

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon actif

Nassim KHIROUNI, Charaf Eddine MERZOUGUI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES MCA (ENP)

Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

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

Composition du jury :

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

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon actif

Nassim KHIROUNI, Charaf Eddine MERZOUGUI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES MCA (ENP)

Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

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

Composition du jury :

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne, pour leur soutien, leur patience, et leur amour inconditionnel, qui m'ont toujours poussé d'aller plus loin, et qui sont la lumière qui illumine ma vie. Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude. Que Dieu les préserve.

A mes frères et sœur, pour leurs encouragements, leur disponibilité et l'ambiance qu'ils créent autour de moi.

A toute ma famille, que j'étais chanceux d'avoir leur support !

A tous mes amis et surtout : Abdessalam, Baya & Mohamed, pour les moments inoubliables qu'on a passé ensemble, pour leur amitié pleine de partage, de curiosité et d'apprentissage.

A tous mes camarades du génie chimique, qui étaient une famille pour moi.

A Charaf, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

A tous mes enseignants, qui m'ont aidé à me construire. Que Dieu les récompense.

Nassim

A mes chers parents

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

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

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

A toute ma famille

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

Surtout à la mémoire de ma grande mère

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

A mon binôme

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

A tous mes Enseignants

A tous mes amis notamment Katia

A toute la promotion Génie Chimique, 2017

Charaf

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir guidé au chemin du savoir, et nous a donné la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions nos encadreurs : Mme F. Kies et Mme F. Mohellebi, pour la confiance qu'elles nous ont accordé, pour leur permanente disponibilité, pour leurs conseils, leurs orientations et pédagogie. C'était un immense privilège de travailler avec elles et grâce à elles nous avons pu faire nos premiers pas dans le monde de la recherche. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de notre profond respect et sincère gratitude.

Nous adressons également nos remerciements à Mme F. Meziani pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury, nous remercions aussi Pr. Benyoussef et Pr. Bouarab pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier Mr M. Ould-Hamou, chef de Département Génie Minier, Mlle A. Merchichi et les techniciens de ce département pour nous avoir permis de réaliser nos expériences au sein de leur laboratoire.

Nous remercions également le Pr F. Bentahar pour mettre gracieusement à notre disposition le charbon employé dans nos travaux.

Nous remercions aussi les ingénieurs de notre département, Radia et Sarah, pour toutes les facilitations qu'elles nous ont accordées.

Un grand merci est adressé à tous les enseignants du Génie Chimique, qui nous ont assuré une formation d'excellence.

Un énorme merci à la promotion Génie Chimique 2017, notre deuxième famille.

A nos parents, qui sans eux nous n'aurions pas pu atteindre ce stade.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de notre projet fin d'études.

Charaf & Nassim

ملخص: إمتزاز ملوث صيدلاني على فحم منشط

هذا العمل هو مساهمة لإزالة ملوث صيدلاني، و هو لأوكسيتيتراسيكلين، بالإمتزاز على فحم منشط، بهدف تخفيض تركيز هذه المادة في البيئة. الدراسة أجريت على طريقة الدفعات بجرعتين 0,1 و 0,3 غرام/لتر، موجهتين لإزالة التراكيز الضعيفة والمرتفعة. تم دراسة تأثير مختلف العوامل على فعالية الإمتزاز كجرعة الفحم، درجة الحموضة، وجود كلوريد الصوديوم و درجة الحرارة. النتائج أظهرت أن حركية الإمتزاز تتبع نموذج شبه-الدرجة الثانية، و الإيزوثرم تتبع نموذجي لونجموير و فراندليش. جرى إعادة تفعيل الفحم المنشط المشبع بالأوكسيتيتراسيكلين باستخدام مذيبات كيميائية، تحصل على أعلى نسبة إعادة تفعيل، 35%، باستعمال الإيثانول النقي.

كلمات دالة : إمتزاز، أوكسيتيتراسيكلين، فحم منشط، مقياس الأس الهيدروجيني، كلوريد الصوديوم، درجة الحرارة، إعادة تفعيل كيميائية.

Abstract : Adsorption of a pharmaceutical pollutant on activated carbon

This study is a contribution to the removal of a pharmaceutical micro-pollutant, oxytetracycline, by adsorption onto activated carbon in order to reduce the residual concentrations of this active substance in the environment. The adsorption experiments have been performed in static mode and the influence of several parameters (the adsorbent mass, the contact time, the pollutant initial concentration, the pH, the presence of NaCl and the temperature) on the adsorption phenomenon and the removal efficiency was investigated. The results show that the adsorption kinetics are well described by the pseudo-second order model and the adsorption equilibrium follow Langmuir and Freundlich models. Adsorption of oxytetracycline onto activated charcoal is exothermic and depends on the pH and the chemical species in solution. Activated charcoal saturated with oxytetracycline has been regenerated using different solvents. The maximum regeneration efficiency (35%) has been obtained with an organic solvent, pure ethanol.

Keywords : Adsorption, oxytetracycline, activated charcoal, pH, NaCl, Temperature, chemical regeneration.

Résumé : Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon actif

Cette étude est une contribution à l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique présent dans l'écosystème aquatique, l'oxytétracycline, par adsorption sur charbon actif. Les essais, réalisés en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de divers paramètres (la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale en polluant, le pH, la présence d'un sel et la température) sur l'efficacité d'adsorption. La modélisation des résultats montre que les cinétiques d'adsorption suivent le modèle de pseudo-second ordre et que les isothermes peuvent être décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif est un phénomène exothermique qui dépend du pH et des espèces chimiques présentes en solution. Des essais de régénération chimique par différents solvants ont été effectués sur le charbon saturé par l'oxytétracycline. Le meilleur taux de régénération (35%) a été obtenu avec un solvant organique, l'éthanol pur.

Mots clés : Adsorption, oxytétracycline, charbon actif, pH, NaCl, température, régénération chimique.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	15
Chapitre 1 : Charbon actif	18
1.1. Carbone	19
1.2. Origine et fabrication du charbon actif	20
1.2.1. Activation physique	22
1.2.2. Activation chimique	25
1.3. Types de charbon actif	27
1.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)	27
1.3.2. Charbon actif en grain (CAG)	27
1.4. Caractéristiques du charbon actif	28
1.4.1. Structure poreuse et surface spécifique	28
1.4.2. Structure chimique de la surface	29
1.5. Applications du charbon actif	31
1.6. Régénération du charbon actif.....	32
1.6.1. Régénération thermique.....	32
1.6.2. Régénération par vapeur d'eau	32
1.6.3. Régénération chimique	33
1.6.4. Régénération biologique (Bio-régénération)	33
1.6.5. Autres méthodes	34
Chapitre 2 : Adsorption	35
2.1. Définition	36
2.1.1. Adsorption physique.....	36
2.1.2. Adsorption chimique	36
2.2. Mécanisme d'adsorption	37
2.3. Cinétique d'adsorption	38
2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	38
2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre	38
2.4. Isothermes d'adsorption	39

2.4.1. Types d'isothermes d'adsorption selon Giles.....	39
a. Courbe de type S.....	39
b. Courbe de type L (dites de Langmuir).....	39
c. Courbe de type H (Haute affinité)	40
d. Courbe de type C	40
2.4.2. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	40
2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	41
2.5.1. Isotherme de Langmuir.....	41
2.5.2. Isotherme de Freundlich	41
2.5.3. Isotherme de BET	41
2.6. Paramètres influençant l'adsorption.....	42
2.6.1. Propriétés de l'adsorbant	42
2.6.2. Propriétés de l'adsorbat	43
2.6.3. pH	43
2.6.4. Température.....	43
2.6.5. Présence des sels inorganiques	44
Chapitre 3 : Oxytétracycline : polluant émergent.....	45
3.1. Les antibiotiques	46
3.1.1. Définition.....	46
3.1.2. Classification	46
3.1.3. Toxicité.....	47
3.2. Les tétracyclines	47
3.3. L'oxytétracycline	48
3.3.1. Structure.....	48
3.3.2. Propriétés physiques	48
3.3.3. Propriétés chimiques.....	49
3.3.4. Présence et stabilité de l'oxytétracycline dans l'environnement.....	50
3.3.5. Toxicité de l'oxytétracycline	51
Chapitre 4 :Caractérisation physico-chimique du charbon actif	53
4.1. Fonctions chimiques de surface	54
4.1.1. Méthode de Boehm.....	54
a. Définition et principe.....	54
b. Mode opératoire.....	56

4.1.2. pH de point de charge nulle (pH_{zpc}).....	56
a. Définition.....	56
b. Mode opératoire.....	57
4.2. Taux d'humidité	57
4.3. Masse volumique apparente	58
4.4. Masse volumique réelle.....	58
4.5. Porosité.....	59
4.6. pH.....	59
4.7. Surface spécifique	59
4.7.1. Spectrophotométrie UV-visible	59
a. Principe	60
b. Loi de Beer-Lambert	60
4.7.2. Mode Opératoire.....	61
4.8. Principales caractéristiques du charbon actif utilisé	65
Chapitre 5 : Adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif	66
5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	67
5.2. Essais d'adsorption.....	68
5.2.1. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant	69
5.2.2. Cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur le charbon actif.....	70
a. Détermination du temps d'équilibre.....	70
b. Modélisation de la cinétique d'adsorption	72
c. Calcul des coefficients de diffusion	72
5.2.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif	80
a. Modèle de Langmuir	81
b. Modèle de Freundlich.....	81
5.2.4. Influence du pH initial de la solution	83
5.2.5. Influence de la présence d'un électrolyte à ion non commun	85
5.2.6. Etude de l'influence de la température	87
5.3. Essais de régénération chimique du charbon actif	90
Conclusion générale	93
Références bibliographiques	95

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Caractéristiques des charbons actifs préparés à partir de différents précurseurs (Madadi Yeganeh et al., 2006)	21
Tableau 1.2 : Conditions opératoires du processus de carbonisation.....	23
Tableau 1.3 : Réactions du carbone avec les agents oxydants.	23
Tableau 1.4 : Conditions opératoires du processus d'activation physique.	24
Tableau 1.5 : Conditions opératoires optimisées de l'activation chimique.....	26
Tableau 1.6 : Comparaison entre le charbon actif en poudre et en grain (Bansal et Goyal, 2005).....	27
Tableau 1.7 : Schématisation des groupements fonctionnels.....	29
Tableau 1.8 : Quelques applications industrielles du charbon actif (Roy, 1995 ; Radovic, 2001).....	31
Tableau 1.9 : Exemples des modes opératoires pour la régénération chimique.....	33
Tableau 2.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Chitour, 2004).	36
Tableau 2.2 : Influence des propriétés de l'adsorbant sur l'adsorption.....	42
Tableau 2.3 : Influence des propriétés de l'adsorbat sur l'adsorption.....	43
Tableau 3.1 : Classification des antibiotiques (USP, 2000).	46
Tableau 3.2 : La solubilité de l'oxytétracycline chlorhydrate dans différents solvants (Ali, 1984).....	49
Tableau 3.3 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.	50
Tableau 3.4 : Influence de certains paramètres sur la dégradation de l'oxytétracycline.....	51
Tableau 4.1 : Composition chimique de la surface du charbon actif déterminée par la titration de Boehm.....	56
Tableau 4.2 : Paramètres du modèle de Langmuir	64
Tableau 4.3 : Résultats de caractérisation de charbon actif.	65
Tableau 5.1 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=15 mg).	71
Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=5 mg).	72
Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques (m=15 mg).....	77
Tableau 5.4 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques (m=5 mg).....	77
Tableau 5.5 : Coefficients de diffusion interne et externe pour la cinétique d'adsorption avec $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$	79
Tableau 5.6 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.	83
Tableau 5.7 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.....	88

Tableau 5.8 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon actif.....	90
Tableau 5.9 : Régénération chimique du charbon actif.....	91

Liste des figures

Figure 1.1 : Modèle de carbone graphitisable et non graphitisable (Franklin, 1950)	19
Figure 1.2 : Les différentes variétés allotropiques du carbone(Bourrat, 1998 ; Franklin, 1950).	20
Figure 1.3 : Evolution de la consommation mondiale annuelle du charbon actif	
(RnR Market Research, 2015).....	21
Figure 1.4 : Schéma représentatif de l'étape de carbonisation (Bandosz, 2006).	22
Figure 1.5 : Distribution de la taille des micropores pour des charbons activés à la vapeur d'eau et par dioxyde de carbone (Linares-solano et al., 2000).	25
Figure 1.6 : Schéma représentatif du réseau poreux d'un charbon actif(Bandosz, 2006).....	28
Figure 2.1 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2012).....	37
Figure 3.1 : Structure chimique de l'oxytétracycline.	48
Figure 3.2 : Différents pKa de l'oxytétracycline.....	48
Figure 4.1 : Détermination du pH de point de charge nulle du charbon actif.....	57
Figure 4.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.....	60
Figure 4.3 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.....	60
Figure 4.4 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	62
Figure 4.5 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif (m=5mg, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, V=50mL ; T=20°C, w=500tr.min ⁻¹).	63
Figure 4.6 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif (m=5mg ; temps=3h; V=50mL ; T=20 °C ; w=500 tr.min ⁻¹).....	64
Figure 5.1 : Spectre d'absorption de l'Oxytétracycline.	67
Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.	68
Figure 5.3 : Dispositif expérimental.....	68
Figure 5.4 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'oxytétracycline ($C_0=20$ mg.L ⁻¹ et $C_0=50$ mg.L ⁻¹).....	69
Figure 5.5 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif (m=15 mg, V=50 mL, T=16 °C, w=500 tr.min ⁻¹).	70
Figure 5.6 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif (m=5 mg, V=50 mL, T=16 °C, w=500 tr.min ⁻¹).	71
Figure 5.7 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=20$ mg.L ⁻¹ , m=15mg	73
Figure 5.8 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=50$ mg.L ⁻¹ , m=15mg).	74

Figure 5.9 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=15\text{mg}$).....	74
Figure 5.10 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5\text{mg}$).....	75
Figure 5.11 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5\text{mg}$).....	75
Figure 5.12 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5\text{mg}$).....	76
Figure 5.13 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5\text{mg}$).....	76
Figure 5.14 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=15 \text{ mg}$ et $m=5\text{mg}$).....	76
Figure 5.15 : Application du modèle d'Urano Tachikawa sur les cinétiques d'adsorption($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=15 \text{ mg}$ et $m=5\text{mg}$).....	76
Figure 5.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m =5 \text{ mg}$).....	82
Figure 5.17: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m =15 \text{ mg}$).....	82
Figure 5.18 : Influence du pH initial sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $w=500\text{tr.min}^{-1}$, $V=50\text{mL}$, $T=17 \pm 1^\circ\text{C}$, $t=120\text{min}$).....	84
Figure 5.19 : Influence du pH initial sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=15\text{mg}$, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $w=500\text{tr.min}^{-1}$, $V=50\text{mL}$, $T=17 \pm 1^\circ\text{C}$, $t=120\text{min}$)e.....	85
Figure 5.20 : Caractère ionique de l'oxytétracycline.....	85
Figure 5.21 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5 \text{ mg}$, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T=17\pm 1^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=120\text{min}$).86	86
Figure 5.22 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=15 \text{ mg}$, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T=17\pm 1^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=120\text{min}$).86	86
Figure 5.23 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5 \text{ mg}$, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=10$, $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T=17\pm 1^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=120\text{min}$).....	87
Figure 5.24 : Influence de la température sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=5 \text{ mg}$, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T=17\pm 1^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=120\text{min}$).....	89
Figure 5.25 : Influence de la température sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=15 \text{ mg}$, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T=17\pm 1^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=120\text{min}$).....	89

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	Sans unité
C _e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg.L ⁻¹
C _t	Concentration du soluté en solution au temps t	mg.L ⁻¹
C ₀	Concentration initiale de soluté	mg.L ⁻¹
D _i	Coefficient de diffusion intra-particule	m ² .min ⁻¹
d _p	Diamètre de particule	µm
E	Efficacité	%
I ₀	Intensité du faisceau incident	cd
I	Intensité du faisceau transmis	cd
H	Taux d'humidité	%
k ₁	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	min ⁻¹
k ₂	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo second-ordre	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
k _d	Constante de distribution d'adsorption	Sans unité
k _L	Constante de Langmuir	L.mg ⁻¹
k _F	Constante de Freundlich	(mg/g).(L/mg) ^{1/n}
l	Longueur du trajet optique	cm
m	Masse de l'adsorbant.	mg
m ₀	Masse initiale d'adsorbant	mg
m _f	Masse d'adsorbant après séchage	mg
m _m	Masse du méthanol versé	mg
N _A	Nombre d'Avogadro	mole ⁻¹
n _i	nombre de mole	mole
p	Pression	Pa
q _e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	mg.g ⁻¹
q _{e,cal}	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg.g ⁻¹
q _{e,exp}	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg.g ⁻¹
q _m	Quantité d'adsorption maximale en monocouche	mg.g ⁻¹
q _r	Quantité de soluté adsorbée après régénération	mg.g ⁻¹
q _t	Quantité de soluté adsorbée à un instant t	mg.g ⁻¹
R	Constante de gaz parfaits	J.mole ⁻¹ .K ⁻¹
S _{BM}	Surface spécifique déterminée en utilisant l'adsorption du bleu de méthylène	m ² .g ⁻¹
s	L'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène	(Å ^o) ²
T	Température	K
t	Temps	min

Liste des nomenclatures et abréviations

V	Volume de la solution	mL
V _m	Volume de méthanol versé	mL
w	Vitesse d'agitation	tr.min ⁻¹
n	nombre adimensionnel	Sans unité
ΔG°	L'enthalpie libre	J.mole ⁻¹
ΔH°	L'enthalpie standard	J.mole ⁻¹
ΔS°	L'entropie standard	J.mole ⁻¹ .K ⁻¹
β _L	Coefficient de diffusion externe	m.min ⁻¹
λ _{max}	Longueur d'onde maximale	nm
ρ _{app}	Masse volumique apparente	g.cm ⁻³
ρ _m	Masse volumique du méthanol	g.cm ⁻³
ρ _r	Masse volumique réelle	g.cm ⁻³
ε	Coefficient d'extinction massique	L.mg ⁻¹ .cm ⁻¹

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
Cal	Calculé
Exp	Expérimental
FDA	Food and drug administration
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
OTC	Oxytétracycline
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle
PPCP	Pharmaceutical and Personal Care Products
STEP	Stations d'épuration
UV	Ultraviolet

Introduction générale

L'eau est une ressource vitale pour l'existence de toute forme de vie sur la terre. Ces dernières années, une surexploitation des ressources en eaux a été enregistrée et, en même temps le monde s'est trouvé confronté au problème de la pollution de l'eau causée par l'activité humaine. La prise de conscience mondiale nous incite à la préservation des ressources en eaux.

Les polluants rencontrés dans l'eau sont nombreux et de natures différentes (organiques et inorganiques). Parmi ces polluants, nous citerons les produits pharmaceutiques qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique du fait de leur présence détectée, dès la fin des années 1990, dans l'environnement à de faibles concentrations. Ils sont, aujourd'hui, considérés comme polluants émergents. Il est rapporté dans la littérature que plus de 631 substances pharmaceutiques ont été détectées dans 71 pays différents à travers le monde dans différentes matrices environnementales : eaux souterraines, eaux de surface, eau potable et sol (Aus der Beek et al, 2016 ; Goldstein, 2014).

Les produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine, vétérinaire et en agriculture. Ils ont permis d'améliorer notre style de vie et de répondre aux besoins de la population. Le marché global des produits pharmaceutiques est estimé à plus de 794 billions de dollars (efpia, 2016) et il est appelé à se développer d'ici 2020, vue la croissance de la demande avec l'augmentation de la population et le développement économique des pays. Ces produits trouvent leur chemin vers l'environnement après consommation. La principale source est les eaux de rejets urbaines. D'autres sources sont les eaux de rejet des usines, des hôpitaux, de l'aquaculture, de l'agriculture et des lisiers (Aus der Beek et al, 2016 ; Roig, 2010).

Les concentrations résiduelles des produits pharmaceutiques sont de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Plusieurs études ont montré l'impact négatif sur l'environnement de ces faibles concentrations, surtout sur les organismes aquatiques, mais l'impact sur la santé humaine reste inconnu. Dépendant de la nature des substances, ils peuvent causer la mort de certaines espèces aquatiques (cas des anti-inflammatoires ; Kummerer, 2009), la féminisation des poissons (cas des hormones ; Aus der Beek et al., 2016) et le développement de la résistance aux antibiotiques chez les bactéries (cas des antibiotiques ; Barcelo, 2012). Il est clair que la présence de telles substances actives dans l'environnement va causer un déséquilibre de l'écosystème.

Pour répondre à cette problématique, il est important de minimiser les quantités rejetées dans l'environnement. Parmi les techniques de traitement de l'eau qui existent (oxydation, ozonation, procédés membranaires, photo-catalyse), l'adsorption reste le procédé le plus attractif à cause de son efficacité. L'adsorbant le plus employé est le charbon actif commercial qui possède la capacité à éliminer une grande variété de polluants.

Dans un souci de protection de l'environnement, nous proposons, dans le cadre de ce travail, de traiter une eau chargée en oxytétracycline (antibiotique), par adsorption sur charbon actif commercial. L'oxytétracycline appartient à la famille des tétracyclines. C'est un antibiotique

qui est très utilisé en médecine humaine, vétérinaire, en agriculture et en aquaculture. Il est classé parmi les antibiotiques les plus consommés dans le monde surtout dans les pays émergents (Daghrir et Drogui, 2013).

Ce travail se subdivise comme suit :

- une première partie qui consiste en une revue bibliographique qui traite les points suivants :
 - le charbon actif,
 - les aspects théoriques de l'adsorption,
 - l'oxytétracycline,
- une deuxième partie essentiellement expérimentale qui traite de :
 - la caractérisation du charbon actif,
 - l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif,
 - la régénération chimique du charbon actif saturé par l'oxytétracycline

Partie 1 :
Revue
bibliographique

Chapitre 1 :

Charbon actif

1. Charbon actif

1.1. Carbone

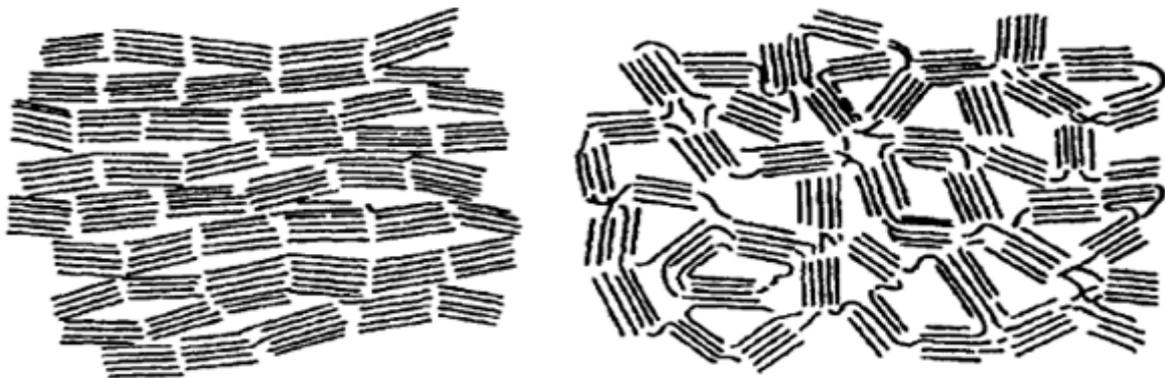
Les variétés allotropiques du carbone en phase solide les plus abondantes sont:

- Le diamant : Dans cette structure le carbone forme un réseau CFC (cubique à faces centrées) dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés. Les carbones sont hybridés sp^3 et liés par des liaisons covalentes de types σ ce qui explique la dureté du matériau.
- Le graphite hexagonal : Le carbone se cristallise dans une structure lamellaire, constituée par des feuillets séparés régulièrement qu'on appelle plan graphitique. Les atomes de carbones sont hybridés sp^2 .
- Le fullerène : C'est un assemblage de carbone dans une structure creuse de dimension de l'ordre du nanomètre, où les carbones sont liés par des liaisons covalentes.

La majorité des carbones possède une structure similaire à celle du graphite, avec des déviations du modèle hexagonal, ce qui a donné lieu à une classification de la forme allotropique graphite. Cette variété est composée de deux classes : graphite et non graphite.

La classe du carbone non graphite est aussi divisée en deux : carbone graphitisable et carbone non graphitisable, qui ont été introduits pour la première fois par Franklin (1950). Il faut noter que tous les matériaux carbonés qui présentent une porosité appartiennent à la catégorie des carbones non graphitisables (Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006).

La figure 1.1 donne le modèle de carbone graphitisable et de carbone non graphitisable établi par Franklin (1950), et qui montre l'origine de la porosité dans les matériaux carbonés.



(a) Carbone graphitisable

(b) Carbone non graphitisable

Figure 1.1 : Modèle de carbone graphitisable et non graphitisable (Franklin, 1950).

Les différentes variétés allotropiques du carbone existantes sont résumées dans la figure 1.2.

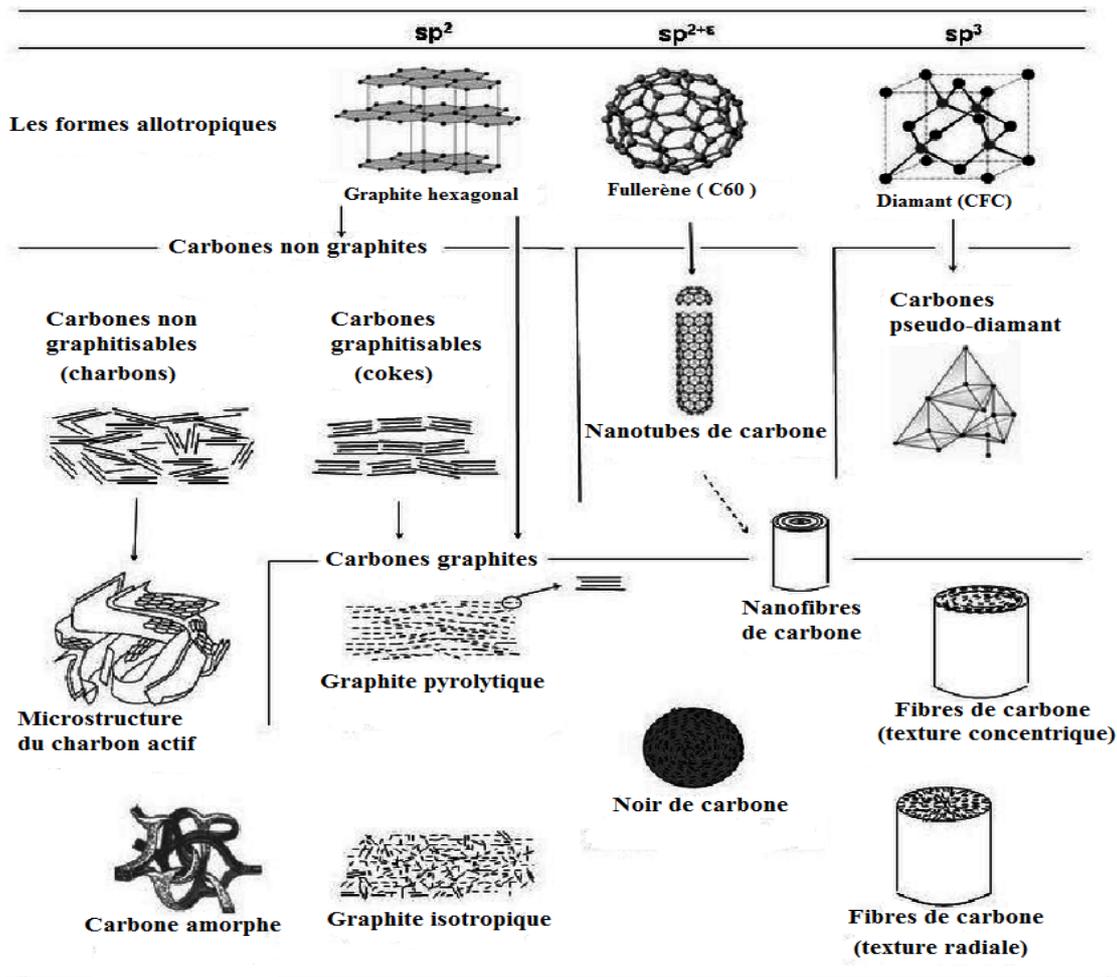


Figure 1.2 : Les différentes variétés allotropiques du carbone (Bourrat, 1998 ; Franklin, 1950).

1.2. Origine et fabrication du charbon actif

Les premières utilisations du charbon comme agent de réduction des métaux ou comme combustible datent des années 3750 av. JC. Après, en 1500 av. JC, les égyptiens l'ont utilisé pour des applications médicales. C'est au 18^{ème} siècle que la capacité du charbon à adsorber les gaz (Fontanna, 1773) et à décolorer les liquides (Lowitz, 1785) a été observée. La production industrielle du charbon actif a commencé au 19^{ème} siècle, elle était destinée au raffinage du sucre. Durant la première guerre mondiale, le charbon actif était utilisé pour adsorber les gaz toxiques, et c'est à partir de là que l'adsorption sur charbon actif est devenu un procédé très répandu industriellement pour différentes applications. Aujourd'hui, le charbon actif est l'un des matériaux les plus utilisés dans les processus de purification en phases gaz et liquide. La consommation mondiale annuelle était, en 2014, de 1,437 millions de tonnes et peut atteindre 1,733 millions de tonnes en 2017 (RnR Market Research, 2015). Ces chiffres reflètent la demande sur ce produit. La figure 1.3 donne l'évolution de la consommation mondiale du charbon actif durant la période 1997-2014.

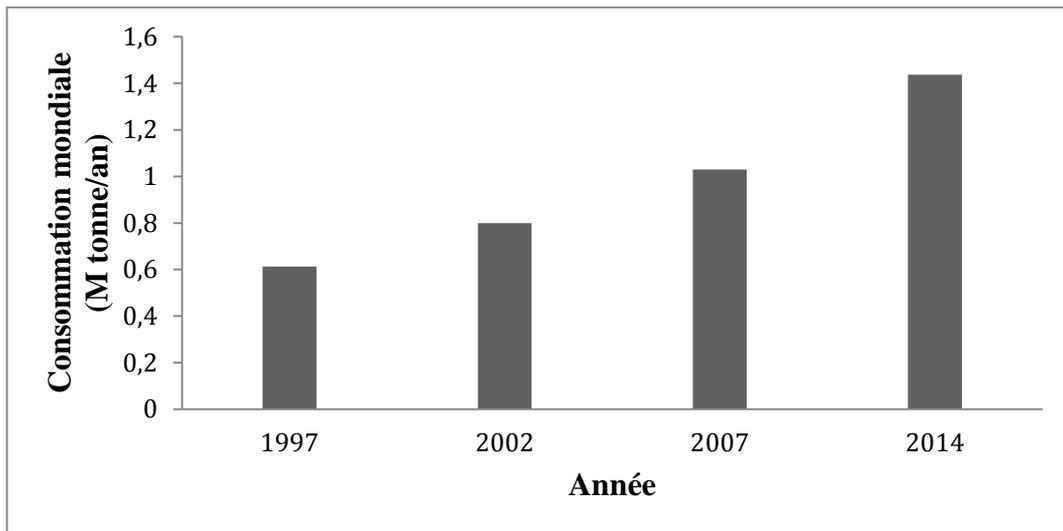


Figure 1.3 : Evolution de la consommation mondiale annuelle du charbon actif (RnRMarketResearch, 2015).

Le charbon actif est obtenu par carbonisation des matières riches en carbone. Généralement, on utilise le coke, les résidus du pétrole, la houille, le lignite, le bois, les noyaux et les résidus des fruits, les coques de noix de coco et quelques polymères synthétiques. La matière première est composée généralement de lignine, d'hémicellulose et de cellulose. Il est connu que le choix de la matière première influe sur les propriétés du charbon actif. Madadi Yeganeh et al. (2006) ont essayé d'étudier l'influence de la matière première sur les caractéristiques du charbon actif. Le tableau 1.1 donne quelques caractéristiques des charbons actifs obtenus à partir de différents précurseurs avec les mêmes conditions de fabrication.

Tableau 1.1 : Caractéristiques des charbons actifs préparés à partir de différents précurseurs (Madadi Yeganeh et al., 2006).

Matière Première	Composition initiale (% Poids)				Surface spécifique du charbon actif ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Masse volumique du charbon actif ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
	Celluloses	Lignines	Cendres	Autres		
Résidu de la réglisse	56,50	22,5	6,81	7,95	114	260
Balle de riz	50,50	19,5	17,78	1,60	649	105
Coques de pistache	42,00	13,5	1,26	0,18	1184	448
Noyaux d'abricot	39,25	34,5	0,30	0,41	1182	473
Coques de noix	34,50	33,3	6,00	1,16	892	457

Le procédé de fabrication dépend du processus d'activation. A l'échelle industrielle, on distingue deux méthodes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique (Bandosz, 2006 ; Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006 ; Faust et Aly, 1998).

1.2.1. Activation physique

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

L'activation physique comporte deux étapes :

➤ Carbonisation

Le but de la carbonisation est d'éliminer les matières volatiles et de développer les micropores. Cette étape se déroule à une température d'environ 700 °C sous atmosphère inerte (généralement N₂), durant laquelle les matières volatiles passent en phase vapeur. La fraction vapeur formée est riche en hydrogène et en hydrocarbures légers, et il reste un dépôt solide riche en carbone appelé charbon (carbone non graphitisable) comme le montre la figure 1.4.

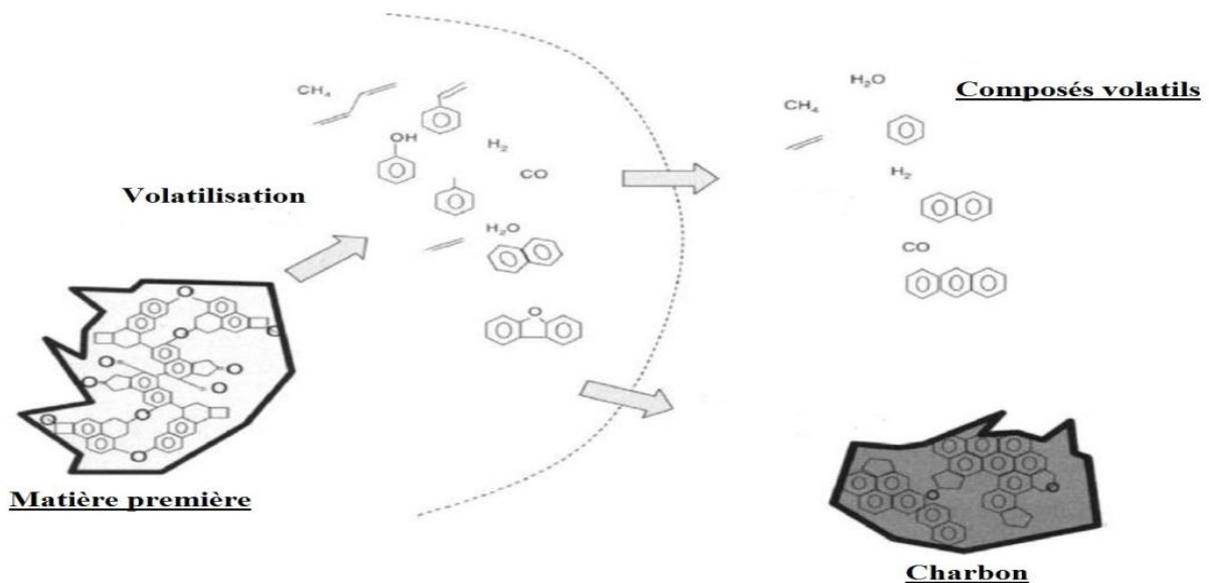


Figure 1.4 : Schéma représentatif de l'étape de carbonisation (Bandosz, 2006).

La durée de la carbonisation varie entre 1 à 2 heures selon la matière première et la vitesse de chauffage. Il est rapporté que les vitesses de chauffage élevées favorisent le développement du réseau poreux du charbon, aussi un intérêt est dédié dans la littérature à l'influence du débit du gaz inerte et à l'optimisation des conditions opératoires. Le tableau 1.2 donne les conditions opératoires de l'étape de carbonisation pour différents précurseurs. A la fin de la carbonisation, il est préférable que le charbon contienne plus de 80 % de carbone.

Tableau 1.2 : Conditions opératoires du processus de carbonisation.

Conditions opératoires	Matière première				
	Noyaux d'olives	Déchets de PET	Déchets de dattes	Déchets de bois	Coques de pistaches
Température de carbonisation (°C)	600	800	700	500	500
Temps de carbonisation (min)	60	60	60	60	120
Débit du gaz inerte (N ₂) (cm ³ .min ⁻¹)	1,67.10 ⁻⁷	-	100	-	150
Vitesse de chauffage (°C.min ⁻¹)	5	-	10	-	10
Références	Ghouma et al. (2014)	Asfandiari et al. (2011)	Bouchelta et al. (2008)	Malik (2003)	Yang et Lua (2003)

➤ **Activation**

Le produit de la carbonisation subit une oxydation à haute température de 800-1100 °C en présence d'agent oxydant. En industrie, on utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'air (l'oxygène). Durant l'activation, les agents oxydants attaquent de manière sélective certaines parties du solide et le carbone est consommé par les réactions données par le tableau 1.3 ce qui permet de développer la porosité du matériau. Industriellement, l'activation par vapeur d'eau est la plus utilisée.

Tableau 1.3 : Réactions du carbone avec les agents oxydants (Bandosz, 2006).

Agent oxydant utilisé	Réactions	ΔH réaction	Observations
Vapeur d'eau (H ₂ O)	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$ (1.1)	+132 (kJ.mole ⁻¹)	Les réactions (1.2) et (1.3) sont des réactions secondaires à la réaction (1.1). Elles sont lentes et exothermiques
	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ (1.2)	-41,5 (kJ.mole ⁻¹)	
	$C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$ (1.3)	-87,5 (kJ.mole ⁻¹)	
Dioxyde de carbone (CO ₂)	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ (1.4)	+159 (kJ.mole ⁻¹)	Réaction endothermique
Oxygène (O ₂)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (1.5)	-387 (kJ.mole ⁻¹)	Les réactions sont exothermiques. Il est difficile de contrôler la température
	$2C + O_2 \rightarrow 2 CO$ (1.6)	-225 (kJ.mole ⁻¹)	

Les réactions (1.1) et (1.4) sont des réactions endothermiques ce qui signifie qu'un apport de chaleur est nécessaire et donc le processus d'activation par la vapeur d'eau et par le dioxyde de carbone est plus facile à contrôler. Par contre, les réactions de l'activation par l'air sont exothermiques ce qui fait qu'il sera difficile de contrôler les conditions opératoires surtout la température.

Le temps de l'activation est compris entre 1 et 3 heures. Plusieurs auteurs ont trouvé que le temps de l'activation et le débit de l'agent oxydant ont beaucoup d'influence sur les caractéristiques du charbon actif. Le tableau 1.4 donne les conditions opératoires de l'étape de l'activation pour quelques charbons.

Tableau 1.4 : Conditions opératoires du processus d'activation physique.

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

On trouve souvent dans la littérature des comparaisons entre l'activation par vapeur d'eau et par le dioxyde de carbone. L'activation par le dioxyde de carbone permet de créer des micropores de tailles plus petites que l'activation par la vapeur d'eau. Le choix du processus d'activation revient donc à l'application du charbon actif. Dans certains cas, il est préférable d'avoir des micropores de faibles diamètres tandis que dans d'autres (surtout en phase liquide) on préfère avoir des micropores plus larges. La figure 1.5 montre la distribution de la taille des micropores pour des charbons actifs obtenus par activation à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone. A l'échelle industrielle, l'activation à la vapeur d'eau est préférable car la réaction présente une cinétique plus rapide et elle est facile à contrôler même à hautes températures (Bandosz, 2006).

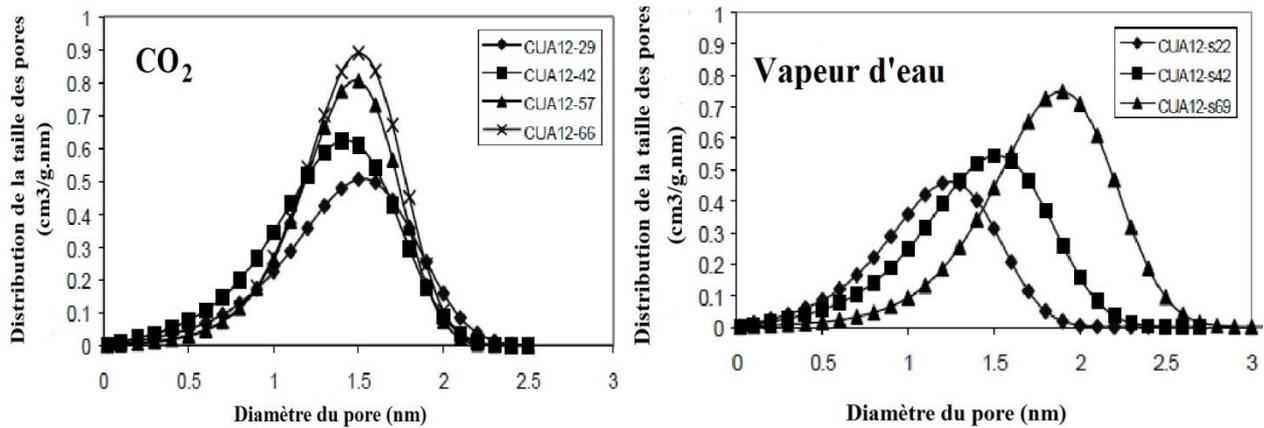


Figure 1.5 : Distribution de la taille des micropores pour des charbons activés à la vapeur d'eau et par dioxyde de carbone (Linares-solano et al., 2000).

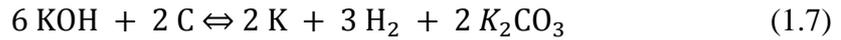
1.2.2. Activation chimique

Avant l'activation chimique, la matière première broyée et tamisée subit un lavage acide suivi d'un lavage à l'eau distillée pour éliminer les impuretés inorganiques. Après le lavage, la matière première est séchée à une température de 100 °C jusqu'à poids constant.

La carbonisation et l'activation se font simultanément. En première étape, la matière première est mélangée avec un agent chimique sous faible température. La carbonisation par chauffage à une température entre 600 et 900 °C se fait sous une atmosphère inerte. Les agents chimiques employés dans l'industrie sont : $ZnCl_2$, H_3PO_4 et KOH . Ces agents chimiques jouent le rôle d'agents déshydratants qui favorisent le développement du réseau poreux (Bandosz, 2006 ; Faust et Aly, 1998). Dans la littérature, on trouve plusieurs études qui ont traité à l'activation chimique par d'autres agents comme Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $AlCl_3$, H_2SO_4 et leurs mélanges (Yorgun et al., 2009 ; Hayshi et al., 2002).

L'activation chimique par $ZnCl_2$ était le procédé le plus utilisé dans les années 1970. Ce procédé ayant beaucoup d'inconvénients (problèmes de corrosion, présence de zinc dans le charbon actif, problème de pollution), le $ZnCl_2$ a été remplacé par l'acide phosphorique. Avec ces deux agents chimiques, les matières premières préférées sont celles avec une grande composition en matière volatile comme les matériaux ligno-cellulosiques (bois, résidus agricoles). Avec l'acide phosphorique, il est possible de réaliser la carbonisation en présence d'air, mais le charbon actif obtenu avec l'azote est meilleur (Jagtoyen et Derbyshire, 1998 ; Molina-sabio et al., 1995).

La méthode d'activation par KOH a été développée en 1970 pour la production des charbons actifs de grande surface spécifique de l'ordre de $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ appelés « Super Activated Carbons ». Les matières premières convenables sont celles qui présentent une grande composition en carbone comme les charbons et les coques de pétrole. L'étape de carbonisation nécessite une température plus importante que celle avec $ZnCl_2$ et H_3PO_4 . Le KOH réagit de manière différente que les autres agents (Guy et Perry, 1992) pour donner des produits solides et gazeux selon la réaction chimique (1.7) proposée par (Lillo-Rodenas et al., 2003).



En général, plus on augmente la quantité de KOH, plus le charbon actif obtenu présente une porosité élevée et une grande surface spécifique qui peut atteindre les 2000 m².g⁻¹. Cependant, il est important que la carbonisation se fasse sous une atmosphère inerte car la présence d'air peut conduire à la combustion du précurseur. Des tentatives visant à remplacer l'azote par la vapeur d'eau ont produit un charbon actif de très faible porosité. D'autres auteurs ont essayé d'utiliser le CO₂ mais ils ont enregistré une absence totale de porosité (Lozano-castello, 2001).

Les conditions opératoires de l'activation chimique ont beaucoup d'influence sur les caractéristiques du charbon actif, les plus importantes sont : le rapport d'imprégnation (masse de l'agent chimique : masse de la matière première), le temps de contact et la température de carbonisation.

Généralement le rapport d'imprégnation est entre (1:1) et (4:1), le mélange précurseur-agent chimique reste en contact pour un temps qui varie entre 2 et 24 heures, sous une température inférieure à 100 °C. Le solide est récupéré et chauffé sous atmosphère inerte à une température entre 400 et 800 °C pour une durée qui ne dépasse pas 2heures. Le charbon actif obtenu doit être lavé. Le tableau 1.5 donne les conditions opératoires optimisées pour l'activation chimique de quelques précurseurs par différents agents chimiques.

Tableau 1.5 : Conditions opératoires optimisées de l'activation chimique.

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

1.3.Types de charbon actif

Il existe, en général, deux types de charbon actif :

1.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le CAP a un diamètre de particule qui varie entre 15 et 25 μm . Il trouve son application dans le domaine du traitement des eaux, de la décoloration des sucres et dans l'industrie pharmaceutique. Dans le traitement de l'eau, il est utilisé en mode discontinu puis séparé par décantation ou par filtration. Le temps de contact doit être suffisant pour la dispersion du charbon et assurer ainsi une adsorption maximale. Après sa saturation, le CAP doit être éliminé par incinération.

1.3.2. Charbon actif en grain (CAG)

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

Le tableau 1.6 donne une comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain.

Tableau 1.6 : Comparaison entre le charbon actif en poudre et en grain (Bansal et Goyal, 2005).

	Charbon actif en poudre (CAP)	Charbon actif en grain (CAG)
Cinétique d'adsorption	Rapide	Plus lente
Adsorption en lit fixe et perte de charge	implique une perte de charge importante et difficile à manipuler	Perte de charge acceptable et facile à manipuler en lit fixe
Régénération	Difficile et n'est pas réalisée industriellement vue les pertes de matière	Possible et elle est réalisée à l'échelle industrielle
Coût	Moins couteux	Couteux
Applications	Généralement en phase liquide	Phases liquide et gaz

1.4. Caractéristiques du charbon actif

1.4.1. Structure poreuse et surface spécifique

Grâce aux processus d'activation, les charbons actifs développent une structure poreuse très variée de point de vue forme et diamètre. Selon l'IUPAC, les pores sont classifiés selon leurs diamètres moyens comme suit :

- ✓ Micropores : $d < 2 \text{ nm}$,
- ✓ Mésopores : $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$,
- ✓ Macropores : $d > 50 \text{ nm}$.

La structure poreuse du charbon actif est constituée des trois classes des pores, où chaque classe joue un rôle dans le processus d'adsorption. Les macropores servent comme canaux de transport des molécules vers les pores de faible diamètre où la fixation prend lieu (Bansal et Goyal, 2005 ; Faust et Aly, 1998). La figure 1.6 schématise le réseau de pores dans un charbon actif.

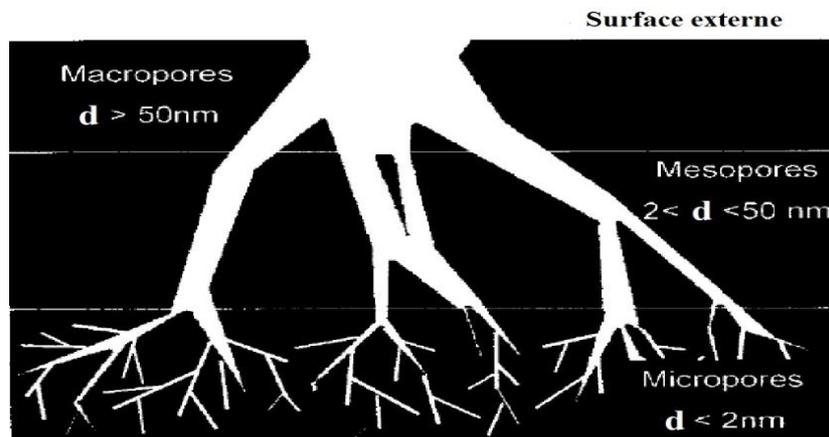


Figure 1.6 : Schéma représentatif du réseau poreux d'un charbon actif (Bandosz, 2006).

L'une des caractéristiques importantes des charbons actifs est la distribution de la taille des pores. Cette dernière dépend de la nature de la matière première et de la méthode de fabrication. Selon l'application du charbon actif et la molécule de l'adsorbat, généralement un charbon actif avec une microporosité importante est préféré pour l'adsorption des gaz et les charbons présentant une méso-et-macroporosité développée sont utilisés pour l'adsorption en phase liquide.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du solide disponible à l'adsorption. Les charbons actifs possèdent une surface spécifique importante qui varie entre $500\text{-}1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, conséquence de leurs structures poreuses complexes (Faust et Aly, 1998).

La détermination de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores se fait souvent par l'exploitation de l'isotherme d'adsorption de l'azote (N_2 à $T = 77 \text{ K}$) à l'aide des équations de BET et Dubinin-Radushkevich (Li et al., 2010 ; Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006).

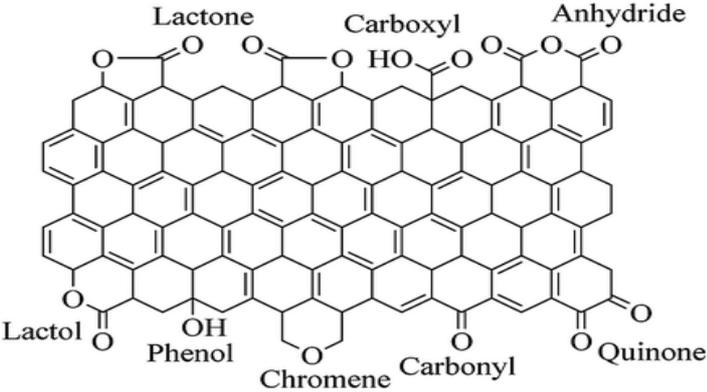
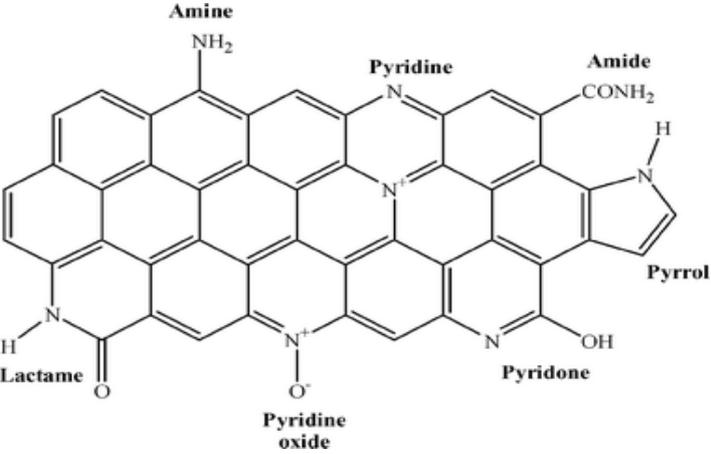
1.4.2. Structure chimique de la surface

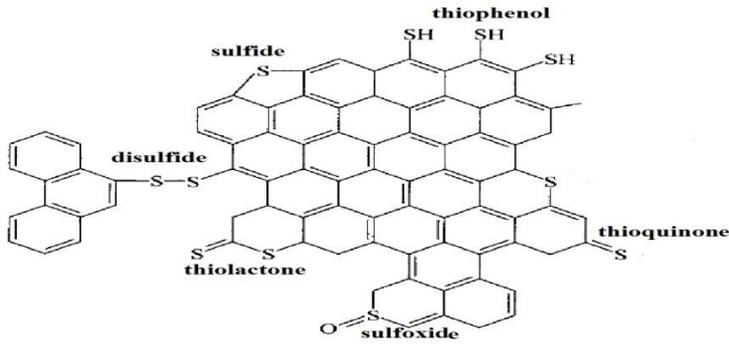
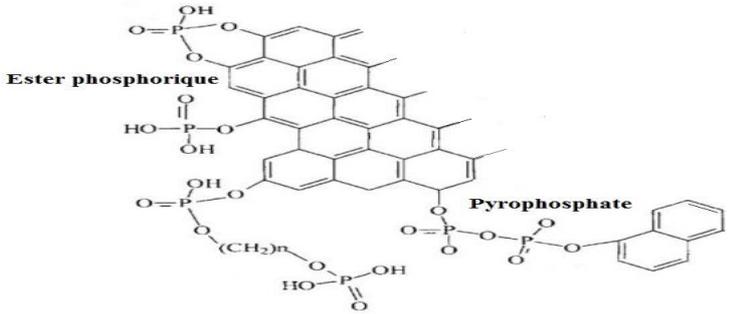
La surface des charbons actifs est riche en groupements fonctionnels qui leur donnent leurs capacités d'adsorption et déterminent leurs propriétés physico-chimiques.

Les groupements fonctionnels les plus abondants sur la surface des charbons actifs sont les groupements contenant l'oxygène. La détermination de la nature des groupements présents sur la surface est de majeure importance pour la sélection des adsorbants. Généralement, les groupements sont déterminés par des méthodes spectroscopiques (Spectroscopie infrarouge, diffraction aux rayons X, Résonance magnétique Nucléaire) mais il existe aussi des méthodes simples comme la titration de Boehm pour les groupements oxygénés basée sur les réactions acide-base (Boehm, 1966).

Le tableau 1.7 donne les groupements fonctionnels généralement présents sur la surface des charbons actifs.

Tableau 1.7 : Schématisation des groupements fonctionnels.

Type de groupements	schématisation
Les groupements contenant l'oxygène (Feng et al., 2015)	 <p>Diagramme schématisant un réseau de graphène avec divers groupements fonctionnels à base d'oxygène attachés à sa surface. Les groupements identifiés sont : Lactone, Carboxyl, Anhydride, Lactol, Phenol, Chromene, Carbonyl, et Quinone.</p>
Les groupements contenant l'azote (Arrigo et al., 2008)	 <p>Diagramme schématisant un réseau de graphène avec divers groupements fonctionnels à base d'azote attachés à sa surface. Les groupements identifiés sont : Amine (NH₂), Pyridine, Amide (CONH₂), Lactame, Pyridone, Pyridine oxide, et Pyrrol.</p>

<p>Groupements contenant le soufre (Bandosz, 2006)</p>	
<p>Groupements contenant le phosphore (Bourginot, 1995)</p>	

La nature de ces groupements fonctionnels est liée à la matière première et au processus d'activation. Dans le cas des groupements oxygénés, l'exposition du charbon actif à l'air et à l'humidité est accompagnée par la fixation de nouveaux groupements oxygénés. Cela est interprété par la forte tendance du charbon actif à adsorber l'oxygène par chimisorption. Les groupements oxygénés peuvent être acides ou basiques. Il est clair que la structure chimique de la surface est un facteur important dans l'adsorption à cause des interactions qui peuvent avoir lieu entre les groupements fonctionnels et les molécules d'adsorbant (Crini et Bado, 2010).

Des auteurs se sont intéressés à la modification de la chimie de surface des charbons actifs par des post-traitements supplémentaires dans le but de maximiser la capacité d'adsorption de certaines molécules et d'améliorer les performances des catalyseurs dans le cas de la catalyse. Ces traitements peuvent être thermiques ou chimiques. Le traitement thermique a pour but d'éliminer de manière sélective certains groupements oxygénés. Le chauffage du charbon actif à des températures qui dépassent 700 °C sous atmosphère inerte (N₂) permet l'élimination de la majorité des groupements oxygénés qui se décomposent à 800-1000 °C (Shafeeyan et al., 2010 ; Figueiredo et al., 1999). Le traitement chimique, qui vise à augmenter les groupements oxygénés sur la surface, consiste en un traitement d'oxydation soit en phase gazeuse en utilisant des gaz oxydants comme O₂, O₃, N₂O ou le CO₂, soit en solution par HNO₃, NaClO ou H₂O₂. L'oxydation en phase gazeuse est réalisée à une température d'environ 500 °C sous atmosphère inerte pour une durée qui varie entre 3 et 10 heures. L'oxydation en solution est achevée par la mise en contact du charbon actif avec l'agent oxydant, qui est utilisé à des concentrations élevées (6 à 10 M), pour une durée de 2 à

6 heures et généralement sous une température inférieure à 100 °C (Da Costa Lopes et al., 2015 ;Rodriguez-Estupinan et al., 2013 ; Figueiredo et al., 1999).

1.5. Applications du charbon actif

Le charbon actif trouve des applications dans différents domaines Le tableau 1.8 présente les principales utilisations du charbon actif.

Tableau 1.8 : Quelques applications industrielles du CA (Roy, 1995 ; Radovic, 2001).

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

1.6. Régénération du charbon actif

Dans les applications industrielles de l'adsorption, lorsque l'adsorbant atteint la saturation deux choix se présentent : l'élimination par incinération ou la régénération (Yedla et Dikshit, 2005 ; Bandosz, 2006). L'utilisation du charbon actif implique un coût d'investissement élevé. Il est plus rentable de procéder à sa régénération en vue de sa réutilisation. Cependant, ce choix reste coûteux et difficile à mettre en oeuvre. En pratique, après quelques cycles de régénération, le charbon actif perd sa capacité d'adsorption (Lu et al., 2011).

Il existe plusieurs méthodes de régénération. Certaines sont appliquées à l'échelle industrielle et d'autres sont au niveau de la recherche.

1.6.1. Régénération thermique

C'est la méthode la plus employée dans l'industrie. A l'échelle industrielle, le procédé de régénération thermique comporte trois étapes :

- le séchage dont le but est d'évaporer l'eau à une température d'environ 100 °C,
- la pyrolyse qui est réalisée à une température de 800 °C sous atmosphère inerte. Durant cette étape, les molécules d'adsorbat subissent une décomposition thermique en fractions vapeurs, et il se forme des résidus de carbone qui restent au niveau des micropores.
- l'activation qui se fait aussi à 800 °C à l'aide d'un gaz oxydant, généralement le CO₂ ou la vapeur d'eau, pour oxyder les résidus de carbone.

Généralement, cette méthode permet d'atteindre des taux de régénération élevés (80-95%) mais elle implique une grande consommation énergétique et des pertes de matière qui peuvent atteindre les 10 % (Shell et al., 1972 ; Miguel et al., 2001 ; Chowdhury, 2013).

Des auteurs ont pu réaliser la régénération thermique à une température de 300 °C pendant 200 min, pour la désorption de H₂S avec un taux de régénération de 30 % (Bagreev et al., 2001). Des résultats similaires ont été aussi rapportés dans le cas du phénol (Matatov-Meytal et al., 1997).

1.6.2. Régénération par vapeur d'eau

Cette méthode est utilisée lorsque l'adsorbat possède une faible température d'ébullition. Elle est généralement, employée pour récupérer les solvants. Elle est réalisée en injectant un flux de vapeur d'eau (110-130 °C) sous pression dans le sens inverse du flux qui a saturé le charbon. La vapeur d'eau permet de désorber l'adsorbat et de l'entraîner vers un échangeur de chaleur où le mélange est condensé puis, l'adsorbat récupéré. Après la régénération, l'adsorbant est séché par de l'air chaud avant réutilisation (Wypych, 2001).

1.6.3. Régénération chimique

La méthode implique l'utilisation de produits chimiques. Elle se fait généralement par de l'hydroxyde de sodium, des acides ou par des solvants organiques et parfois même par des tensioactifs (Martin et al., 1984 ; Purkait et al., 2007) et ce, à des températures relativement basses (entre 20 et 100°C). Plus souvent, la régénération chimique est réalisée par une succession de lavages en utilisant différents solvants à la fois. Le tableau 1.9 donne des exemples des modes opératoires.

Tableau 1.9 : Exemples des modes opératoires pour la régénération chimique.

Mode opératoire	Références
-Lavage avec HCl (1 à 2 %) pendant 1 h, -Lavage avec NaOH (10%) pendant 1h à 100 °C, -Lavage avec Alcool (50 %) pendant 3 à 4 h, -Traitement à la vapeur d'eau pendant 1h à 140 °C, -Ré-acidification avec HCl (2 %) pendant 10 min.	Masschelein (1992)
-Lavage avec NaOH (1 M) pendant 1 h, -Lavage à l'eau distillée, -Lavage avec H ₂ SO ₄ (20%) pendant 1h à 95 °C.	Li et al. (2014)

Les conditions opératoires (le volume du solvant, la concentration, le temps de contact et la température, la molécule de l'adsorbat) ont beaucoup d'influence sur le taux de régénération. Le choix du solvant dépend essentiellement de la solubilité de l'adsorbat dans ce solvant, plus la solubilité augmente plus la désorption est facile. Il est aussi possible d'améliorer la solubilité par variation du pH. Certaines molécules d'adsorbat réagissent avec une base ou un acide pour former des sels solubles dans l'eau (ex : NaOH avec phénol ; HCl avec aniline), solubilité qui favorise leurs désorption. La variation du pH peut aussi altérer la charge de la surface de l'adsorbant, ce qui peut favoriser la désorption de l'adsorbat (Leng et Pinto, 1996).

1.6.4. Régénération biologique (Bio-régénération)

Le charbon est mis en contact avec un solvant qui contient des micro-organismes. L'adsorbat est transformé par les micro-organismes en produits non toxiques. Mais il est important que la température, le pH et la concentration soient contrôlés et que les nutriments soient disponibles pour maintenir l'activité des microorganismes. Cette méthode de régénération est beaucoup étudiée dans le traitement de l'eau par couplage adsorption-traitement biologique (Ceçen, Aktas, 2012).

1.6.5. Autres méthodes

Il existe d'autres méthodes de régénération comme :

- la régénération par fluide supercritique où le dioxyde de carbone et l'eau sont utilisés sous un état critique qui leur permet de désorber les contaminants avec efficacité (Bandosz, 2006),
- la régénération électrochimique où le charbon saturé est mis dans une solution d'électrolyte avec deux électrodes (anode et cathode). Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, les molécules désorbées vont migrer vers une des électrodes (Narbaitz et Karimi-Jashni, 2009),
- la régénération par micro-ondes où le four à micro-ondes est utilisé comme une source de chaleur alternative pour désorber l'adsorbat (Ania et al, 2007),
- la régénération par ultrason où le charbon saturé est traité par les ondes ultrasons (Lim et Okada, 2005),
- la régénération par énergie solaire où les radiations solaires sont utilisées pour désorber les contaminants à l'aide des collecteurs solaires qui permettent de concentrer les radiations sur le charbon actif saturé (Garg et Kumar, 2014).

Chapitre 2 :

Adsorption

2. Adsorption

2.1. Définition

L'adsorption est le phénomène d'accumulation des molécules d'un liquide ou d'un gaz appelé adsorbat sur la surface d'un solide poreux appelé adsorbant. Ceci est dû à l'existence, sur la surface de l'adsorbant, de forces d'attraction non compensées qui peuvent être de nature physique ou chimique. Selon la nature des liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption physique (Physisorption) et l'adsorption chimique (Chimisorption), Crittenden et Thomas (1998) et Chitour (2004).

2.1.1. Adsorption physique

Dans l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat se fait par des liaisons de type Van der Waals et par des forces d'attractions électrostatiques (interactions de type dipôle-dipôle). C'est un phénomène réversible qui implique de faibles énergies d'adsorption de l'ordre de quelques kilocalories par mole (5 kcal.mole^{-1}). C'est un processus qui est généralement favorisé par les basses températures.

2.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte de la formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et quelques sites de l'adsorbant, c'est-à-dire un échange d'électrons. L'énergie de ce type d'adsorption est beaucoup plus importante que dans la physisorption et généralement le processus n'est pas réversible. La chimisorption est favorisée à hautes températures.

Le tableau 2.1 donne une comparaison entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 2.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Chitour, 2004).

	Physisorption	Chimisorption
Les couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche
La molécule d'adsorbat	Reste intacte	Dissociation de la molécule
Les liaisons mises en jeu	Type Van der Waals (faibles liaisons)	Liaisons chimiques (fortes liaisons)
Les sites concernés	Pas de spécification	Très spécifique
Enthalpie de l'adsorption	Entre 5 et 40 kJ.mole^{-1}	Entre 40 et 800 kJ.mole^{-1}
Vitesse de l'adsorption	Rapide	Lente
La désorption	Facile par augmentation de température (ou diminution de la pression)	Très difficile (généralement impossible)

2.2. Mécanisme d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant est mis en contact avec une phase fluide contenant l'adsorbat, il s'établit, après un temps t , un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption ne se fait pas directement mais elle dépend de trois étapes de transfert de matière : transfert de la solution vers la couche limite, diffusion externe et diffusion interne (figure 2.1). L'étape de diffusion la plus lente va limiter la cinétique de l'adsorption (Benefield et al., 1982 ; Suzuki, 1990 ; Noll, 1991).

- Transfert de la solution vers la couche limite : la molécule de l'adsorbat doit se transporter vers la couche liquide qui entoure la particule de l'adsorbant. Ce transfert peut se faire soit par diffusion ou par la turbulence de l'agitation.
- Diffusion externe : le transfert de matière rencontre une résistance à travers la couche du liquide appelée 'Couche limite hydrodynamique'. Ce transfert se fait par diffusion moléculaire due à une différence de concentration.
- Diffusion interne (intra-particule) : C'est le transfert des molécules de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant à l'intérieur de la particule. 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.

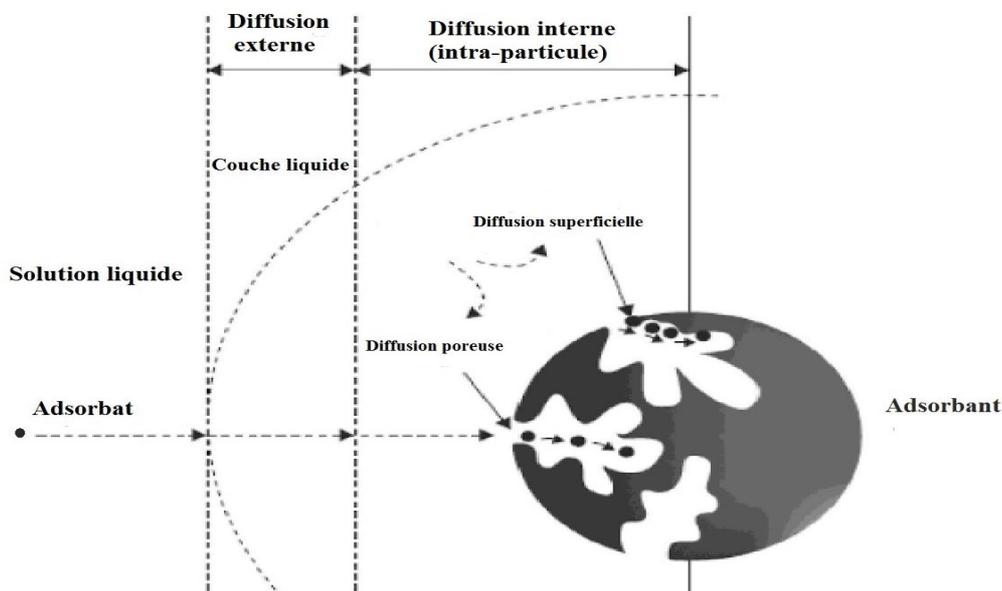


Figure 2.1 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2012).

Après le transport de l'adsorbat, la dernière étape est l'adsorption, qui se fait par la fixation de la molécule par des liaisons qui peuvent être physiques ou chimiques. Dans le cas où se produit une réaction chimique entre les groupements fonctionnels de la surface et l'adsorbat, la cinétique sera limitée par la chimisorption vu qu'elle est plus lente que les étapes de diffusion (Snoeyink et Summers, 1999).

2.3. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante pour déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre la quantité maximale adsorbée par le solide et pour évaluer la vitesse de l'adsorption. Dans la littérature, les modèles cinétiques les plus courants sont :

2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle a été proposé par Lagergren (1898) pour les systèmes liquide-solide. Ce modèle est donné par l'équation (2.1)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Avec

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

L'intégration de l'équation (2.1) donne l'expression de la quantité adsorbée q_t .

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2.2)$$

2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle prend en considération que l'étape limite peut être la chimisorption (Ho et Mckay, 1998). L'équation du modèle s'écrit selon l'équation (2.3).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Avec

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

L'intégration de l'équation (2.3) précédente donne l'expression de la quantité adsorbée q_t :

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t}\right) \quad (2.4)$$

2.4. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'on atteint l'état d'équilibre de l'adsorption, aucun changement de la concentration du soluté dans la solution ou sur la surface du solide n'est observé. La relation de l'équilibre de l'adsorption est appelée Isotherme, qui est une représentation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre à une température constante.

2.4.1. Types d'isothermes d'adsorption selon Giles

Les isothermes d'adsorption en solution ont été classées par Giles en quatre types (Chitour, 2004), comme le montre la figure 2.2.

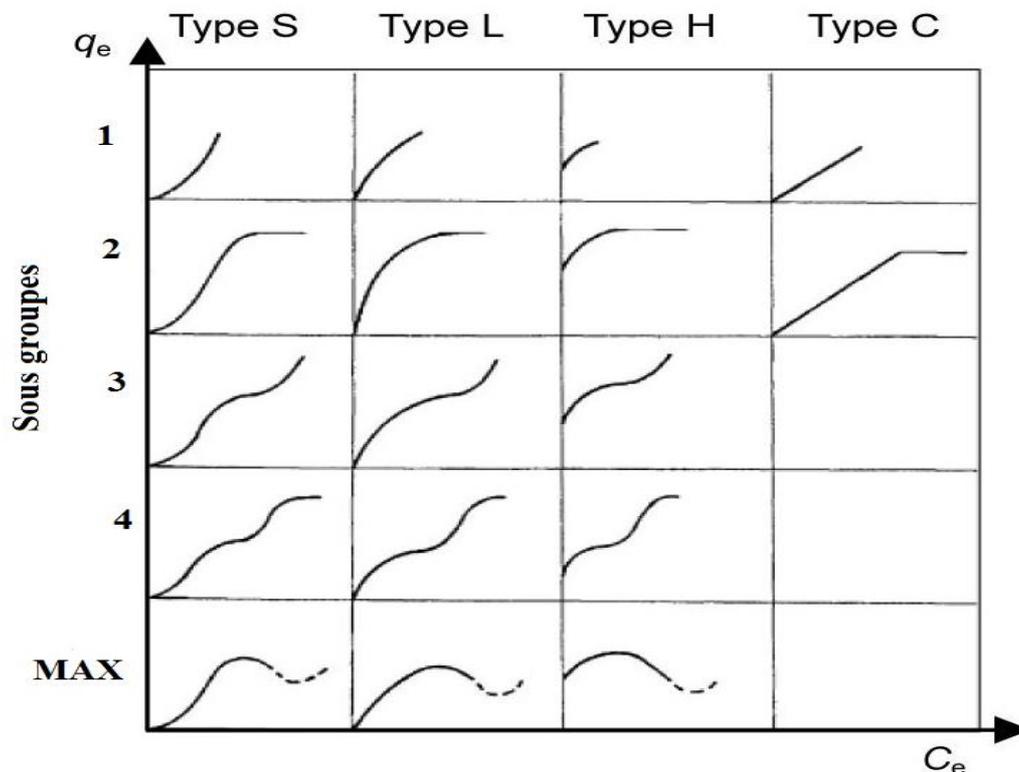


Figure 2.2 : Les types d'isothermes selon Giles (Giles et al., 1974).

a. Courbe de type S

La courbe de type S est obtenue lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et lorsque les molécules se trouvent en compétition d'adsorption avec le solvant. L'adsorption devient plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, ce qui indique que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure des autres molécules (adsorption coopérative).

b. Courbe de type L (dites de Langmuir)

Ce type est le plus fréquent. L'adsorption devient plus difficile avec la diminution des sites libres et la saturation du solide. Les isothermes de type L sont observées lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement et dans le cas où l'adsorption du solvant est faible.

c. Courbe de type H (Haute affinité)

La courbe traduit l'existence d'une forte affinité entre le solide et les molécules de l'adsorbat. Elle est rencontrée lorsqu'il y a chimisorption du soluté et également dans certains cas d'échange d'ions.

d. Courbe de type C

L'isotherme de type C est caractérisée par une partition constante du soluté entre la surface du solide et la solution. La linéarité signifie que de nouveaux sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui est interprété par le fait que les molécules adsorbées initialement ont causé la dilatation des pores du solide, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. La pente de la courbe représente le coefficient de partition (k_d).

2.4.2. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Pour les systèmes gaz-solide, la classification des isothermes donnée par l'IUPAC est représentée par la figure 2.3 :

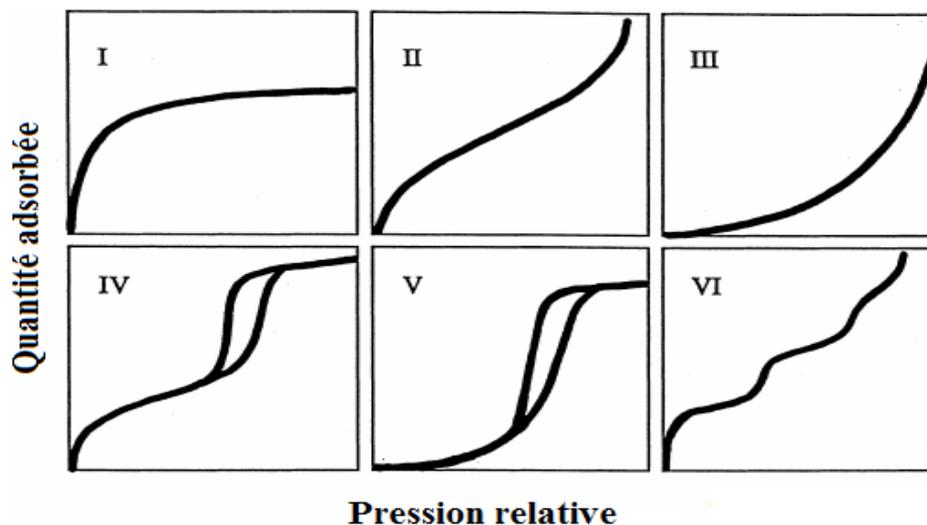


Figure 2.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

- a. **Isotherme de type I** : Elle est observée pour les solides présentant des micropores.
- b. **Isothermes de types II et III** : Elles sont associées à des solides ne présentant pas de porosité ou ayant des macropores. Pour le type III, l'adsorption se fait en multicouches et les interactions entre le solide et le gaz sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- c. **Isothermes de types IV et V** : Observées pour les solides présentant des méso-pores, la boucle d'hystérésis signifie un phénomène de condensation capillaire. L'isotherme de type V est caractérisée par une faible interaction entre le solide et le gaz, la différence entre le type IV et V est attribuée à la géométrie des pores.
- d. **Isotherme de type VI** : Les paliers correspondent à des familles de sites d'adsorption homogènes en terme d'énergie. Ce type d'isotherme est observé dans l'adsorption des gaz rares.

2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs équations ont été proposées pour modéliser les isothermes. Certaines ont des fondations théoriques et d'autres sont empiriques. Nous citons ci-dessous les modèles les plus rencontrés dans la littérature.

2.5.1. Isotherme de Langmuir

L'équation proposée par Langmuir en 1918 décrit l'adsorption en monocouche. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- la surface est énergétiquement homogène,
- chaque site est occupé par une molécule,
- pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées,
- une fois adsorbées, les molécules restent fixes,
- l'épaisseur de la monocouche correspond à l'épaisseur d'une molécule.

L'équation du modèle s'écrit :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.5)$$

Avec

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg.g^{-1}),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L.mg^{-1}).

2.5.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique (1926) qui prend en considération l'hétérogénéité énergétique de la surface et la distribution non uniforme des sites. Elle est donnée par l'équation (2.6).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Avec

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

k_F et n sont des constantes qui caractérisent le couple adsorbant-adsorbat.

2.5.3. Isotherme de BET

Proposée par les auteurs Brunauer, Emmett et Teller en 1938, la théorie BET prend en considération la formation des multicouches. L'équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- tous les sites ont la même énergie,
- pas d'interactions entre les molécules adsorbées,

- formation de plusieurs couches de molécules sur la surface de l'adsorbant,
- la chaleur d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation du gaz.

Malgré les critiques sur les hypothèses de la théorie BET, l'équation est très utilisée pour la détermination de la surface spécifique des solides poreux.

L'équation est définie comme suit :

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_s - C_e)[1 + (B-1)\frac{C_e}{C_s}]} \quad (2.7)$$

Avec

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹),
- C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹),
- q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg.g⁻¹),
- C_s : la concentration de saturation de l'adsorbat dans le solvant (mg.L⁻¹),
- B : la constante BET qui caractérise la chaleur d'adsorption du couple adsorbant-adsorbat.

2.6. Paramètres influençant l'adsorption

Certains paramètres peuvent influencer de façon notable le comportement du couple adsorbant-adsorbat.

2.6.1. Propriétés de l'adsorbant

Les propriétés de l'adsorbant qui peuvent influencer l'adsorption sont résumées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Influence des propriétés de l'adsorbant sur l'adsorption.

Propriétés de l'adsorbant	Influence sur l'adsorption
La surface spécifique	La capacité d'adsorption est généralement proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant.
La distribution de la taille des pores	Les molécules de l'adsorbat ayant une taille supérieure au diamètre du pore ne peuvent pas pénétrer.
La taille des particules	Plus le diamètre de la particule diminue, plus la surface spécifique augmente, ce qui implique l'augmentation de la capacité d'adsorption.
La structure chimique de la surface	La présence de certains groupements fonctionnels sur la surface des adsorbants augmente la capacité d'adsorption, tout dépend de la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat.

2.6.2. Propriétés de l'adsorbat

Les propriétés de l'adsorbat qui peuvent influencer l'adsorption sont résumées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Influence des propriétés de l'adsorbat sur l'adsorption.

Propriétés de l'adsorbat	Influence sur l'adsorption
Le poids moléculaire et la taille des molécules	En général, les molécules de grande taille sont difficilement adsorbées dans les petits pores.
La solubilité	Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et le soluté, ce qui va diminuer la capacité d'adsorption car il faut que les forces d'attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé.
La polarité	Un soluté polaire est facilement adsorbé sur un adsorbant polaire et vice-versa.

2.6.3. pH

La variation de l'efficacité de l'adsorption en fonction du pH est très étudiée dans la littérature (Yelda et Dikshit, 2005 ; Crini et Badot, 2010), vu que les rejets de l'eau contiennent plusieurs contaminants qui peuvent varier le pH. L'adsorbant et l'adsorbat peuvent avoir des caractéristiques chimiques qui sont influencées par la concentration des ions H^+ dans la solution. Généralement, le pH cause la dissociation de certains groupements fonctionnels, ce qui induit une variation du caractère ionique de l'adsorbat et l'adsorbant.

Pour une meilleure interprétation de l'influence du pH, on détermine le pH de point de charge nulle noté pH_{zpc} (Zero Point Charge), qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface externe de l'adsorbant est neutre. Lorsque le $pH_{solution} < pH_{zpc}$, la surface est chargée positivement et lorsque $pH_{solution} > pH_{zpc}$, la surface est chargée négativement.

2.6.4. Température

L'adsorption est un processus spontané. Il est donc accompagné par une diminution de l'entropie à cause de la réduction du nombre de degré de liberté des molécules d'adsorbat lors de leur passage de la solution à la surface de l'adsorbant. D'après la relation de l'énergie de Gibbs (équation 2.8) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.8)$$

Avec :

ΔG° : la variation de l'énergie de Gibbs ($J \cdot mole^{-1}$),

ΔH° : la variation de l'enthalpie (J.mole⁻¹),

ΔS° : la variation de l'entropie (J.mole⁻¹.K⁻¹).

Pour que le processus soit spontané il faut que ΔG° soit négative, et comme ΔS° est négative selon l'équation (2.8), l'enthalpie doit être négative, ce qui implique que l'adsorption est un processus exothermique favorisé par les basses températures. Cet argument reste valable dans le cas de la physisorption. Cependant, des processus endothermiques ont été observés dans le cas de la chimisorption où l'augmentation de l'entropie de l'adsorbant dépasse la diminution de l'entropie du soluté (Chitour, 2004 ; Speight et Ozum, 2009).

En plus, on sait que l'adsorption peut se faire à la fois, par physisorption et par chimisorption (Gurdeep, 2002 ; Putra et al., 2009), ce qui implique qu'on doit vérifier expérimentalement l'influence de la température sur l'adsorption, vu la complexité du phénomène. A titre d'exemple, certains auteurs ont trouvé, dans le cas de l'adsorption liquide-solide, que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température (Dubey et al., 2010 ; Cheng et al., 2013). Selon ces auteurs, l'augmentation de la température peut activer d'autres sites sur la surface ou bien accélérer la diffusion du soluté à travers le liquide vers les sites d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2012).

2.6.5. Présence des sels inorganiques

Il est rapporté dans la littérature que la présence des sels inorganiques (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂, MgCl₂) peut influencer l'adsorption de certaines espèces ionisées (Bandosz, 2006). Effectivement, plusieurs auteurs (Jawaid et Weber, 1979 ; Cooney, 1999 ; Chang et al., 2013) ont constaté, dans le cas de l'adsorption des composés phénoliques sur charbon actif, que l'ajout des sels inorganiques à des valeurs de pH élevées (pH où les espèces sont complètement ionisées) peut augmenter l'efficacité de l'adsorption. L'interprétation donnée est que les ions du sel qui ont des charges opposées aux espèces organiques adsorbées vont être attirés à l'espace entre les molécules adjacentes et vont réduire les forces de répulsion entre ces molécules, ce qui va permettre de fixer une quantité plus importante des molécules ionisées sur la surface de l'adsorbant, et ceci pour des concentrations élevées en sels (entre 25 et 100 g.L⁻¹).

D'autres auteurs comme Rivera-Utrilla et al. (2013) ont montré que l'ajout de NaCl à une concentration allant jusqu'à 2 mole.L⁻¹, à une solution de tétracycline à pH =7, où la tétracycline se trouve sous la forme de deux espèces ionisées de signes opposés, a causé la diminution de l'efficacité d'adsorption sur charbon actif. Ce qui implique que l'effet des sels inorganiques sur l'adsorption dépend de la forme ionique de la molécule d'adsorbat.

Chapitre 3 : Oxytétracycline : polluant émergent

3. Oxytétracycline : polluant émergent

3.1. Les antibiotiques

3.1.1. Définition

Les antibiotiques sont des molécules d'origine naturelle produites par des microorganismes fongiques (champignons) ou synthétiques, qui à des faibles concentrations, sont capables de détruire les bactéries ou d'entraver leur multiplication (Lancini, Parenti, Gallo, 1995 ; Stora, 2013). Selon l'activité de l'antibiotique, il est qualifié de :

- bactéricide : s'il détruit les bactéries.
- bactériostatique : s'il arrête la croissance des bactéries.

3.1.2. Classification

Le tableau 3.1 donne la classification des antibiotiques selon The United States Pharmacopeial Convention (USP, 2000).

Tableau 3.1 : Classification des antibiotiques (USP, 2000).

Classification	Quelques principes actifs
Béta-lactame	Céphalosporines : Céfadroxil, Céfixime Pénicillines G : Benzathine pénicilline G, Pénicilline G sodique Aminopénicillines : Amoxicilline, Ampicilline
Macrolides	Erythromycine, tilmicosine phosphate, tylosine phosphate
Aminosides	Spectinomycine
Chloramphénicol	Chloramphénicol
Florfénicol	Florfénicol
Tétracyclines	Chlorotétracycline, Doxycycline, Oxytétracycline, Tétracycline
Quinolones	Enrofloxacin, Acide Oxolinique, fluméquine
Sulfamides	Sulfachloropyridazine, Sulfadiméthoxine, Sulfathiazole
Lincosamides	Clindamycine, Lincomycine, Pirlimycine
Rifampicine	Rifampicine
Aminoglycosides	Amikacine, Kanamycine, Apramycine

3.1.3. Toxicité

Les antibiotiques sont utilisés en médecine humaine, vétérinaire, dans l'agriculture et l'aquaculture. La consommation mondiale annuelle a été estimée entre 100 et 200 mille tonnes/an. Le marché des antibiotiques représente 5% du marché global des produits pharmaceutiques (Thouand et Marks, 2014). Bien que les antibiotiques permettent de traiter et lutter contre les infections, leur grande consommation dans les différents secteurs génère des rejets nocifs à l'environnement. Ils sont, de ce fait, classés comme polluants émergents et entrent dans la catégorie PPCP (Pharmaceutical and Personal Care Products) qui regroupe les produits pharmaceutiques, cosmétiques et d'entretien.

Les sources de pollution de l'environnement par les antibiotiques sont nombreuses. Elles proviennent des eaux de rejets des usines de fabrication des antibiotiques, des eaux de rejets résidentielles (après consommation humaine), des lisiers (Sociétés d'élevage des animaux) et de l'activité agricole. Bien que ces eaux de rejets soient traitées dans les stations d'épuration (STEP), des traces d'antibiotiques ont été cependant détectées à la sortie de ces STEP dont l'accumulation et la persistance sont nuisibles aux différents écosystèmes (Daghrir et Drogui, 2013 ; Larsson, 2014 ; McKeown 2015).

L'impact sur la santé humaine de ces antibiotiques est encore mal connu. Cependant, plusieurs études ont fait le lien entre la présence des antibiotiques dans l'environnement et la résistance des bactéries à ces antibiotiques (Barcelo, 2012), certaines études ont trouvé des conséquences nocifs sur le milieu aquatique (Mojica, 2011), et la possibilité que ces antibiotiques sont absorbés par les plantes (Kong et al., 2007). Un autre point à analyser est la toxicité des produits de dégradation des antibiotiques.

3.2. Les tétracyclines

Les tétracyclines sont une classe d'antibiotiques de large usage élaborées par la bactérie *Streptomyces Rimosus*. Leur mode d'action les classe comme bactériostatiques. Les tétracyclines peuvent être (Roberts, 2003):

- de première génération, antibiotiques obtenus par des procédés de fermentation comme la chlorotétracycline, l'oxytétracycline, la tétracycline et la déméclocycline.
- de deuxième génération, antibiotiques obtenus par hémisynthèse à partir de matières premières comme la doxycycline et la minocycline.

Grâce à leur large spectre et à leurs prix réduits, les tétracyclines sont considérées parmi les antibiotiques les plus consommés au monde notamment dans l'élevage des animaux et l'agriculture. La présence des tétracyclines a été enregistrée, à des faibles concentrations de l'ordre de $\mu\text{g/L}$, dans les eaux de surface, dans les eaux souterraines, dans les eaux d'assainissement et dans l'eau potable dans différents pays (Daghrir et Drogui, 2013).

3.3. L'oxytétracycline

- Formule brute : $C_{22}H_{24}N_2O_9$
- Nomenclature selon l'IUPAC : (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octanhydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2-carboxamide.

L'oxytétracycline est commercialisé sous deux formes :

- sous forme de chlorhydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9, HCl$.

- sous forme de dihydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9, H_2O$.

3.3.1. Structure

La structure chimique de l'oxytétracycline (figure 3.1) se caractérise par :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment :
 - ✓ un noyau phénol,
 - ✓ un enchainement bêta-dicetophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et deux fonctions cétones,
 - ✓ un hydroxyle énolique,
 - ✓ une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
 - ✓ une fonction carboxamide.

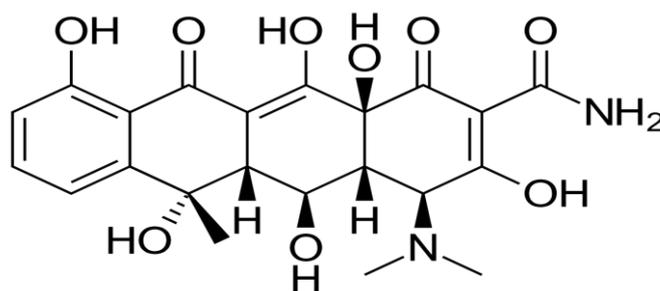


Figure 3.1 : Structure chimique de l'oxytétracycline.

3.3.2. Propriétés physiques

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune, de masse molaire $460,4 \text{ g.mole}^{-1}$, de densité de 1,634 (à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) et de point de fusion $182 \text{ }^\circ\text{C}$. Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools (éthanol, méthanol) mais peu soluble dans les solvants organiques (Delépée, 2003). Le tableau 3.2 donne la solubilité de l'oxytétracycline sous sa forme chlorhydrate dans différents solvants.

Tableau 3.2 : Solubilité de l'oxytétracycline chlorhydrate dans différents solvants (Ali, 1984).

Solvant	Solubilité en (g.L ⁻¹) à 28 C°
Eau	10,9
Méthanol	>20,0
Ethanol	7,9
Benzène	0,3
Acétone	0,8
Ether	0,6
Chloroforme	2,9
Pyridine	> 20,0

3.3.3. Propriétés chimiques

La présence d'un groupement diméthylamine est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pKa (figure 3.2) à 3,27 (système tricarbonyle), à 7,32 (enchaînement dicetophénolique) et à 9,11 (groupement diméthylamine), Delépée (2003).

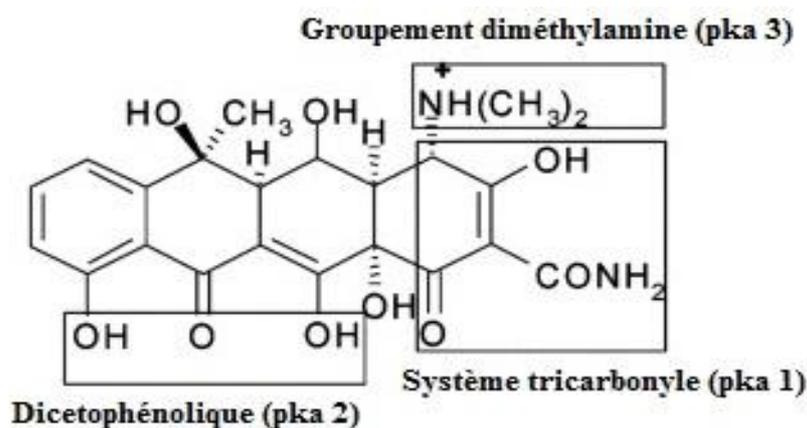


Figure 3.2 : Différents pKa de l'oxytétracycline.

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Son point isoélectrique se situe à un pH de 5,0. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorhydrates. Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables.

3.3.4. Présence et stabilité de l'oxytétracycline dans l'environnement

Plusieurs études ont été réalisées sur la présence de l'oxytétracycline dans l'environnement en raison de sa vaste utilisation (tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.

Matrice	Concentration de l'oxytétracycline	Pays	Références
Eaux de surface	100 ng.L ⁻¹	Australie	Fatta-Kassinou et al. (2011)
	7,1 – 105,1 ng.L ⁻¹	Italie	
	80 -130 ng.L ⁻¹	Etats-Unis	
	110 – 680 ng.L ⁻¹	France	
	2 – 7 ng.L ⁻¹	Luxembourg	
	68000 ng.L ⁻¹	Japon	
Eaux souterraines	1 µg.L ⁻¹	Etats-Unis	Mojica et Aga (2011)
Eaux des stations d'épurations	3,8 – 72,5 ng.L ⁻¹	Chine	Jia et al. (2009)
	0,5 µg.L ⁻¹	Royaume Uni	Boxall et al. (2003)
Sol	305 µg.kg ⁻¹	Royaume Uni	Boxall et al. (2006)
	2683 µg.kg ⁻¹	Chine	Hu et al. (2010)

Selon un rapport de l'administration Américaine des denrées alimentaires et des médicaments (FDA, 2007), la molécule de l'oxytétracycline à l'état solide est stable dans le sol et les sédiments et sa dégradation est très lente. Certains auteurs ont mentionné que le temps de demi-vie pour la dégradation des tétracyclines dans les sols se situe entre 25 et 34 jours, tandis que d'autres ont rapporté que l'oxytétracycline se dégrade après 6 mois dans les sédiments marins (Daghrir et Drogui, 2013). Le rapport a aussi souligné que l'oxytétracycline en solution est moins stable, et se dégrade en fonction du pH, de la température et de la lumière. Les deux mécanismes de dégradation sont essentiellement la photolyse et l'hydrolyse.

La cinétique de dégradation de l'oxytétracycline en solution sous l'influence de différents facteurs a été étudiée par Doi et Stoskopf (2000). La concentration initiale était de 10 mg.L⁻¹ et l'étude a été réalisée sur 21 jours, les résultats sont résumés en tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Influence de certains paramètres sur la dégradation de l'oxytétracycline.

Facteur	Variation	Influence
pH	Milieu acide (pH = 3 et pH=7)	Plus de stabilité
	Milieu basique (pH = 10)	Dégradation par hydrolyse
Température (°C)	Basse température (4 et 25 °C)	Favorise la stabilité
	Haute température (43 °C)	Accélère la dégradation
Lumière	Obscurité	Favorise la stabilité
	Sous lumière	Dégradation par photolyse

3.3.5. Toxicité de l'oxytétracycline

Ces dernières années, plusieurs recherches ont mis en évidence la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. L'impact de ces substances actives sur l'écosystème reste mal connu et fait l'objet, actuellement, d'une attention particulière (Kummerer, 2009). Du fait de la persistance des antibiotiques dans l'environnement, certaines bactéries ont développé une résistance à ces médicaments. Ces bactéries résistantes représentent une grave menace pour la santé. D'autres effets ont été aussi rapportés dans la littérature concernant la contamination du sol et des aliments ainsi que la toxicité de ces antibiotiques envers les microorganismes et les organismes aquatiques (Mojica, 2011).

En effet, Hanson et al. (2006) ont évalué l'impact de l'oxytétracycline dans l'eau à une concentration de 250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sur les plantes aquatiques. Au bout de 6 semaines, ils ont remarqué une diminution significative de la croissance de ces plantes. Schmidt et al. (2007) ont montré que la présence de l'oxytétracycline dans l'eau a un effet toxique sur les algues, les poissons, quelques organismes aquatiques et sur les bactéries. D'autres auteurs (Kolar et al, 2014 ; Oliveira et al., 2013 ; Ji et al., 2012) ont confirmé ces résultats pour certaines espèces aquatiques (algue et cyanobactérie) et pour les poissons. Les études d'impact ont aussi enregistré des anomalies dans les activités physiologiques des organismes aquatiques pour des faibles concentrations en oxytétracycline, ce qui nous laisse nous interroger sur l'impact à long terme sur l'écosystème et sur les conséquences induites par une augmentation des concentrations résiduelles d'oxytétracycline dans l'environnement.

Partie 2 : **Expérimentation**

Chapitre 4 :

Caractérisation

physico-chimique

du charbon actif

4. Caractérisation physico-chimique du charbon actif

Le charbon actif utilisé pour cette étude est un adsorbant commercial de marque BIOCHEM Chemopharma (Cas 7440-44-00). Ce charbon, qui a une masse molaire de $12,01\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$, se présente sous la forme d'une poudre de couleur noire dont la taille des particules est inférieure à $100\mu\text{m}$. Pour caractériser le charbon utilisé, nous avons employé différentes techniques d'investigation.

4.1. Fonctions chimiques de surface

Les groupements fonctionnels de la surface des charbons actifs apportent une contribution significative à leur capacité d'adsorption, compte tenu des interactions qui peuvent avoir lieu entre ces groupements et la molécule de l'adsorbat. Un grand nombre de travaux ont étudié l'influence de la chimie de surface des charbons actifs sur l'adsorption des aromatiques (Adhoum et Monser, 2004), des colorants (Faria et al., 2004), des métaux lourds (Monser et Adhoum, 2002), des produits pharmaceutiques (Terzyk et Rychlicki, 2000), et même sur l'activité catalytique dans le cas de la catalyse (Hugang et al., 2003). Le plus souvent, ce sont les groupements oxygénés qui sont identifiés.

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : calorimétrie, spectroscopie infra rouge, désorption programmée en température, méthode de Boehm (1966) et mesure du pH au point de charge nulle. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé les deux dernières méthodes.

4.1.1. Méthode de Boehm

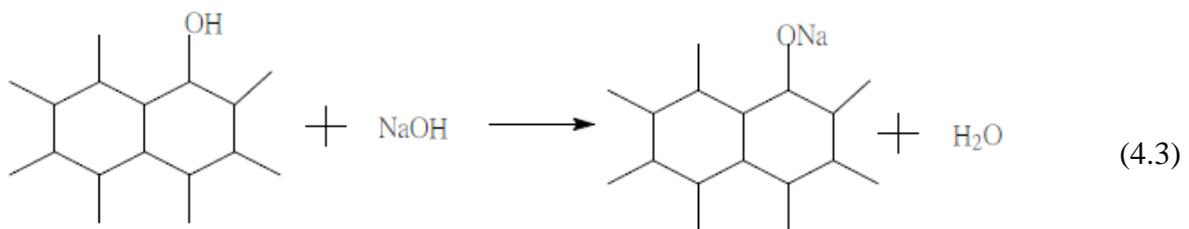
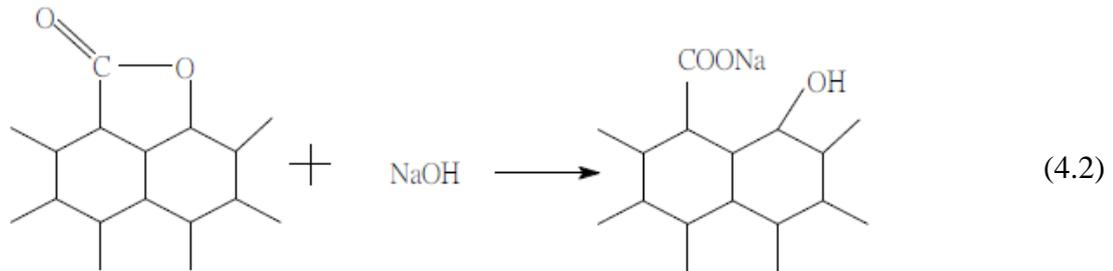
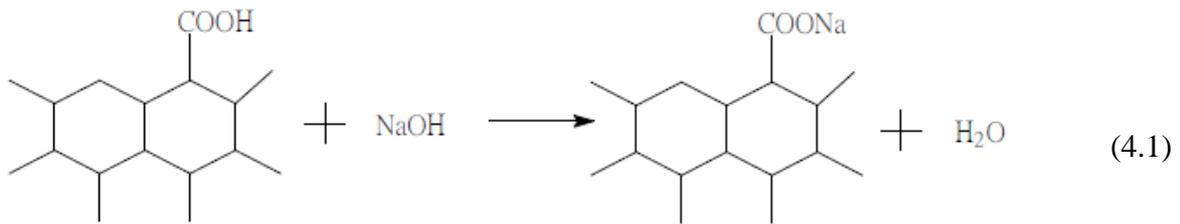
Les fonctions chimiques de surface ont été déterminées par dosage selon la méthode de Boehm (1966).

a. Définition et principe

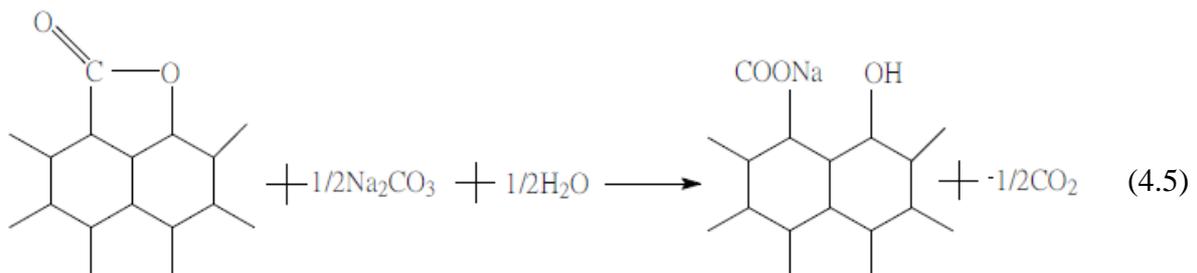
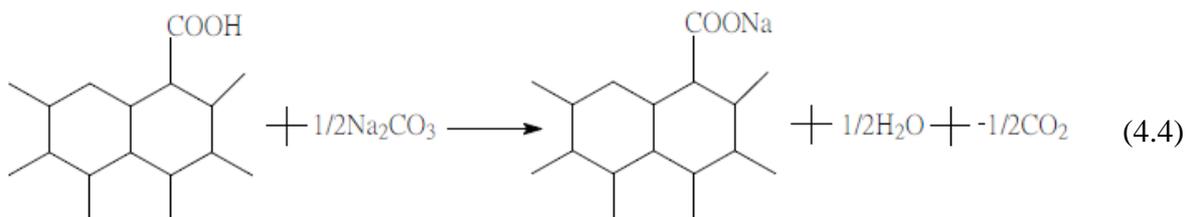
Proposée par Boehm en 1966, cette méthode est basée sur un titrage acide-base et elle permet de déterminer et de quantifier les groupements oxygénés sur la surface du charbon actif. C'est une méthode qui est très utilisée pour la caractérisation des charbons actifs, qui contiennent en majorité des groupements oxygénés. Elle est considérée comme complémentaire aux méthodes spectroscopiques vue sa fiabilité, son efficacité et sa simplicité (Bandosz, 2006 ; Bingzheng, 2012).

La méthode repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact, à chaque fois, avec une solution de l'une des trois bases de forces différentes prises à la concentration de $0,05\text{ M}$: NaOH , Na_2CO_3 et NaHCO_3 et avec l'acide HCl ($0,05\text{M}$). L'excès de base est dosé en retour par une solution d'acide chlorhydrique $0,05\text{M}$ (Boehm, 1994) et l'excès d'acide par NaOH ($0,05\text{M}$). Ceci permet de classer les fonctions acides en trois groupes de force décroissante et de déterminer la basicité totale de la surface selon les réactions suivantes :

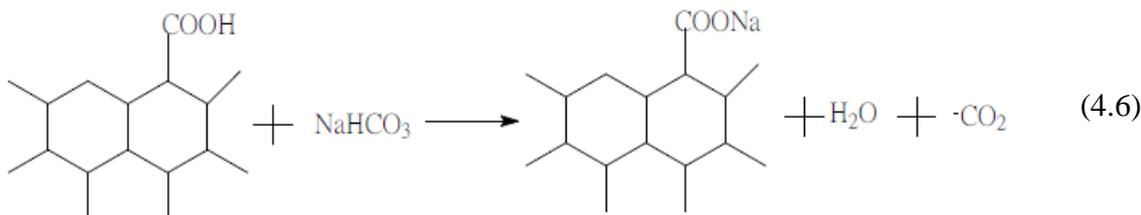
→ l'hydroxyde sodium (NaOH, $pK_a=15,74$) peut neutraliser les groupements carboxyliques, lactones et phénoliques selon les réactions (4.1), (4.2) et (4.3):



→ Le carbonate de sodium (Na_2CO_3 , $pK_{a1}=6,30$, $pK_{a2}=10,33$) peut neutraliser les groupements carboxyliques et lactones selon les réactions (4.4) et (4.5)



→ L'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3 , $\text{pK}_{a1}=6,30$, $\text{pK}_{a2}=10,33$) peut neutraliser que les groupements carboxyliques selon la réaction (4.6)



→ L'acide chlorhydrique permet de neutraliser tous les groupements basiques.

b. Mode opératoire

Un volume de 25mL de chacune de ces bases et de l'acide HCl (0,05M) est mis en contact avec 0,2g de charbon actif. Après 24h d'agitation continue, le mélange est filtré à l'aide de filtre seringue (0,45 μm). Un filtrat de 5mL est récupéré à chaque fois et titré avec du HCl (0,05M) en présence de phénolphtaléine pour la solution de NaOH et de méthylorange pour les solutions de Na_2CO_3 et de NaHCO_3 , le filtrat de la solution du HCl est titré avec NaOH (0,05M) en présence de phénolphtaléine. Chaque dosage est refait trois fois.

A partir des résultats du titrage, les types de groupements contenus dans le charbon sont déduits par la classification de Boehm. Cependant, il faut noter que cette méthode ne permet pas d'identifier les groupements non oxygénés. Les résultats obtenus sont exprimés par grammes de charbon (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Composition chimique de la surface du charbon actif déterminée par la titration de Boehm.

Acidité de la surface (mmole.g^{-1})				Basicité de la surface (mmole.g^{-1})
Groupements carboxyliques (mmole.g^{-1})	Groupements lactones (mmole.g^{-1})	Groupements phénoliques (mmole.g^{-1})	Total	
0,4375	0,6875	0,8750	2	0,0375

4.1.2. pH de point de charge nulle (pH_{zpc})

a. Définition

Le pH de point de charge nulle représente la valeur du pH pour laquelle la surface externe de l'adsorbant est électriquement neutre (charge nulle) noté pH_{zpc} . Cette valeur caractérise l'adsorbant et permet d'expliquer l'influence du pH sur l'adsorption. Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pH_{zpc} , la surface est chargée négativement (Yedla et Dikshit, 2005 ; Yang, 2003). Le pH_{zpc} est considéré comme un indicateur de l'acidité ou de la basicité de la surface. Des auteurs ont essayé de corrélérer la valeur du pH_{zpc} avec la quantité des groupements

oxygénés acides présente sur la surface des charbons actifs, plus la quantité est importante, plus la valeur du pH_{zpc} diminue vers le domaine acide (Moreno-Castilla et al.,1997).

b. Mode opératoire

Des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M), dont le pH a été ajusté de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 12, ont été mis en contact avec 0,1g de charbon actif. Après 48h d'agitation continue, le pH final de ces solutions est mesuré.

Le pH_{zpc} est le pH pour lequel la valeur du pH initial est égale à celle du pH final, autrement dit c'est l'intersection de la courbe $pH_{final} - pH_{initial}=f(pH_{initial})$ avec l'axe des abscisses. Le résultat expérimental est illustré sur la figure 4.1.

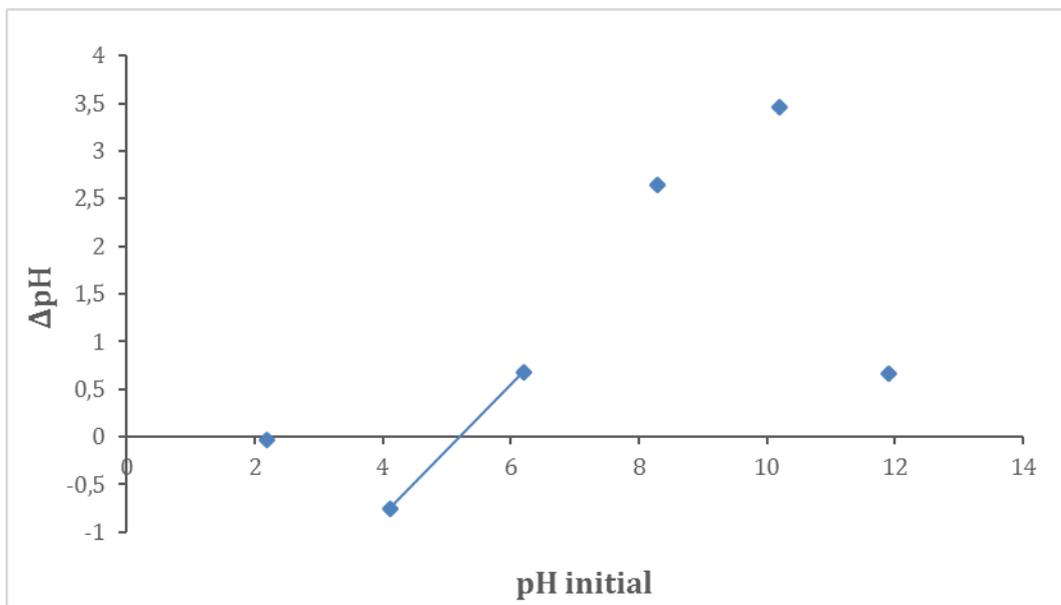


Figure 4.1 : Détermination du pH de point de charge nulle du charbon actif.

La figure 4.1 donne une valeur de pH_{zpc} égale à 5,46. Pour des valeurs supérieures à cette dernière la surface du charbon actif est chargée négativement et en dessous, elle est positivement chargée. Cette valeur est en accord avec les résultats de la titration de Boehm, vu que le pH_{zpc} appartient au domaine acide.

4.2. Taux d'humidité

L'humidité d'une matière englobe toutes les substances qui s'évaporent par chauffage en entraînant une perte de poids de l'échantillon. Dans le but de déterminer cette caractéristique, une masse de charbon actif (0,5630 g) est séchée dans une étuve à 105 °C. Le taux d'humidité est obtenu par pesée différentielle avant et après séchage (0,5064g). Il est calculé en utilisant la relation (4.7).

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} 100 \quad (4.7)$$

Avec

- H : le taux d'humidité (%),
- m_0 : la masse de l'adsorbant avant séchage (g),
- m_f : la masse de l'adsorbant après séchage (g).

Le taux d'humidité du charbon actif est de **10,04%**.

4.3. Masse volumique apparente

Pour déterminer cette propriété, une masse de charbon (0,179 g) a été introduite dans une éprouvette de 5mL afin d'en connaître le volume occupé (0,85cm³). Le calcul de la masse volumique apparente se fait selon la relation (4.8).

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (4.8)$$

Avec

- m: la masse de l'adsorbant (g),
- V : le volume occupé par cette masse d'adsorbant (cm³).

La masse volumique apparente du charbon actif est de **0,210 g.cm⁻³**.

4.4. Masse volumique réelle

Cette caractéristique a été déterminée en utilisant un pycnomètre de volume (5,246cm³) dans lequel nous avons introduit une masse de charbon actif séchée (0,1546g). Après cette opération, nous avons rempli ce pycnomètre de méthanol de masse volumique (0,792g.cm⁻³) pour combler le vide existant entre les particules. La masse de méthanol ($m_m=3,969$ g) ajoutée a été déterminée par pesée. La masse volumique réelle est déterminée par la relation (4.9).

$$\rho_r = \frac{m_0}{V_0 - V_m} = \frac{m_0}{V_0 - \left(\frac{m_m}{\rho_m}\right)} \quad (4.9)$$

Avec

- ρ_r : la masse volumique réelle de l'adsorbant (g.cm⁻³),
- ρ_m : la masse volumique du méthanol (g.cm⁻³),
- V_0 : le volume du pycnomètre (mL),
- V_m : le volume du méthanol versé (mL),
- m_0 : la masse de charbon actif introduite dans le pycnomètre (g),
- m_m : la masse de méthanol ajouté (g),

La masse volumique réelle du charbon actif est de **0,658 (g.cm⁻³)**.

4.5. Porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. Ces vides peuvent être remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume des vides et le volume total, relation (4.10).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.10)$$

Une masse de charbon actif, équivalente à un volume (1,25mL), a été introduite dans une éprouvette de 5mL à laquelle a été rajouté un volume de méthanol (0,85mL) jusqu'à recouvrement du charbon actif.

La porosité externe du charbon actif est de **68%**.

4.6. pH

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H^+ en solution. En solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium. Plus souvent le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

La procédure adoptée pour mesurer ce paramètre consiste à mettre en solution une masse de 5g de charbon actif en la mélangeant avec 50mL d'eau distillée. L'ensemble est mis ensuite sous agitation pendant 30 minutes pour homogénéiser la solution. Après décantation de 3 heures, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments (pH 210) et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Le pH du charbon actif est de **6,20**.

4.7. Surface spécifique

Cette grandeur a été déterminée en utilisant la méthode d'adsorption au bleu de méthylène en utilisant comme méthode d'analyse la spectrophotométrie UV-visible.

4.7.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert (Henkel, 1978).

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6700/05/15).

a. Principe

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur (figure 4.2). La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

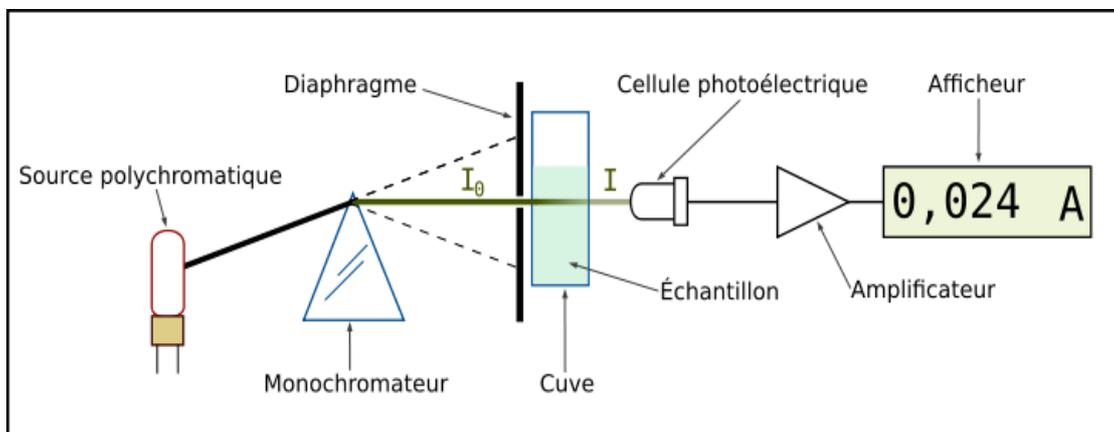


Figure 4.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

b. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 (figure 4.3). On définit l'absorbance de la solution par la relation (4.11)

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.11)$$

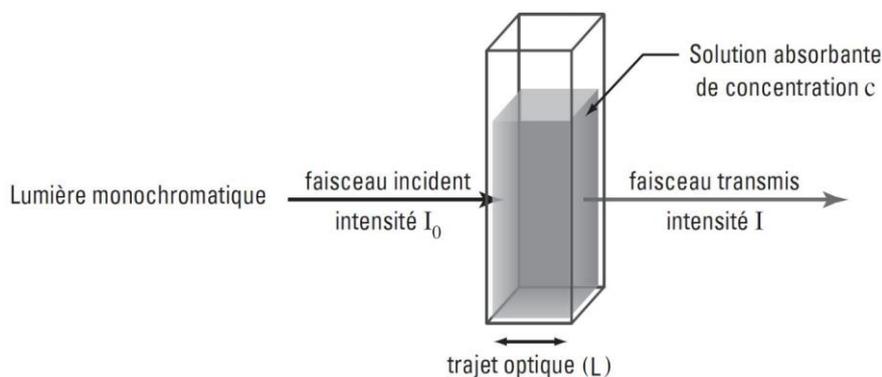


Figure 4.3 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante, l'absorbance est donnée par la relation (4.12).

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C \quad (4.12)$$

Avec

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

C : la concentration de la substance absorbante (mg.L^{-1}),

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

ε_{λ} : le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$),

Connaissant le spectre d'absorption d'une substance chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde λ_{max} (là où l'absorption est maximale), les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur l de solutions de concentrations diverses.

Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $A = f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée, en effectuant les mesures de A pour diverses concentrations. Cette courbe est une **courbe d'étalonnage**.

La courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance et report sur le graphe $A = f(C)$.

4.7.2. Mode opératoire

Un volume de 50mL d'une solution à une concentration 50mg.L^{-1} de bleu de méthylène est mis en contact avec une masse de 5mg de charbon actif. A cet effet, des prélèvements sont effectués toutes les 5 à 10min, centrifugés puis analysés à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible. La concentration finale est obtenue à l'aide de la courbe d'étalonnage préalablement établie à une longueur d'onde de 665 nm (figure 4.4) pour une série de solutions de bleu de méthylène de concentrations connues (de 0 à 10mg.L^{-1}).

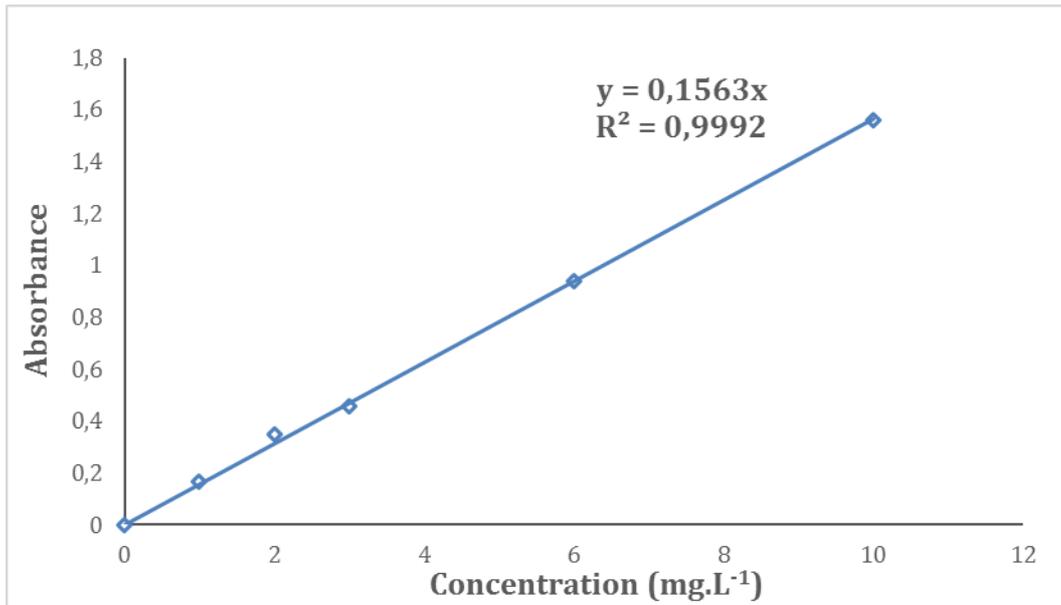


Figure 4.4 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Connaissant la concentration résiduelle en bleu de méthylène, nous avons calculé la quantité adsorbée en bleu de méthylène q_t en fonction du temps en utilisant l'équation (4.13).

$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (4.13)$$

Avec

- q_t : quantité adsorbée à un temps t (mg.g⁻¹)
- C_0 : concentration initiale de solution (mg.L⁻¹),
- C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹),
- V : volume de la solution (mL),
- m : masse d'adsorbant (mg).

Les résultats obtenus sont mis en évidence par la courbe de la figure 4.5.

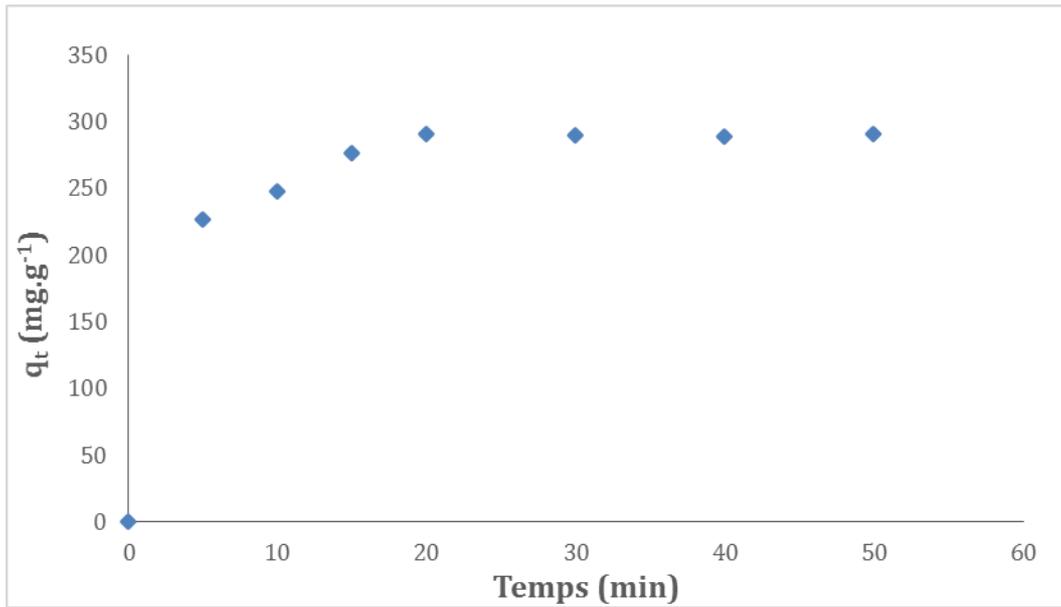


Figure 4.5 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif ($m=5\text{mg}$, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $V=50\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$, $w=500\text{tr.min}^{-1}$).

De cette courbe, nous constatons que la quantité maximale adsorbée est de $290,1 \text{ mg.g}^{-1}$ et que le temps d'équilibre est de 20 minutes.

Une fois le temps d'équilibre déterminé, l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène a été déterminée pour différentes concentrations initiales (de 5 à 80 mg.L^{-1}). Pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption, un temps d'équilibre de trois heures a été considéré. La figure 4.6 présente l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre (C_e).

L'isotherme obtenue a été modélisée par le modèle de Langmuir défini par la relation (2.5) en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.5)$$

Avec

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg.g^{-1}),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L.mg^{-1}).

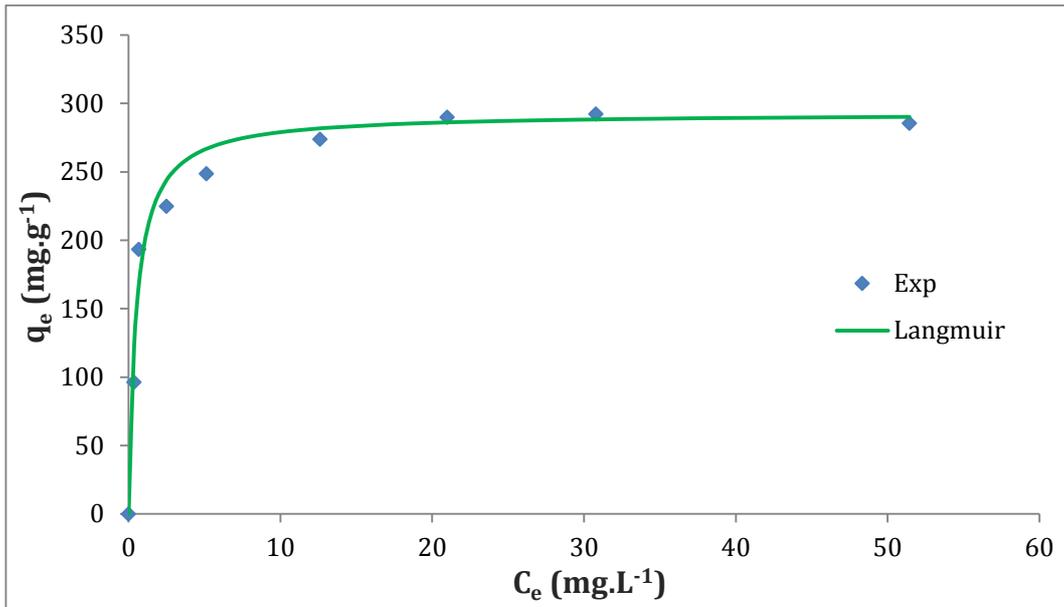


Figure 4.6 : Isotherme d’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif ($m=5\text{mg}$; temps=3h; $V=50\text{mL}$; $T=20\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$).

L’application du modèle nous a permis d’accéder aux paramètres du tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Paramètres du modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir	
$q_{m,cal}$ (mg.g ⁻¹)	293,0
$q_{m,exp}$ (mg.g ⁻¹)	290,1
k_L (L.mg ⁻¹)	1,99
R^2	0,9920

Connaissant la quantité adsorbée pour former une monocouche (q_m), nous pouvons accéder à la valeur de la surface spécifique par le biais de la relation (4.15).

$$S_{BM} = q_m \cdot N_A \cdot s \quad (4.14)$$

Avec

S_{BM} : la surface spécifique déterminée en utilisant le bleu de méthylène comme adsorbat ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$),

q_m : la quantité maximale adsorbée ($\text{mole}.\text{g}^{-1}$),

N_A : le nombre d’Avogadro ($6,023.10^{23}\text{ mole}^{-1}$),

s : l’aire occupée par une molécule de bleu de méthylène (130Å^2), Hang et Brindley (1970).

La surface spécifique du charbon est de **719,2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$** .

4.8. Principales caractéristiques du charbon actif utilisé

Le tableau 4.3 résume les caractéristiques du charbon actif.

Tableau 4.3 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.

Caractéristiques	Valeurs	
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	719,2	
Porosité (%)	68	
Taux d'humidité (%)	10,04	
Masse volumique apparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,210	
Masse volumique réelle ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,658	
Composition chimique de surface ($\text{mmole} \cdot \text{g}^{-1}$)	Acidité : 2	Basicité : 0.0375
pH de point de charge nulle (pH_{zpc})	5,46	
pH libre	6,20	

Les résultats montrent que le charbon actif possède une surface spécifique importante et une grande porosité ce qui pourrait jouer en faveur de l'adsorption. La valeur de la surface spécifique, déterminée par la méthode au bleu de méthylène, correspond bien à l'ordre de grandeur rencontré dans la littérature (entre 500 et $1500 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le taux d'humidité est relativement élevé, ceci peut être dû aux conditions de stockage. Les résultats de la titration de Boehm ont montré que les groupements majoritaires présents sur la surface du charbon sont acides et le pH de point charge nulle (pH_{zpc}) est en accord avec ces résultats. La surface du charbon actif possède un caractère acide.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif

5. Adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif

L'objet de cette étude est de tester la capacité sorptionnelle d'un charbon actif commercial vis-à-vis de l'oxytétracycline (principe actif de provenance Sidal Médéa). Après adsorption, les concentrations résiduelles de l'oxytétracycline sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6700/05/15). Une courbe d'étalonnage est nécessaire à la détermination de ces concentrations résiduelles.

5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'oxytétracycline s'est faite sur la base d'un balayage spectral entre 250nm et 400nm (figure 5.1).

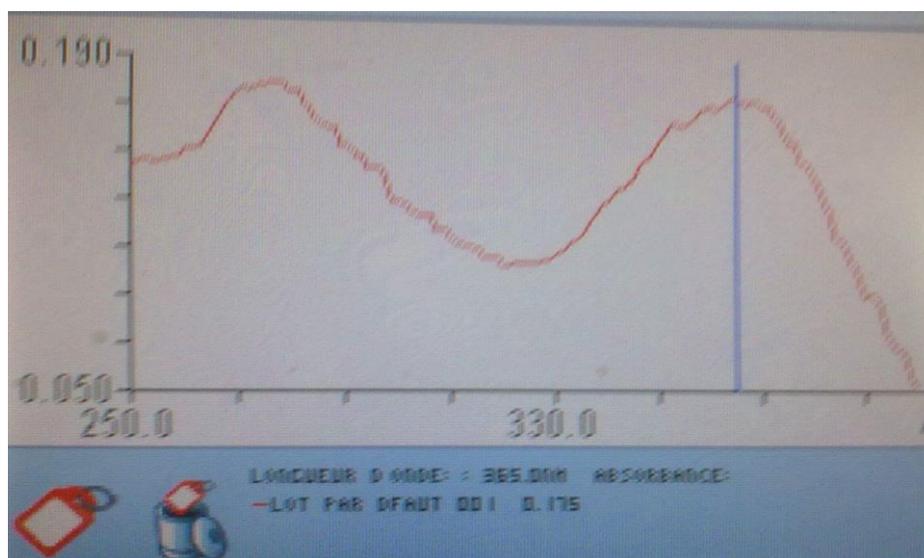


Figure 5.1 : Spectre d'absorption de l'Oxytétracycline.

A partir de la figure 5.1, nous remarquons que l'absorbance maximale $A_{\max}=0,175$ est observée à une longueur d'onde $\lambda_{\max}= 365 \text{ nm}$.

La courbe d'étalonnage qui représente la variation de l'absorbance en fonction la concentration en antibiotique a été ensuite établie à cette valeur de λ_{\max} par analyse spectrophotométrie UV-visible d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution à partir d'une solution mère ($C_0=100\text{mg.L}^{-1}$) en Oxytétracycline. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 5.2.

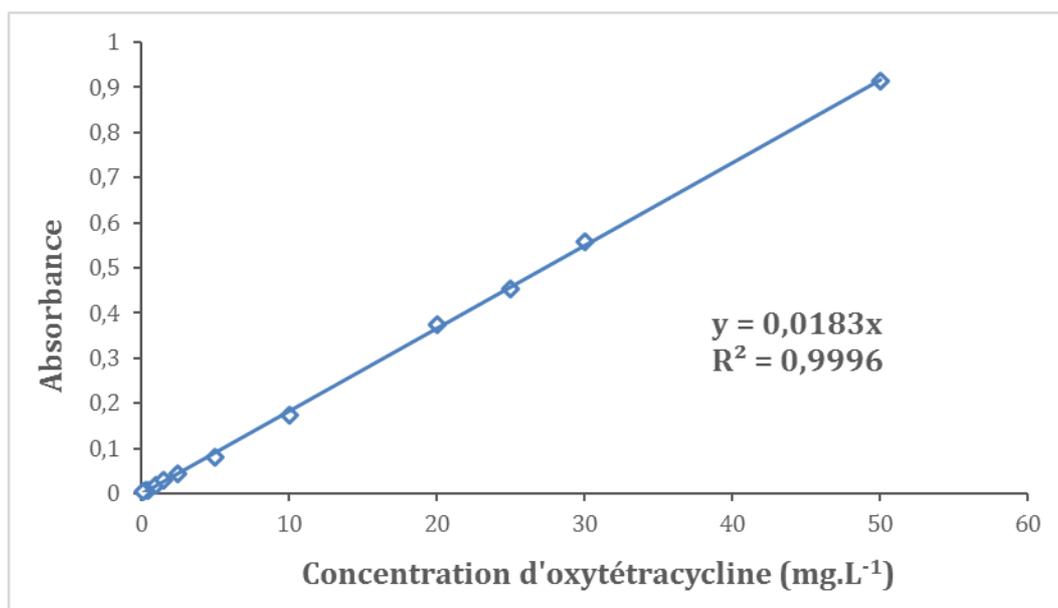


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

5.2. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon actif utilisé ont été réalisés en mode batch. A cet effet, un volume de 50mL d'une solution d'oxytétracycline de concentration connue est mis en contact avec une masse déterminée de charbon préalablement séché à 105°C le tout ayant été mis sous agitation continue (figure 5.3). Après adsorption, les échantillons sont prélevés, centrifugés, filtrés avec un filtre seringue (0,45µm) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible. L'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en oxytétracycline, température, pH, présence d'électrolyte conducteur) sur la capacité sorptionnelle du charbon a été étudiée.

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

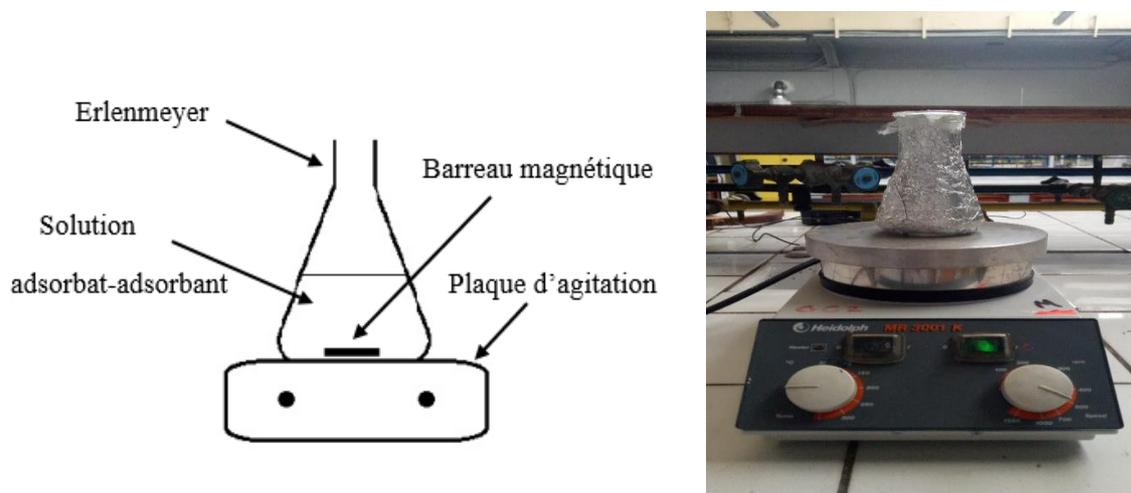


Figure 5.3 : Dispositif expérimental.

5.2.1. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant

Dans le but d'étudier l'efficacité du charbon actif et sa capacité d'élimination, nous avons fait varier la masse de charbon mise en contact avec la solution d'oxytétracycline. Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes :

- $V = 50\text{mL}$,
- Masse de l'adsorbant (m) de 0,7 à 20 mg,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 = 20$ et 50 mg.L^{-1} ,
- Temps de contact $t = 180 \text{ min}$,
- Température ambiante $T = 16 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- pH libre.

Le taux d'élimination est calculé par la relation (5.1)

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (5.1)$$

Avec

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

C_e : la concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 5.4.

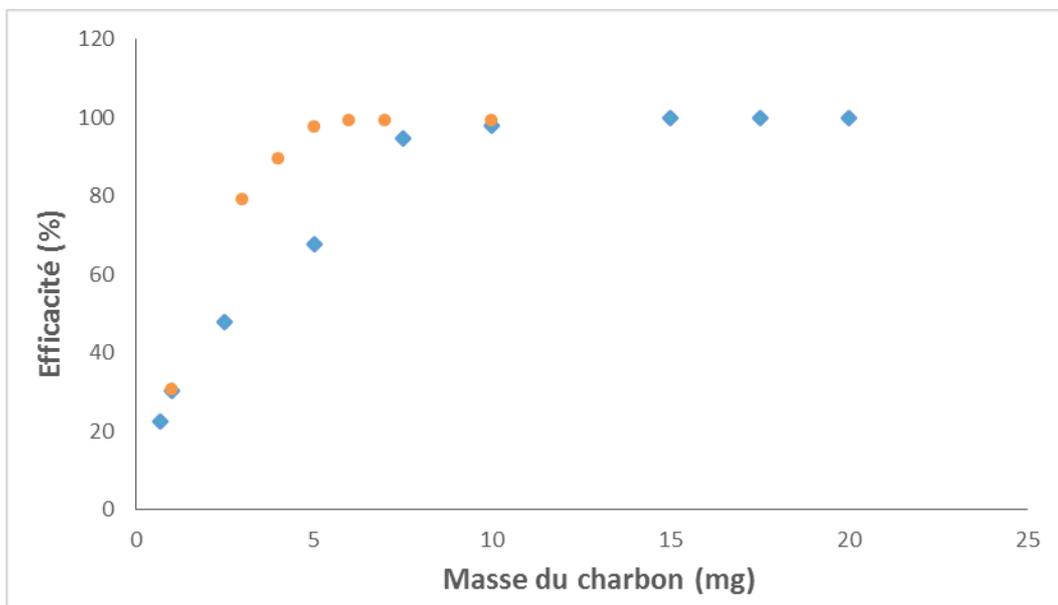


Figure 5.4 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'oxytétracycline ($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Comme le montre la figure 5.4, nous remarquons que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de charbon actif jusqu'à atteindre 99% d'efficacité. Ce phénomène peut être justifié par le fait que l'augmentation de la masse d'adsorbant permet

d'avoir plus de sites actifs d'adsorption où les molécules d'adsorbat vont pouvoir se lier à l'adsorbant. Nous constatons aussi que la quantité de charbon utilisée dépend de la concentration de polluant. En effet, pour une concentration initiale de 20 mg.L⁻¹ en antibiotique, la masse de charbon (5mg) est trois fois moins importante que celle (15mg) nécessaire pour une solution à 50 mg.L⁻¹.

5.2.2. Cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur le charbon actif

a. Détermination du temps d'équilibre

Le but de cette partie est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint. Des échantillons de solutions sont prélevés à des intervalles de temps bien définis. Ces essais ont été conduits sous les conditions opératoires suivantes:

- V= 50mL,
- Masse de l'adsorbant : m = 5mg et 15 mg,
- Concentration initiale de l'adsorbat C₀ = 20, 30, 50, 100 mg.L⁻¹,
- Temps de contact t = 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 min,
- Température ambiante T = 16 ± 1°C,
- Vitesse d'agitation w = 500 tr.min⁻¹,
- pH libre.

La quantité d'oxytétracycline adsorbée est calculée à partir de l'équation (4.13).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (4.13)$$

Les résultats obtenus pour une masse de charbon de 15mg et pour les différentes concentrations sont schématisés par la figure 5.5.

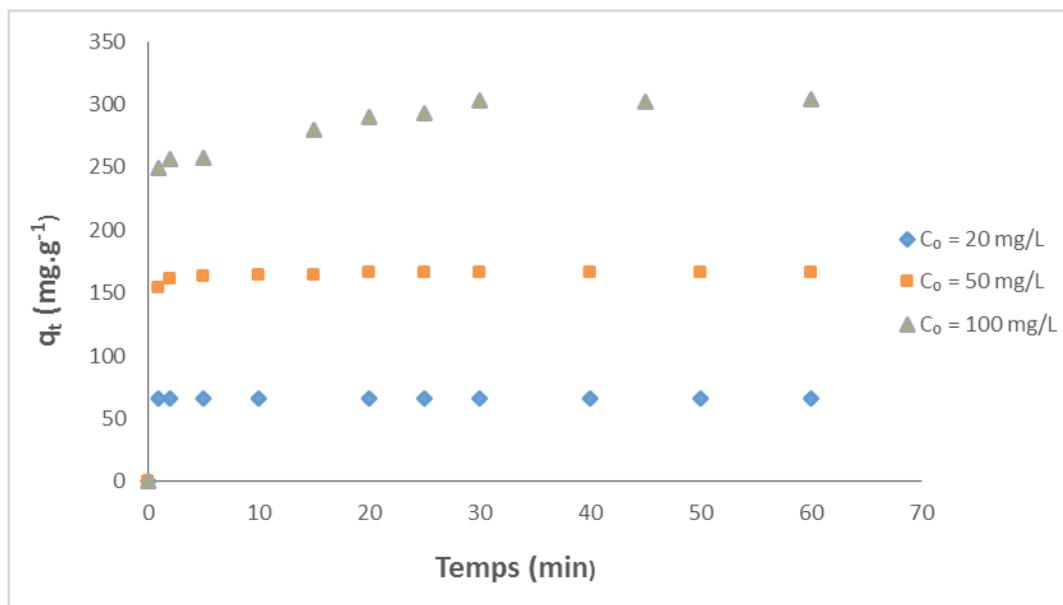


Figure 5.5 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif (m=15 mg, V=50 mL, T=16 °C, w=500 tr.min⁻¹).

D'après la figure 5.5, nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 5 min pour $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$, de 15 min pour $C_0=50\text{ mg.L}^{-1}$ et de 30 min pour $C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$. Les quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) et les efficacités (E), pour ces différentes concentrations et pour la masse considérée, sont répertoriées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=15 mg).

$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	20	50	100
$q_{e, \text{exp}}(\text{mg.g}^{-1})$	66,5	166,1	303,6
E (%)	99,0	99,0	91,0

Les résultats obtenus pour une masse de charbon de 5mg et pour les différentes concentrations sont schématisés par les figures 5.6.

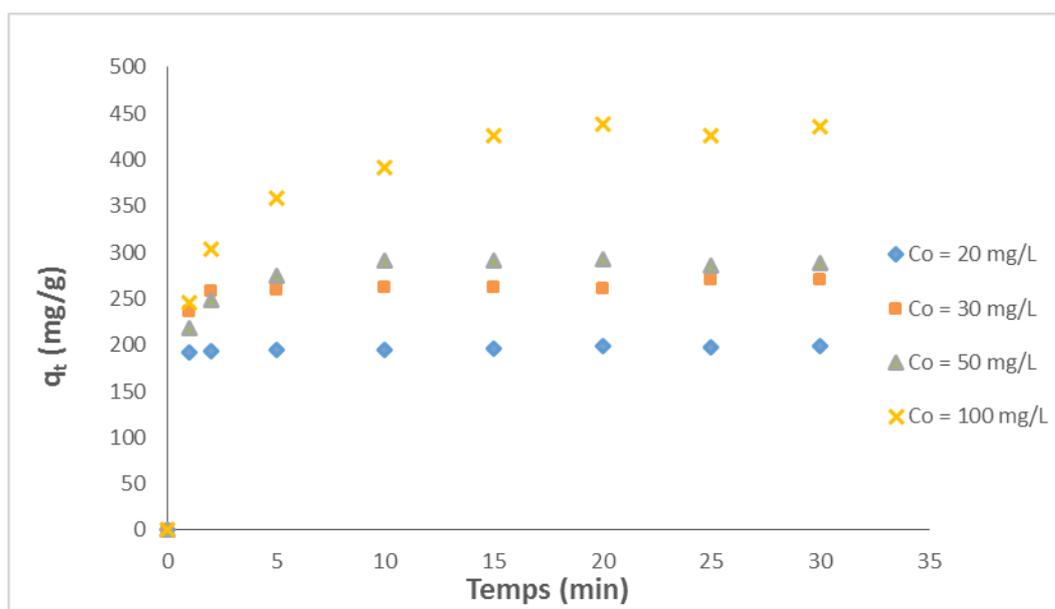


Figure 5.6 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif (m=5 mg, V=50 mL, T=16 °C, w=500 tr.min⁻¹).

D'après la figure 5.6, nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 5 min pour des concentrations initiales en oxytétracycline de 20 et 30 mg.L^{-1} , de 10 min pour $C_0=20\text{mg.L}^{-1}$ et de 15 min pour la concentration initiale de 100 mg.L^{-1} .

Les quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) et les efficacités (E), pour ces différentes concentrations et pour la masse considérée, sont répertoriées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=5 mg).

C_0 (mg.L ⁻¹)	20	30	50	100
$q_{e, \text{exp}}$ (mg.g ⁻¹)	198,4	270,5	292,3	438,8
E (%)	99,0	90,5	58,0	44,0

Les figures 5.5 et 5.6 mettent en évidence une adsorption rapide lors des 5 premières minutes. Au-delà, l'adsorption tend vers un palier. L'augmentation rapide de la quantité adsorbée, au début, est due à la disponibilité instantanée d'une grande surface et à la présence de sites libres sur cette dernière. Le ralentissement de la cinétique, après les 5 minutes de contact, peut être dû à la saturation des sites sur la surface du charbon actif

A la lumière de ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Pour 15 mg de charbon actif, la quantité adsorbée de l'oxytétracycline augmente avec le temps de contact et la concentration initiale du polluant. En passant d'une concentration de 20 à 100 mg.L⁻¹ en antibiotique, la quantité adsorbée a augmenté de 66,5mg.g⁻¹ à 303,6mg.g⁻¹, ce qui correspond à un taux d'élimination supérieur à 90 %.

- Pour 5mg de charbon actif, la quantité adsorbée de l'oxytétracycline augmente avec le temps de contact et la concentration initiale du polluant. En passant d'une concentration de 20 à 100mg.L⁻¹ en antibiotique, la quantité adsorbée a augmenté de 198,4mg.g⁻¹ à 438,8mg.g⁻¹, ce qui correspond à un taux d'élimination supérieur à 40%.

b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption et elle a pour but de comparer les résultats expérimentaux à ceux calculés en utilisant un modèle théorique donné. Un bon accord entre les deux permet de choisir le modèle qui décrit au mieux le phénomène d'adsorption étudié. A cet effet, deux modèles cinétiques ont été testés.

b.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergreen (1898). L'équation de ce modèle est donnée par la relation (2.2).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2.2)$$

Avec

t : le temps de contact (min),

k_1 : la constante de vitesse du modèle (min⁻¹),

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹),

q_t : la quantité adsorbée à un temps t (mg.g⁻¹).

b.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également être décrite par un modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'équation de ce modèle est donnée par la relation (2.4).

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \tag{2.4}$$

Avec

t : le temps de contact (min),

k_2 : la constante de vitesse du modèle ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

q_t : la quantité adsorbée à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les deux modèles pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par les figures 5.7 à 5.13.

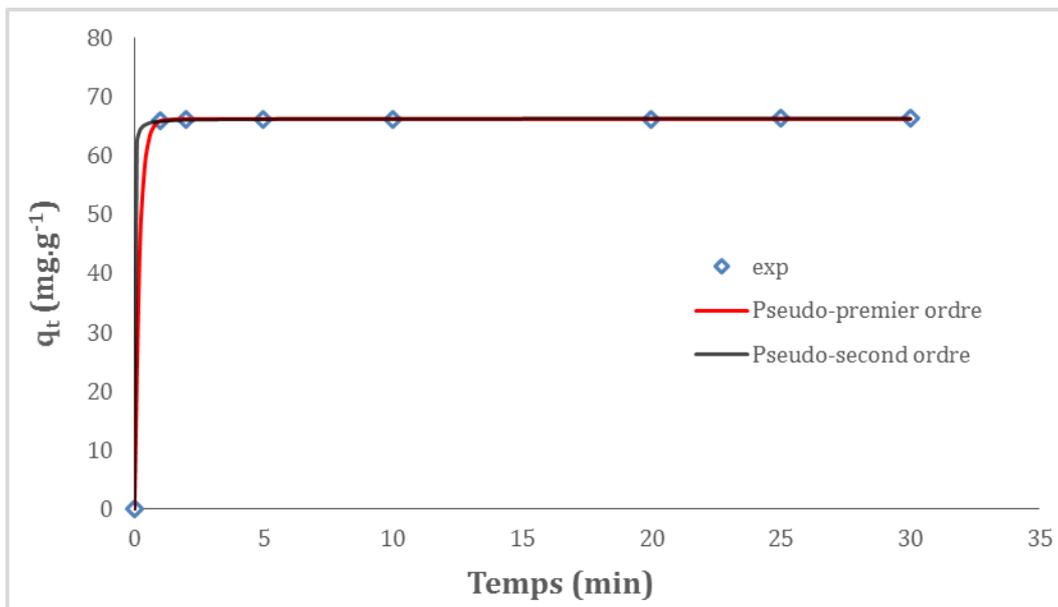


Figure 5.7 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique
 ($C_0=20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m=15 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

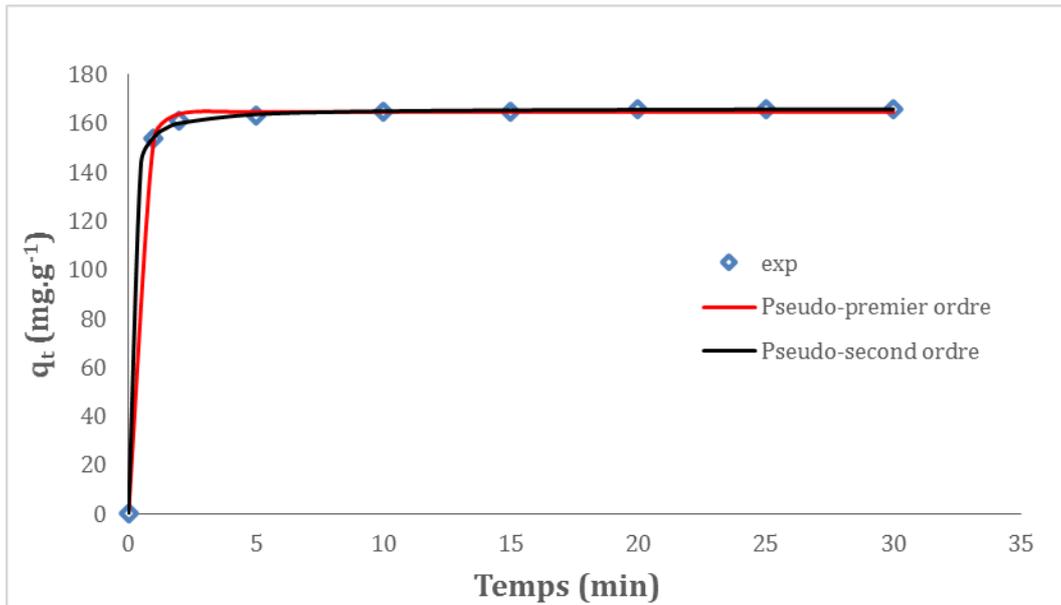


Figure 5.8 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=15 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

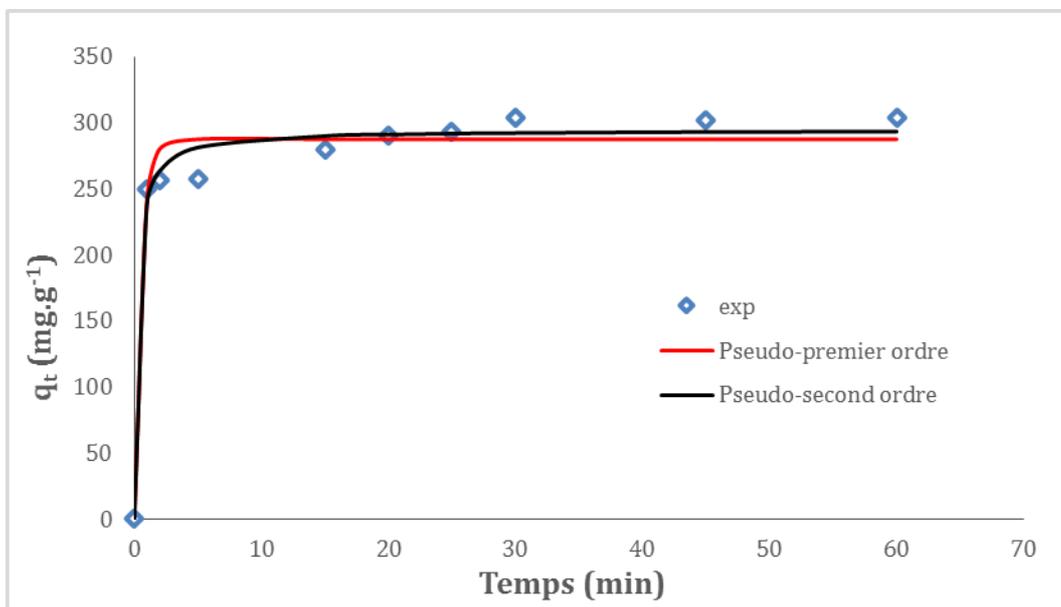


Figure 5.9 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=15 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

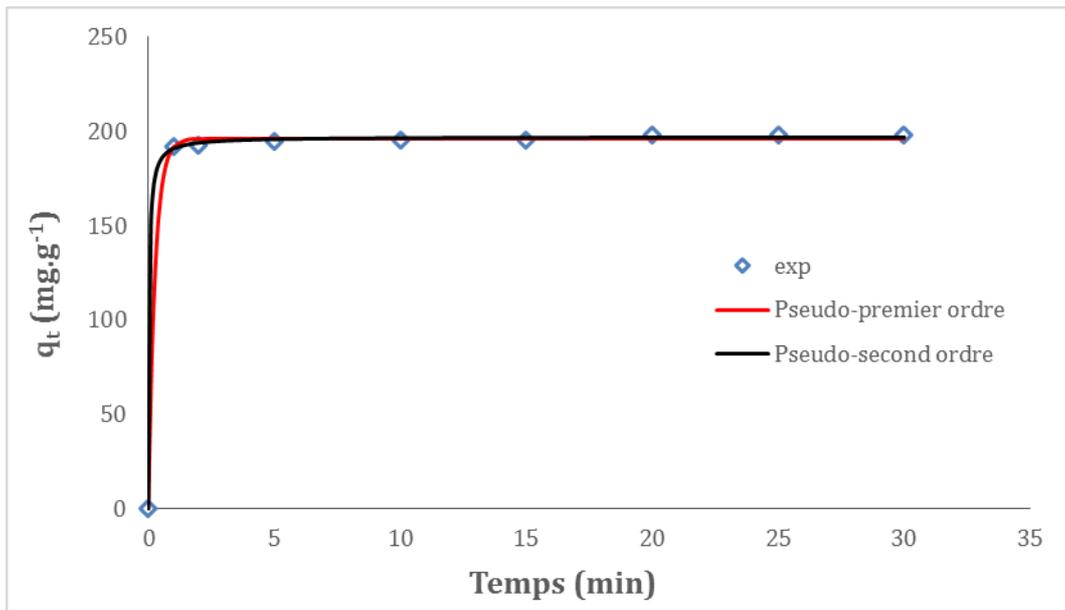


Figure 5.10 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique ($C_0=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

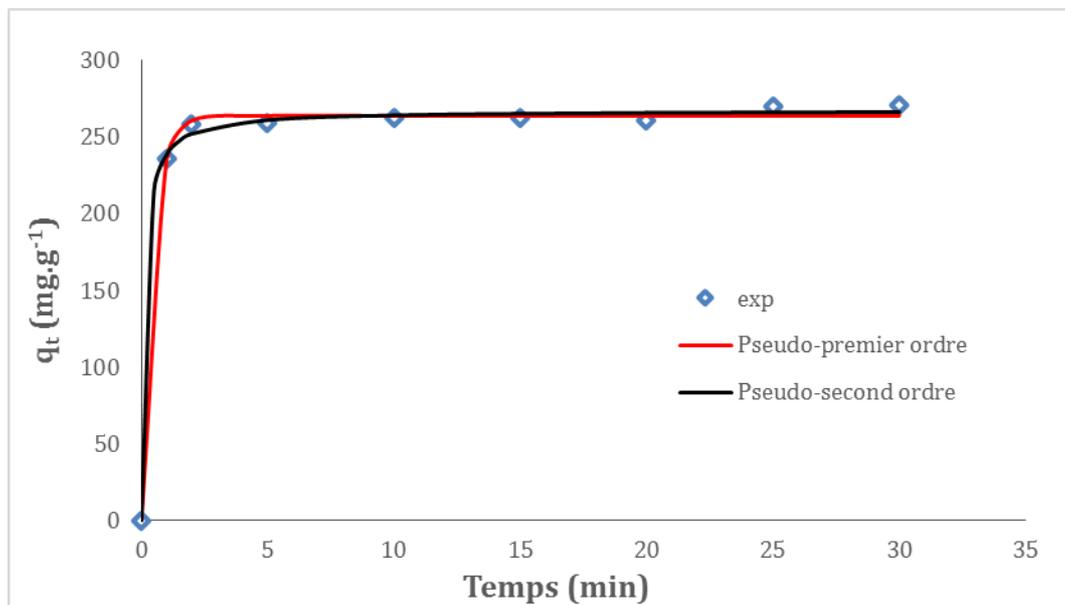


Figure 5.11 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique ($C_0=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

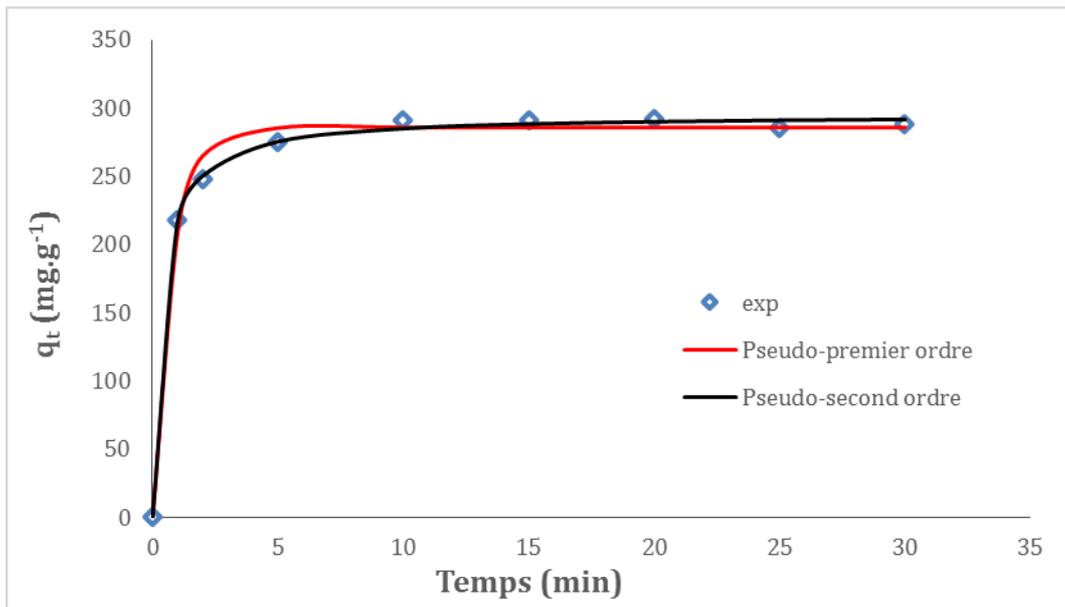


Figure 5.12 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique
 ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

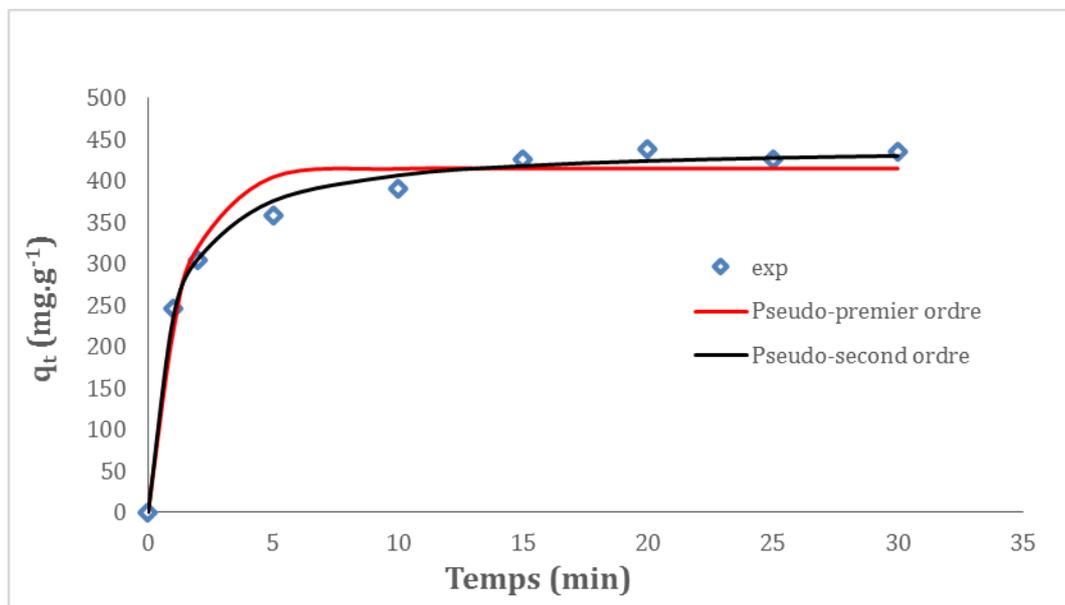


Figure 5.13 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique
 ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 5.3 et 5.4.

Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques (m=15 mg).

Pseudo-premier ordre			
$C_0(mg.L^{-1})$	20	50	100
$k_1(min^{-1})$	5,284	2,702	1,836
$q_{e,exp} (mg.g^{-1})$	66,48	166,12	303,64
$q_{e,cal} (mg.g^{-1})$	66,27	164,70	287,50
Δq (%)	0,31	0,85	5,31
R^2	1,0000	0,9993	0,9648
Pseudo-second ordre			
$C_0(mg.L^{-1})$	20	50	100
$k_2(g.mg^{-1}min^{-1})$	2,284	0,078	0,014
$q_{e,exp} (mg.g^{-1})$	66,48	166,12	303,64
$q_{e,cal} (mg.g^{-1})$	66,34	166,3	294,5
Δq (%)	0,21	0,11	3,01
R^2	1,0000	0,9999	0,9825

Tableau 5.4 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques (m=5 mg).

Pseudo-premier ordre				
$C_0(mg.L^{-1})$	20	30	50	100
$k_1(min^{-1})$	3,781	2,228	1,309	0,740
$q_{e,exp} (mg.g^{-1})$	198,36	270,49	292,35	438,80
$q_{e,cal} (mg.g^{-1})$	196,10	264,00	258,50	415,00
Δq (%)	1,14	2,40	11,58	5,42
R^2	0,9992	0,9980	0,9918	0,9691
Pseudo-second ordre				
$C_0(mg.L^{-1})$	20	30	50	100
$k_2(g.mg^{-1}min^{-1})$	0,156	0,031	0,009	0,002
$q_{e,exp} (mg.g^{-1})$	198,36	270,49	292,35	438,80
$q_{e,cal} (mg.g^{-1})$	197,10	267,50	295,30	443,20
Δq (%)	0,63	1,10	1,01	1,00
R^2	0,9996	0,9981	0,9985	0,9939

D'après les figures 5.7 à 5.13 et les tableaux 5.3 et 5.4, le modèle de pseudo-second ordre est celui qui modélise au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour les différents systèmes étudiés.

c. Calcul des coefficients de diffusion

Le calcul des coefficients de diffusion se fait par l'exploitation des cinétiques d'adsorption, en considérant que les premiers points de l'évolution avant l'équilibre, à l'aide des modèles qui supposent que l'étape limitante de la cinétique peut être la diffusion externe ou interne.

c.1. Coefficient de diffusion externe : Modèle de diffusion externe

Ce modèle considère que la cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion externe à cause de la résistance du film liquide autour de l'adsorbant, et la diffusion interne est négligeable (Mckay et Poots, 1980). L'évolution de la concentration du soluté dans la solution est exprimée par la relation (5.2) :

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta_L S (C_t - C_s) \quad (5.2)$$

Avec

β_L : le Coefficient de diffusion ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$),

S : la surface spécifique de la particule (m^{-1}) donnée par l'équation (5.3).

$$S = \frac{6A}{d_p \rho_{app}} \quad (5.3)$$

Avec

A : la dose de l'adsorbant utilisée ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

d_p : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

ρ_{app} : la masse volumique apparente de l'adsorbant ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Pour simplifier l'équation (5.2), les hypothèses suivantes ont été adoptées : à $t=0$, C_s est négligeable et $C_t = C_0$, ce qui conduit à l'équation (5.4).

$$\left(\frac{dC_t}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S C_0 \quad (5.4)$$

L'équation (5.4), peut s'écrire sous la forme de la relation (5.5).

$$\left(\frac{d\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S \quad (5.5)$$

L'intégration de l'équation (5.5) entre 0 et t aboutit à l'équation (5.6)

$$\frac{C_t}{C_0} = -\beta_L S t + 1 \quad (5.6)$$

La pente de la droite C_t/C_0 en fonction de t permet d'estimer le coefficient de diffusion externe.

c.2. Coefficient de diffusion interne

Proposé par Urano et Tachikawa (1991), le modèle suppose que la diffusion externe est négligeable. Le coefficient de diffusion intra-particule est estimé par l'équation (5.7).

$$\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{-4\pi^2 D_i}{d_p^2} t \quad (5.7)$$

Avec

q_t : la quantité adsorbée après un temps de contact t (mg.g^{-1}),

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

d_p : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

D_i : le coefficient de diffusion intra-particule ($\text{m}^2.\text{min}^{-1}$).

La pente de la courbe permet de calculer le coefficient de diffusion interne D_i .

Nous avons appliqué ces modèles sur les cinétiques de l'adsorption de l'oxytétracycline obtenues avec une concentration initiale de 100mg.L^{-1} et ce, pour les deux masses de charbon considérées (figures 5.14 et 5.15)

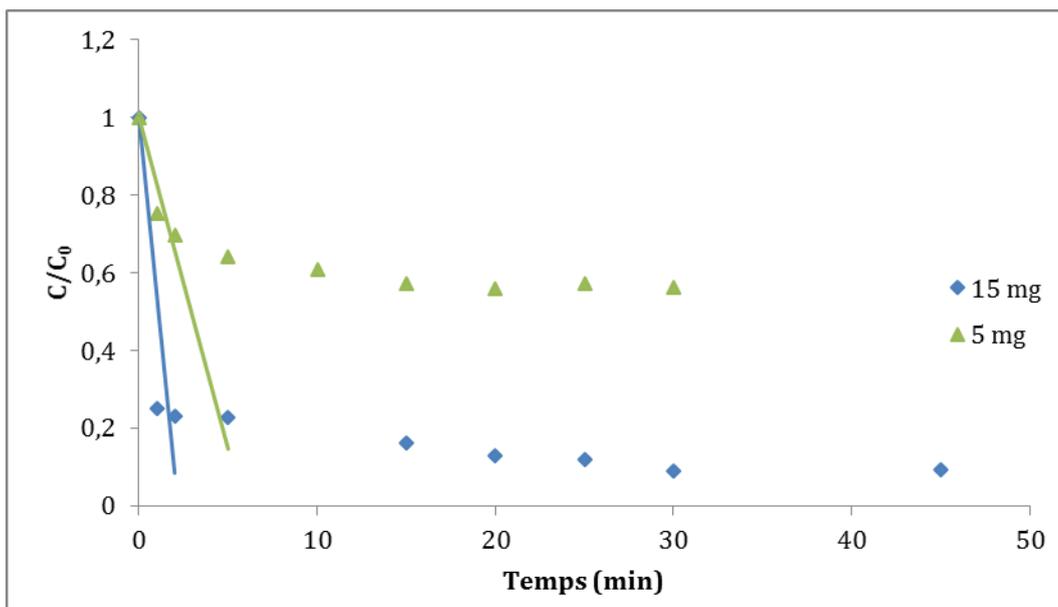


Figure 5.14 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption ($C_0=100\text{mg.L}^{-1}$).

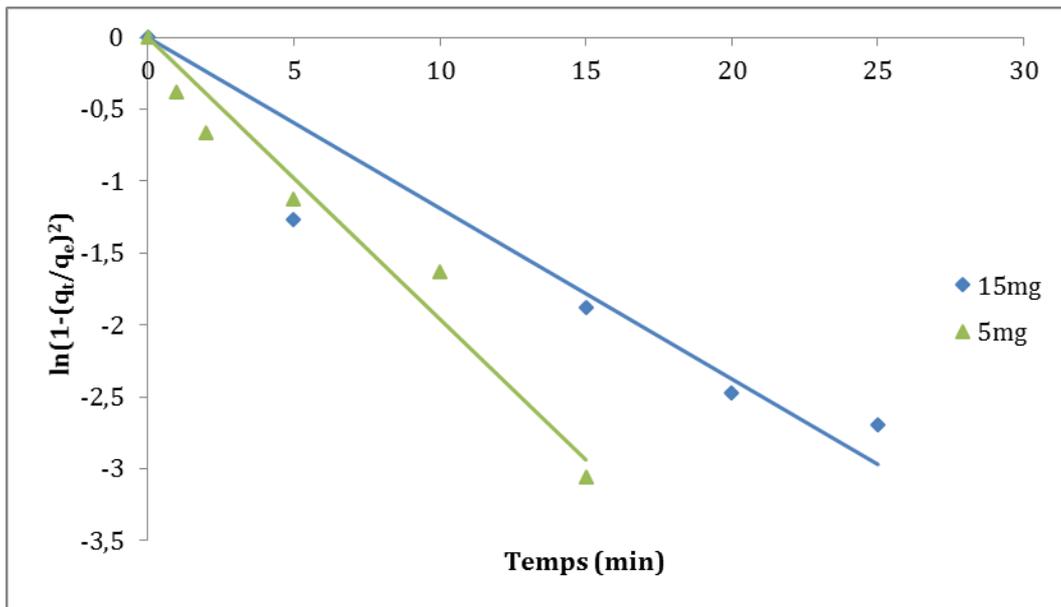


Figure 5.15 : Application du modèle d'Urano et Tachikawa sur les cinétiques d'adsorption ($C_0=100\text{mg.L}^{-1}$).

Les coefficients de diffusion obtenus sont résumés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Coefficients de diffusion externe et interne pour la cinétique d'adsorption avec $C_0= 100\text{mg.L}^{-1}$

	Coefficient de diffusion externe		Coefficient de diffusion interne	
	β_L (m.min^{-1})	R^2	D_i ($\text{m}^2.\text{min}^{-1}$)	R^2
m=15mg	$5,35.10^{-3}$	0,7249	$3,01.10^{-11}$	0,8828
m= 5mg	$5,98.10^{-3}$	0,8656	$4,96.10^{-11}$	0,9587

Nous remarquons que la résistance du film autour de l'adsorbant au transfert de matière est négligeable. La diffusion interne est celle qui est limitante dans le processus.

5.2.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif

Pour l'obtention de l'isotherme d'adsorption des solutions d'oxytétracycline de concentrations croissantes ont été mises en contact avec une masse déterminée de charbon actif sous les conditions opératoires ci-dessous :

- $V = 50 \text{ mL}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$ et 15 mg ,
- Concentration initiale de l'adsorbat allant de 10 à 300 mg.L^{-1} ,
- Temps de contact $t = 3 \text{ h}$,
- Température ambiante $T = 16 \pm 1^\circ\text{C}$.

- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- pH libre.

Il existe de nombreux modèles dans la littérature qui permettent de modéliser l'isotherme d'adsorption. Lors cette étude, deux modèles ont été exploités pour décrire les données expérimentales.

a. Modèle de Langmuir

Ce modèle se traduit par la relation (2.5).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.5)$$

Avec

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg.g^{-1}),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L.mg^{-1}).

b. Modèle de Freundlich

Ce modèle se traduit par la relation (2.6).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Avec

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

k_F et n sont des constantes qui caractérisent le couple adsorbant-adsorbat.

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les deux modèles pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par les figures 5.16 et 5.17.

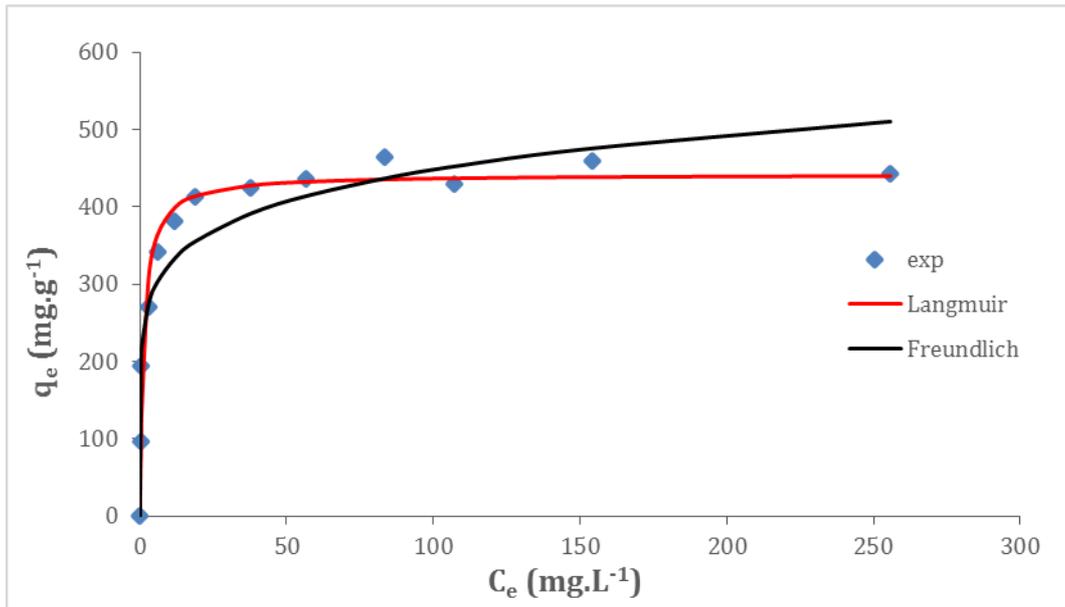


Figure 5.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5$ mg, $V=50\text{mL}$, $T=16$ °C, $t=3\text{h}$, $w=500$ tr.min⁻¹).

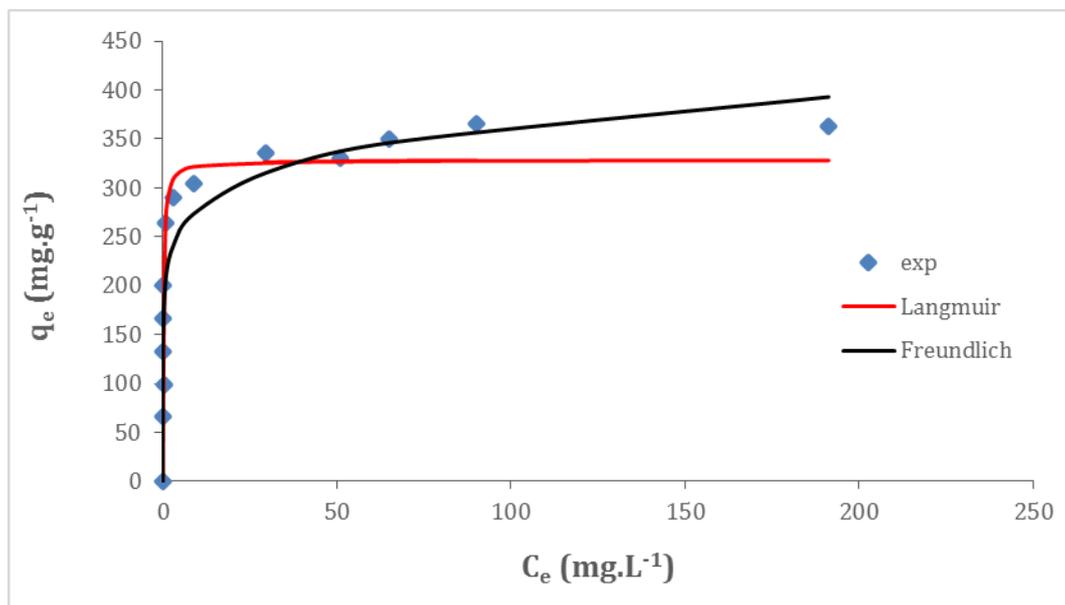


Figure 5.17: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=15$ mg, $V=50\text{mL}$, $T=16$ °C, $t=3\text{h}$, $w=500$ tr.min⁻¹).

Les paramètres des isothermes découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir		
Masse d'adsorbant (mg)	5	15
$q_{m,exp}$ (mg.g ⁻¹)	459,0	366,1
$q_{m,calculée}$ (mg.g ⁻¹)	442,2	328,4
k_L (L.mg ⁻¹)	0,775	5,352
R^2	0,9724	0,7384
Modèle de Freundlich		
Masse d'adsorbant (mg)	5	15
k_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	236,4	211,5
1/n	0,1388	0,1179
R^2	0,8985	0,8624

En analysant ces paramètres, nous remarquons qu'un même modèle ne s'applique pas pour les deux masses de charbon utilisées (modèle de Langmuir pour la masse de 5mg et le modèle de Freundlich pour la masse de 15 mg). Pour une masse de charbon de 5mg, la capacité maximale d'adsorption obtenue par le modèle de Langmuir ($q_m=442,2$ mg.g⁻¹) est très proche de celle obtenue expérimentalement ($q_m=459,0$ mg.g⁻¹). Pour le modèle de Freundlich, les petites valeurs de (1/n) trouvées indiquent des interactions adsorbant-adsorbant fortes et par conséquent des valeurs de n relativement élevées ce qui se traduit par la non linéarité de l'isotherme (Do, 1998).

L'allure des courbes des isothermes obtenues nous fournit des informations intéressantes à propos du réseau poreux présent dans l'adsorbant. Pour le modèle de Langmuir, la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite ce qui se traduit par un palier horizontal sur la courbe d'isotherme. Ceci pourrait être dû au fait que le nombre de sites est limité (5mg) qu'ils ne peuvent pas accueillir plus d'une seule couche moléculaire. Par contre, le modèle de Freundlich se caractérise par une augmentation continue de la quantité adsorbée due à la présence d'un nombre plus important de sites actifs (15mg) que précédemment.

5.2.4. Influence du pH initial de la solution

Le pH est un paramètre important qui influence l'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif. Ce paramètre a été étudié dans un intervalle allant de 2 à 11 par ajustement du pH initial de la solution d'oxytétracycline à l'aide de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N). Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes :

- V= 50mL,
- Masse de l'adsorbant : m =5mg et 15 mg,
- Concentration initiale $C_o = 50$ mg.L⁻¹,
- Temps de contact t = 120 min,

- Température ambiante $T = 17 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- $\text{pH} = 2$ à 11 .

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés par les figures 5.18 et 5.19.

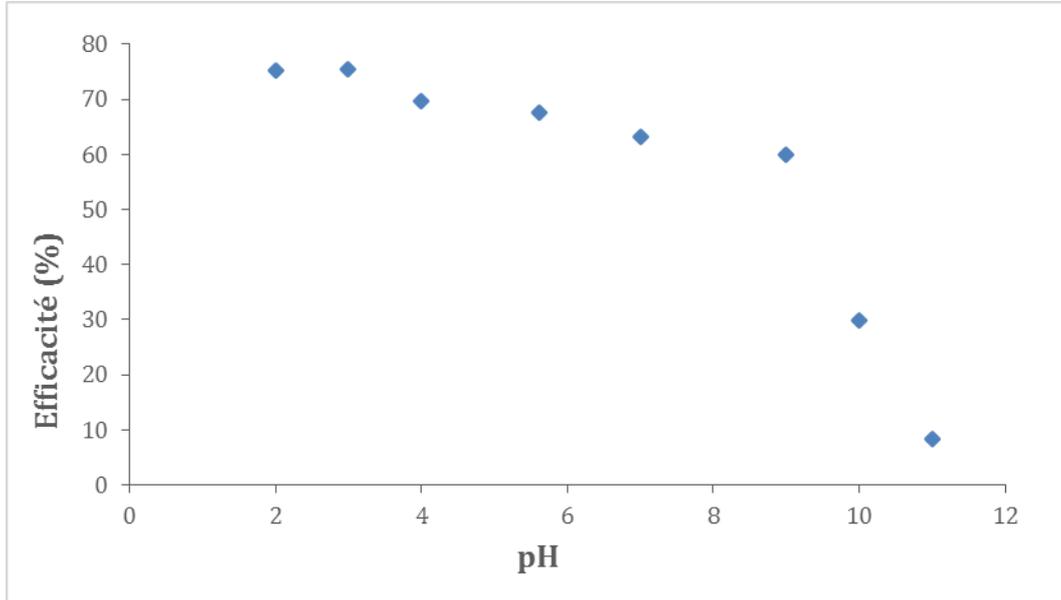


Figure 5.18 : Influence du pH initial sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5\text{mg}$, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $w=500\text{tr.min}^{-1}$, $V=50\text{mL}$, $T=17^\circ\text{C}$).

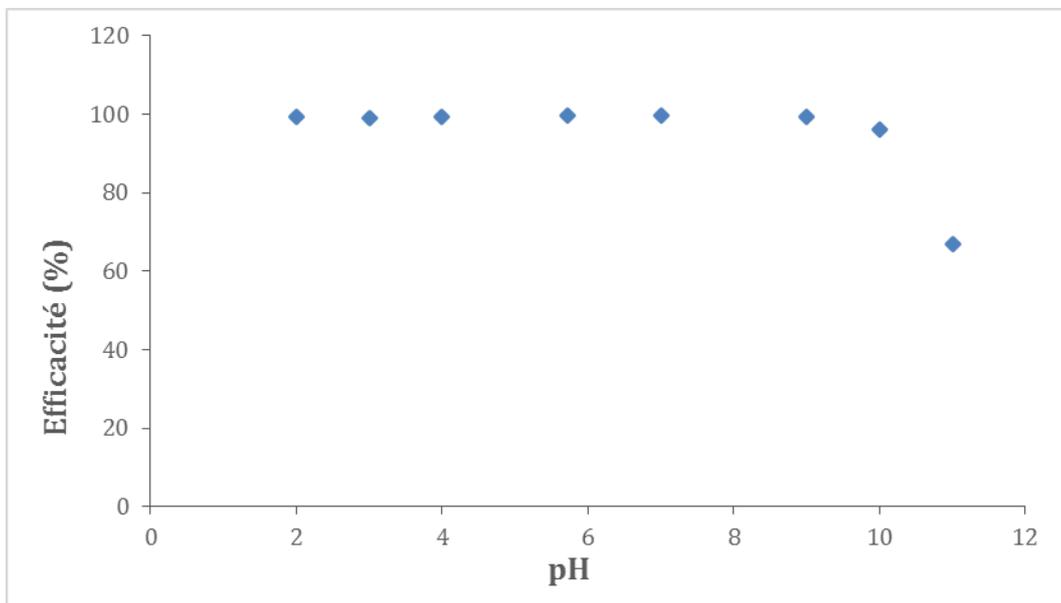


Figure 5.19 : Influence du pH initial sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=15\text{mg}$, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $w=500\text{tr.min}^{-1}$, $V=50\text{mL}$, $T=17^\circ\text{C}$).

Il est clair d'après les figures ci-dessus que l'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH. Elle présente un maximum de 75% pour $m=5\text{mg}$ et de 99% pour $m=15 \text{ mg}$ en milieu très acide ($\text{pH}=2$). Cependant, nous remarquons que cette efficacité accuse une

forte diminution en milieu fortement basique ($\text{pH} > 10$). Ceci pourrait être dû à l'ionisation progressive des groupements oxygénés de la surface du charbon actif à pH élevé ce qui produit une augmentation de la densité de sa charge négative et par conséquent une diminution de l'efficacité d'adsorption. La cause majeure serait des interactions électrostatiques répulsives produites entre la surface du charbon négativement chargée (pH supérieur à son $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,46$) et la molécule d'oxytétracycline aussi négativement chargée (pH supérieur à son $\text{pK}a_2$). Effectivement en fonction du pH l'oxytétracycline existe sous différentes formes. La figure 5.20 donne un aperçu de la variation du caractère ionique en fonction du pH de la solution. La molécule d'oxytétracycline est sous forme cationique OTC^+ pour $\text{pH} < 3,3$ et sous forme zwitterion à charge positive dans les groupements amines tertiaires et négatives pour les groupements hydroxyles déprotonés (OTC^0). Elle est sous forme anionique OTC^{-1} pour $\text{pH} > 7,3$.

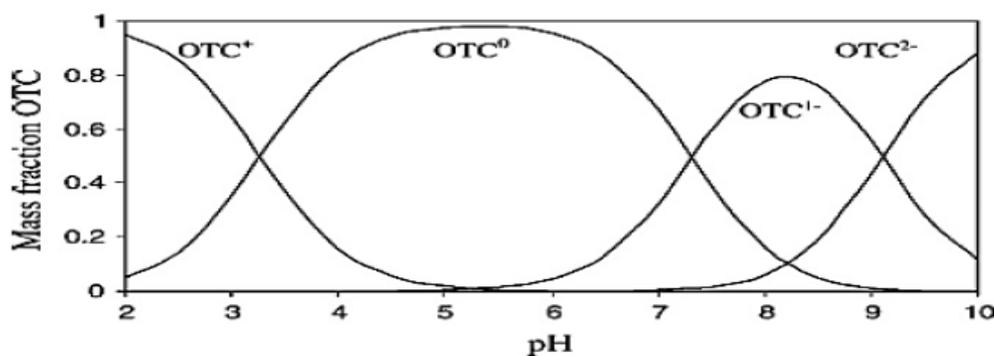


Figure 5.20 : Caractère ionique de l'oxytétracycline.

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

L'effet de l'électrolyte a été étudié en ajoutant du sel à la solution d'oxytétracycline de manière à avoir des solutions de 0,5 M à 4 M en NaCl. Ces essais ont été menés dans les conditions suivantes.

- $V = 50\text{mL}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$ et 15mg ,
- Concentration initiale $C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$,
- Temps de contact $t = 120\text{min}$,
- Température ambiante $T = 17 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500\text{tr.min}^{-1}$,
- pH libre.

Les figures 5.21 et 5.22 schématisent les résultats expérimentaux obtenus.

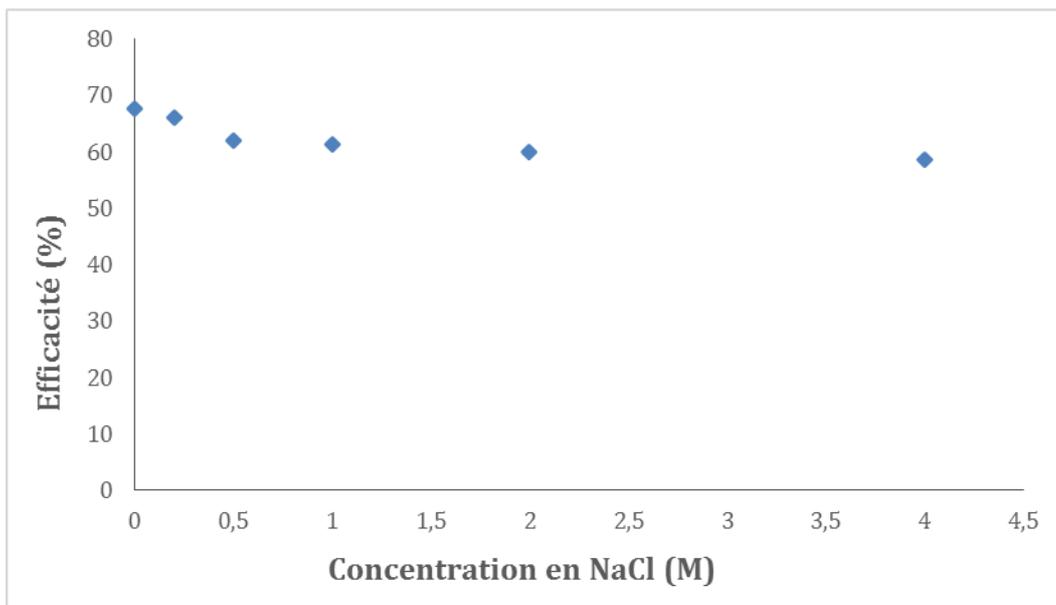


Figure 5.21 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5$ mg, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w = 500$ tr.min $^{-1}$, $T=17^\circ\text{C}$, $V=50\text{mL}$).

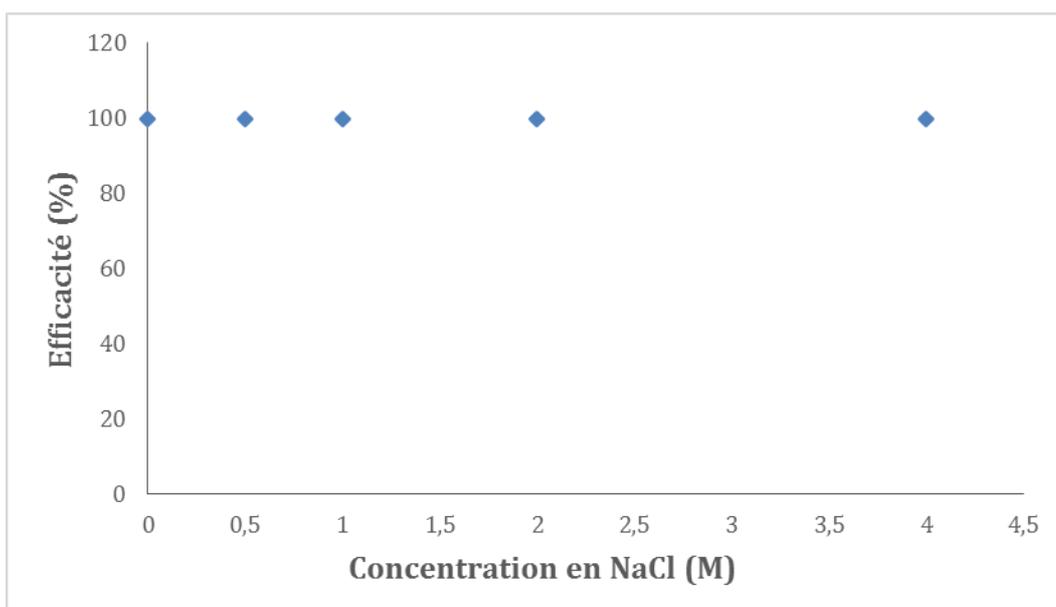


Figure 5.22 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=15$ mg, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w=500$ tr.min $^{-1}$, $T=17^\circ\text{C}$, $V=50$ mL).

A partir des figures 5.21 et 5.22, nous constatons que pour une masse de 15mg en charbon actif, la présence de l'électrolyte NaCl n'a pas d'influence notable sur l'adsorption. Pour une telle masse, les sites offerts par la surface sont suffisants pour tous les ions présents en solution ce qui n'est pas le cas pour une masse de 5 mg. Pour cette dernière, il pourrait y avoir concurrence entre les différents ions présents en solution. La diminution de l'efficacité d'adsorption pour la masse 5mg est de 10% pour une solution d'oxytétracycline contenant NaCl (4M).

Pour voir l'influence du sel inorganique sur l'adsorption des espèces anionique de l'oxytétracycline, nous avons refait la même manipulation avec une masse de 5 mg de charbon actif mais à pH=10. Le résultat obtenu est illustré sur la figure 5.23.

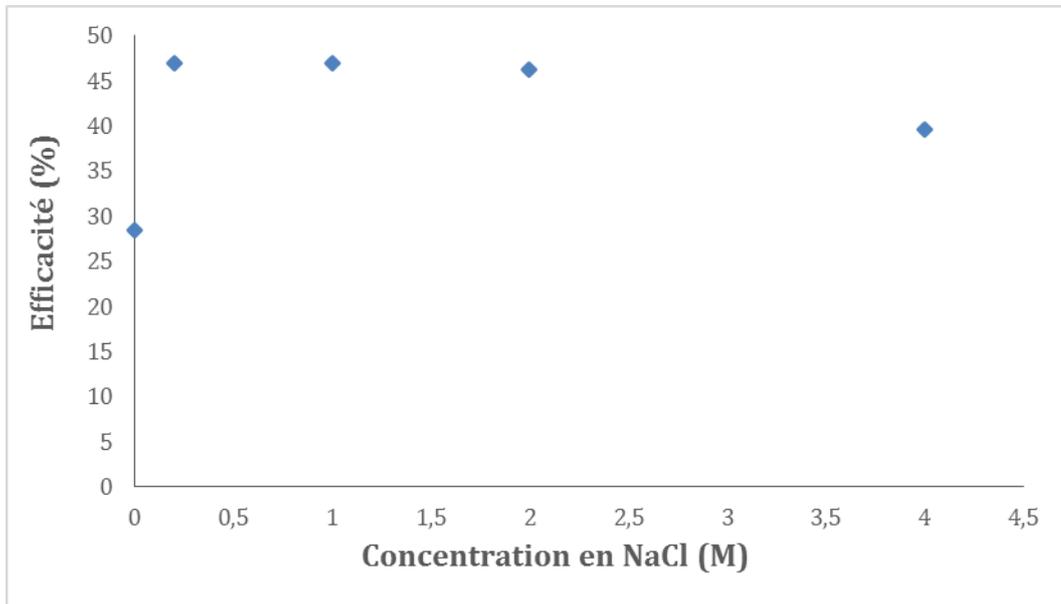


Figure 5.23 : Influence de la présence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5$ mg, $C_0=50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=10$, $w = 500$ tr.min⁻¹, $T=17^\circ\text{C}$, $V=50$ mL).

D'après la figure 5.23, l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl jusqu'à une valeur limite (NaCl, 2M). A pH=10, l'oxytétracycline se trouve sous forme anionique 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 cations de sels qui réduisent les forces de répulsion entre deux molécules adjacentes sur la surface permettant ainsi la fixation d'un plus grand nombre de molécules (Cooney, 1999). Au-delà d'une concentration en NaCl de 2 mole.L⁻¹, l'efficacité diminue. Cette diminution peut être attribuée à une forte densité de charge au sein de la solution et les molécules de NaCl entreraient en compétition avec l'oxytétracycline.

5.2.6. Etude de l'influence de la température

Ces essais ont été conduits sous trois températures différentes selon les conditions opératoires ci-dessous.

- $V = 50$ mL,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5$ mg et 15 mg,
- Concentration initiale $C_0 = 50$ mg.L⁻¹,
- Temps de contact $t = 120$ min,
- Température $T = 4, 17$ et $25 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500$ tr.min⁻¹,
- pH libre.

Le tableau 5.7 met en relief les différents résultats expérimentaux obtenus.

Tableau 5.7 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.

Masse de charbon actif (5 mg)			
Température (K)	277	290	298
q_e (mg.g ⁻¹)	345,0	338,2	332,8
Efficacité (%)	69,4	67,6	66,5
Masse de charbon actif (15 mg)			
Température (K)	277	283	290
q_e (mg.g ⁻¹)	166,3	166,3	166,1
Efficacité (%)	99,8	99,8	99,7

A partir du tableau 5.7, nous remarquons que pour les deux masses de charbon utilisé l'efficacité diminue légèrement avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir des équations (5.8) et (5.9).

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.8)$$

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (5.9)$$

Avec

- k_d : la constante de distribution de l'adsorption,
- R : la constante des gaz parfaits (J.mole⁻¹.K⁻¹),
- T : la température (K),
- ΔH^0 : l'enthalpie standard (J.mole⁻¹),
- ΔS^0 : l'entropie standard (J.mole⁻¹.K⁻¹).
- C_0 : la concentration initiale de solution (mg.L⁻¹),
- C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

La schématisation de ces équations aboutit aux graphes des figures 5.24 et 5.25.

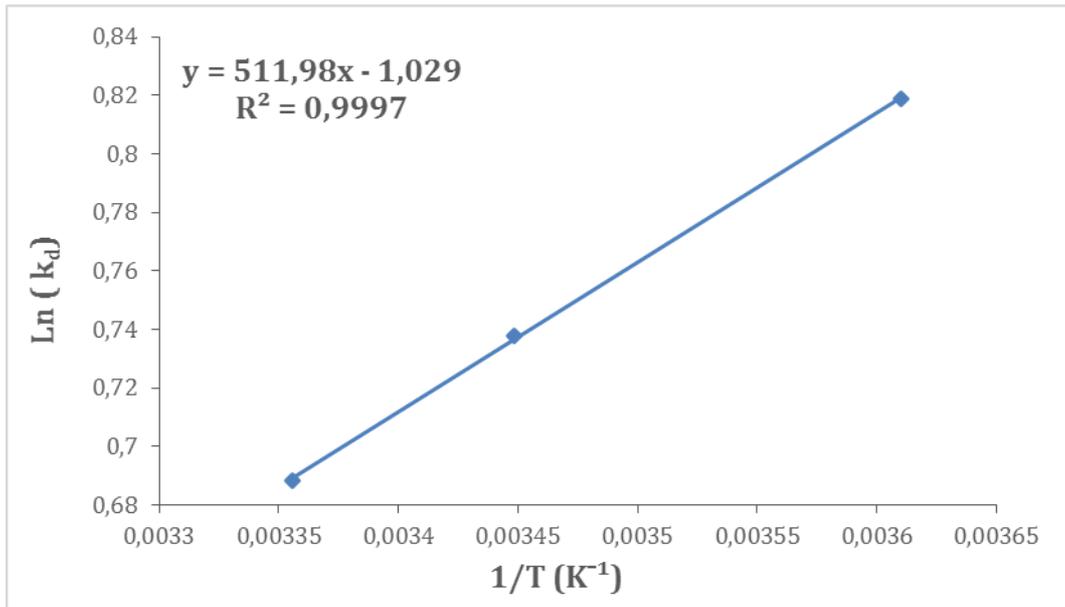


Figure 5.24 : Influence de la température sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=5$ mg, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w = 500$ tr.min $^{-1}$, $V=50$ mL).

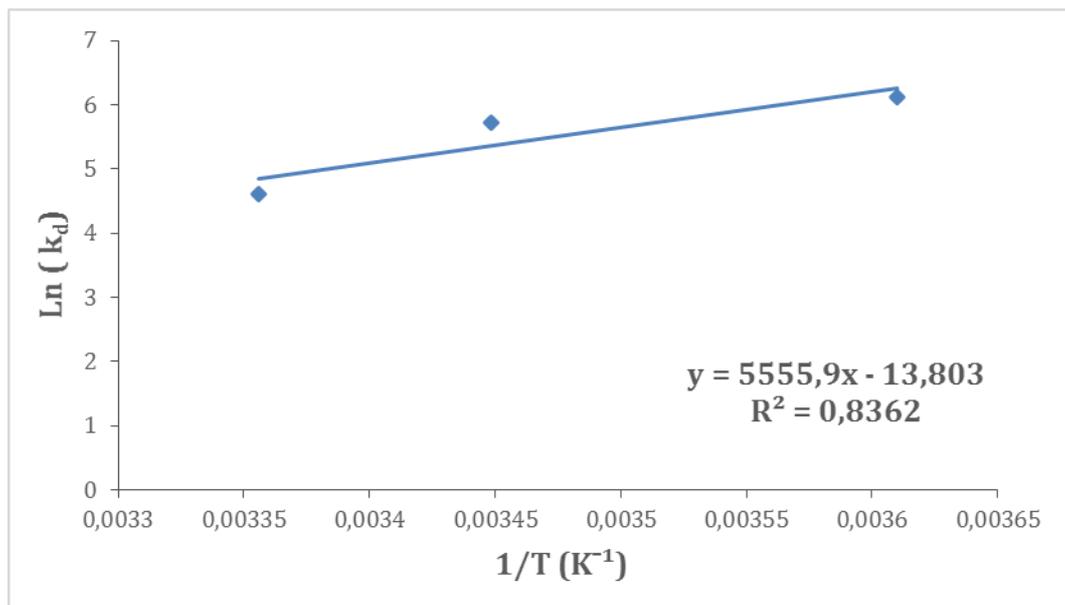


Figure 5.25 : Influence de la température sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur charbon actif ($m=15$ mg, $C_0=50\text{mg.L}^{-1}$, $w = 500$ tr.min $^{-1}$, $V=50$ mL).

Le calcul de ΔG^0 s'est fait à partir de la relation de Gibbs (2.8).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2.8)$$

Le tableau 5.7 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques trouvés.

Tableau 5.8 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon actif.

Masse d'adsorbant (mg)	5			15		
ΔS^0 (J. mole ⁻¹ . K ⁻¹)	-8,55			-114,76		
ΔH^0 (J. mole ⁻¹)	-4 256,60			-46191,75		
T (K)	277	290	298	277	290	298
ΔG^0 (J. mole ⁻¹)	-1886,8	-1775,6	-1707,2	-14403,7	-12911,9	-11993,8

Suite à ces calculs, nous pouvons conclure que notre système d'adsorption est thermodynamiquement possible puisque les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives. Les valeurs négatives obtenues de l'enthalpie (ΔH^0) indiquent que le système étudié est exothermique et que nous sommes en présence d'une physisorption ($\Delta H^0 < \text{à } 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

5.3. Essais de régénération chimique du charbon actif

Dans la partie précédente, nous avons effectué des essais de dépollution des eaux chargées en polluant émergent. Ces essais ont permis de réduire drastiquement la concentration résiduelle du polluant dans l'eau et ce, par déplacement et piégeage par un solide qui est le charbon actif. Dans un souci toujours de protection de l'environnement et d'économie, nous avons pensé récupérer l'adsorbant par régénération chimique.

Cette dernière consiste à laver le charbon saturé par des solvants. Le choix du solvant est basé sur la solubilité de la molécule d'adsorbat (oxytétracycline) dans le solvant. Plus la solubilité est importante, plus le solvant serait capable de désorber l'adsorbat de la surface de l'adsorbant.

D'après Ali (1984), l'oxytétracycline serait soluble dans le méthanol (>20 g.L⁻¹ à 28°C) et l'éthanol (7,9 g.L⁻¹ à 28°C). La molécule serait aussi soluble dans la soude, le chlorure d'hydrogène et l'eau chaude (Sun et al., 2009).

Pour ce faire, le charbon a été, dans une première étape, saturé en oxytétracycline sous les conditions suivantes :

- Rapport adsorbant/volume de la solution : 0,1g.L⁻¹
- Concentration initiale $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Temps de contact $t = 180 \text{ min}$,
- Température ambiante $T = 17 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- pH libre.

Après ce contact, la quantité adsorbée (q_0) a été trouvée égale à 312,6 mg.g⁻¹.

Le charbon issu de ce premier contact a été récupéré par filtration sous vide puis séché sous une température de 105°C pendant 2h. Après ce séchage, le charbon a été mis en contact avec les différents solvants suscités sous les conditions suivantes :

- Volume de solvant $V = 10$ mL,
- Masse de l'adsorbant : $m = 30$ mg,
- Solvant : méthanol (pur), éthanol (pur), NaOH (0,1M), HCl (0,1M), H₂O,
- Temps de contact $t = 240$ min,
- Température ambiante $T = 17 \pm 1$ °C,
- Vitesse d'agitation $w = 500$ tr.min⁻¹,
- pH libre.

Après lavage avec chacun de ces cinq solvants, le charbon a été récupéré par filtration et séché à 105 °C pendant 2h, puis tester de nouveau par mise en contact avec l'oxytétracycline sous les mêmes conditions que le premier contact avec ce polluant.

Le taux de régénération est calculé par la relation (5.2).

$$T_r(\%) = \frac{q_r}{q_0} 100 \quad (5.4)$$

Avec

T_r : le taux de régénération (%),

q_r : la capacité d'adsorption après régénération (mg.g⁻¹),

q_0 : la capacité d'adsorption initiale (mg.g⁻¹).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Régénération chimique du charbon actif.

Solvant	q_r (mg.g ⁻¹)	Taux de régénération (%)
Ethanol	111,5	35,7
NaOH	100,0	32,0
Méthanol	91,3	29,2
HCl	85,8	27,4
Eau (80°C)	57,9	18,5
Eau (17°C)	40,4	12,9

A partir du tableau 5.9, nous remarquons que le taux maximal de régénération est atteint avec l'éthanol. La capacité des solvants organiques à régénérer les charbons saturés a été déjà rapportée avec des taux de régénération qui varie d'un adsorbat à un autre. En ce qui concerne

la régénération avec la soude et les acides, le taux de régénération dépend essentiellement de la capacité de l'adsorbat à former des sels solubles (Leng, 1966). Généralement, les études de régénération chimique se font par des lavages successifs en utilisant différents solvants à la fois (Li et al., 2014).

Il ressort, de cette partie expérimentale portant sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon actif, les points suivants :

- Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour représenter et modéliser la cinétique d'adsorption.
- Les isothermes de Langmuir ($m=5\text{mg}$) et de Freundlich ($m=15\text{mg}$) modélisent au mieux les résultats obtenus.
- L'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon est favorisée par les basses températures et les pH acides et peut être influencée par la présence d'électrolyte conducteur.
- La régénération est possible mais cependant une optimisation reste nécessaire.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons étudié l'élimination d'un micropolluant de l'environnement aquatique, l'oxytétracycline par adsorption, procédé efficace de purification très utilisé pour la dépollution des eaux, en utilisant un adsorbant commercial connu pour sa grande capacité sorptionnelle due à sa structure poreuse et à sa surface spécifique élevée : le charbon actif.

La première partie de ce travail est une synthèse bibliographique portant sur les différentes caractéristiques et propriétés du couple adsorbant-adsorbat ainsi que sur les aspects théoriques de l'adsorption.

La partie expérimentale a porté d'une part, sur la caractérisation du charbon actif par l'utilisation de diverses techniques d'investigation (titration de Boehm, pH au point de charge nulle, taux d'humidité, masse volumique, porosité, pH et surface spécifique). Cette caractérisation a essentiellement révélé une acidité de la surface due à la présence des groupements fonctionnels oxygénés, et a permis de mettre en évidence une grande surface spécifique.

L'élimination de l'oxytétracycline sur charbon actif s'est faite en mode batch et a permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (la masse du charbon, le temps de contact, la concentration initiale en oxytétracycline, le pH initial de la solution, la présence des sels inorganiques et la température). Pour compléter cette étude, des essais de régénération du charbon saturé en polluant pharmaceutique ont été effectués. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- La cinétique d'adsorption est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes.
- Le taux d'élimination dépend de la masse d'adsorbant. Il est de l'ordre de 44% pour une masse de 5mg et ce, pour concentration initiale en polluant de 50 mg.L⁻¹. Ce taux augmente pour atteindre les 99% pour une masse d'adsorbant de 15 mg.
- La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en polluant pharmaceutique. Cette quantité passe de 66,5 mg.g⁻¹ pour une concentration de 20mg.L⁻¹ à 303,6 mg.g⁻¹ pour une concentration initiale en oxytétracycline de 100mg.L⁻¹
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter le phénomène d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif,
- L'isotherme de Langmuir modélise les résultats pour les faibles masses (5mg) et l'isotherme de Freundlich décrit mieux ceux de masses plus élevées (15mg),
- La quantité adsorbée est maximale en milieu acide et diminue de façon significative en milieu basique.
- L'adsorption de l'oxytétracycline est favorisée par les basses températures.
- La présence des sels inorganiques (NaCl) influe sur la capacité d'adsorption du charbon.

- La régénération chimique du charbon est possible et dépend essentiellement du solvant employé. un taux de régénération maximal de 35% a été obtenu avec l'éthanol pur.

Comme perspectives à ce travail, l'utilisation d'effluents réels serait opportune pour tester le potentiel réel d'adsorption du charbon. Dans une optique de la mise en place d'un pilote, une étude préalable en mode continu est nécessaire afin de définir l'influence de certains paramètres non pris en compte en mode batch. Dans un souci d'économie, il serait important d'optimiser la régénération du charbon actif.

Références bibliographiques

-A-

- Adhoum N., et Monser L. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, Vol. 38, No. 3, pp. 233-239, 2004.
- Adinata D., Ashri Wan Daud W.M., et Aroua M.K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource Technology*, Vol. 98, No. 1, pp. 145-149, 2007.
- Ali S.L. Tetracycline Hydrochloride. *Analytical profiles of drug substances*, Vol. 13, pp. 597-653, 1984.
- Ania C.O., Parra B.J., Menéndez J.J., et Pis J.J. Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals. *Water Research*, Vol. 41, No. 15, pp. 3299-3306, 2007.
- Arrigo R., Havecker M., Schlogl R., et Sheng Su D. Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes. *Chemical Communications*, No.40, pp. 4891-4893, 2008.
- Aus Der Beek T., Weber F-A., Bergmann A., Hickmann S., Ebert I., Hein A., et Küster A. Pharmaceuticals in the environment-global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 35, No. 4, pp. 823–835, 2016.

-B-

- Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Feki M., et Blanquez P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 211-212, pp. 310-317, 2012.
- Bagreev A., Rahman H., et Bandosz T.J. Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon*, Vol. 39, No. 9, pp. 1319-1326, 2001.
- Bandosz T.J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier, 2006.
- Bansal R.C., et Goyal M. *Activated carbon adsorption*. CRC Taylor & Francis, 2005.
- Barcelo D. *Emerging Organic Contaminants and Human Health*. Springer, 2012.
- Benefield L.D., Judkins J.F., et Eeand B.L. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, INC., 1982.
- Benhamed I. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique : Thèse de doctorat de l'institut polytechnique de Toulouse, 2015.

- Boehm H.P. Functional Groups on the surfaces of solids. *Angewanted Chemie -Internationa Edition*, Vol. 5, No. 6, pp. 533-622, 1966.
- Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, Vol. 32, No. 5, pp. 759-769, 1994.
- Bouchelta C., Medjram M.S., Bertrand O., et Bellat J-P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 82, No. 1, pp. 70-77,2008.
- Bourbigot S., Le Bras M., et Delobel R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II : Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*, Vol. 33, No. 3, pp. 283-294, 1995.
- Bourrat X. Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. NATO Science Series, Series E: Applied Sciences, Vol. 347, Kluwer Academic Publishers, pp.43-64., 1998.
- Boxall A.B.A, Johnson P., Smith E.J, Sinclair C.J., Stutt E., et Levy L.S. Uptake of veterinary medicines from soils into plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 54, No. 6, pp. 2288-2297, 2006.
- Boxall A.B.A., Koplín D.W., Halling-Soreson B., et Tolls J. Are veterinary medicines causing environmental risks. *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, No. 15, pp. 286A-294A, 2003.

-C-

- Ceçen F., et Aktas O.. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment. WILEY-VCH 2012.
- Chang G., Bao Z., Zhang Z., Xing H., Su B., Yang Y., et Ren Q. Salt-enhanced removal of 2-ethyl-1-hexanol from aqueous solutions by adsorption on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 412, pp. 7-12, 2013.
- Cheng D-H., Yang S-K., Zhao Y., et Chen J. Adsorption Behaviors of Oxytetracycline onto Sediment in the Weihe River, Shaanxi, China. *Journal of Chemistry*, Vol. 2013 , pp. 1-10, 2013.
- Chitour C.E., Physico-chimie des surfaces : Tome 2. OPU, 2004.
- Chowdhury Z.K. Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality. American Water Works Association, 2013.
- Cooney D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis publishers, 1999.
- Crini G., et Badot P-M. Sorption processes and pollution : Conventional and non-conventional sorbents for pollution removal from wastewaters. Presses universitaires de Franche- Comté, 2010.

-D-

- Da Costa Lopes A.S., de Carvalho S., do Socorro Barros Brasil D., de Alcântara Mendes R., et Lima M. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 6, No. 6, pp. 528-538, 2015.
- Daghrir R., et Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 11, No. 3, pp.209-227, 2013.
- Delépée R. Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole: thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.
- Do D.D.. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. *Imperial College Press, Queensland*, pp. 50–51, 1998.
- Doi A.M., et Stoskopf M.K. The Kinetics of Oxytetracycline Degradation in Deionized Water under Varying Temperature, pH, Light, Substrate, and Organic Matter. *Journal of Aquatic Animal Health*, Vol. 12, pp. 246-253, 2000.
- Dubey S.P, Dwivedi A.D, Sillanpaa M., Gopal K. Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, No. 2, pp. 537-544, 2010.
- Dutta, B.K. Principles of mass transfer and separation processes. phi learning, 2009.

-E-

- Efpia : fédération européenne des associations et industries pharmaceutiques : www.efpia.eu.
- El-Geundi M.S., Ashour E.A., Abobeah R.M.A, et Shehata N. Determination of Specific Surface Area of Natural Clay by Comparative Methods. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, Vol. 3, No. 8, pp. 2100-2104, 2014.
- Esfandiari A., Kaghazchi T., Soleimani M. Preparation of high surface area activated carbon from Polyethyleneterephthalate (PET) waste by physical activation. *Research Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 15, No. 2, pp. 433-437, 2011.

-F-

- Faria P.C.C., Orfao J.J.M., et Pereira M.F.R. *Water Research*, Vol. 38, No. 8, pp. 2043-2052, 2004.
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater : current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 399, pp. 251-275, 2011.
- Faust D.S., et Aly O.M. Chemistry of Water Treatment, 2nd Edition. lewis publishers, 1998.

- Feng X., Ma X., Li N., Shang C., Yang X., et Dong Chen X. Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. *RSC Advances*, Vol.5, No. 91, pp. 74684-74691, 2015.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., et Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, Vol. 37, No. 9, pp. 1379–1389, 1999.
- Franklin R.E. The interpretation of diffuse X-Ray diagrams of carbon. *Acta Crystallographia*, Vol. 3, No. 2, pp. 107-121, 1950.

-G-

- Ghouma I., Jeguirim M., Dorge S., Limousy L., Matei Ghimbeu C., et Ouederni A. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 2014.
- Giles C.H., Smith D., et Huitson A. A Genetal Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherme : I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, No. 3, pp. 755-765, 1974.
- Goldstein WE. *Pharmaceutical Accumulation in the Environment*. CRC press, 2014.
- Gottipati R. Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Phase : Thèse de doctorat en Génie chimique de l'institut Nationale de Technologie de Rourkela (Inde), 2012.
- Grag R., et Kumar A. Experimental Evaluation of Activated Charcoal by Solar Collector. *International Journal of Research in Mechanical Engineering & Technology*, Vol. 4, No. 2, pp. 23-27, 2014.
- Guo D., Shi Q., He B., et Yuan X. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 2, pp. 1788-1793, 2011.
- Gurdeep R. *Surface Chemistry*. GOEL Publishing House, 2002.
- Guy P.J., et Perry G.J. Victorian brown coal as a source of industrial carbons : a review. *Fuel*, Vol. 71, No. 10, pp. 1083-1086, 1992.

-H-

- Hang P.T., et Brindley. Methylene blue absorption by clay minerals. determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii). *Clays and Clay Minerals*, Vol. 18, pp. 203-212, 1970.
- Hanson M.L., Knapp C.W., et Graham D.W. Field assessment of oxytetracycline exposure to the freshwater macrophytes *Egeria densa* Planch. and *Ceratophyllum demersum* L. *Environmental Pollution*, Vol. 141, No. 3, pp. 434-442, 2006.

- Hayshi J., Toshihide H., Isao T., et Fard N.A. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃. *Carbon*, Vol. 40, No. 13, pp. 2381-2386, 2002.
- Henkel J. Essentials of drug product quality. The Mosby Company, 1978.
- Ho Y.S., et McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, pp. 451-465, 1999.
- Hu X., Zhou Q., et Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution*, Vol. 158, No. 9, pp. 2992-2998, 2010.
- Huang H.H., Lu M.C., Chen J.N., et Lee C.T. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere*, Vol. 51, No. 9, pp. 935-943, 2003.

-J-

- Jagtoyen M., et Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, Vol. 36, No. 7-8, pp. 1085-1097, 1998.
- Jawaid M.N.A., et Weber T.W. Effect of Mineral Salts on Adsorption and Regeneration of Activated Carbon. *Carbon*, Vol. 17, No. 2, pp. 97-101, 1979.
- Ji K., Kim S., Han S., Seo J., Lee S., Park Y., Choi K., Kho Y-L., Kim P-G., Park J., Choi K. Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe?. *Ecotoxicology*, vol. 21, pp. 2031-2050, 2012.
- Jia A., Xiao Y., Hu J., Asami M., et Kunikane S. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1216, No. 22, pp. 4655-4662, 2009.

-K-

- Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., et Gourlot J.P. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science*, Vol. 2, pp. 164-173, 1998.
- Kolar B., Arnus L., Jeretin B., Gutmaher A., Drobne D., et Durjava M.K. The toxic effect of oxytetracycline and trimethoprim in the aquatic Environment. *Chemosphere*, 2014.
- Kong W., Li C., Dolhi J.M., Li S., He J., et Qiao M. Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical-chemical properties. *Chemosphere*, Vol. 87, No. 5, pp. 542-548, 2012.
- Kong W.D., Zhu Y.G., Zhang J., Smith F.A., et Yang M. Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Environmental Pollution*, Vol. 147, No. 1, pp. 187-193, 2007.

- Kummerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90, PP. 2354–2366, 2009.

-L-

- Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39, 1898.
- Lancini G., Parenti F., et Gallo G.G. Antibiotics. PLENUM press, 1995.
- Larsson J.D.G. Antibiotics in the environment. *Upsala Journal of Medical Sciences*, Vol. 119, No. 2, pp. 108-112, 2014.
- Leng C-C., et Pinto N.G. An Investigation of the Mechanisms of Chemical Regeneration of Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 35, No. 6, pp. 2024-2031, 1996.
- Li B. Characterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons – A Review. *Fourier Transform - Materials Analysis*, pp. 165-189, InTech, 2012.
- Li B., Lei Z., Zhang X., et Huang, Z. (2010a). Adsorption of simple aromatics from aqueous solutions on modified activated carbon fibers. *Catalysis Today*, Vol. 158, No. 3-4, pp. (515-520), 2010 (a).
- Li B., Liu Z., Lei Z., et Huang, Z. Effect of structure and properties of simple aromatic compounds on adsorption behavior of activated carbon. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 38, No. 2, pp. (252-256), 2010 (b).
- Li Q., Qi Y., et Gao C. Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for pharmaceutical industry. *Journal of Cleaner Production*, pp. 1-8, 2014.
- Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., et Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH : An insight into the chemical activation. *Carbon*, Vol. 41, No. 2, pp. 267-275, 2003.
- Lim J-L., et Okada M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. Vol. 12, No. 4, pp. 277-282, 2005.
- Linares-Solano A., Martin-Gullon I., Salinas-Martinez de Lecea C., et Serrano-Talavera B. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. *Fuel*, Vol. 79, No. 6, pp. 635–643, 2000.
- Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., et Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite : I. Activation by KOH. *Carbon*, Vol. 39, No. 5, pp. 741-749, 2001.

- Lu P-J., Lin H-C., Yu W-T., et Chern J-M. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 42, No. 2, pp. 305-311, 2011.
- Lynch J. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels. Editions Technip, 2001.
- Madadi Yeganeh M., Kaghazchi T., et Soleimani M. Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons. *Chemical Engineering & Technology*, vol. 29, No. 10, pp. 1247–1251, 2006.

-M-

- Madadi Yeganeh M., Kaghazchi T., et Soleimani M. Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 29, No. 10, pp. 1247-1251, 2006.
- Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, Vol. 56, No. 3, pp. 239-249, 2003.
- Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Vol. 11, No.2, pp. 431-441, 1963.
- Marsh H., et Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. Elsevier, 2006.
- Martin R.J., et Ng W.J. Chemical Regeneration of Exhausted Activated Carbon I. *Water Research*, Vol. 18, No. 1, pp. 59-73, 1984.
- Masschelein W.J. *Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker, INC., 1992.
- Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M., Shter G.E., et Grader G.S. Optimal Temperature for Catalytic Regeneration of Activated Carbon. *Carbon*, Vol. 35, No. 10-11, pp. 1527-1531, 1997.
- McDougall G.J. The Physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 91, No. 4, pp. 109-120, 1991.
- McKay G., et Poots V.J.P. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 30, No. 1, pp. 279-292, 1980.
- McKeown A.E. *Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability*. IGI Global, 2015.
- Mekarzia A. Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux. Thèse de Magister de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (Génie de l'environnement), 2000.
- Mellah A. Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination. Thèse de Magister de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (Génie de l'environnement), 2012.
- Miguel G., Lambert S.D., et Graham J.D. The Regeneration of Field-Spent Activated Carbons. *Water Research*, Vol. 35, No. 11, pp. 2740-2748, 2001.

- Mojica E-R.E., et Aga D.S, Antibiotics Pollution in Soil and Water: Potential Ecological and Human Health Issues. pp. 97-108, Elsevier, 2011.
- Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., et Sellés M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, Vol. 33, No. 8, pp. 1105-1113, 1995.
- Mondal S., Bobde K., Aikat K., et Halder G. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of Environmental Management*, Vol. 182, pp. 581-594, 2016.
- Monser L., et Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, Vol. 26, No. 2-3, pp. 173-146, 2002.
- Moreno-castilla C., Carrasco-marin F., et Mueden A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Carbon*, Vol. 35, No. 10-11, pp.1619-1626, 1997.

-N-

- Narbaitz R.M., et Karimi-Jashni A. Electrochemical regeneration of granular activated carbons loaded with phenol and natural organic matter. *Environmental Technology*, Vol. 30, No. 1, pp. 27-36, 2009.
- Noll K.E. Adsorption Technology for Air and Water pollution Control. CRC Press, 1991.

-O-

- Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., et Macias-Garcia A. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl_2 . *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 17, pp. 5967–5971, 2006.
- Oliveira R., McDonough S., Ladewig J.C.L., Soares A.M.V.M., Nogueira A.J.A., Domingues I. Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol. 36, No. 3, pp. 903-912, 2013.

-P-

- Pilar, Hernández et Serrano. Responsible Use of Antibiotics in Aquaculture, Numéro 469. FAO, 2005.
- Pongener C., Kibami D., Rao K.S., Goswamee R.L., et Sinha D. Synthesis and Characterization of Activated Carbon from the Biowaste of the Plant *Manihot Esculenta*. *Chemical Science Transactions*, Vol. 4, No.1, pp. 59-68.
- Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., et Ismadji S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 140, No. 1-3, pp. 32-42, 2008.

- Purkait M.K., Maiti A., DasGupta S., et De S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145, No. 1-2, pp. 287-295, 2007.
- Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., et Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, Vol. 43, No. 9, pp. 2419-2430, 2009.

-R-

- Radovic L.R. Chemistry and Physics of carbon, Volume 27. Maecel Dekker, INC., 2001.
- Rivera-Utrilla J., Gómez-Pacheco C.V., Sánchez-Polo M., López-Peñalver J.L., et Ocampo-Pérez R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, Vol. 131, pp. 16-24, 2013.
- RnR Market Research : <http://www.rnrmarketresearch.com/china-activated-carbon-industry-report-2014-2017-market-report.html>.
- Roberts M.C., Tetracycline Therapy. *Clinical infectious diseases*, Vol. 36, No. 4, pp. 462-467, 2003.
- Rodríguez-Estupinan P., Giraldo L., et Moreno-Piraján J.C. Modified surface chemistry of activated carbons : Correlation with immersion enthalpy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 114, No. 1, pp. 245-251, 2013.
- Roig B. Pharmaceuticals in the Environment. IWA Publishing, 2010.
- Roy G.M. Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries. Technomic Publishing Company, INC., 1995.

-S-

- Schmidt L.J., Gaikowski M.P., Gingerich W.J., Dawson V.K., et Schreier T.M. An Environmental Assessment of the Proposed Use of Oxytetracycline-Medicated Feed in Freshwater Aquaculture. FDA, 2007.
- Shafeeyan M.S., Ashri Wan Daud W.M., Houshmand A., et Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide Adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 89, No. 2, pp. 143-151, 2010.
- Shell G., Lomban L., Burns D., et Stensel H. Regeneration of Activated Carbon. Applications of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment, Vol. 1, pp. 168-177, Pergamon Press, 1972.
- Snoeyink V.L., et Summers R.S. Adsorption of organic compounds in water quality and treatment, 5 th edition. Mcgraw-Hill, 1999.
- Speight J.G., et Ozum B. Petroleum Refining Processes. Maecel Dekker, INC., 2009.
- Stora D. Pharmacologie et thérapeutique, 2ème édition. Editions Lamarre, 2013.

- Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., et Ismadji S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *BioresourceTechnology*, Vol. 97, No. 5, pp. 734-739, 2006.
- Suzuki M. Adsorption Engineering. Kodansha-Elsevier, 1990.

-T-

- Terzyk A.P., et Rychlicki G. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, Vol. 163, No. 2-3, pp.135-150, 2000.
- Thomas W.J., et Crittenden B. Adsorption Technology and Design. Butterworth-Heinemann, 1998.
- Thouand G., et Marks R. Bioluminescence: Fundamentals and Applications in Biotechnology, Volume 2. Springer, 2014.

-U-

- Urano K., et Tachikawa H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.2. Adsorption rates and breakthrough curves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 30, No. 8, pp. 1879-1899, 1991.

-W-

- Worch E. Adsorption technology in water treatment. De Gruyter, 2012.
- Wypych G. Handbook of Solvents. ChemTec Publishing, 2001.

-Y-

- Yang R.T. Adsorbents : fundamentals and applications. Wiley, 2003.
- Yang T., et Lua A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface*, Vol. 267, No. 2, pp. 408-417, 2003.
- Yedla S., et Dikshit A.K. Abatement of Pesticide Pollution : Removal of organochlorine Pesticide from water Environment. Narosa Publishing House, 2005.
- Yorgun S., Vural N., et Demiral H. Preparation of high surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous Mesoporous Mater*, Vol. 122, No. 1-3, pp. 189-194, 2009.