structure chimique pour le substrat et l'adsorbant car les forces physiques impliquées sont de nature relativement faible comme les forces électrostatiques ou celles de Van der Waals (Stumm et Morgan, 1981).

L'adsorption physique n'est pas spécifique car la molécule qui subit l'adsorption physique n'est pas chimiquement liée à la surface du solide mais occupe une certaine zone de la surface appelée site actif (Scharm, 1972). L'aire occupée dépend de la taille de la molécule. L'adsorption physique ne requiert pas d'énergie d'activation et la chaleur échangée lors de ce processus est faible (Adamson et Gast, 1997 ; Yong, 1962 ; Gregg, 1979). Comme l'adsorption physique est un phénomène réversible, les molécules adsorbées peuvent être retirées de la surface ou désorbées. La vitesse de désorption dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de l'adsorbat, elle peut donc devenir lente du fait des phénomènes de diffusion (Babaa, 2004).

3.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Lors de ce type d'adsorption, une liaison chimique (ionique ou covalente) se forme entre l'adsorbat et l'adsorbant par réarrangement de la densité électronique entre les deux (Alaqabreh,

2021). La chimisorption est rapide la réaction est, souvent, irréversible produisant une modification des molécules adsorbées comme dans le cas des systèmes oxygène-charbon, où la désorption produit du CO et du CO₂ au lieu de l'oxygène (Babaa, 2004). De plus, les molécules adsorbées ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (Hayward et Tranpell, 1964 ; Tompkins, 1978 ; Gregg et Sing, 1979). Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions très importantes qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Ces chaleurs d'adsorption sont, généralement, comprises entre 20 et 200 kcal/mole (Calvet et al., 1980). La chimisorption est dite complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat (McKay, 1996).

Le tableau 3.1 présente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption (Calvet et al., 1980 ; Chitour, 1992 ; Creanga, 2007).

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	Entre 20 et 200 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
Type de liaisons	Forces de Van der Waals (faible)	Forces de liaisons chimiques (ioniques et covalentes)
Couche	Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption.	Monocouche d'adsorption uniquement
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

Les différents adsorbants sont classés en adsorbants naturels et adsorbants synthétiques. Le charbon actif (Pollard et al., 1992), les minéraux argileux (Aguiar et al., 2002 ; Crini, 2006), les biomatériaux (Crini, 2005), les zéolithes (Hedstrom, 2001 ; Babel et Kurniawan, 2003) et certains déchets solides industriels (Wang et Wu, 2006 ; Wang et al., 2008) ont été largement utilisés comme adsorbants pour l'adsorption d'ions et de substances organiques dans le traitement des eaux usées. Les matériaux naturels, comme les algues, les argiles, les zéolithes, la tourbe, les minerais et les sols, sont relativement bon marché, abondants et présentent un potentiel important de modification et d'amélioration de leur qualité et donc de leurs capacités d'adsorption. Les adsorbants synthétiques sont des adsorbants préparés à partir de produits et de déchets de tout genre comme les déchets de fruits, les coques de noix de coco, les pneus usagés, les écorces et autres matériaux riches en tanin, les déchets de bois, la sciure, la balle de riz, les déchets pétroliers, les déchets d'engrais, les cendres volantes et les déchets de l'industrie sucrière, ... etc., (Nageeb, 2013). Chaque adsorbant, naturel ou synthétique, a ses propres caractéristiques telles que la porosité, la structure des pores et la nature de ses surfaces adsorbantes.

3.4.1. Charbons actifs

Le charbon actif est l'adsorbant le plus employé en industrie (Cagnon, 2002 ; Sun et Meunier, 2003). C'est un solide amorphe très poreux, généralement préparé sous forme de petits grains ou de poudre (McKay, 1995), ayant une surface spécifique pouvant atteindre une valeur de 2000 m²/g (Yang, 2003). Il est non polaire et bon marché. Le charbon actif est fabriqué à partir de matières carbonées, notamment la houille (bitumineuse, subbitumineuse et lignite), la tourbe, le bois ou les coques de noix (Spessato et al., 2019 ; Spessato et al., 2021).

3.4.2. Argiles

L'argile, grâce à sa surface spécifique (jusqu'à 800 m²/g) et sa porosité interne (30-40%), joue un rôle important dans certains domaines tels que la production de produits pharmaceutiques ainsi que le traitement des eaux polluées à travers l'adsorption de composés organiques toxiques (Peker et al., 1995 ; Ferandon et al., 1998).

L'activation est un processus qui améliore les propriétés d'adsorption de l'argile grâce à un traitement thermique ou un traitement chimique (Dali-Youcef et al., 2006). L'activation

chimique se fait, généralement, en présence de carbonate de sodium (Komadel et al., 1990 ; Yildiz et al., 1999) d'acides forts tel que l'acide sulfurique (Gonzalez-Prada et al., 1991 ; Shinoda et al., 1995). Cette activation produit par contre un effluent de substances toxiques non recyclables et nécessite de grandes quantités d'eau pour laver l'argile activée. Il faut noter que l'activation avec du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) (Boukerroui et Ouali, 2000) provoque une diminution de la capacité d'échange cationique (Christidi et al., 1997).

3.4.3. Zéolithes

Les zéolithes naturelles, qui sont des ressources abondantes et peu coûteuses, sont des aluminosilicates hydratés cristallins avec une structure contenant des pores occupés par de l'eau, des cations alcalins et alcalino-terreux. En raison de leur grande capacité d'échange de cations ainsi qu'aux propriétés de tamis moléculaire, les zéolithes naturelles ont été largement utilisées comme adsorbants dans le traitement de l'eau et de l'air depuis de nombreuses années (Wang et Peng, 2010).

Diverses zéolithes naturelles ont montré une capacité variable d'échange d'ions pour des cations tels que l'ammonium et les ions de métaux lourds (Kesraouiouk et al., 1994 ; Caputo et Pepe, 2007). Certaines zéolithes présentent également une adsorption d'anions et de substances organiques à partir de solutions aqueuses. La modification des zéolithes naturelles peut se faire selon plusieurs méthodes telles que le traitement acide, l'échange d'ions et la fonctionnalisation par des tensioactifs, ce qui permet aux zéolithes modifiées d'avoir une surface spécifique élevée ($800 \text{ m}^2/\text{g}$) et d'atteindre une plus grande capacité d'adsorption pour les substances organiques et les anions (Wang et Peng, 2010).

3.4.4. Alumines activées

L'alumine activée ($\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$), obtenue par la pyrolyse rapide du trihydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$, a une structure poreuse créée par la séparation des molécules d'eau. Les surfaces des pores sont recouvertes de groupes Al-OH et l'adsorption se fait préférentiellement par une liaison hydrogène. L'alumine activée est un adsorbant hydrophile amorphe, modérément polaire (Misra, 1986). 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) L'inconvénient majeur de l'alumine activée est sa faible surface spécifique et donc sa capacité d'adsorption limitée réduisant ainsi son utilisation (Yang, 2003).

3.4.5. Gels de silice

Le gel de silice est une forme amorphe de SiO_2 chimiquement inerte, non toxique, polaire et dimensionnellement stable ($< 400\text{ }^\circ\text{C}$). Il est préparé par la réaction entre le silicate de sodium et l'acide acétique, qui est suivie d'une série de processus de post-traitement tels que le vieillissement, le décapage, ...etc. Ces méthodes de post-traitement donnent lieu à diverses distributions de la taille des pores (Sun et Meunier, 2003).

Comme son nom l'indique, il existe deux types de gel de silice avec des tailles de pores différentes : le microporeux qui est très hydrophile et le macroporeux qui est polyvalent. Leur surface spécifique peut être de 600 à 800 m^2/g . Les principales utilisations du gel de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et l'adsorption des hydrocarbures lourds (polaires) et du gaz naturel (Coulson et Richardson, 1979 ; Yang, 2003).

3.4.6. Adsorbants à base de polymères

Les polymères ou hydrogels, parfois définis comme des polymères super-absorbants (SAP) dans la littérature, sont des polymères hydrophiles insolubles dans l'eau, capables de gonfler et d'absorber des quantités d'eau, de solutions salines ou de fluides physiologiques pouvant atteindre 10 à 1000 fois leur propre poids (Pó, 1994). Ils sont constitués de poly-électrolytes ou d'autres matrices polymères hautement hydrophiles portant généralement des sites de réticulation le long des chaînes macromoléculaires afin d'éviter la dissolution. Ces polymères contiennent généralement des groupes carboxyliques qui sont en équilibre avec leur forme dissociée en présence d'eau ou de groupes carboxylates (Pó, 1994). Les bobines de polymère s'étendent et s'élargissent en fonction de la répulsion électrostatique des charges négatives. Les groupes carboxylate sont également capables d'interagir par liaison hydrogène avec des quantités supplémentaires d'eau. La présence de réticulation permet le gonflement du réseau tridimensionnel et la formation de gel sans dissolution du polymère (Ma et Wen, 2020). Ces adsorbants ont une surface spécifique moyenne de 400 m^2/g et sont employés pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou bien la fabrication des médicaments (Coulson et Richardson, 1979).

Le tableau 3.2 présente les principales propriétés de ces adsorbants.

Tableau 3.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Coulson et Richardson, 1979 ; Yang, 2003).

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)
Charbons actifs	400 - 2000	1,0 - 4,0	40 - 80
Argiles	10 - 800	< 2,0	30 - 40
Zéolithes	500 - 800	0,3 - 0,8	30 - 40
Alumines actives	200 - 400	1,0 - 6,0	30 - 60
Gels de silice	600 - 800	2,0 - 5,0	40 - 50
Adsorbants à base de polymère	100 - 700	4,0 - 20,0	40 - 60

3.5. Mécanismes d'adsorption

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

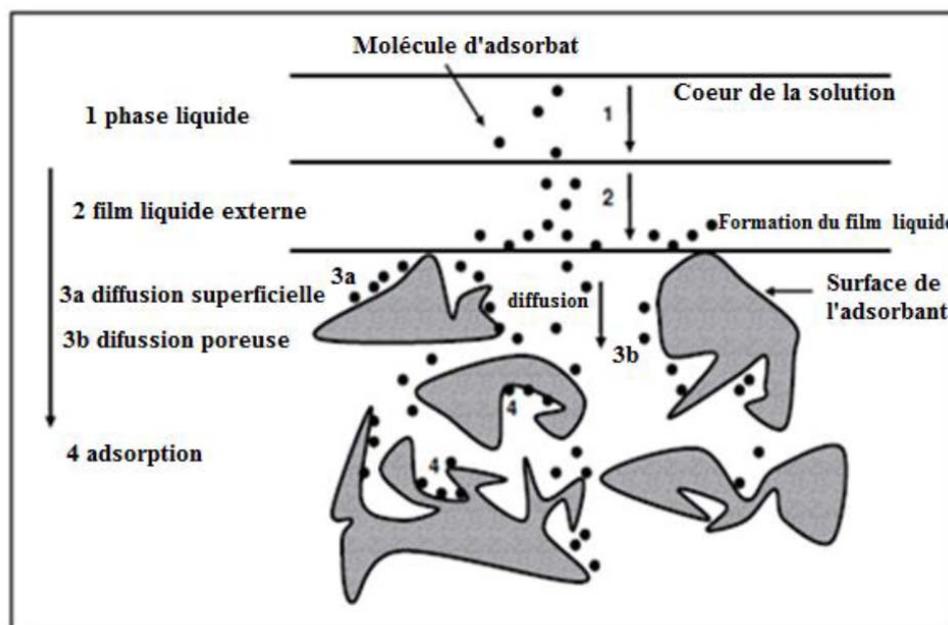


Figure 3.2 : Etapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et Badot, 2010).

1. **Transport** des molécules d'adsorbat de la solution jusqu'à la couche limite ou le film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant,
2. **Diffusion externe** (la diffusion dans le film) est le transfert des molécules d'adsorbat 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 d'adsorbat 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'adsorbat 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'adsorbat 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'adsorbat 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 adsorbat-adsorbant.

3.6. Isotherme d'adsorption

L'adsorption des gaz et des solutés est généralement décrite par des isothermes représentant la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant en fonction de sa pression s'il s'agit d'un gaz ou de sa concentration pour les solutés en phase liquide, et ce à température constante. La quantité adsorbée est presque toujours normalisée par la masse de l'adsorbant pour permettre la comparaison de différents matériaux (Bolis, 2013). 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.

3.6.1. Classification des isothermes selon Brunauer

Les modèles d'isothermes d'adsorption, qui prennent en compte à la fois les données d'équilibre et les propriétés d'adsorption, décrivent les mécanismes d'interaction entre l'adsorbat et les matériaux adsorbants. Selon la classification de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), également appelée classification de Brunauer, les isothermes d'adsorption

peuvent être répertoriées en six types en fonction de la forme de l'isotherme des paires adsorbant-adsorbat comme l'indique la figure 3.3.

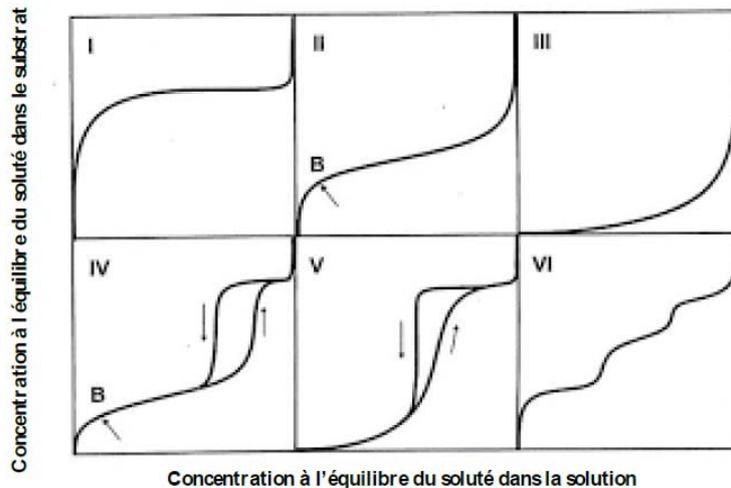


Figure 3.3 : Classification des isothermes selon l'UICPA (Brunauer et al., 1940).

- **L'isotherme de type I** est obtenue avec des matériaux microporeux. La faible diversité des pores est responsable de l'atteinte de la saturation à des concentrations (ou pressions) relativement basses.
- **L'isotherme de type II** montre un changement progressif de l'épaisseur de la couche adsorbée, du remplissage d'une seule couche à la formation de plusieurs couches. C'est le type d'isotherme obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux.
- **L'isotherme de type III** peut également être obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elle se caractérise par de faibles interactions entre adsorbat et adsorbant. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- **L'isotherme de type IV** est la même que celle de type II à basse pression. Cependant, un plateau de saturation est observé à haute pression. Les isothermes de ce type sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux pour lesquels l'adsorption est irréversible. Une hystérésis entre l'isotherme d'adsorption et l'isotherme de désorption est souvent observée.
- **L'isotherme de type V** est caractérisée par de faibles interactions adsorbant-adsorbat et une hystérésis. Elle peut également être observée pour des adsorbants mésoporeux.
- **L'isotherme de type VI** correspond à une isotherme en escalier. Elle se caractérise par une adsorption sur des surfaces quasi homogènes.

3.6.2. Classification des isothermes selon Giles

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

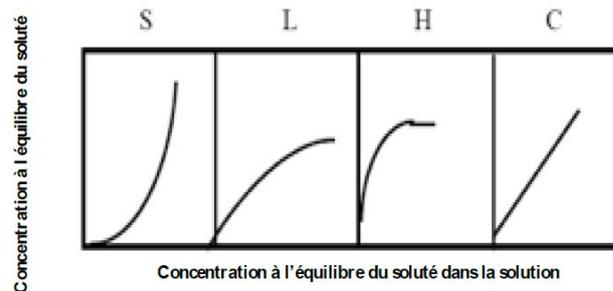


Figure 3.4 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1974).

- **L'isotherme de Type C** correspond à une isotherme linéaire, ce qui signifie que de nouveaux sites d'adsorption sont créés pendant le processus d'adsorption.
- **L'isotherme de Type L** présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.
- **L'isotherme de Type H** 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. Cela suggère une adsorption par interactions de type chimique plutôt que physique.
- **L'isotherme de Type S** suppose 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 puis, il se forme une couche multimoléculaire.

3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le rôle de la modélisation est de déterminer un modèle qui décrit comment le processus d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat se déroule et de mettre en évidence l'effet de la température sur le processus d'adsorption, qu'il soit favorable ou non. A ce jour, 15 modèles isothermes différents ont été développés (Foo et Hameed, 2010). Des modèles d'isothermes

d'équilibre ; Langmuir (Al-Ghouti et Razavi, 2020), Freundlich (Ayawei et al., 2015), Dubinin-Radushkevich (Gunay et al., 2007), Temkin (Vadi et al., 2013), Toth (Porter et McKay, 2002), Sips (Saadi et al., 2015), Khan (Akhtar et al., 2015), Hill (Koopal et al., 1994) et Flory-Huggins (Balasem, 2017) ; ont été formulés selon trois approches fondamentales. La première approche à considérer est la cinétique. L'équilibre d'adsorption est défini comme un état d'équilibre dynamique dans lequel les taux d'adsorption et de désorption sont égaux. La deuxième approche s'appuie sur la thermodynamique qui peut fournir un cadre pour dériver de nombreuses formes de modèles d'isothermes d'adsorption. La troisième et dernière approche fait appel à la théorie de l'énergie potentielle qui conduit à développer des courbes caractéristiques (Amiali et Shamsuzzaman, 1996).

3.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir (1916), initialement dérivé de l'étude de l'adsorption des gaz par les solides, est le modèle le plus simple obtenu en 1916. 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 la relation (3.1).

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

avec

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

3.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich (1906) a été développé pour représenter l'adsorption en multicouche sur des surfaces hétérogènes ayant une distribution exponentielle des sites actifs et de leurs énergies (Manohar et al., 2006 ; Ayawei et al., 2015). L'expression de ce modèle est donnée par l'équation (3.2).

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

avec

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

3.7.3. Modèle de Toth

Le modèle isotherme de Toth (1971) est une modification empirique de l'équation de Langmuir dans le but de réduire l'erreur entre les données expérimentales et la valeur prédite à partir des données d'équilibre (Al-Ghouti et Da'ana, 2020), en particulier au niveau de l'inflexion des isothermes (Jafari Behbahani et Jafari Behbahani, 2014). Ses paramètres sont identiques à ceux du modèle de Langmuir auxquels vient se rajouter un coefficient t qui tient compte des interactions latérales et de l'hétérogénéité de la surface d'adsorption (Podder and Majumder, 2016). En effet, ce modèle suppose une distribution d'énergie quasi-gaussienne asymétrique où la plupart de ses sites ayant une énergie d'adsorption inférieure au pic (maximum), Ayawei et al. (2017). L'expression mathématique de ce modèle est donnée par l'équation (3.3).

$$q_e = q_m \frac{k_T C_e}{(1 + (k_T C_e)^{t_0})^{1/t_0}} \quad (3.3)$$

avec

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- q_m : quantité maximale adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg/g),
- C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),
- k_T (L/mg) et t_0 : constantes du modèle de Toth.

3.7.4. Modèle de Sips

Le modèle de Sips (1948) est adapté à la prédiction de l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (Travis et Etnier, 1981). Il constitue une combinaison des modèles de Freundlich et de Langmuir (Elmorsi, 2011). Par conséquent, à faible concentration d'adsorbat, ce modèle se réduit au modèle de Freundlich et à une concentration élevée d'adsorbat, il prédit le modèle de Langmuir (adsorption monocouche), Chen (2013). Le modèle de Sips peut se mettre sous la forme de l'équation (3.4).

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

avec

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- q_m : quantité maximale adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg/g),
- C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),
- a_s : constante d'équilibre de Sips (L/mg)^{1/n_s},
- n_s : constante du modèle de Sips.

3.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique représente l'évolution temporelle du processus d'adsorption de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Elle constitue un critère clé pour évaluer l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant (Krishnan et Anirudhan, 2003). En effet, un bon adsorbant doit non seulement avoir une bonne capacité d'adsorption, mais également un bon taux d'adsorption (Crini et Badot, 2008). De plus, la cinétique renseigne sur les mécanismes d'adsorption, notamment les mécanismes de transfert et de diffusion lors de l'adsorption (Noll et al., 1992). Il existe différents modèles cinétiques pour prédire les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption (adsorption en surface, adsorption par réactions chimiques et/ou mécanismes de diffusion) et les étapes limites du processus (Ho et McKay, 2000). Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovish (Tan et Hameed, 2017).

3.8.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898 pour l'adsorption de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur le charbon de bois (Ho, 2004). Cette équation cinétique est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un adsorbat, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t. Elle est donnée sous sa forme différentielle par l'équation (3.5).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

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

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

avec

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

3.8.2. Modèle de pseudo-second ordre

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

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

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

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

avec

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

- t : temps de contact (min).

3.8.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Roginsky et Zeldovich en 1934 pour décrire l'adsorption du CO sur le dioxyde de manganèse (Tan et Hameed 2017). Développé pour les systèmes à surfaces adsorbantes hétérogènes, il convient pour décrire les processus d'adsorption chimique (Rodriguez et al., 2009). La relation proposée par Elovich et Larinov (1962) est donnée par l'équation (3.9).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.9)$$

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

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

avec

- q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g),
- α : vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min),
- β : constante de désorption (g/mg),
- t : temps de contact (min).

3.9. Modèles de diffusion

Même si l'adsorption est généralement un processus à l'équilibre, il est parfois important d'étudier sa dynamique, par exemple, dans les systèmes où le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est trop faible (cas des pluies percolant à travers un sol aride). L'hypothèse et la méthodologie permettant de dériver la loi dynamique de l'adsorption sont similaires à la théorie des deux films utilisés pour l'absorption : le film unique considéré comme séparant la majeure partie de la solution où l'adsorbat est uniformément dilué en raison de la diffusion tourbillonnaire, et le film près de la surface de l'adsorbant, où seule la diffusion moléculaire se produit (figure 3.5).

Il existe ainsi deux résistances qui s'opposent au mouvement de l'adsorbat : la première est la résistance due au film stagnant, l'autre est la résistance due au mouvement dans les pores du

solide. Afin de compléter l'adsorption jusqu'à l'équilibre, les molécules doivent se déplacer à travers des pores tortueux pour atteindre tous les sites disponibles (Artioli, 2008).

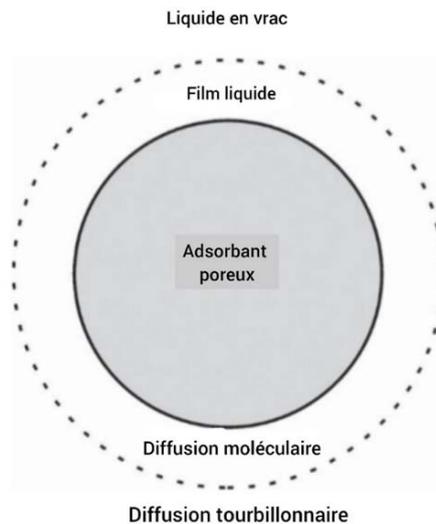


Figure 3.5 : Modèle conceptuel utilisé pour dériver l'équation de la dynamique de l'adsorption (Artioli, 2008).

3.9.1. Modèle de diffusion externe

Fick (1855) a quantifié le transport de matière par diffusion à travers le film. L'agitation fait que la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée. Le transfert de masse externe serait 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 (3.11) traduit le modèle de diffusion externe.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_t \frac{A_{\text{ext}}}{V} t \quad (3.11)$$

avec

- C_t : concentration de la solution au temps t (mg/L),
- C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L),
- K_t : coefficient de diffusion externe (cm/min),

- A_{ext} : surface externe d'adsorption (cm^2),
- V : volume de la solution (cm^3),
- t : 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 limitante qui contrôle l'adsorption. Ils ont donc établi une relation entre la quantité adsorbée et la racine carrée du temps de contact, équation (3.12).

$$q_t = K_i t^{0,5} + C_i \quad (3.12)$$

avec

- q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g),
- K_i : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g}/\text{min}^{0,5}$),
- C_i : constante du modèle de diffusion interne (mg/g),
- t : temps de contact (min).

L'ordonnée à l'origine C_i , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de C_i correspond à une couche limite épaisse.

3.10. Thermodynamique de l'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, la désorption est endothermique. Par conséquent, l'effet de l'augmentation de la température sur la physisorption serait beaucoup plus important que celui sur la chimisorption. La relation entre la température et l'adsorption dépend principalement du couple adsorbant/adsorbat, ainsi la détermination des paramètres thermodynamiques constitue le critère de choix, pour mieux comprendre cette relation (Ziane, 2015). La mesure de la chaleur ou la variation d'enthalpie ΔH^0 est le principal critère permettant de distinguer la chimisorption et la physisorption. De plus, l'évaluation de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 peut prédire la spontanéité ou la non-spontanéité du processus, et à travers la variation d'entropie ΔS^0 , le degré de désordre du couple adsorbat-adsorbant est déterminé (Seidel-Morgenstern et Guiochon, 1993 ; Rytwo et al., 2003).

L'énergie libre de Gibbs est déterminée à partir de l'équation de Gibbs (Chen et Zhang, 2014) selon l'équation (3.13).

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln(k_d) \quad (3.13)$$

En outre, L'énergie libre de Gibbs est généralement composée de deux grandeurs thermodynamiques (Liu et al., 2019), l'enthalpie et l'entropie comme le montre l'équation (3.14).

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} \quad (3.14)$$

En combinant les deux équations (3.13) et (3.14), l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption peuvent alors être déterminées à partir de l'équation (3.15) qui traduit la relation de Van't Hoff (1884).

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{RT} \quad (3.15)$$

avec

- $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$: variation de l'énergie libre standard de Gibbs d'adsorption (kJ/mole),
- $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$: variation de l'enthalpie standard d'adsorption (kJ/mole),
- $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$: variation de l'entropie standard d'adsorption (kJ/K.mole),
- k_d : coefficient de partage de l'adsorbant entre la solution et l'adsorbant (mL/g),
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole),
- T : température absolue (K).

Le coefficient de distribution thermodynamique (k_d) peut être défini par la formule (3.16).

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.16)$$

Les valeurs de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ et $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la variation linéaire de $\ln(k_d)$ en fonction de l'inverse de la température.

3.11. Facteurs influençant l'adsorption

Depuis de nombreuses années, une large gamme de matériaux, comprenant des adsorbants naturels, synthétiques et hybrides, a été étudiée pour la rétention de divers types d'adsorbats et il s'avère que le phénomène d'adsorption dépend des facteurs suivants (Crini, 2010) :

a. Nature et surface de l'adsorbant

L'activation de l'adsorbant est nécessaire pour fournir des sites vacants sur sa surface afin que l'adsorbat puisse se fixer. Les solides doivent être décomposés pour former de petites particules ou une forme pulvérulente afin d'augmenter la surface de liaison. En effet, une taille de particule plus petite réduit les limitations de diffusion interne et de transfert de masse lors de la pénétration de l'adsorbat dans l'adsorbant (Aksu, 2005).

La nature des groupements fonctionnels de surface influent également sur la capacité d'adsorption car ces derniers jouent un rôle dans la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat. En effet, plusieurs types d'interactions entre un adsorbat et un adsorbant sont alors possibles : liaisons hydrogènes, interactions chimiques et forces de Van der Waals (Koller, 2005).

b. Nature de l'adsorbat

En général, plus la solubilité du soluté augmente, plus l'ampleur de l'adsorption diminue. C'est la "règle de Lundelius". Il y a compétition entre la préférence de la liaison soluté-surface solide et l'attraction soluté-solvant (Edeline, 1998). L'adsorption d'un soluté à partir d'une solution diluée implique la rupture de la liaison soluté-solvant et de la liaison solvant-adsorbant ainsi que la formation d'une liaison soluté-adsorbant. Les variables qui affectent la solubilité sont l'ionisation, la polarité et la taille des molécules. La solubilité est minimale lorsque les composés ne sont pas chargés. Plus la polarité augmente, plus la solubilité de l'adsorbat est élevée (l'eau étant un solvant polaire), tandis qu'une masse moléculaire élevée de l'adsorbat diminue la solubilité (Chowdhury et al., 2012).

c. Température

La physisorption se produit à basse température tandis que la chimisorption augmente avec la température. Les processus d'adsorption physiques sont presque toujours exothermiques avec un dégagement de chaleur provoquant une augmentation de la température ce qui a pour effet de réduire la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Louragini, 2016). 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).

d. Pression

La pression est un paramètre qui n'a aucune influence sur l'adsorption chimique. En revanche, l'adsorption physique est influencée par la pression. L'augmentation de la pression a pour effet d'augmenter la capacité d'adsorption physique jusqu'au point de saturation. Une fois la saturation atteinte, aucune adsorption ne peut avoir lieu après, et ce quelle que soit la pression appliquée (Calvet et al., 1980).

e. Temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat

Le temps de contact affecte de manière significative le processus d'adsorption. Il peut influencer la rentabilité économique du procédé ainsi que la cinétique d'adsorption. Par conséquent, le temps de contact est un autre facteur régissant la performance du processus d'adsorption (Srivastava et al., 2015).

f. Présence de co-adsorbats

L'efficacité d'élimination de l'adsorbat est grandement influencée par la présence d'ions co-existant en solution conduisant à une adsorption compétitive sur la surface de l'adsorbant. En effet, la présence de ces co-adsorbats peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes : la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant ou le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure (Zhang et al., 2016).

g. Nature du milieu

L'adsorption du soluté serait maximale lorsque le solvant est inerte. Par conséquent, un milieu qui n'a aucune affinité pour l'adsorbant ou pour le soluté. En même temps, un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou l'adsorbant le plus polaire entre les deux ce qui peut affecter, de manière négative ou positive, son adsorption (Edeline, 1985).

La présence de sels inorganiques (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂, MgCl₂) peut également influencer l'adsorption de certaines espèces ionisées. De nombreux auteurs ont observé une augmentation de la capacité d'adsorption d'autres, en revanche, ont constaté une diminution de l'efficacité d'adsorption avec l'ajout de ces sels inorganiques. Ce qui signifie que l'effet des sels inorganiques sur l'adsorption dépend de la forme ionique de la molécule d'adsorbat (Bandosz, 2006).

h. pH du milieu d'adsorption

Le pH affecte souvent la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la charge de l'adsorbat. En effet, la modification de l'adsorption en fonction du pH est associée à l'efficacité de l'ionisation des molécules d'adsorbant et d'adsorbat et à leur nature intrinsèque (Iftekhar et al., 2018). L'adsorption est souvent maximale au point isoélectrique. En ce point les liaisons de l'adsorbat avec l'eau sont souvent faibles (Louragini, 2016).

i. Agitation

L'augmentation de la vitesse d'agitation peut rendre les conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers l'adsorbant. Si le transfert est effectué au travers d'un film mince d'épaisseur μ , l'épaisseur de la diffusion va diminuer au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente. Mais au-delà d'une certaine valeur, la vitesse d'agitation n'a plus d'effet sur la capacité d'adsorption (Silva et al., 2020).

3.12. Applications de l'adsorption

Les applications fondamentales de l'adsorption et les domaines connexes sont les suivants (Dabrowski, 2001) :

- la séparation et purification de mélanges liquides et gazeux, de produits chimiques en vrac, d'isomères et de l'air,
- le séchage des gaz et des liquides avant leur chargement dans les systèmes industriels,
- l'élimination des impuretés des milieux liquides et gazeux,
- la récupération de produits chimiques à partir de gaz industriels et de gaz de ventilation,
- la purification de l'eau.

Pour les applications en phase gazeuse, elle est employée pour :

- le séchage de gaz et de liquides par l'alumine activée,
- la production d'azote à partir de l'air au moyen de tamis moléculaires de carbone.

Pour les applications en phase liquide, elle est employée pour :

- l'adsorption de protéines à l'interface solide-liquide,
- le traitement de l'eau.

Pour les applications environnementales, elle est employée pour :

- les pompes à chaleur à adsorption,

- les dispositifs d'adsorption dans le contrôle environnemental des engins spatiaux.

D'autres applications pratiques de l'adsorption :

- la catalyse hétérogène où le phénomène d'adsorption constitue la première étape de la réaction et nécessite l'utilisation de catalyseurs solides. Ce phénomène peut jouer un rôle majeur dans la cinétique des réactions chimiques,
- la chromatographie d'adsorption,
- la mesure de surface spécifique de solides poreux et de poudres,
- la stabilisation colloïde,
- l'adhésion,
- le stockage de la chaleur (par adsorption sur zéolithe).

Partie 02 : Résultats expérimentaux

**Chapitre 04 : 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. Différentes techniques de caractérisation ont été appliquées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques de cet adsorbant.

4.1. Taux d'humidité

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

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

Avec

H : le taux d'humidité (%),

m_i : la masse initiale de l'adsorbant avant séchage (g),

m_f : la masse finale de l'adsorbant après séchage (g).

Le taux d'humidité du charbon actif est de **0,99 %**.

4.2. Taille des particules

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

La taille des particules de charbon est **inférieure ou égale à 150 μm** .

4.3. Masse volumique réelle

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

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

avec

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

ρ_{m} : la masse volumique du méthanol ($0,792 \text{ g}/\text{cm}^3$),

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 **0,611 g/cm^3** .

4.4. pH

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 et 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**.

4.5. 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 de l'adsorbants est nulle. 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} . 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. Si le pH est égal au pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est neutre (Wibowo et al., 2007).

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 13 ont été mis en contact avec 5 mg 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 (figure 4.1).

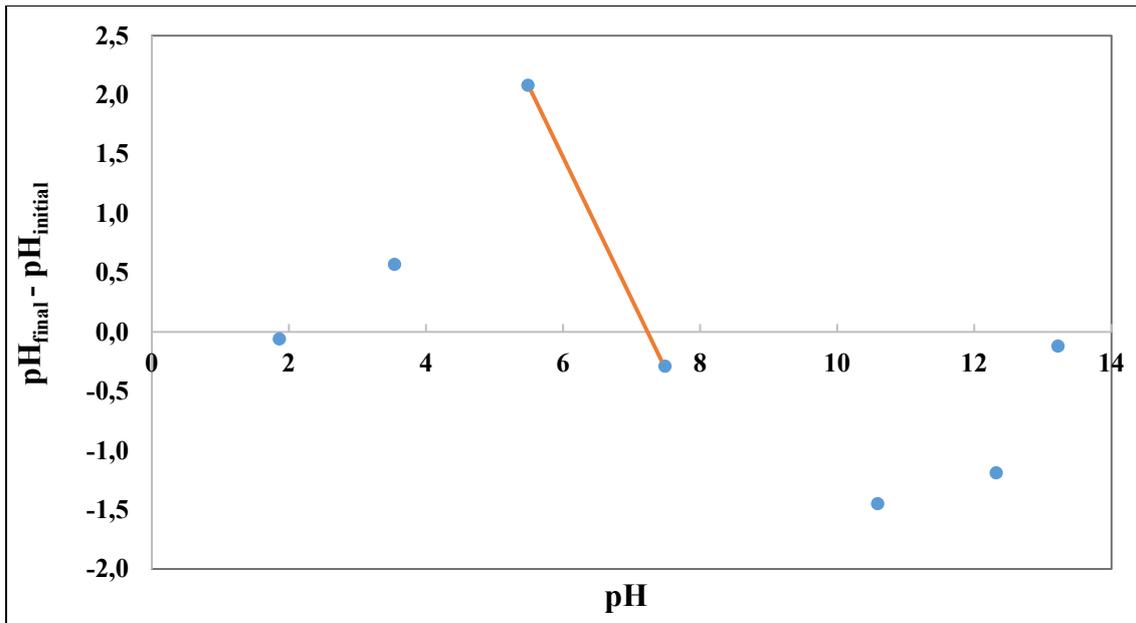


Figure 4.1 : Détermination du pH au point de charge nulle du charbon actif.

D'après la figure 4.1, le pH_{zpc} du charbon actif est de **7,20**.

4.6. Surface spécifique

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

La surface spécifique du charbon actif est de **720 m²/g**.

4.7. Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

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

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

Caractéristique	Valeur
Masse molaire (g/mol)	12,01
Taux d'humidité (%)	0,99
Taille des particules (μm)	≤ 150
Masse volumique réelle (g/cm^3)	0,611
pH	6,47
pH_{zps}	7,20
Surface spécifique (m^2/g)	720

La connaissance des caractéristiques de l'adsorbant devrait permettre une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption. Le charbon actif choisi est sous forme de poudre noire finement broyée avec un diamètre moyen inférieur à 150 μm . Ce charbon actif possède un caractère acide vu son pH inférieur à 7. Son pH_{zpc} est de 7,20 pour des valeurs de pH, dans la solution, supérieures au pH_{zpc} , la surface du charbon actif est chargée négativement et en dessous, elle est chargée positivement. Il présente un taux d'humidité assez faible essentiellement dû aux bonnes conditions de stockage. Ce charbon possède une surface spécifique importante ce qui pourrait jouer en faveur de ces capacités sorptionnelles.

Chapitre 05 : Adsorption de la spiramycine sur charbon actif

5. Adsorption de la spiramycine sur charbon actif

L'objet de cette étude est de tester la capacité sorptionnelle d'un charbon actif commercial vis-à-vis d'un polluant pharmaceutique émergent présent dans l'eau : la spiramycine, un antibiotique de la famille des macrolides. Lors des essais expérimentaux menés, les concentrations initiales et les concentrations résiduelles après adsorption de la spiramycine en solution aqueuse ont été mesurées par spectrophotométrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6700/05/15).

5.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV ou spectrophotométrie UV-visible (UV-Vis ou UV/Vis) fait référence à la spectrophotométrie d'absorption dans une partie de l'ultraviolet et dans l'ensemble des régions visibles adjacentes du spectre électromagnétique. Étant relativement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, cette méthodologie est largement utilisée dans diverses applications. La seule exigence est que l'échantillon absorbe dans la région UV-Vis, c'est-à-dire qu'il s'agisse d'un chromophore (Skoog et al., 2007).

5.1.1. Principe

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique basée sur l'atténuation de la mesure du rayonnement électromagnétique par une substance absorbante. Ce rayonnement a une gamme spectrale allant de 190 à 800 nm (Tissue, 2012).

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudier, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Le solvant et la cuve ne doivent pas interférer avec les données de mesure. Par conséquent, ils doivent être transparents dans le champ sélectionné (plastique pour le visible, quartz pour l'UV), Skoog et al. (2007).

Un spectrophotomètre (figure 5.1) mesure l'absorbance ou la densité optique d'une solution à une longueur d'onde donnée. Une source lumineuse polychromatique (émettant dans l'ultraviolet ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source lumineuse. Avec le positionnement correct du système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution dans la cuve est exposée à un rayonnement quasi-monochromatique. Le diaphragme, une simple fente, éclaire l'échantillon avec un faisceau étroit ayant une bonne qualité monochromatique et le photodétecteur mesure

l'intensité du rayonnement transmis après passage dans la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$ (Eloi, 2012).

Un 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.

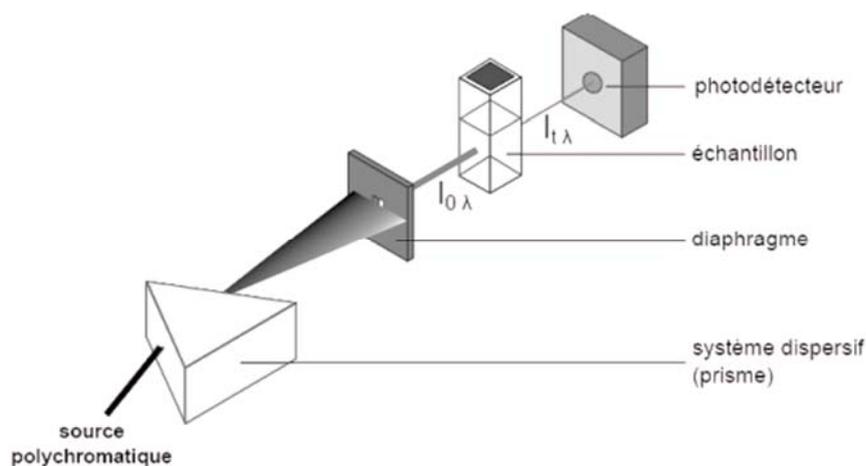


Figure 5.1 : Principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau (Eloi, 2012).

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

5.1.2. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité $I_{0\lambda}$ passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité $I_{t\lambda}$ de la lumière transmise est donc inférieure à $I_{0\lambda}$, figure 5.2.

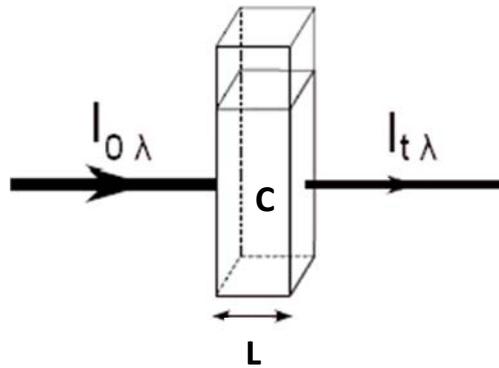


Figure 5.2 : Principe de la loi de Beer-Lambert (Bouguer, 1729 ; Lambert, 1760).

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).

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

avec

- A : l'absorbance (sans unité),
- $I_{0\lambda}$: l'intensité du rayonnement de longueur d'onde λ avant la traversée de la cellule (cd),
- $I_{t\lambda}$: l'intensité du rayonnement de longueur d'onde λ après la traversée de la cellule (cd),

Pour les faibles concentrations, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de la substance à analyser et à la distance de la lumière lorsqu'elle traverse l'échantillon pendant l'irradiation (Beer, 1852). Cette relation, appelée loi de Beer, est donnée par la formule (5.2).

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

avec

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

Cette relation linéaire peut être influencée par différents facteurs, tels que les caractéristiques du spectrophotomètre, la photodégradation des molécules, la présence d'interférences diffusantes ou absorbantes dans l'échantillon, la présence de composés fluorescents dans l'échantillon, les interactions entre le soluté et le solvant, et le pH (Sommer, 1989).

Afin de limiter l'incertitude sur les mesures, il est préférable de les effectuer à une longueur d'onde λ_{\max} pour laquelle le coefficient d'absorption est maximal. La mesure de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant la même épaisseur à une longueur d'onde λ_{\max} est faite pour différentes concentrations, ceci permet d'établir une courbe reliant l'absorbance à la concentration de la substance étudiée, elle est dite courbe d'étalonnage expérimentale. Cette courbe permet ensuite, de déterminer la concentration inconnue d'une solution de la substance par simple mesure de son absorbance (Delgado, 2022).

5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

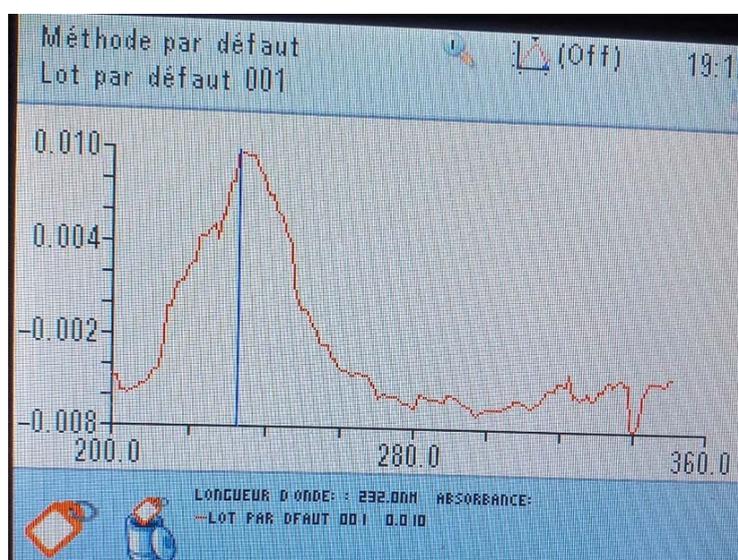


Figure 5.3 : Balayage spectral de la solution de spiramycine.

D'après la figure 5.3, la longueur d'onde d'absorption maximale de la spiramycine est de 232nm.

Adsorption de la spiramycine sur charbon actif

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

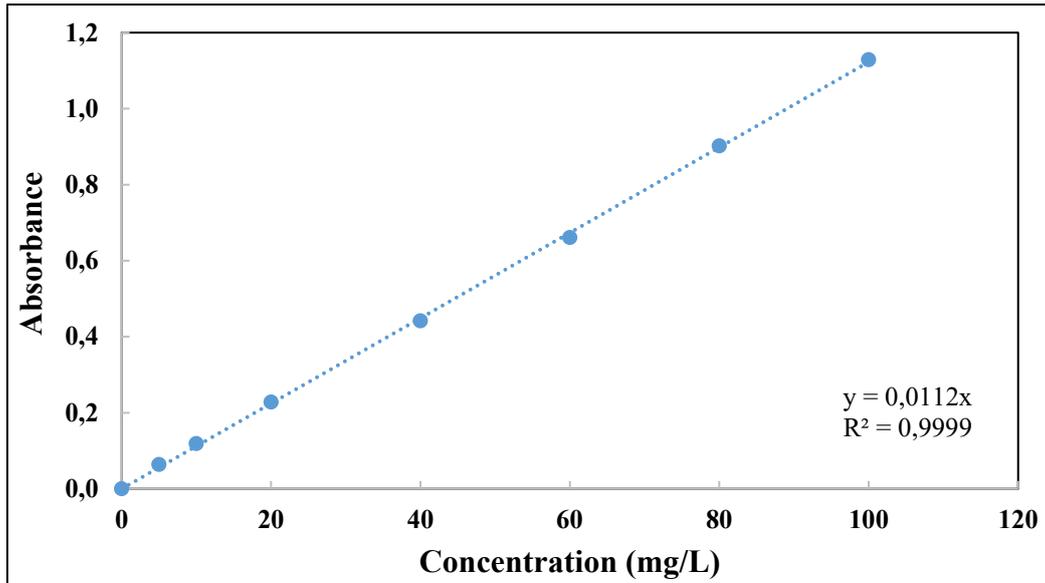


Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage de la spiramycine.

5.3. Essais d'adsorption

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

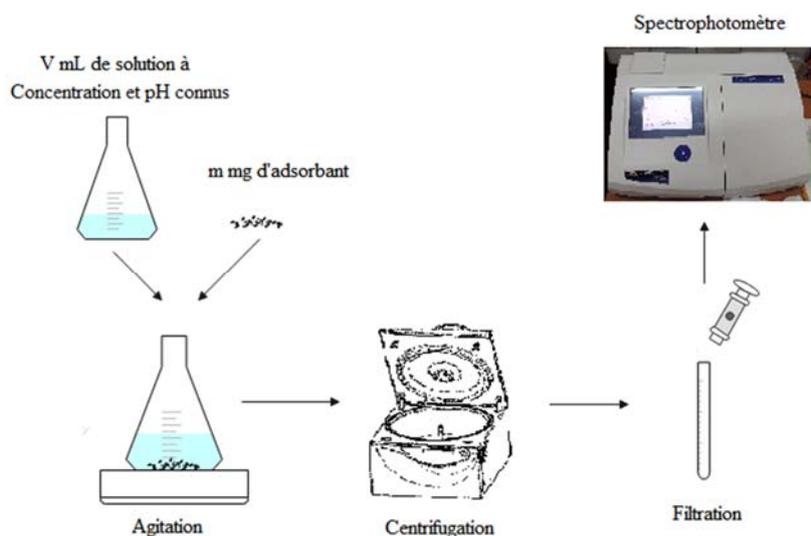


Figure 5.5 : Méthode analytique en mode batch.

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

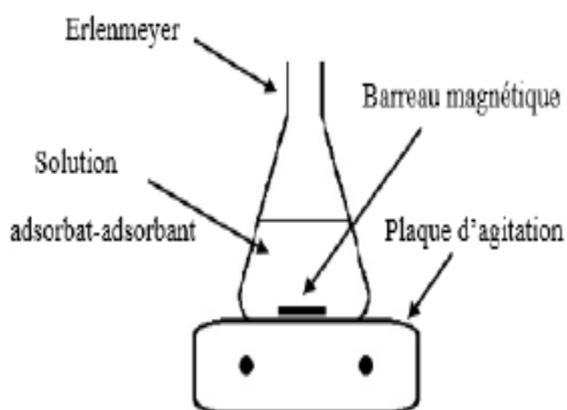


Figure 5.6 : Dispositif expérimental.

Après adsorption, les échantillons sont prélevés, séparés par centrifugation à 4000 tr/min pendant 20 minutes, filtrés à l'aide d'un filtre seringue ($0,45\mu\text{m}$) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 232 nm . La concentration résiduelle en spiramycine dans l'eau est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage de la figure 5.4.

Plusieurs essais ont été effectués pour étudier l'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en spiramycine, masse initiale de charbon, pH, présence d'un électrolyte et température) sur la capacité sorptionnelle du charbon. Les conditions opératoires employées pour faire varier ces paramètres sont similaires à celles des études antérieures (Boussouar et Cherfaoui, 2020 ; Fekkai, 2021) sur l'adsorption de polluants pharmaceutiques sur charbon actif. Les essais ont été reproduits au moins deux fois avec une erreur expérimentale qui ne dépasse pas les 5%.

5.3.1. Cinétique d'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif

5.3.1.1. Temps d'équilibre

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

Tableau 5.1 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10, 20 et 30
Volume de la solution de spiramycine (mL)	50
Temps de contact (min)	de 1 à 60
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de spiramycine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La quantité de spiramycine 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 à un temps t (mg/g),
- C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/L),
- C_t : la concentration de l'adsorbat dans la solution à un temps t (mg/L),
- m : masse de l'adsorbant (g),
- V : volume de la solution (mL).

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

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

avec

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

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

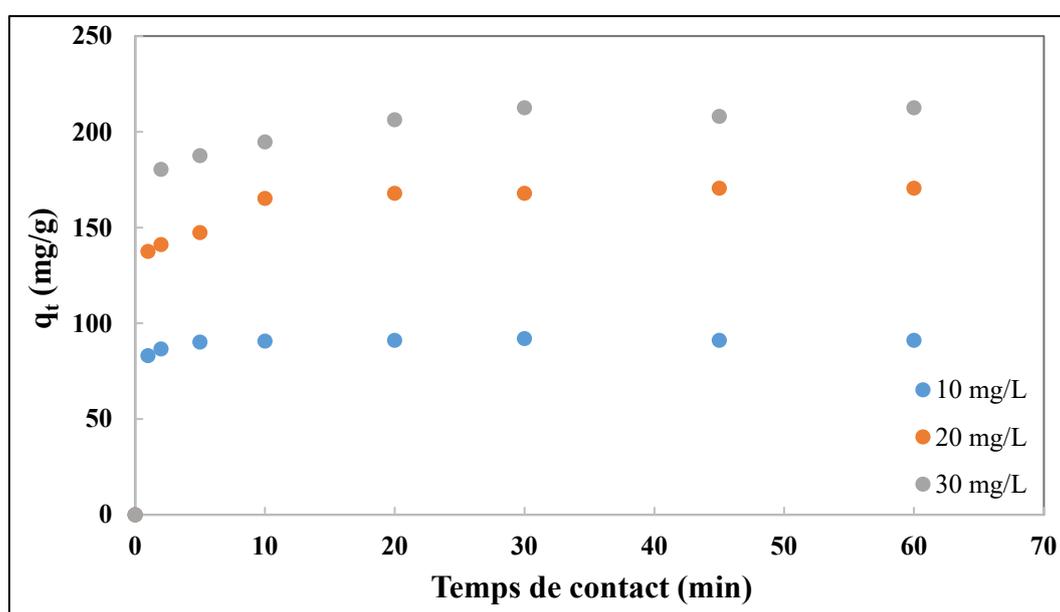


Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif (m=5mg, V=50mL, T=20°C, w=500 tr/min).

La figure 5.7 révèle que les cinétiques des trois concentrations initiales considérées ont la même allure. Au début de l'adsorption, la quantité adsorbée augmente rapidement. Il existe donc une bonne affinité entre la spiramycine et les sites actifs libres présents à la surface du charbon actif. Puis, la quantité adsorbée ralentit et se stabilise du fait de la saturation de la surface de l'adsorbant. Le temps d'équilibre dépend de la concentration initiale en spiramycine. En effet, les valeurs du temps d'équilibre sont de 10, 20 et 30 min pour des solutions de concentrations initiales en spiramycine de 10, 20 et 30 mg/L, respectivement. La quantité adsorbée à l'équilibre passe de 91,07 mg/g pour une concentration initiale de 10mg/L à près de 212,50 mg/g pour une concentration initiale de 30 mg/L.

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

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

C_0 (mg/L)	10	20	30
$q_{e,exp}$ (mg/g)	91,07	170,54	212,50
E (%)	88,70	86,04	70,62

D'après le tableau 5.2, l'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en spiramycine. Elle passe de 88,70% pour une concentration initiale de 10 mg/L à 70,62% pour une concentration initiale de 30 mg/L.

5.3.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

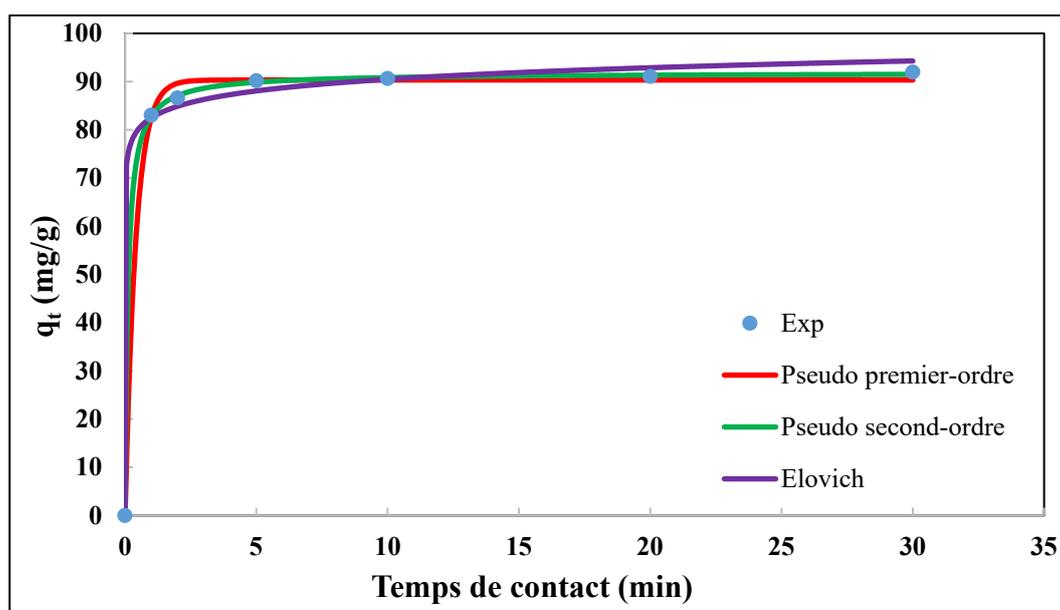


Figure 5.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=10\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).

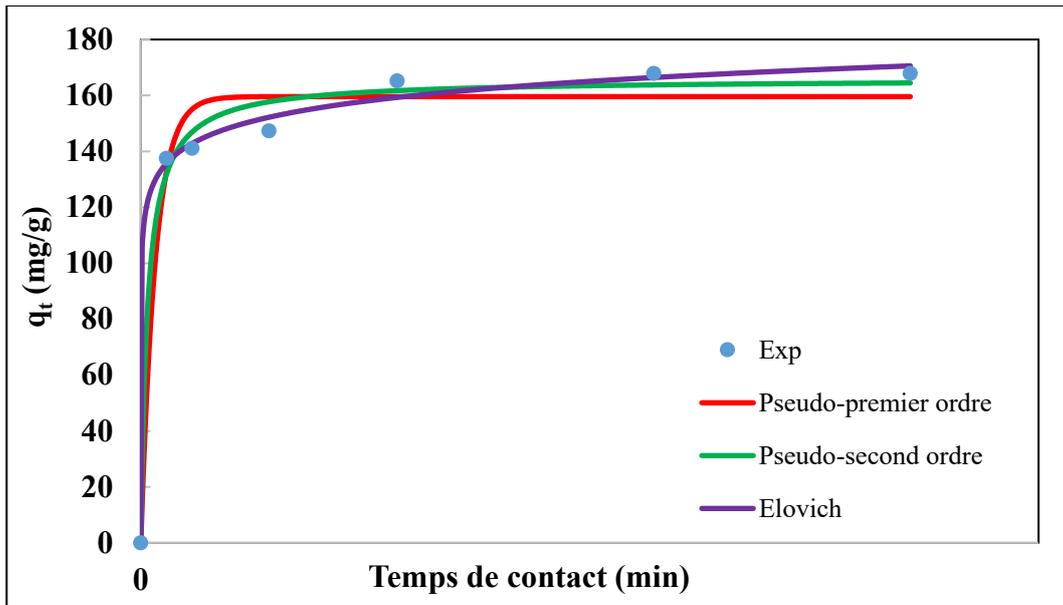


Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

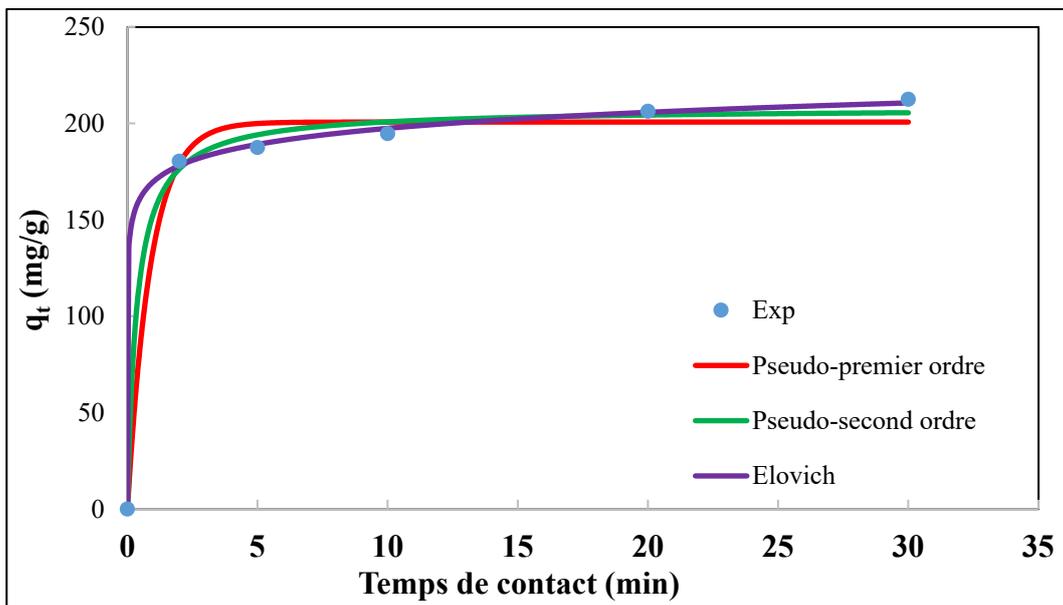


Figure 5.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=30\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

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)	2,447	1,780	1,119
q_{e,exp} (mg/g)	91,96	167,86	212,50
q_{e,cal} (mg/g)	90,33	159,60	200,70
Δq(mg/g)	1,63	8,16	11,80
R²	0,9981	0,9750	0,9889
Pseudo-second ordre			
C₀ (mg/L)	10	20	30
k₂ (g/mg/min)	9,175	3,871	2,800
q_{e,exp} (mg/g)	91,96	167,86	212,50
q_{e,cal} (mg/g)	91,84	165,90	208,00
Δq (mg/g)	0,12	1,96	4,50
R²	0,9999	0,9900	0,9955
Elovich			
C₀ (mg/L)	10	20	30
α (mg/g/min)	7,17.10 ¹⁰	5.27.10 ⁶	1.78.10 ⁷
β (g/mg)	0.29	0,10	0,08
q_{e,exp} (mg/g)	91,96	167,86	212,50
q_{e,cal} (mg/g)	94,30	170,58	210,63
Δq (mg/g)	2,34	2,72	1,87
R²	0,9976	0,9966	0,9994

D'après le tableau 5.3 et les figures 5.8, 5.9 et 5.10, le modèle de pseudo-premier n'est pas approprié pour décrire la cinétique d'adsorption de la spiramycine sur ce charbon actif. En revanche, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,996 et un écart entre la quantité

adsorbée expérimentale et celle prédite par le modèle inférieur à 3mg/g, le modèle d'Elovich est bien adapté pour représenter les résultats expérimentaux obtenus et ce pour les trois concentrations initiales en spiramycine. Cela signifie que la surface adsorbante serait hétérogène et que l'adsorption serait de nature chimique (Rodriguez, 2009).

5.3.1.3. Modélisation de la diffusion

Pour décrire la diffusion du processus d'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif, deux modèles de diffusion sont envisageables : le modèle de diffusion externe (3.11) et le modèle de diffusion interne (3.12).

a. Modélisation de la diffusion externe

Le tracé de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ en fonction du temps de contact (t) permet d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble du processus d'adsorption. La figure 5.11 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations considérées en spiramycine (10, 20 et 30mg/L).

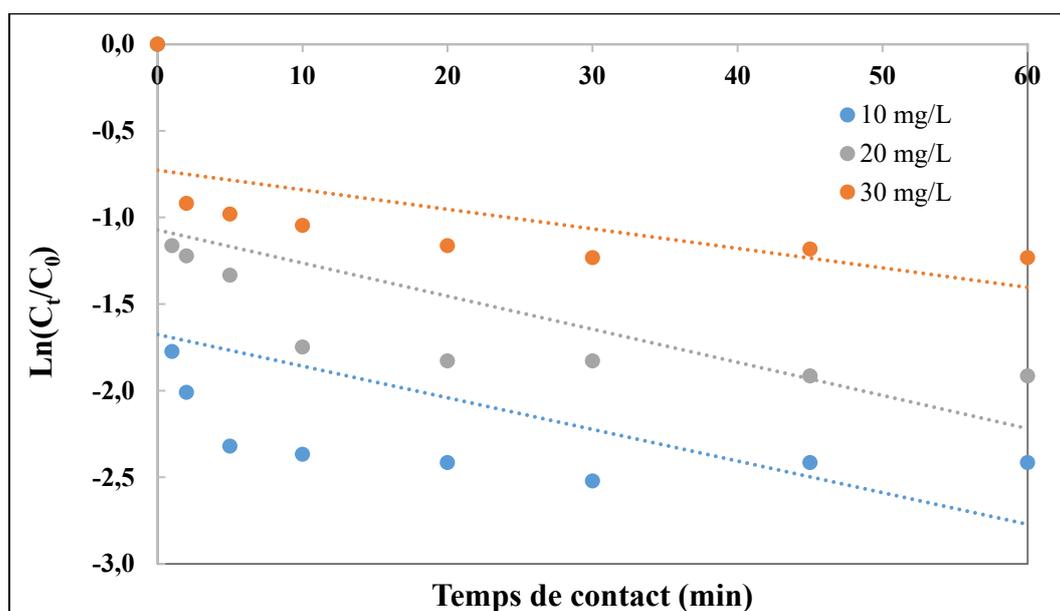


Figure 5.11 : Modélisation de la diffusion externe pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=10, 20$ et 30mg/L ; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).

À partir de la figure 5.11, il est facile de constater que la diffusion externe de la spiramycine entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption. Les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle, les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont faibles et les droites ne passent pas par l'origine.

b. Modélisation de la diffusion interne

Le tracé de q_t en fonction de $t^{0,5}$ est illustré par les figures 5.12 à 5.14 décrivant le modèle de diffusion interne ou intraparticulaire.

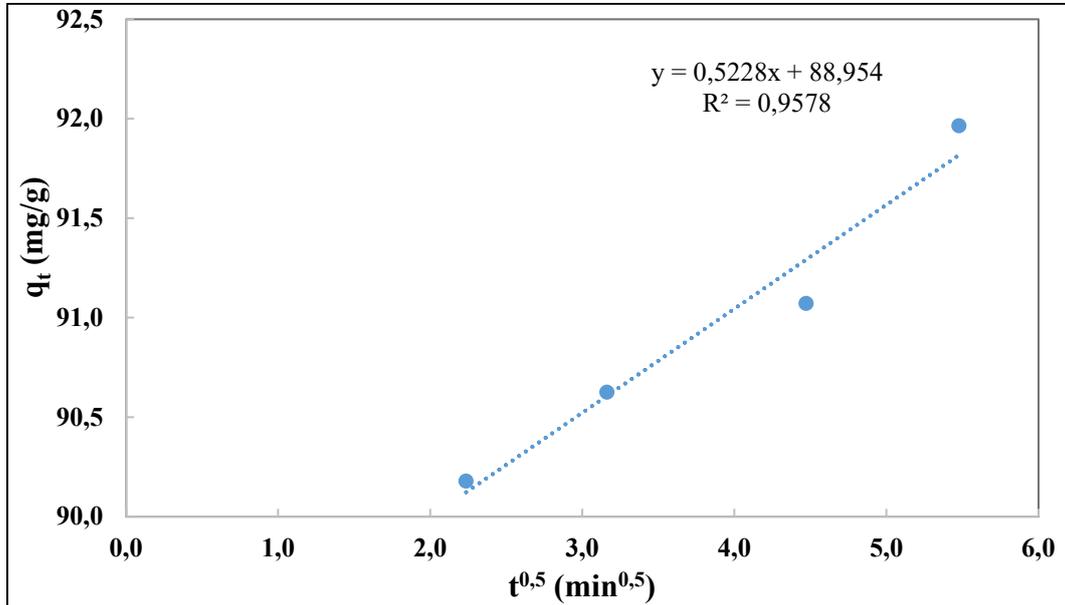


Figure 5.12 : Modélisation de la diffusion interne pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=10\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).

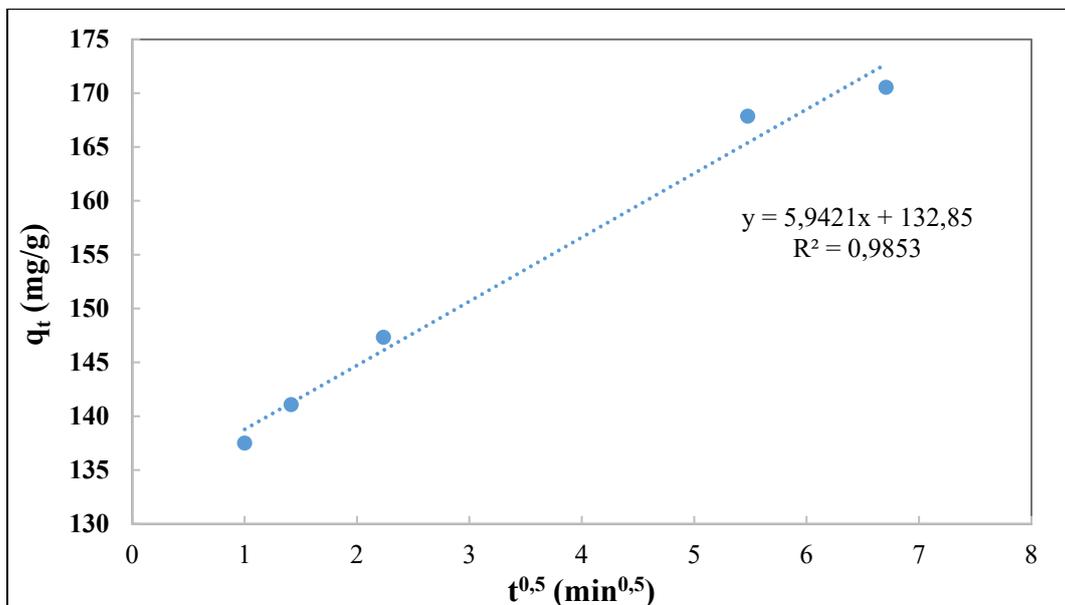


Figure 5.13 : Modélisation de la diffusion interne pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).

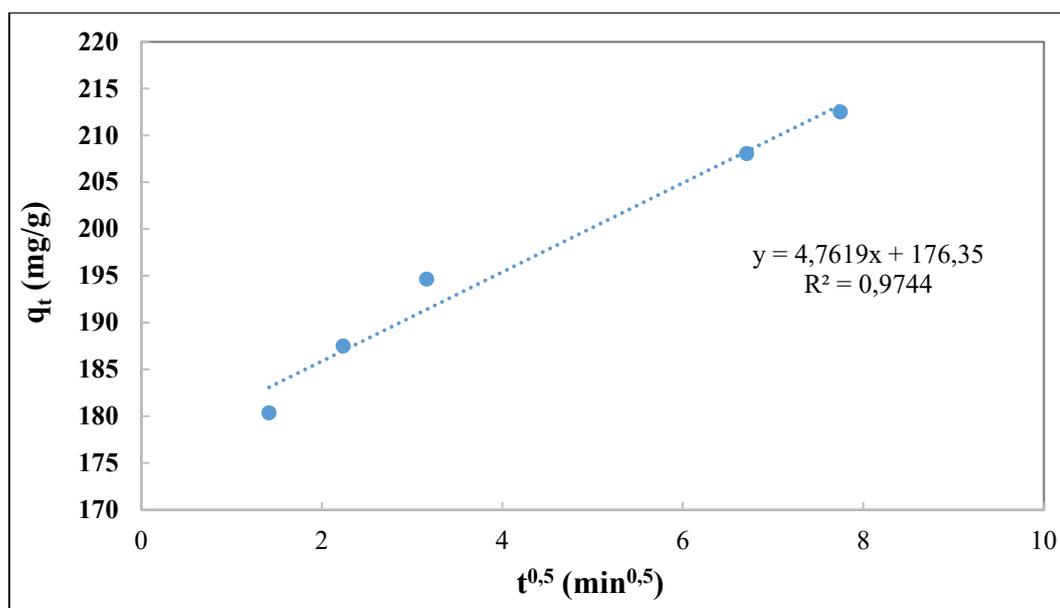


Figure 5.14 : Modélisation de la diffusion interne pour l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($C_0=30\text{mg/L}$; $m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w= 500\text{tr/min}$).

Les paramètres obtenus pour le modèle de diffusion interne sont regroupés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Paramètres du modèle de diffusion interne.

Modèle de diffusion interne			
C_0 (mg/L)	10	20	30
K_i (mg/g/min ^{0,5})	0,5228	5,9421	4,7619
C_i (mg/g)	88,954	132,85	176,35
R^2	0,9578	0,9853	0,9744

Les figures 5.12 à 5.14 et le tableau 5.4 indiquent que la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (K_i) et l'épaisseur de la couche limite dépendent de la concentration initiale de l'adsorbat. Il est clair que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif.

5.3.2. Isotherme d'adsorption

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

Tableau 5.5 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	de 5 à 300
Volume de la solution de spiramycine (mL)	50
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de spiramycine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

L'isotherme d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif obtenue expérimentalement est présentée par la figure 5.15.

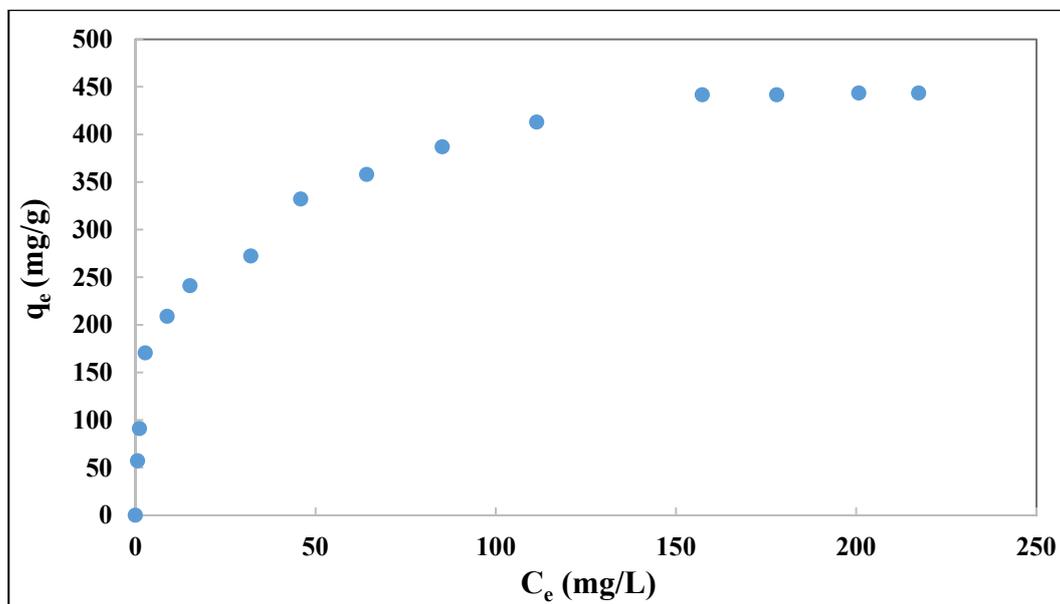


Figure 5.15 : Isotherme d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact=60 min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

La figure 5.15 indique que l'isotherme d'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif est de type L. En effet, la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite qui se traduit par un palier horizontal sur la courbe d'isotherme ce qui signifie que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

Afin de modéliser l'isotherme expérimentale obtenue, quatre modèles ont été choisis : le modèle de Langmuir (3.1), le modèle de Freundlich (3.2), le modèle de Toth (3.3) et le modèle de Sips (3.4). Les résultats obtenus, en appliquant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963), sont schématisés par la figure 5.16.

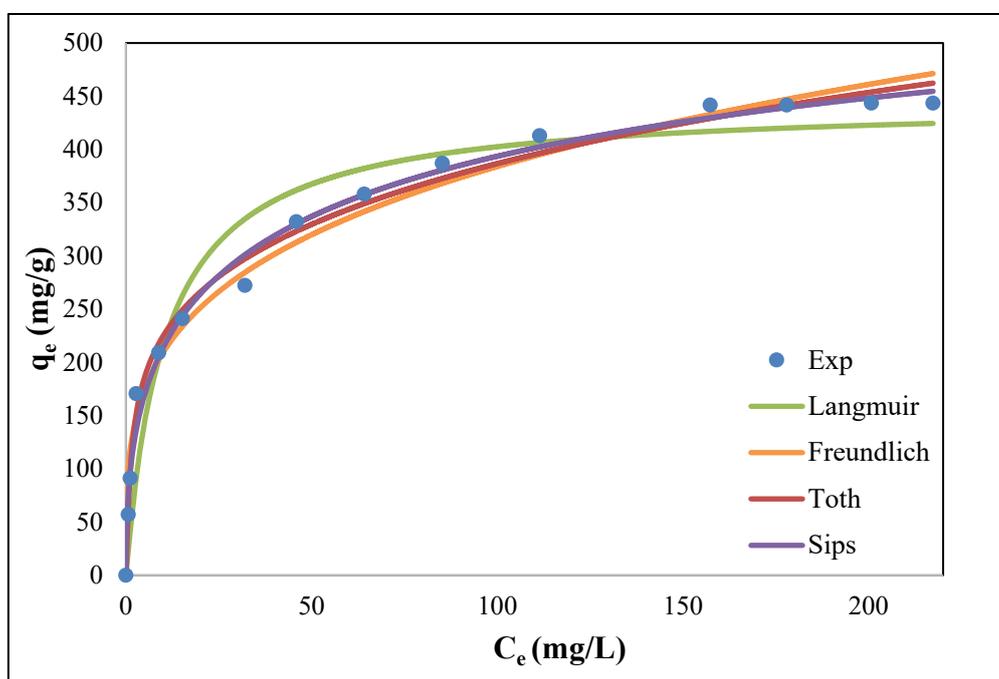


Figure 5.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

Les paramètres obtenus pour les quatre modèles sont regroupés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Toth et de Sips.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich	
$q_{m,exp}$ (mg/g)	443,52	k_F (mg ^{1-1/n} /L ⁿ /g)	114,1
$q_{m,cal}$ (mg/g)	445,08	N	3,79
Δq (mg/g)	1,56	R ²	0,9819
k_L (L/mg)	0,0948		
R ²	0,9472		
Modèle de Toth		Modèle de Sips	
$q_{m,exp}$ (mg/g)	443,52	$q_{m,exp}$ (mg/g)	443,52
$q_{m,cal}$ (mg/g)	462,36	$q_{m,cal}$ (mg/g)	454,69
Δq (mg/g)	18,84	Δq (mg/g)	11,17
t_0	1,657	a_s (L/mg) ^{1/n_s}	0,149
k_T	1,906	n_s	2,18
R ²	0,9925	R ²	0,9912

D'après la figure 5.16 et le tableau 5.6, le modèle de Sips représente correctement l'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif par rapport aux modèles de Langmuir, de Freundlich et de Toth. Ce modèle qui constitue une combinaison des modèles de Freundlich et de Langmuir est bien adapté pour l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (Travis et Etnier, 1981).

5.3.3. Influence de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier la capacité sorptionnelle de l'adsorbant, des essais ont été réalisés en faisant varier la masse de charbon mise en contact avec la spiramycine. Ces essais ont été réalisés sous les conditions opératoires détaillées dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	de 1 à 12
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de spiramycine (mL)	50
Temps de contact (min)	60
pH de la solution de spiramycine	Libre
Température (°C)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La variation de l'efficacité de l'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant est illustrée la figure 5.17.

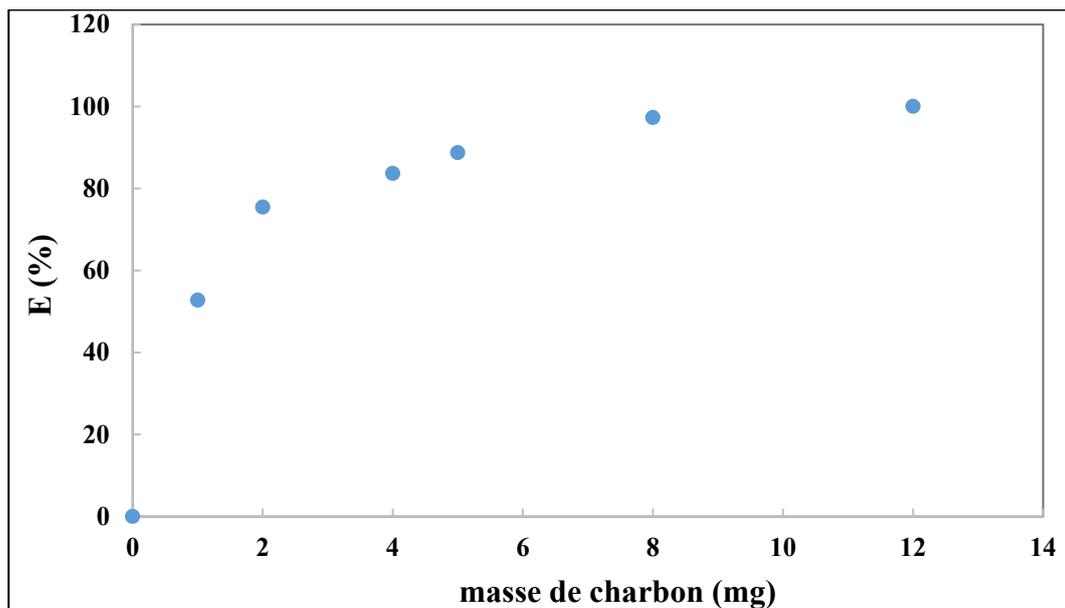


Figure 5.17 : Influence de la masse de charbon actif sur l'efficacité d'adsorption (V=50mL ; C₀=10mg/L ; temps de contact=60min ; T=20°C ; w=500tr/min).

La figure 5.17 montre que l'efficacité d'adsorption de la spiramycine augmente avec l'augmentation de la masse de charbon actif. Ce résultat s'explique par le fait que l'augmentation de la masse de l'adsorbant permet d'avoir plus de sites vacants où les molécules de spiramycine vont pouvoir se lier au charbon actif (El Maataoui et al., 2019). A partir d'une masse de charbon actif égale à 12 mg, la spiramycine n'est plus détectable 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 de spiramycine 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 5.8.

Tableau 5.8 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de spiramycine (mL)	50
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de spiramycine	de 2 à 13
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La figure 5.18 illustre la variation de l'efficacité d'adsorption du charbon actif en fonction du pH initial de la solution.

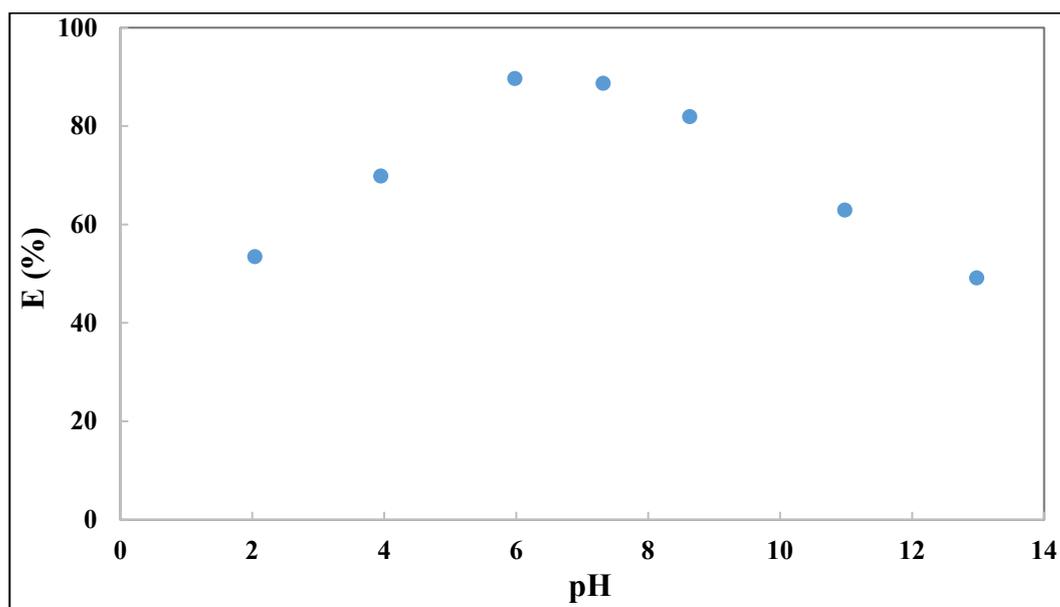


Figure 5.18 : Influence du pH sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif (m=5mg ; V=50mL ; C₀=10mg/L ; temps de contact=60min ; T=20°C ; w=500tr/min).

La figure 5.18 indique que l'efficacité d'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif dépend fortement du pH du milieu. Pour comprendre l'influence du pH sur le phénomène d'adsorption, il est nécessaire de connaître le caractère ionique de la spiramycine en fonction du pH (figure 1.4) et la charge électrostatique au niveau de la surface du charbon (figure 4.1).

Le pH de la solution est l'un des facteurs les plus importants dans les études d'adsorption. Il peut influencer le processus d'adsorption en modifiant la charge nette de l'adsorbat (point isoélectrique pI) et celle de l'adsorbant (pH_{zpc}). La figure 5.14 montre que dans la gamme de pH de 2,04 à 7,32, la capacité d'adsorption du charbon augmente de 55,36 à près de 91,07 mg/g. Cependant, sa capacité d'adsorption est fortement réduite à 49,14 mg/g à pH égal à 12,98.

La constante pI de la spiramycine est de 10,8 et la valeur pH_{zpc} du charbon actif est de 7,20. Ainsi, la surface de l'adsorbant devient plus chargée négativement lorsque le pH de la solution est augmenté, tandis que les espèces de spiramycine sont chargées positivement lorsque le $pH < pI$ et négativement lorsque le $pH > pI$. Par conséquent, la réduction de la capacité d'adsorption aux pH 2 et 12 de la solution pourrait être due aux interactions électrostatiques de répulsion entre les espèces de spiramycine et la surface du charbon.

La capacité d'adsorption augmente lorsque le pH de la solution augmente atteignant la valeur maximale autour du pH_{zpc} où la surface du charbon actif devient négative et possède plus de sites vacants interagissant avec la spiramycine chargée positivement.

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

Dans le but d'étudier l'influence de la présence d'un électrolyte sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif, le chlorure de sodium a été ajouté à la solution de spiramycine de manière à avoir des solutions de concentrations allant de 0,5 M à 4,0 mole/L en NaCl. Cette étude a été menée sous les conditions opératoires précisées dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Concentration en NaCl (mole/L)	de 0,5 à 4,0
Volume de la solution de spiramycine (mL)	50
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	20 ± 1
pH de la solution de spiramycine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La figure 5.19 illustre les résultats expérimentaux obtenus.

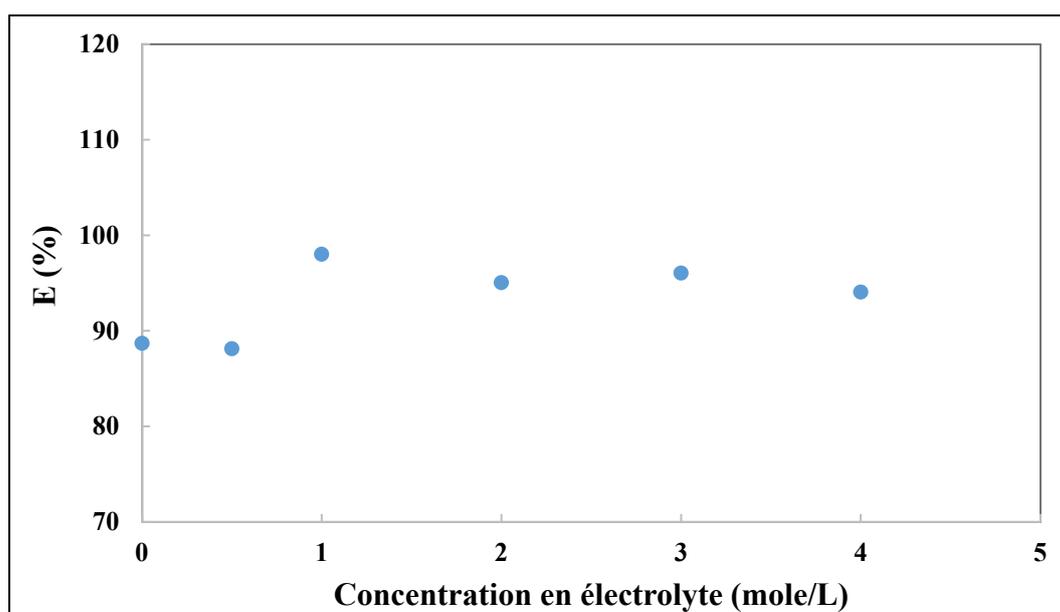


Figure 5.19 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $C_0=10\text{mg/L}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60min ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

La figure 5.19 montre que l'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif est favorisée aux concentrations élevées de NaCl (supérieures à 1 mole/L). En effet, la présence de l'électrolyte augmente l'efficacité d'adsorption de près de 10%. A pH libre, la spiramycine se trouve sous forme cationique et la surface du charbon est chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$). L'augmentation de cette efficacité pourrait être attribuée à l'effet des anions de sels (Cl^-) qui

réduisent les forces de répulsion entre deux molécules adjacentes sur la surface permettant ainsi la fixation d'un plus grand nombre de molécules de spiramycine.

Pour des valeurs de concentrations plus importantes (supérieures à 1 mole/L), la présence de l'électrolyte semble ne plus avoir d'influence notable sur la capacité sorptionnelle du charbon. Dans ce cas, les cations de l'électrolyte (Na^+) deviennent trop nombreux et se trouvent en compétition d'adsorption avec les molécules de spiramycine pour occuper les sites actifs (Guo et al., 2018). L'équilibre d'échange d'ions entre les espèces de spiramycine et les cations Na^+ indique que les sites offerts par la surface adsorbante sont saturés et remplis par tous les cations présents en solution (Maataoui et al., 2019).

5.3.6. Influence de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été conduits sous cinq températures différentes selon les conditions opératoires présentées dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant (mg)	5
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de spiramycine (mL)	50
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	de 5 à 35
pH de la solution de spiramycine	Libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

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

Tableau 5.11 : Quantité adsorbée et efficacité de l'adsorption en fonction de la température.

$C_0 = 10 \text{ mg/L}$					
Température (°C)	5,2	14,7	20,0	25,0	34,7
q_e (mg/g)	65,18	85,71	91,07	99,11	101,79
E (%)	62,39	82,05	88,70	94,87	97,44

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

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'adsorption. Les grandeurs ΔH^0 , ΔS^0 sont déterminées à partir du tracé de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ (équation 3.15). La grandeur ΔG^0 est déduite à partir de l'équation (3.14).

Le tracé de $\ln(k_d)$ en fonction de $(1/T)$ est illustré par la figure 5.20.

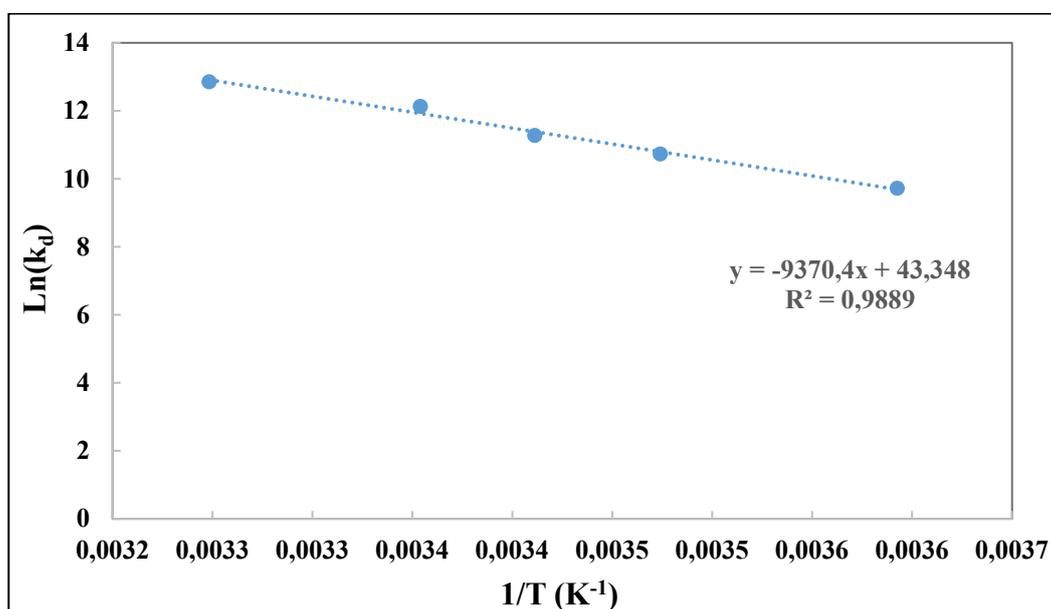


Figure 5.20 : Influence de la température sur l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; $C_0=10 \text{ mg/L}$; $V=50\text{mL}$; temps de contact= 60min ; $w=500\text{tr/min}$).

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

Tableau 5.12 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif.

C₀ (mg/L)	10				
ΔS_{ads}^o (J/mole/K)	360,40				
ΔH_{ads}^o (kJ/mole)	77,91				
T (K)	278,35	287,85	293,15	298,15	307,85
- ΔG_{ads}^o (kJ/mole)	22,40	25,83	27,74	29,54	33,04

Du tableau 5.12, la valeur négative de ΔG_{ads}° indique que le processus d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif est thermodynamiquement spontané. La valeur positive de ΔH_{ads}° confirme bien que cette adsorption est endothermique. D'après Rahman et Varshney (2021), Les valeurs positives de l'entropie ΔS_{ads}° traduisent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface de la solution adsorbant/adsorbat lors de l'interaction des molécules de l'adsorbat avec les sites d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques déterminés sont du même ordre de grandeur que ceux de Pouretedal et Sadegh (2014) et de ceux de Habibi et al. (2018) qui ont étudié l'adsorption de divers antibiotiques sur des adsorbants naturels et modifiés.

En conclusion, le modèle cinétique d'Elovich, l'adsorption en monocouche de la spiramycine sur ce charbon actif, l'endothermicité de ce processus et la valeur de ΔH_{ads}° comprise entre 20 et 200kJ/mole sont en faveur d'une adsorption chimique.

Conclusion générale

Bien que l'eau soit l'élément le plus abondant sur terre, 97 % de l'eau se trouve dans les mers et les océans, même les 3% d'eau douce restante ne sont pas immédiatement accessibles, car les trois quarts sont soit gelés dans les pôles et les glaciers soit souterraines, seule une infime partie de l'eau douce est disponible en surface et elle doit répondre à des besoins de plus en plus croissants.

Aujourd'hui il n'est plus possible de continuer à gaspiller l'eau en la rejetant sans vouloir ou pouvoir la recycler. En effet les propriétés physico-chimiques de l'eau permettent son traitement à différents degrés et selon les besoins, pour une réutilisation dans l'agriculture, l'industrie ou la consommation humaine ou tout simplement pour la rejeter dans la nature débarrassée des polluants afin de protéger les écosystèmes.

De ce fait, l'intérêt porté au traitement des eaux usées a connu un essor vertigineux et ce à travers le développement de plusieurs méthodes afin d'éliminer les contaminants des effluents d'eaux usées et plus particulièrement les polluants pharmaceutiques. L'adsorption sur charbon actif est l'une des méthodes les plus recommandées et répandues dans ce domaine.

Le présent travail s'inscrit dans cet effort de la préservation des ressources en eau et a pour but l'étude du phénomène d'adsorption d'un polluant pharmaceutique (spiramycine) sur un charbon actif commercial.

La caractérisation physico-chimique du charbon (analyse granulométrique, pH, pH au point de charge nulle, taux d'humidité, masse volumique et surface spécifique) a révélé que le charbon a un caractère acide et une structure poreuse. Sa grande surface spécifique et sa répartition de taille de pore lui confèrent une capacité sorptionnelle élevée.

Les essais d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif ont été réalisés en mode batch. Des expériences déterminant l'influence de différents paramètres comme le temps de contact, la concentration initiale en spiramycine, la masse de charbon actif, le pH initial de la solution, la présence d'un électrolyte à ion non commun et la température sur la rétention de l'antibiotique ont été menées. Il ressort de cette étude que :

- L'adsorption de la spiramycine sur charbon actif est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 10, 20 et 30 min pour des solutions de concentrations initiales en spiramycine de 10, 20 et 30 mg/L, respectivement,

- La quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration initiale en spiramycine. Elle passe de 91,07 mg/g pour une concentration initiale de 10mg/L à près de 212,50 mg/g pour une concentration initiale de 30 mg/L,
- Le modèle d'Elovich est le plus adapté pour représenter les cinétiques d'adsorption de la spiramycine sur charbon actif,
- Le processus de diffusion interne est une étape non négligeable de l'adsorption de la spiramycine sur charbon actif,
- L'isotherme d'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif est de type L. Elle est bien décrite par le modèle d'isotherme de Sips qui est une combinaison des deux modèles de Langmuir et de Freundlich,
- La masse d'adsorbant influe sur la capacité d'adsorption. A partir d'une masse de charbon actif égale à 12 mg, la spiramycine n'est plus détectable dans l'eau,
- L'efficacité d'adsorption dépend fortement du pH initial de la solution. Elle est faible aux pH fortement acides (pH=2) et fortement basiques (pH=12). Elle est maximale pour une valeur de pH comprise entre 5 et 8,
- La force ionique de la solution (présence d'un sel inorganique NaCl) a une influence sur l'efficacité d'adsorption. Celle-ci est plus élevée pour les concentrations élevées en NaCl (>1M),
- L'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif est favorisée à de hautes températures,
- L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption de la spiramycine sur le charbon actif est spontanée, endothermique et de nature chimique.

Cette étude a montré que l'adsorption de la spiramycine sur charbon peut être une technique efficace pour réduire les concentrations de cet antibiotique dans les eaux usées. Le passage à l'échelle pilote nécessite une étude préalable en mode dynamique pour définir l'influence de certains paramètres non pris en considération en mode batch (le débit d'alimentation, la hauteur du lit de charbon, la porosité, ...). La rentabilité de ce procédé devra également être vérifiée par le biais d'une étude technico-économique.

Références bibliographiques**A**

- ABDALLAH, Wisem. Production and characterization of activated carbon from sulphonated styrene divinylbenzene copolymer [en ligne]. Thèse de Master : Génie chimique. Ankara : the Middle East Technical University, 2004. [consulté le 17/03/2022]. Disponible sur : <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12605498/index.pdf>
- ACHARYA, Jyotikusum, SAHU, Jaya Narayan, MOHANTY, Chitta Ranjan, et MEIKAP, Bhim Charan. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. Chemical engineering journal. 2009, Vol. 149, n°1-3, pp 249-262. Doi : 10.1016/j.cej.2008.10.029
- ADAM, Neil Kensington. Physical chemistry. Chemistry, physical and theoretical. Oxford University press, London, 3^{ème} édition. 1962. 559 p.
- ADAMSON, Arthur. Wilson. et GAST, Alice. Petry. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley Interscience, 6^{ème} édition. 1997. 808 p. ISBN : 978-0-471-14873-9
- Agence Nationale de la Sécurité (ANSES), Suanovil-résumé des caractéristiques du produit [en ligne]. 2022. [Consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : <http://www.ircp.anmv.anses.fr/rcp.aspx?NomMedicament=SUANOVIL+20>
- AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de, NOVAES, Amanda Cardoso et GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. Quimica Nova, vol. 25, n°6B, 2002, pp 1145-1154. Doi : 10.1590/S0100-40422002000700015.
- AHMADPOUR, Ali et DO, Duong "The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation." Carbon 35, n°12, 1997, pp 1723-1732. Doi : 10.1016/S0008-6223(97)00127-9
- AKHTAR Naveed, KHAN, Alikhan Barkat, MAHMOOD, Tariq, PARVEEN, Rashida, QAYUM, Mughal, ANWAR, Masood, FAROOQ, Muhammad. Formulation and evaluation of antisebum secretion effects of sea buckthorn w/o emulsion. Journal of Pharmacy and BioAllied Sciences. 2010, Vol.2, n°1, pp. 13-17. Doi : 10.4103/0975-7406.62698.
- AKSU, Zümriye. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A Review. J of Process Biochemistry. 2005, vol. 40, n°3-4, pp 997-1026.

- ALAQARBEH, Marwa. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry* Vol.13, 2021, pp 43-51. ISSN: 2605-6895
- ALATRACHE, Ali, LAOUFI, Nadia, PONS, Nicolas, VAN DEIK, Jan. Tylosin abatement in water by photocatalytic process. *Water Science & Technology*. 2010, Vol.62, n°2, 435-441. Doi : 10.2166/wst.2010.928.
- ALCOCK, Ruth, SWEETMAN, Andrew et KEVIN, Jones. Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment plants I: Selected compounds and physicochemical properties. *Chemosphere*, vol. 38, n°10, 1999, pp 2247-2262. Doi : 10.1016/S0045-6535(98)00444-5
- AL-GHOUTI, Mohammad, et DA'ANA, Dana. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, Vol.393, 2020. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2020.122383
- AL-GHOUTI, Mohammad, RAZAVI, Mariam. Water reuse: Brackish water desalination using *Prosopis juliflora*. *Environmental Technology & Innovation*. 2020, Vol.17, pp. 1-16. ISSN : 2352-1864.
- ALI, Imran. Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. *Separation & Purification Reviews*. 2013, Vol.43, n°3, pp. 175–205. ISSN : 1542-2119.
- AMIALI, Malek, SHAMSUZZAMAN, Farooq. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*. 1996, Vol.42, n°11, pp. 3191–3201. Doi :10.1002/aic.690421120.
- ARTIOLI, Yuri. Adsorption. *Encyclopedia of Ecology*, Elsevier, 2008, pp 60–65. Doi :10.1016/b978-008045405-4.00252-4
- AUCKENTHALER, Roland. Mikrobiologische Untersuchungen. Dans : *Chirurgie anorektaler Krankheiten*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1992, p. 26–32. ISBN 9783642772344. Doi :10.1007/978-3-642-77233-7_4
- AWORN, Amphol, PAITIP Thiravetyan, et WORANAN Nakbanpote. Preparation of CO₂ activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 333, n°1-3, 2009, pp 19-25. Doi : 10.1016/j.colsurfa.2008.09.021
- AYAWEI, Nimibofa, ANGAYE, Seimokumo Samuel, WANKASI, Donbebe et DIKIO, Ezekiel Dixon. "Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered

- double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution." *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 5, n°3, 2015, pp 56-70. Doi : 10.4236/ojpc.2015.53007
- AYAWEI, Nimibofa, EBELEGI, Newton, WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*. 2017, article ID 3039817, pp. 1–11. Doi :10.1155/2017/3039817
 - AYAWEI, Nimibofa, EKUBO, Allen Tobin, WANKASI, Donbebe et DIKIO, Ezekiel Dixon. Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies." *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 31, n°3, 2015, pp 1307-1318. Doi : 0.13005/ojc/310307
 - AZEVEDO, Diana, CASSIA, Jesuina, ARAUJO, Santiago De, BASTOS-NETO, Moises, EURICO, Antonio, TORRES, Belo, EMERSON, Frederico. Celio, JAGUARIBE et CAVALCANTE. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 100, n°1-3, 2007, pp 361-364. Doi : 10.1016/j.micromeso.2006.11.024

B

- BABAA, Moulay-Rachid. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois [en ligne]. Thèse de Master : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés. Nancy : Université Henri Poincaré, 2004. [consulté le 12/04/2022]. Disponible sur : http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2004_0239_BABAA.pdf
- BABEL, Sandhya, et KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, vol. 97, n°1-3, 2003, pp 219-243. Doi : 10.1016/S0304-3894(02)00263-7
- BALASEM, Layla. Equations Adsorption Isotherms for Biuret on Soils, Paper and Cortex Plant application of the Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, Flory-Huggins, Halsey, and Harkins-Jura. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. 2017, Vol.4, n°5, pp. 9-20. ISSN : 2349-0403.
- BANDOSZ, Teresa. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier 2006. 588 p. ISBN : 978-12-370536-5.

- BANDOSZ, Teresa. Types of carbon adsorbents and their production. In: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier. 2006, p 159-218. ISBN : 0123705363
- BANSAL, Ramesh, DONNET, Jean-Batiste, et STOECKLI, Fritz. Active Carbon. Journal of Dispersion Science and Technology. 1988, Vol.11, n°3, p. 482. Doi : 10.1080/01932699008943255
- BARBOSA, Marta, MOREIRA, Nuno, RIBEIRO, Ana, PEREIRA, Manuel et SILVA, Adrian. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. Water research, vol.94, 2016, pp 257-279. Doi: 10.1016/j.watres.2016.02.047
- BARCELO, Damià, et PETROVIC, Mira. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment. Analytical and bioanalytical chemistry, vol.387, n°4, 2007, pp 1141-1142. Doi : 10.1007/s00216-006-1012-2
- BARRER, Richard. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. London- New York. 1978, p 141-148.
- BASTA, Altaf, FIERRO, Vanessa, EL-SAIED, Alashry et CELZARD, Alain. "2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons." Bioresource technology, vol. 100, n°17, 2009, pp 3941-3947. Doi : 10.1016/j.biortech.2009.02.028
- BEER, August. "Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten." Ann. Physik 162, 1852, pp 78-88.
- BELGIORNO, Vincenzo, et RIZZO, Luigi. Emerging Contaminants into the Environment: Contamination Pathways and Control. Lulu. com, 2012. ISBN : 9781466595597
- BERGOGNE-BEREZIN, Eugenie, DELLAMONICA, Pierre. Épidémiologique et stratégies de maîtrise. Patholbiol. Edition Masson ,1995, pp 17-32.
- BIDELEMAN, Terry Frank. Atmospheric processes. Environmental science & technology 22, n°4, 1988, pp 361-367. Doi : 10.1021/es00169a002
- BIELEN, Ana, ŠIMATOVIC, Ana, KOSIC-VUKSIC, Josipa, SENTA, Ivan, AHEL, Marijan, BABIC, Sanja, JURINA, Tamara, PLAZA, Juan José González, MILAKOVIC, Milena et UDIKOVIC-KOLIC, Nikolina. Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. Water Research. 2017, 126, 79–87. ISSN 0043-1354. Doi : 10.1016/j.watres.2017.09.019

- BOCALY, Melissa. Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques. Office International de l'Eau [en ligne], 2010. [Consulté le 03/03/2022]. Disponible sur : https://www.oieau.fr/eadoc/system/files/documents/44/224454/224454_doc.pdf
- BOLIS, Vera. "Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface. Concepts and thermodynamics." In *Calorimetry and thermal methods in catalysis*, pp. 3-50. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-11954-5
- BOUGUER, Pierre. Essai d'optique sur la gradation de la lumière, Paris. Claude Jombert. 1729, p 16-22.
- BOUKERROUI, Abdelhamid, et OUALI, Mohand-Said. Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: évolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique. In *Annales de chimie Science des matériaux*, Vol. 25, no. 7, pp. 583-590. Elsevier, 2000. Doi : 10.1016/S0151-9107(01)80013-1
- BOUSSOUAR, Nihad, CHERFAOUI, Hadjer. Adsorption d'un antibiotique (Amoxicilline) sur charbon actif. Projet de Fin d'Etudes : Ecole Nationale Polytechnique, 2020, 150 p.
- BOXALL, Alistair. KNAPPE : Ecotoxicology of pharmaceuticals : making sense of the published literature. Bruxelles, Commission Européenne [en ligne], 2008a, 18 p. [Consulté le 02/03/2022]. Disponible sur : https://cordis.europa.eu/docs/results/36/36864/124584761-6_en.pdf
- BOXALL, Alistair. KNAPPE : Report on environmental impact and health effects of PPs. Bruxelles, Commission Européenne [en ligne], 2008b, 28 p. [Consulté le 02/03/2022]. Disponible sur : https://cordis.europa.eu/docs/results/36/36864/124584761-6_en.pdf
- BOYD, Metzger. The acute subcutaneous toxicity of spiramycin adipate in albino rats. *Antibiotics annual* 5, 1957 pp 842-851.
- BRASQUET, Catherine, ROUSSEAU, Bernard, ESTRADÉ-SZWARCKOPF, Henriette et LE CLOIREC, Pierre. Observation of activated carbon fibres with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. *Carbon*, vol. 38, n°3, 2000, pp 407-422. Doi : 10.1016/S0008-6223(99)00120-7
- BRUNAUER, Stephen, EMMETT, Paul Hugh et TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, vol. 60, n°2, 1938, pp 309-319. Doi : 10.1021/ja01269a023

- BUBANALE, Sadashiv. History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon : International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). 2017, Vol.6, pp 495-497. ISSN : 2278-0181.

C

- CAGNON, Benoît. Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée pour la purification par PSA de mélanges gazeux. Thèse de Doctorat : École doctorale Énergie environnement : Université de Perpignan, 2002. [consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : <https://www.theses.fr/2002PERP0464>
- CALAMARI, Davide, ZUCCATO, Ettore, CASTIGLIONI, Sara, BAGNATI, Renzo et FANELLI, Roberto. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. Environmental Science & Technology 37, no. 7, 2003, pp 1241-1248. Doi : 10.1021/es020158e
- CALET, Claude, Christian ROUSSEL et Jacques BARATOU. Efficacité de la spiramycine pour l'accroissement du poussin. Influence de la dose de l'antibiotique et de la nature du régime de base. Annales de Zootechnie. 1973, Vol. 10, n°2, pp 105–112. ISSN 0003-424X. Doi :10.1051/animres:19610204
- CALVET, Raoul, TERCE, Martine, et ARVIEU, Jean-Claude. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. J of Annales Agronomiques. 1980, vol.31, n°4, p 385-427. ISSN : 0003-3839
- CALZA, Paola, MARCHISIO, Sergio, MEDANA, Claudio, et BAIOCCHI, Claudio. Fate of antibacterial spiramycin in river waters. Analytical and bioanalytical chemistry, vol. 396, n°4, 2010, pp 1539-1550. Doi :10.1007/s00216-009-3318-3
- CAPUTO, Domenico et PEPE, Francesco. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 105, n°3, 2007, pp 222-231. Doi : 10.1016/j.micromeso.2007.04.024
- CASTIGLIONI, Sara, BAGNATI, Renzo, FANELLI, Roberto, POMATI, Francesco CALAMARI, Davide et ZUCCATO, Ettore. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. Environmental science & technology, vol. 40, n°1, 2006 pp 357-363. Doi : 10.1021/es050991m

- CHADA, Nagaraju, ROMANOS, Jimmy, HILTON, Ramsey, SUPPES, Galen, BURRESS, Jacob, PFEIFER, Peter. "Activated carbon monoliths for methane storage". Bulletin of the American Physical Society. 2012, Vol.57, n°1, pp W33-012. Bibcode : 2012APS..MARW33012C.
- CHAND, Roop et GOYAL, Bansal Meenakshi. Activated carbon adsorption. Taylor & Francis : 2005. 487 p. ISBN : 978-0-8247-5344-3.
- CHAPLIN, Martin.F. Water: its importance to life. Biochemistry and Molecular Biology Education, vol.29, n°2, 2001, pp 54-59. Doi : 10.1016/S1470-8175(01)00017-0
- CHEMVIRON. Activated carbons.Chemviron, Feluy (Belgium). 2004. Site internet officiel : <http://www.chemvironcarbon.com/carbon/activatedcarbon.htm> [Consulté le 20/03/2022]
- CHEN, Chiachung. Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations. The Open Chemical Engineering Journal, vol. 7, n°1, 2013, pp. 24–44. Doi : 10.2174/1874123101307010024
- CHEN, Yiyong, ZHANG, Dejin. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from Vaccinium Bracteatum Thunb leaves on NKA-2 resin, Chemical Engineering Journal. 2014, Vol.254, pp. 579-585. ISSN : 1385-8947.
- CHENG, Hongyang, Scott, Steven. Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions : I. Material Aspects. Journal of The Electrochemical Society. 2003, Vol.150, n°2, D17-D24. ISSN : 0013-4651.
- CHIANG, Li-Choung, CHANG, Juu-En, WEN, Ten-Chin. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. Water Research. 1995, Vol.29, n°2, pp. 671-678, ISSN : 0043-1354.
- CHITOUR, Chems Eddine. physico-chimie des surfaces : adsorption gaz-solide et liquidesolide. 2ème Edition. 1992, OPU. Alger.
- CHOWDHURY, Pradip, MEKALA, Samuel, DREISBACH, Frieder, GUMMA, Sasidhar. Adsorption of CO, CO2 and CH4 on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity, Microporous and Mesoporous Materials. 2012, Vol.152, pp. 246-252. ISSN : 1387-1811.
- CHRISTIDIS, George, SCOTT, Peter, et DUNHAM, Ansel Charles. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean,

Greece. Applied clay science, vol. 12, n°4, 1997, pp 329-347. Doi : 10.1016/S0169-1317(97)00017-3

- 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, vol. 38, n°4, 2004, pp 947-954. Doi : 10.1016/j.watres.2003.10.058
- COONEY, David, NAGERL, Andrew, et HINES, Anthony. Solvent regeneration of activated carbon. Water Research, vol. 17, n°4, 1983, pp 403-410. Doi : 10.1016/0043-1354(83)90136-7
- COSTANZO, Simon, MURBY, John et BATES, John. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. Marine pollution bulletin, vol.51, n°1-4, 2005, pp 218-223. Doi : 10.1016/j.marpolbul.2004.10.038
- COULSON, John, RICHARDSON, Jack. Chemical Engineering. 2nd Edition. 1979. 3, p10-42. ISBN : 978-0-7506-4444-0
- COVELO, Emma Fernández, ALONSO VEGA, Flora, et ANDRADE, Luisa. Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. Journal of Hazardous Materials, vol. 143, n°1-2, 2007, pp 419-430. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.09.04
- 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. [consulté le 17/04/2022]. Disponible sur : <https://www.theses.fr/2007INPT031G>
- 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. ISBN : 9782848673042
- CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. J of Progress in Polymer Science. 2008, vol. 33, n°4, pp 399-447.

- CRINI, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review." *Bioresource technology*, vol. 97, n°9, 2006, pp 1061-1085. Doi : 10.1016/j.biortech.2005.05.001
- CRINI, Grégorio. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, vol. 30, n°1, 2005, pp 38-70. Doi : 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002

D

- DABROWSKI, Alex. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001, Vol.93, n°1–3, pp. 135-224. ISSN : 0001-8686.
- DALI-YOUCHEF, Zohra, BOUABDASSELEM, Hassiba et BETTAHAR, Nourredine. Élimination des composés organiques par des argiles locales. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, n°10, 2006, pp 1295-1300. Doi :10.1016/j.crci.2006.05.001
- DAVIES, Richard, PEPYS, Jack. Asthma due to inhaled chemical agents--the macrolide antibiotic Spiramycin. *Clin Allergy*, vol. 5, n°1, pp 99-108, 1975. Doi : 10.1111/j.1365-2222.1975.tb01841.x
- DELGADO, Rosario. Misuse of Beer–Lambert Law and other calibration curves. *The Royal Society Publishing*, vol.9, n°2, 2022. ISSN : 2054-5703. Doi : 10.1098/rsos.211103
- DENG, Hui, LI, Guoxue, YANG, Hongbing, TANG, Jiping et TANG, Jiangyun. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, n°3, 2010, pp 373-381. Doi : 10.1016/j.cej.2010.08.019
- DESOTEC. Charbon actif en poudre. Site internet officiel : <https://www.desotec.com/fr/carbonology/carbonology-academy/charbon-actif-en-poudre-cap> [Consulté le 22/03/2022]
- DESOTEC. Charbon actif granulaire. Site internet officiel : <https://www.desotec.com/fr/carbonology/carbonology-academy/charbon-actif-granulaire-cag> [Consulté le 22/03/2022]
- DILLON, Edward, Wilton, John, Barlow, Jared, Watson, William. "Large surface area activated charcoal and the inhibition of aspirin absorption". *Annals of Emergency Medicine*. 1989, Vol.18, n°5, pp. 547–552. Doi :10.1016/S0196-0644(89)80841-8.

- DONAUCARBON. Charbon actif extrudé. Site internet officiel : <https://donau-carbon.com/Products-Solutions/Aktivkohle?lang=fr-FR> [Consulté le 22/03/2022]
- DOUCETTE, William. Soil and sediment sorption coefficients. Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Science, 2000, pp 141-188. ISBN : 978-1-4200-2628-3
- DUBININ, Mikhail. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chemical reviews, vol. 60, n°2, 1960, pp 235-241. Doi : 10.1021/cr60204a006

E

- ECONOMY, John et LIN, Ruey Yuan. Adsorption characteristics of activated carbon fibers. Applied Polymer Symposia, vol.29 (New Spec. Fibers), 1976, pp 199-211
- ECONOMY, John et LIN, Ruey Yuan. Preparation and properties of activated carbon fibers derived from phenolic precursor. Applied Polymer Symposia, vol.21, 1973, pp 52-134, 1973.
- EDELIN, Francis. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. Cebedoc. SPRI. Liège. 1998, p 130-165.
- EDELIN, Francis. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie, 1^{ère} Edition. Liège: CEBEDOC, 1985, 282 p. ISBN : 2870800398
- EL MAATAOUI, Yassine, EL M'RABET, Abdelkrim Maaroufi, et DAHCHOUR, Abdelmalek. Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution. Environmental Science and Pollution Research, vol. 26, n°16, 2019, pp 15953-15972. Doi :10.1007/s11356-019-05021-4
- ELLIS, John Bryan. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. Environmental pollution, vol.144, n°1, 2006, pp 184-189. Doi : 10.1016/j.envpol.2005.12.018
- ELMORSI, Taha. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. Journal of Environmental Protection, vol. 2, n°6, 2011, pp 817-827. Doi :10.4236/jep.2011.26093
- ELOI, Antoine. Introduction à la spectroscopie UV-Visible [en ligne]. Culture Sciences Chimie. 2012. [Consulté le 05/05/2022]. Disponible sur :

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>

- EPA. Granular Activated Carbon Absorption and Regeneration. [en ligne] EPA832-F-00- 017, Wastewater Technology Fact Sheet, 2000. [Consulté le 20/03/2022]. Disponible sur : http://www.epa.gov/owm/mtb/carbon_absorption.pdf.
- European Centre for disease prevention and Control (ECDC). An agency of the European Union Country overview of antimicrobial consumption [en ligne] 2018. [Consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : <http://www.ecdc.europa.eu/en/activities/surveillance/esac-net/pages/index.aspx>
- European Centre for Disease Prevention and Control (ECDC). Antimicrobial Resistance. Factsheet for expert [en ligne], 2014. [Consulté le 03/03/2022]. Disponible sur : <https://www.ecdc.europa.eu/en/antimicrobial-resistance/facts/factsheets/experts>
- European Medicines Agency (EMA), European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, Veterinary Medicines Evaluation Unit ; Committee for Veterinary Medicinal Products: Spiramycin (2), Summary Report (1). [en ligne]. 2015. [Consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : https://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Maximum_Residue_Limits_-_Report/2009/11/WC500015984.pdf

F

- FEKKAI, Abdallah. Adsorption d'un antibiotique (Tylosine) sur charbon actif. Projet de Fin d'Etudes : Ecole Nationale Polytechnique, 2021, 130 p.
- 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. ISSN 0014-2999. Doi : 10.1016/j.ejphar.2019.172813
- FERANDON, Odile, MAS, Gérard, WAIS MOSSA, Mohamed Tahir. Utilisation des argiles en dépollution des eaux. Tribune de l'Eau, vol.51, n°596 1998, pp 25-34.
- FOO, Keng Yuen, et HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical engineering journal, vol. 156, n°1, 2010, pp 2-10. Doi : 10.1016/j.cej.2009.09.013. ISSN 1385-8947

- FRANCOIS, A.C., et MICHEL, M. Action de la pénicilline et de l'auréomycine sur les propriétés désamiantes de la flore intestinale du porc. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences 240, no. 1, 1955, pp 124-126.
- FRANKLIN, Rosalind. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 209, n°1097, 1951, pp 196-218. Doi : 10.1098/rspa.1951.0197
- FURUSAWA, Naoto. Spiramycin, Oxytetracycline and Sulphamonomethoxine Contents of Eggs and Egg-Forming Tissues of Laying Hens. Journal of Veterinary Medicine Series A, vol. 46, no°10, 1999, pp 599-603. Doi : 10.1046/j.1439-0442.1999.00247.x

G

- GALLAGHER, Jason C, MACDOUGALL, Conan. Antibiotics Simplified. Jones & Bartlett Publishers. 2011. pp. 15–17. ISBN : 978-1-4496-1459-1.
- GANAN, José, Juan GONZALEZ, Carmen GONZALEZ-GARCIA, Antonio, RAMIRO, Edouardo, SABIO, Silvia, ROMAN. "Air-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization." Applied Surface Science, vol. 252, no°17, 2006, pp 5988-5992. Doi : 10.1016/j.apsusc.2005.11.024
- GAO, Lihong, SHI, Yali, LI, HONGYUN, NIU, Wenhui, LIU, Jiemin et CAI, Yaqi. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China. Chemosphere, vol. 86, n°6, 2012 pp 665-671. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2011.11.019
- GARRIC, Jeanne. Ecotoxicologie des médicaments. Lausanne, Cemagref Lyon [en ligne], 2008, 23 p. [Consulté le 03/03/2022].
- GEDO. [Mis à jour en 2000] Traitement de l'eau [en ligne]. Fiches conseil. Gedo, Marseilles. [Consulté le 20/03/2022]. Disponible sur : <http://www.gedo.fr/ficheconseil/traiteau/guidee.htm>.
- GILES, Charles, SMITH, David. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science. 1974, Vol.47, n°3, pp. 755–765. Doi :10.1016/0021-9797(74)90252-5.
- GIRARDI, Carlo, et ODORE Rosangela. Pharmacological treatments and risks for the food chain. Veterinary research communications, vol. 32, n°1, 2008, pp 11-18. Doi : 10.1007/s11259-008-9083-5

- GIRGIS, Badie et EL-HENDAWY, Abdel-Nasser. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid." *Microporous and mesoporous materials*, vol. 52, n°2, 2002, pp 105-117. Doi : 10.1016/S1387-1811(01)00481-4
- GLASSTONE, Samuel et LEWS, David. *Elements of physical chemistry*. Macmillan & Colted, 2nd ed, London, pp 560–565, 1963.
- GOBEL, Anke, MCARDELL, Christa, JOSS, Adriano, SIEGRIST, Hansruedi et GIGER, Walter. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the total environment*, vol. 372, n°2-3, 2007, pp 361-371. Doi : 10.1016/j.scitotenv.2006.07.039
- GONZALEZ-PRADAS, Emilio, VILLAFRANCA-SANCHEZ, Elena, VILLAFRANCA-SANCHEZ, Matilda, DEL DEL REY-BUENO, Fernindo, VALVERDE-GARCIA, Antonio et GARCIA-RODRIGUEZ, Andrea. Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatments. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 52, n°2, 1991, pp 211-218. Doi :10.1002/jctb.280520208
- GOOSSENS, Herman, FERRECH, Matus, COENEN, Samuel, STEPHENS, Peter et The European Surveillance of Antimicrobial Consumption Project Group. *Clinical Infectious Diseases*, vol.44, 2007, pp 1091-5. Doi : 10.1086/512810
- GRANT, Roberta, COMBS, Alan et ACOSTA, Daniel. Experimental Models for the Investigation of Toxicological Mechanisms. Dans : *Comprehensive Toxicology*. Elsevier, 2010, p. 203–224. ISBN 9780080468846. Doi :10.1016/b978-0-08-046884-6.00110-x
- GREGG, Sidney John., SING, Kenneth. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Edition. Academic Press, London. 1982.
- GUERRA, Liliane, VENTURO, Nicola, TARDIO, Massimo, TOSTI, Antonella. Airborne contact dermatitis from animal feed antibiotics, 1991. Doi : 10.1111/j.1600-0536.1991.tb01891.x
- GUNAY, Ahmet, ARSLANKAYA, Ertan, TOSUN, İsmail. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, Vol.146, n°1–2, pp. 362-371. ISSN 0304-3894.

- GUO, Shenghui, PENG, Jinhui, Li, Wei, YANG, Kubin, ZHANG, Libo, ZHANG, Shimin et XIA, Hongying. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Applied Surface Science*, vol. 255, n°20, 2009, pp 8443-8449. Doi : 10.1016/j.apsusc.2009.05.150
- GUYMONT, Franklin. The Effect of Capital and Operation Costs on GAC Adsorption System Design. *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*; McGuire, M. J., Suffet, I. H., Eds.; Ann Arbor Science: Ann Arbor, Michigan, 1980, Vol. 2. p. 531-538.

H

- HABIBI, Abderrahman, BELAROUÏ, Lala Setti, BENGUEDDACH, Abdelkader, LOPEZ GALINDO, Alberto, SAINZ DIAZ, Claro Ignacio et PEÑA, Aránzazu. "Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin." *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol 268, 2018, pp 293-302. Doi: 10.1016/j.micromeso.2018.04.020
- HALLING-SORENSEN, Bent, NORS NIELSEN, Soeren, LANZKY, Peter, INGERSLEV, Flemming, HOLTEN LÜTZHØFT, Hans et JØRGENSEN, Sven. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, vol. 36, n°2, 1998, pp 357-393. Doi : 10.1016/S0045-6535(97)00354-8
- HAN, Yanhe, QUAN, Xie, CHEN, Shuo, ZHAO, Huimin, CUI, Chunyue, ZHAO, Yazhi. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology*. 2006, Vol.50, n°3, pp. 365-372, ISSN : 1383-5866.
- HARNISZ, Monika, KORZENIEWSKA, Ewa et GOLAS, Iwona. The impact of a freshwater fish farm on the community of tetracycline-resistant bacteria and the structure of tetracycline resistance genes in river water. *Chemosphere* 128, 2015, pp 134-141. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2015.01.035
- HAYASHI, Jun'ichi, HORIKAWA, Toshihide, TAKEDA, Isao, MUROYAMA, Katsuhiko et ANI, Farid Nasir. "Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃." *Carbon*, vol. 40, n°13, 2002, pp 2381-2386. Doi : 10.1016/S0008-6223(02)00118-5
- HAYWARD, David et TRANPELL, Boris. *Chemisorption*. Butter Worths , 2nd ed. 1964.

- HEBERER, Thomas. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, vol.131, n°1-2, 2002, pp 5-17. Doi : 10.1016/S0378-4274(02)00041-3
- HEDSTRÖM, Annelie. Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of environmental engineering*, vol. 127, n°8, 2001, pp 673-681. Doi : 10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673)
- HOLTZ, Susan. *There is No away: Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine-disrupting Substances: Emerging Contaminants Detected in Water*. Canadian Institute for Environmental Law and Policy, 2006, 82 p.
- HORIE, Masakazu, TAKEGAMI, Harumi, TOYA, Kazuo, KIKUCHI, Yoshinori et NAKAZAWA, Hiroyuki. Determination of spiramycin and tilmicosin in meat and fish by LC/MS. *Shokuhin Eiseigaku zasshi. Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, Vol. 44, n°3, 2003, pp 150-154. Doi:10.3358/shokueishi.44.150

I

- IFTEKHAR, Sidra, RAMASAMY, Deepika Lakshmi, SRIVASTAVA, Varsha, ASIF, Muhammad Bilal, et SILLANPÄÄ, Mika. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review. *Chemosphere* 204, 2018, pp 413-430. Doi :10.1016/j.chemosphere.2018.04.053

J

- JAFARI BEHBAHANI, Taraneh, et JAFARI BEHBAHANI, Zahra. A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum and Coal*, vol. 56, n°5, 2014, pp 459-466. ISSN : 1337-7027
- JANKOWSKA, Helena, SWIATKOWSKI, Andrezej, et CHOMA, Jerzy, HORWOOD, Ellis. *Active Carbon*. England, 1991, Aiche Journal, Vol. 38, n°12, 1998 p. Doi : 10.1002/aic.690381220.
- JENKINS, Gwyn Morgan, et KAWAMURA, Kiyoshi. *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char*. Cambridge University Press, 1976. ISBN : 0521206936
- JI, Xiuling, SHEN, Qunhui, LIU, Fang, MA, Jing, XU, Gang, WANG, Yuanlong, et WU, Minghong. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai;

China. *Journal of Hazardous Materials* 235, 2012, pp 178-185. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2012.07.040

- JOHNSON, Charles. IC 5902. Chronic oral toxicity of IC 5902 for the rat and the dog. Unpublished report from Woodard Research. Corporation. Submitted to WHO by Rhône Poulenc Santé, Toulouse, France. (1962a)
- JOHNSON, Charles. IC 5902. Chronic oral toxicity of IC 5902 for the rat. Final Report. Unpublished report from Woodard Research Corporation. Submitted to WHO by Rhône-Poulenc Santé, Toulouse, France. (1962b)

K

- KAWANO, Takayuki, KUBOTA, Mitsuhiro, ONYANGO, Maurice, WATANABE Fujio, et MATSUDA, Hitoki. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied thermal engineering*, vol. 28, n°8-9, 2008, pp 865-871. Doi : 10.1016/j.applthermaleng.2007.07.009
- KESRAOUI-OUKI, Sabéha, CHEESEMAN, Christopher, et PERRY Roger. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, vol. 59, n°2, 1994, pp 121-126. Doi : 10.1002/jctb.280590202
- KHETAN, Sushil, et COLLINS, Terrence. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chem Rev*, vol.107, n°6, 2007, pp 22319–2364. Doi : 10.1021/cr020441w
- KIM, Jun-Soo, JUNG, Chong-Hun, OH, Won-Zin, RYU, Seung-Kon. Electrosorption and Separation of CO_2^+ and Sr_2^+ Ions from Decontaminated Liquid Wastes. *Carbon Science*. 2002, Vol.3, n°1, pp. 6-12. ISSN :2233-4998.
- KNABEL, Anja, BUNDSCHUH, Mirco, KREUZIG, Robert et SCHULZ, Ralf. Runoff of veterinary pharmaceuticals from arable and grassland—a comparison between predictions from model simulations and experimental studies. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 218, 2016, pp 33-39. Doi : 10.1016/j.agee.2015.10.022
- KOLLER, Emilian. Aide-mémoire Génie chimique. 2^{ème} Edition Dunod. 2005. p 364-366. I SBN 978-2-10-070073-8.
- KOMADEL, Peter, SCHMIDT, Gary, MADEJOVA, Jana. Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solution. *Applied clay science*, vol.5, 1990, pp. 113-122

- KOOPAL, Luuk, VAN RIEMSDIJK, Willem, BENEDETTI, Marc. Analytical Isotherm Equations for Multicomponent Adsorption to Heterogeneous Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1994, Vol.166, n°1, pp. 51-60. ISSN 0021-9797.
- KRISHNAN, Anoop et ANIRUDHAN, Ts. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa*, vol. 29, n°2, 2003, pp 147-156. Doi : 10.4314/wsa.v29i2.4849
- KUMAR, Prakash, SHIVAKAMY, Komari, MIRANDA, Lima Rose et VELAN, Manikan. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of hazardous materials*, vol. 136, n°3, 2006, pp 922-929. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.01.037

L

- LAAKEL, Mohamed. Biosynthèse de la spiramycine par *Streptomyces ambofaciens* : : régulation de la biosynthèse et caractérisation de l'acétate kinase et des systèmes fournisseurs du malonyl-CoA [en ligne]. Thèse de Doctorat : Biologie et industrie alimentaire. INPL - Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992. [Consulté le 17/03/2022]. Disponible sur : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776255/document>
- LAMBERT, Jean Heinrich. *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. sumptibus viduae E. Klett, typis CP Detleffsen*, 1760.
- LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J of the American Chemical Society*. 1916. 40, p 1361-1368. ISSN : 0002-7863
- LAPWORTH, Dan, BARAN, Nicole, STUART, Marianne, et WARD, Robert. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution* 163, 2012, pp 287-303. Doi : 10.1016/j.envpol.2011.12.034
- LASHAKI, Masoud Jahandar, FAVAZ, Mohammadreza. Effect of adsorption and regeneration temperature on irreversible adsorption of organic vapors on beaded activated carbon. *Environmental Science Technology*. 2012, Vol.46, n°7, pp. 4083–4090. Doi : 10.1021/es3000195.
- LAUTRETTE, Sophie. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation. Application à la synthèse d'analogues de saponines et de

nucléosides [en ligne]. Thèse de doctorat : Chimie Appliquée / Chimie Fine. Limoge : Université de Limoge. Ecole doctorale Sciences – Technologie – Santé, 2004. [Consulté le 21/03/2022]. Disponible sur : <https://aurore.unilim.fr/theses/nxfile/default/ecae3fa8-c345-4d91-900a-d5b7ff30cfd/f/blobholder:0/2004LIMO0038.pdf>

- LAVIGNE, Jean-Philippe. Bactériologie. Revue Francophone des Laboratoires. 2012, 445, pp 101–102. ISSN 1773-035X. Doi : 10.1016/s1773-035x(12)71682-9
- LAXMINARAYAN, Ramanan, DUSE, Driano, WATTAL, Chand, ZAIDI, Anita, WERTHEIM, Heiman, SUMPRADIT, Nithima, I. Antibiotic resistance—the need for global solutions. The Lancet Infectious Diseases. 2013, Vol. 13, n°12, pp 1057–1098. ISSN 1473-3099. Doi :10.1016/s1473-3099(13)70318-9
- LEHMANN, Johannes, JOSEPH, Stephen. "Biochar for environmental management : An introduction. In Biochar for Environmental Management, Science and Technology". 2009. 438 p. ISBN : 978-1-84407-658-1.
- LENG, Chi-Cheng et PINTO, Neville G. An Investigation of the Mechanisms of Chemical Regeneration of Activated Carbon. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, Vol.35, n°6, pp. 2024–2031. Doi :10.1021/ie950576a
- LENNETECH. Charbon actif sous forme de poudre ou de grains. 2004. Site internet officiel : <http://www.lenntech.com/français/charbonactif-grain-poudre.htm>. [Consulté le 20/03/2022]
- LENNETECH. Régénération / Charbon actif. 2004. Site internet officiel : <http://www.lenntech.com/français/charbonactif-regeneration.htm> [Consulté le 20/03/2022]
- LEON Y LEON, Carlos, RADOVIC, LR. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 24, Edition Thrower PA. Marcel Dekker Inc., New York, 1994, pp. 213-310.
- LI, Nan, ZHANG, Xinbo, WU, Wei, et ZHAO, Xinhua. Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China. Chemosphere 111, 2014, pp 327-335. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2014.03.129
- LIU, Jun, XIE, Lingzhi, ELSWORTH, Derek, GAN, Quan. CO₂/CH₄ Competitive Adsorption in Shale: Implications for Enhancement in Gas Production and Reduction in Carbon Emissions. Environmental Science & Technology. 2019, Vol.53, n°15, pp. 9328-9336. Doi : 10.1021/acs.est.9b02432.

- LODEWYCKX, Peter et BANDOSZ, Teresa. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, New York, Academic Press/Elsevier, coll. Interface Science and Technology. 2006, Vol. 47. ISBN : 0123705363.
- LOOS, Robert, CARVALHO, Raquel, ANTÓNIO, Diana, COMERO, Sara, LOCORO, Giovanni, TAVAZZI, Simona, PARACCHINI, Bruno, GHIANI, Michela, LETTIERI, Teresa, BLAHA, Ludek, JAROSOVA, Barbora, VOORSPOELS, Stefan, SERVAES, Kelly, HAGLUND, Peter, FICKD, Jerket, LINDBERG, Richard, SCHWESIG, David, GAWLIK, Bernd. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res*, vol. 47, 2013, pp 6475–6487.
- LOURAGINI, Dorra. Elimination du cuivre en solution par la sciure de bois [en ligne]. Mémoire de Maitrise : Génie de l'environnement. Montréal : École de technologie supérieure université du Québec, 2016. [consulté le 17/04/2022]. Disponible sur : http://espace.etsmtl.ca/id/eprint/1777/1/LOURAGINI_Dorra.pdf
- LOWITZ CRELL, T. *Chemische Annalen*, Vol.2, p 36, 1788.
- LU, Jinyan. Etude comparative sur les charbons actifs [En ligne]. Synthèse technique. Montpellier : ENGREF Centre de Montpellier et Limoge : Office International de l'eau – SNIDE, 2005. [Consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/40/202534/202534_doc.pdf
- LUNDBORG, Cecilia Stålsby et TAMHANKAR, Ashok J. Antibiotic residues in the environment of South East Asia. *Bmj*, vol.358, 2017. Doi : 10.1136/bmj.j2440
- LYMN, Warren, REEHL, William, ROSENBLATT, David. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. Washington, DC: Amer Chem Soc, 1990, pp. 8-12. ISBN : 9780070391758

M

- MA, Xiaofang, et WEN, Guohua. Development history and synthesis of super-absorbent polymers: a review. *Journal of Polymer Research*, vol. 27, n°6, 2020, pp 1-12. Doi : 10.1007/s10965-020-02097-2
- MANOHAR, Murali, NOELINE, F. et ANIRUDHAN, Ts. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, vol. 31, n°3-4, 2006, pp 194-206. Doi : 10.1016/j.clay.2005.08.008
- MARQUARDT, Donald. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol.11, n°2, 1963, p 431-441.

- MARSH, Harry, RODRIQUEZ-REINOSO, Francisco. Activated Carbon. Elsevier 2006. 535 p. ISBN : 978-0-08-044463-5.
- MATTOUT, Paul, MATTOUT, Catherine. Les thérapeutiques parodontales et implantaires. 3^{ème} Edition. Quintessence Internationale. 2003, 209 p. ISBN : 2912550165
- MCKAY, Gordon. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater. CRC press, 1995, 202 p. ISBN : 9780849369209
- MCKEOWN, AE et BUGYI, G. Impact of water pollution on human health and environmental sustainability. IGI Global, Hershey, 2016. ISBN : 9781466595597
- MHEMEED, Amal. A General Overview on the Adsorption. Indian Journal of Natural Sciences, vol. 9, n°51, 2018, pp 16127-16131. ISSN : 0976 – 0997
- MICHAEL, Irene et Luigi, RIZZO, Christa, MCARDELL, Celia, MANAIA, Christophe MERLIN, Thomas, SCHWARTZ, Christophe DAGOT, et Despo, FATTA-KASSINOS. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. Water research, vol. 47, n°3, 2013, pp 957-995. Doi : 10.1016/j.watres.2012.11.027
- MISRA, Chanakya. Industrial alumina chemicals. ACS Monograph 184. 1986. ISBN : 084120909X
- MITCHELL, Shannon M., ULLMAN, Jeffrey, TEEL, Amy, et WATTS, Richard. Hydrolysis of amphenicol and macrolide antibiotics: chloramphenicol, florfenicol, spiramycin, and tylosin. Chemosphere 134, 2015, pp 504-511. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2014.08.050
- MOLINA-SABIO, Miguel, GONZALEZ, Marcia, RODRIGUEZ-REINOSO, Fransisco et A. SEPULVEDA-ESCRIBANO. "Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon." Carbon 34, no. 4, 1996, pp 505-509. Doi : 10.1016/0008-6223(96)00006-1
- MONTIEL, Antoine. Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux. Environnement, Risques et Santé, 2006. 296-299 p.
- MUDGAL, Shailendra, DE TONI, Arianna, LOCKWOOD, Sarah, SALES, Katherine, BACKHAUS, Thomas, SORENSEN, Bent Halling. Study on the environmental risks of medicinal products, BIO Intelligence Service [en ligne]. Rapport final préparée pour Executive Agency for Health and Consumers, 2013. [Consulté le 01/03/2022].

Disponible sur : https://ec.europa.eu/health/system/files/2016-11/study_environment_0.pdf

N

- NAGEEB, Rashed, Mohamed. "Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater." *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, Vol.7, 2013, pp 167-194. Doi:10.5772/54048
- National Health Service (NHS). Antibiotics [en ligne], 2014. [Consulté le 03/03/2022]. Disponible sur : <https://www.nhs.uk/conditions/antibiotics/>
- NGUEMALIEU KOUETCHA, Daniella. Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation. [en ligne]. Thèse de Doctorat : Interfaces, confinement, Matériaux et Nanostructures. France : Université d'Orléans, 2017. [consulté le 19/04/2022]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02000664/document>
- NOLL, Kenneth, GOUNARIS, Elias, HOU, Wai Shin. Adsorption theory in: *Adsorption technology for air and water pollution control*. Lewis Publishers. 1992, p 21-22.
- NOUIOUI Imen, CARRO Lorena, GARCIA-LOPEZ Marina, MEIER-KOLTHOFF Jan, WOYKE Tanja, KYRPIDES Nikos, PUKALL Rudiger, KLENK Hans-Peter, GOODFELLOW Michael, GOKER Markus. Exemplar Abstract for *Streptomyces ambofaciens* Pinnert-Sindico. 2018. Doi:10.1601/ex.6849.
- NOWICKI, Piotr, PIETRZAK, Robert, et WACHOWSKA, Helena. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel*, vol. 87, n°10-11, 2008, pp 2037-2040. Doi : 10.1016/j.fuel.2007.10.008

O

- Office québécoise de la langue française. Définition du « Carbone activé ». 1987. [Consulté le 13/03/2022]. Disponible sur : gdt.oqlf.gouv.qc.ca
- OLIVEIRA, Gonçalo, Calisto, Vânia, Santos, Sérgio M, Otero, Marta, Esteves, Valdemar I. "Paper pulp-based adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A novel approach towards diversification". *The Science of the Total Environment*. 2018, pp. 631–632. Doi : 10.1016/j.scitotenv.2018.03.072

- OLUKOSHI, Ekudayo. et PACKTER, N.M. Importance of stored triacylglycerols in *Streptomyces* : possible carbon source for antibiotics. *Microbiology*. 1994, Vol. 140, n°4, pp 931–943. ISSN 1465-2080. Doi :10.1099/00221287-140-4-931
- O'NEIL MJ, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 15th Edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2013, 2708 p. ISBN : 9781849736701
- OULD-IDRISS, A., M. STITOU, E. M. CUERDA-CORREA, C. FERNANDEZ-GONZALEZ, A. MACIAS-GARCIA, M. F. ALEXANDRE-FRANCO, et V. GOMEZ-SERRANO. "Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄." *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n°2, 2011, pp 261-265. Doi : 10.1016/j.fuproc.2010.05.011

P

- PALLARES, Javier, GONZALEZ-CENCERRADO, Ana, et ARAUZO, Inmaculada. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, vol. 115, 2018, pp 64-73. Doi : 10.1016/j.biombioe.2018.04.015
- PAOLOZZI, Luciano., LIEBART, Jean Claude. *Microbiologie*. Ed : Dunod, France. 2015, p 452. ISBN : 978-2-10-072081-1
- PASQUET, Jacques. Spiramycin (5337 RP). Teratogenicity of oral spiramycin in rabbits. Unpublished report No. 15684 from Rhône-Poulenc Santé. Submitted to WHO by Rhône-Poulenc Santé Toulouse, France. 1971.
- PEKER, Sumer, YAPAR, Saadet, BESUN, Nurgun. Physicochemical and Engineering Aspects. *Colloid. Surf. A*, vol.104, 1995, p 249. Doi:10.1016/0927-7757(95)03280-8
- PINNERT-SINDICO, S, Ninet L, Preud'homme J et Cosar C. A new antibiotic-spiramycin, *Antibiotics Annual*, 1954-1955, p. 724-727
- PO, Riccardo. Water-absorbent polymers: a patent survey. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 34, n°4, 1994, pp 607-662. Doi :10.1080/15321799408014168
- PODDER, Mohua, MAJUMDER, C. Studies on the removal of As(III) and As(V) through their adsorption onto granular activated carbon/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis [en ligne] *Compos. Interfaces*, vol. 23, n°4, 2016, pp 327–

372. [Consulté le 05/05/2022]. Disponible sur : [http://refhub.elsevier.com/S0304-3894\(20\)30371-X/sbref0460](http://refhub.elsevier.com/S0304-3894(20)30371-X/sbref0460)

- POLLARD, Simon, Geoffrey FOWLER, Christopher SOLLARS, et Roger PERRY. "Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the total environment* 116, no. 1-2, 1992, pp 31-52. Doi : 10.1016/0048-9697(92)90363-W
- PORTER, Jay, MCKAY, Gordon. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2002, Vol.141, n°1, pp. 1–33. Doi : 10.1023/a:1021304828010.
- POURETEDAL, Hamid Reza, et SADEGH, Nader. "Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood." *Journal of Water Process Engineering*, Vol.1, 2014, pp 64-73.
- PRAHAS, Devarly, KARTIKA, Yoga, INDRASWATI, Nani et ISMADJI, S. J. C. E. J. "Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization." *Chemical Engineering Journal*, vol. 140, n°1-3, 2008, pp 32-42. Doi : 10.1016/j.cej.2007.08.032

R

- RAHMAN, Nafisur, et VARSHNEY, Poornima. "Effective removal of doxycycline from aqueous solution using CuO nanoparticles decorated poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/chitosan." *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 28, n°32, 2021, pp 43599-43617. Doi : 10.1007/s11356-021-13584-4
- RALOFF, Janet, *Drugged Waters: Does It Matter That Pharmaceuticals Are Turning Up In Water Supplies*, *Science News*, 1998, Vol.153, n°12, pp.187-189. Doi : 10.2307/4010314
- RANG, Humphrey, Maureen DALE, et James RITTER. *Pharmacology*. Churchill Livingstone Edinburgh, London, NY. 1999.
- RAVARINI, Pierre. *Traitement des eaux de consommation -Adsorption (Charbon Actif)*. In: *Gestion de l'eau dans la collectivité. Class support texte*, Montpellier, ENGREF. 2004.

- Recycling Carbon. La vie d'une chute en fibre de carbone. Site internet officiel : <https://www.recycling-carbon.org/2017/10/13/la-vie-dune-chute-en-fibre-de-carbone/> [Consulté le 23/03/2022]
- RICHARD, Yves, FIESSINGER , François. Chapitre 1 "le choix du charbon " ; chapitre 3 "la régénération du charbon". In : la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé, Techniques et sciences municipales, N°7,8,9 et 10. 1970.
- RICHARDS, John. Control of Gaseous Emissions: Student Manual: Aпти Course 415. University of North Carolina State. 1995, p 130-145.
- RODRIGUEZ, Araceli, GARCIA, Juan, OVEJERO, Gabriel et MESTANZA, María Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials, vol. 172, n°2-3, 2009, pp 1311-1320. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2009.07.138
- RODRIGUEZ-REINSO, Fransisco. Production and applications of activated carbons. In: Handbook of Porous Solids. Edition. Schuth F, Sing KSW, Weitkamp J. Wiley-VCH Verlag GmmH, Weinheim, Germany, 2002, pp. 1766-1827.
- ROIG, Benoit. KNAPPE : presentation and synthesis. Bruxelles, Commission Européenne [en ligne], 2008, 45 p. [Consulté le 02/03/2022]. Disponible sur : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01670452>
- ROMESTAING, Caroline. Impact sur les écosystèmes des résidus de substances médicamenteuses dans les eaux. OIEau, ENGREF [en ligne], 2006, 57 p. [Consulté le 03/03/2022]. Disponible sur : https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/41/207834/207834_doc.pdf
- ROUQUEROL, Jean, AVNIR, David, C. W. FAIRBRIDGE, D. H. EVERETT, HAYNES, John, N. PERNICONE, J. D. F. RAMSAY, SING, Kenneth et UNGER, Douglas. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and applied chemistry, vol. 66, n°8, 1994, pp 1739-1758. Doi : 10.1351/pac199466081739
- Royal Soc Chem; ChemSpider. Spiramycin. (8025-81-8). [en ligne]. 2015. [Consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : <https://www.chemspider.com/Search.aspx>

- RYTWO, Giora, et RUIZ-HITZKY, Eduardo. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 71, n°3, 2003, pp 751-759. Doi : 10.1023/A:1023309806214

S

- SAADI, Reyhaneh, SAADI, Zahra, FAZAELI, Reza, FARD, Narges Elmi. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015, Vol.32, n°5, pp. 787-799. ISSN : 1975-7220.
- SALEH, Jalal Mohammed, Selective Auxiliary Function of Zeolite Molecular Sieves and its Uses in the Manufacture of Lead " Free Gasoline". *Journal of the Scientific Complex*, Vol. II, Vol. 5, Baghdad, 2004.
- SAMS, Richard. *Veterinary Drugs*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th ed. NY, NY: John Wiley & Sons. 2000. Doi :10.1002/14356007.a27_387
- SAVARY, Patrick. *Etudes Conseils Eau*, October 2006,
- SCHARM, Abraham. IN RICA, F : Adsorption – Desorption phenomena. Academic Press, London and New York, p. 57, 1972.
- SCHAUNER, Catherine, DARY, Annie, LEBRIHI, Ahmed, LEBLOND, Pierre, DECARIS, Bernard et GERMAIN, Pierre. Modulation of Lipid Metabolism and Spiramycin Biosynthesis in *Streptomyces ambofaciens* Unstable Mutants. *Applied and Environmental Microbiology*. 1999, Vol. 65, n°6, pp 2730–2737. ISSN 1098-5336. Doi :10.1128/aem.65.6.2730-2737.1999
- SCHEELE, Carl Wilhelm. *Chemische Adhandlung von der luft und dem feuer*, 1777.
- SEIDEL-MORGENSTERN, Andreas, et GUIOCHON, Georges. Modelling of the competitive isotherms and the chromatographic separation of two enantiomers. *Chemical engineering science*, vol. 48, n°15, 1993, pp 2787-2797. Doi : 10.1016/0009-2509(93)80189-W
- SEIFRTOVA, Marcela, NOVAKOVA, Lucie, LINO, Celeste, PENA, Angelina et SOLICH, Petr. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*, vol.649, n°2, 2009, pp 158-179.
- SHENKER, Moshe, HARUSH, Daniella, BEN-ARI, Julius et CHEFETZ, Benny. Uptake of carbamazepine by cucumber plants—a case study related to irrigation with

- reclaimed wastewater. *Chemosphere*, vol. 82, n°6, 2011, pp 905-910. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2010.10.052
- SHINODA, Tomotaka, IZUMI, Yusuke et Onaka, Makoto. FSM-16: a recyclable mesoporous acid promoter for meso-tetraarylporphyrin synthesis. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 17, 1995, pp 1801-1802. Doi : 10.1039/C39950001801
 - SILVA, Carlos Eduardo de Farias, GAMA, Brígida Maria Villar da, GONCALVES, Andreza Heloiza da Silva, MEDEIROS, Josimayra Almeida, ABUD, Ana Karla de Souza. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 2020, Vol.32, n°6, pp. 351-359. ISSN : 1018-3639.
 - SILVA, Joaquim Pedro, SOUSA, Sonia, RODRIGUES, Jose, ANTUNES, Helena. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *J of Separation and Purification Technology*. 2004, Vol.40, n°3, pp. 309-315. ISSN : 1383-5866.
 - SKOOG, Douglas, HOLLER, James, CROUCH, Stanley. *Principles of Instrumental Analysis* (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. 2007, pp. 169–173. ISBN 978-0-495-01201-6
 - SLEJKO, Frank. *Adsorption Technology: A step by step approach to process evaluation and application*. Marcel Dekker. 1986, vol. 58, n°6, p 1145-1151.
 - SOMMER, Lumir. in *STUDIES IN ANALYTICAL CHEMISTRY*, eds. E. Pungor, W.Simon, H. Malissa and J. Inczedy, Elsevier, Amsterdam, 1989. ISBN : 978-0444988829
 - SOO, Yuchoong, Chada, Nagaraju, Beckner, Matthew, Romanos, Jimmy, Burrell, Jacob, Pfeifer, Peter. "Adsorbed Methane Film Properties in Nanoporous Carbon Monoliths". *Bulletin of the American Physical Society*. 2013, Vol.58, n°1, pp M38-001. Bibcode : 2013APS..MARM38001S.
 - SPESSATO, Lucas, BEDIN, Karen, CAZETTA, André, PAF SOUZA, Isis, DUARTE, Vitor, CRESPO, Lucas, SILVA, Marcela, PONTES Rodrigo, et ALMEIDA, Vitor. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. *Journal of hazardous materials* 371, 2019, pp 499-505. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2019.02.102

- SPESSATO, Lucas, DUARTE, Vitor A, VIERO, Patrícia, ZANELLA, Heloisa, FONSECA, Jhessica, ARROYO, Pedro et ALMEIDA, Vitor. Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin. *Journal of Hazardous Materials* 411, 2021, pp 125-166. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2021.125166
- SRIVASTAVA, Varsha, SHARMA, Yoglesh Chandia. et SILLANPÄÄ, Mika. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. *Ceramics International*, vol. 41, n°5, 2015, pp 6702-6709. Doi : 10.1016/j.ceramint.2015.01.112
- STAVROPOULOS, Georges, et ZABANIOTOU, Anastasia. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous. Materials*, vol. 82, n°1-2, 2005, pp 79-85. Doi : 10.1016/j.micromeso.2005.03.009
- STUMM, Werner. *Chemistry of the solid water interface*. John Wiley & sons, New York, 1992.
- STUMM, Werner. et MORGAN, James. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., New York. 1981. ISSN :2052039
- SUN, Lian Ming, MEUNIER, Francis. *Adsorption, Aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur. 2003, p 1-16.
- SWANN, Robert, LASKOWSKI, Dennis, MCCALL, Philip, VANDER, Kuy et DISHBURGER, Jack. A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility. In *Residue reviews*, pp. 17-28. Springer, New York, NY, 1983. Doi : 10.1007/978-1-4612-5462-1_3
- SZABO, Zoltan Gabor et KALLO, Dénes. *Contact Catalysis*, vol.1, Elsevier Scientific publishing comp, Copenhagen , p.134, 1976.

T

- TADEUSZ, Korzybski, ZUZANNA, Kowszyk-Gindifer et WLODZIEMIERZ, Kurylowicz, *Antibiotics : Origin, Nature and Properties*, Elsevier, 2013, 1164 p. ISBN : 978-1-4832-2305-6

- TAN, Ka-Liong, HAMEED, Bassem. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, Vol.74, pp. 25-48. ISSN 1876-1070.
- TERNES, Thomas et JOSS, Adriano. *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. 2007, IWA Publishing, London. Doi : 10.2166/9781780402468
- THIELE-BRUHN, Soren. Pharmaceutical Antibiotic Compounds in Soils—A Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166, 2003, pp 145-167. Doi : 10.1002/jpln.200390023
- TIJANI, Jimoh, FATOBA, Ojo, et PETRIK, Leslie. A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections." *Water, Air, & Soil Pollution*, vol.224, n°11, 2013, pp 1-29. Doi : 10.1007/s11270-013-1770-3
- TIMMERMANS, Luc. Influence of antibiotics on spermatogenesis. *The Journal of Urology*, vol. 112, n°3, 1974, pp 348-349. Doi : 10.1016/S0022-5347(17)59727-X
- TISUE, Brian. In *Characterization of Materials*, ed. E. N. Kaufmann, John Wiley & Sons, Inc., 2012. Doi :10.1002/0471266965.com059.pub2.
- TOLLS, Johannes. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental science & technology*, vol.35, n°17, 2001, pp 3397-3406. Doi : 10.1021/es0003021
- TOMPKINS, Frederick. *Chemisorption of gasses on metals*. Academic Press, 1978.
- TRAVIS, Charles, et ETNIER, Elizabeth. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, vol. 10, n°1, 1981, pp 8-17. Doi : 10.2134/jeq1981.00472425001000010002x

U

- United States Environmental Protection Agency (US. EPA). Estimation Program Interface (EPI). 4.1, [en ligne]. 2012. [Consulté le 11/03/2022]. Disponible sur : <https://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm>
- United States Environmental Protection Agency (US. EPA). VERLICCHI, Paola, ZAMBELLO, Elena. Pharmaceuticals and Personal Care Products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review, 2015. Doi : 10.1016/j.scitotenv.2015.08.108

V

- VACEK, Vladimir. Spiramycin. Casopis lekaru ceskych, vol. 133, n°2, 1994, pp 56-60.
- VADI, Mehdi, OMIDI, Asma, MOHAMMADI, Majid, ROSTAMI, Nasrin. Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin Adsorption Isotherm of Tramadol by Multi-Wall Carbon Nanotube. Asian Journal of Chemistry. 2013, Vol.25, n°10, pp. 5467-5469. Doi : 10.14233/ajchem.2013.14786.
- VELICHKOVA, Filipa Aleksandrova. Vers un procédé feton hétérogène pour le traitement continue d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques [en ligne]. Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et d'Environnement. Toulouse : Institut National Polytechnique, 2014. [Consulté le 02/03/2022]. Disponible sur : <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00002806/>
- VIDAL. Spiramycine/Métronidazole. 2022. Site internet officiel : <https://www.vidal.fr/medicaments/gammes/spiramycine-metronidazole-zentiva-54014.html> [Consulté le 09/03/2022]
- VILLA, Paul Michel. La culture de l'olivier. Ed : Vecchi S.A.-Paris.2003. p 143.
- VON SAUSSURE, Theodor. Beobachtungen über die Absorption der Gasarten durch verschiedene Körper. Annalen der Physik, vol. 47, n°6, 1814, pp 113-183.
- VURDEN François, MANSOURATI, Jacques, JOBIC, Yannick, BOUQUIN, Valérie, MUNIER, Sarapron, GUILLO, Philippe, PAGES, Yves, BOSCHAT, Jacques,, BLANC, Jean-Jacques. Torsades de pointe with spiramycine and metiquazine therapy. Apropos of a case. Arch Mal Coeur Vaiss, vol. 90, n°1,1997, pp 103-106.
- VYMAZAL, Jan, et BREZINOVA, Tereza. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. Environment international 75, 2015, pp 11-20. Doi : 10.1016/j.envint.2014.10.026

W

- WALRAVEN, Nicolaj, et LAANE, Remi. Assessing the discharge of pharmaceuticals along the Dutch coast of the North Sea. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 199, 2008, pp 1-18. Doi : 10.1007/978-0-387-09808-1_1
- WANG, Shaobin, ANG , Ha-Ming, et TADE Moses. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. Chemosphere, vol. 72, n°11, 2008, pp 1621-1635. Doi : 10.1016/j.chemosphere.2008.05.013

- WANG, Shaobin, et PENG, Yuelian. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment." Chemical engineering journal, vol. 156, n°1, 2010, pp 11-24. Doi : 10.1016/j.cej.2009.10.029
- WANG, Shaobin, et WU, Hongwei. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. Journal of hazardous materials, vol. 136, n°3, 2006, pp 482-501. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.01.067
- WANG, Shiliang, WANG, Hui. Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. Frontiers Environmental science engineering. 2015, Vol.9, n°4, pp. 565-574. Doi : 10.1007/s11783-015-0801-2.
- WANG, Yuling, WAN, Yizao. Z, DONG, Xianghong, CHENG, Guoxiang, TAO Haiming, et WEN, Ty. Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver. Carbon, vol. 36, n°11, 1998, pp 1567-1571. Doi :10.1016/S0008-6223(98)00101-8
- WESTWALL, Frances et BRACK, André. The Importance of Water for Life. Space Science Reviews, vol.214, n°50, 2018, pp 1-23. Doi : 10.1007/s11214-018-0476-7
- WHO (World Health Organisation). FAO; Joint Meeting on Food Additives; Toxicological Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food, WHO Food Additive Series 29: Spiramycin, [en ligne]. 1991. [Consulté le 16/03/2022]. Disponible sur : <https://inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v29je07.htm>
- WHO (World Health Organization). Potential impact of pharmaceuticals on environmental health. Bulletin of the World Health Organization. 2003, Vol.81, n°10, pp. 768-769. Ref. No. 03-006189
- WIBOWO, Noroyono, SETYADHI, Lago, WIBOWO, David, SETIAWAN, Julian, 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. Journal of Hazardous Materials.2007.146, pp 237-242.
- WISNIAK, Jaime. « John Stenhouse. Contribution to the Study of Active Charcoal, Lichens, and Alkaloids », CENIC Cienc. Biol. 2018, Vol. 49, n°3, pp. 1-19. ISSN : 2221-2450.
- WORCH, Eckhard. Adsorption Technology in Water Treatment. DE GRUYTER 2012. 345 p. ISBN : 978-3-11-024022-1.

- WU, Liuming, FORSLING, Willis, et SCHINDLER, Paul. Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. 1. Surface protonation at fluorapatite-water interfaces. *J Colloid Interface Sci*, vol.147, 1991, pp 178–185.
- WU, Qingfeng, LI, Zhaohui, et HONG, Hanlie. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Applied Clay Science*, vol.74, 2013, pp 66-73. Doi : 10.1016/j.clay.2012.09.026

Y

- YANG, Ralph. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, J of John Wiley and Sons. 2003, p 79-117. ISBN : 9780471297413
- YILDIZ, Nuray, SARIKAYA, Y, CALMI, A. *Applied Clay Science*, vol.14, 1999, p 319.
- YONG, David Matherson. et CROWELL, Albert Dary. *Physical adsorption of gasses on porous solids*. Butter Worths, 1962.

Z

- ZHANG, Jinghui, HAO, Fu, XIAOSHU, Lv, JIE, Tang, et XINHUA, Xu. Removal of Cu (II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process. *biomass and bioenergy*, vol. 35, n°1, 2011, pp 464-472. Doi : 10.1016/j.biombioe.2010.09.002
- ZHANG, Lei, ZENG, Yuexian et CHENG, Zhengjun. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids* 214, 2016, pp 175-191. Doi : 10.1016/j.molliq.2015.12.013
- ZHU, Pei, CHEN, Daijie, LIU, Wenbin, ZHANG, Jianbin, SHAO, Lei, LI, Ji-an et CHU Ju. Hydroxylation and hydrolysis: two main metabolic ways of spiramycin I in anaerobic digestion. *Bioresource technology* 153, pp 95-100 [en ligne]. 2014. [Consulté le 11/03/2022]. Disponible sur : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24345568>
- ZHU, Pei, CHEN, Daijie, LIU, Wenbin, ZHANG, Jianbin, SHAO, Lei, LI, Ji-an et CHU, Ju. Hydroxylation and hydrolysis: two main metabolic ways of spiramycin I in anaerobic digestion. *Bioresource technology* 153, 2014, pp 95-100. Doi : 10.1016/j.biortech.2013.11.073
- ZIANE, Samira. Etude des équilibres de co-adsorption de polluants par des solides dolomitiques [en ligne]. Thèse de Doctorat : Génie des procédés. Mostaganem :

Université Abdelhamid Ibn Badis, 2015. [consulté le 14/04/2022]. Disponible sur : <http://e-biblio.univmosta.dz/bitstream/handle/123456789/989/CD28.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- ZWIENER, Christian. Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment. *Anal Bioanal Chem*, Vol.387, n°4, 2007, pp 1159–1162. Doi : 10.1007/s00216-006-0818-2