

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

Influence de la nature du milieu sur l'adsorption de
l'oxytétracycline sur charbon actif

Nassim KHIROUNI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES

MCA (ENP)

Mme Faroudja MOHELLEBI

Pr (ENP)

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

Composition du jury :

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

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

Influence de la nature du milieu sur l'adsorption de
l'oxytétracycline sur charbon actif

Nassim KHIROUNI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES

MCA (ENP)

Mme Faroudja MOHELLEBI

Pr (ENP)

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

Composition du jury :

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

Dédicaces

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.

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant de m'avoir guidé sur le chemin du savoir, et de m'avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je remercie mes encadreurs : Mme F.Kies et Mme F.Mohellebi, de m'avoir confié ce sujet de recherche et de m'avoir orienté jusqu'à la fin de cette étude, d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation des expériences, pour la qualité des échanges que nous avons eus durant ce travail, pour leur soutien, leur patience et leurs encouragements. Je leur suis très reconnaissant pour cette unique expérience qui m'a aidé à développer mon esprit critique. Les mots me manquent pour exprimer mes sentiments, qu'elles trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon plus sincère respect.

J'adresse également mes remerciements à Mme F. Meziani pour l'honneur qu'elle me fait de présider ce jury, je remercie aussi le Pr E-H. Benyoussef et le Pr R. Bouarab pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Mr M. Ould-Hamou, chef de Département Génie Minier, Mlle A. Merchichi et les techniciens de ce département pour m'avoir permis de réaliser mes expériences au sein de leur laboratoire.

Je remercie également le Pr F. Bentahar pour avoir mis gracieusement à notre disposition le charbon employé dans ce travail.

Je remercie aussi les ingénieurs de notre département, Radia et Sarah, pour toutes les facilitations qu'elles m'ont accordées.

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

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

A mes parents, qui sans eux je n'aurais pas pu atteindre ce stade.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ce travail.

ملخص: تأثير طبيعة الوسط على إمتزاز الأوكسيتتراسيكلين على فحم منشط

الهدف من هذا العمل هو تقييم تأثير درجة الحموضة و ملح غير عضوي (كلوريد الصوديوم) على إمتزاز الأوكسيتتراسيكلين على فحم منشط. الدراسة أجريت على طريقة الدفعات بجرعة 0,1 غرام/لتر. النتائج بينت انخفاض معتبر لفعالية الإمتزاز في الوسط القاعدي. كلوريد الصوديوم (2 مول/لتر) لديه تأثير على الإمتزاز خاصة مع التراكيز المرتفعة للأوكسيتتراسيكلين. حركية و توازن الإمتزاز يعتمدان على طبيعة الوسط.

كلمات دالة : إمتزاز, أوكسيتتراسيكلين, فحم منشط, درجة الحموضة, كلوريد الصوديوم.

Abstract: The influence of the media nature on adsorption of oxytetracycline on activated carbon

The aim of this work is to evaluate the influence of pH and the presence of an inorganic salt (NaCl) on the adsorption of oxytetracycline onto activated carbon. The experiments were realized in batch mode with a solid/liquid ratio of $0,1\text{g.L}^{-1}$. The results show a significant decrease in the adsorption capacity in alkaline conditions. The presence of NaCl (2M) has an effect on the adsorption especially at high concentrations of oxytetracycline. The kinetics and equilibrium parameters depend on the media nature.

Keywords : Adsorption, oxytetracycline, activated carbon, pH, NaCl.

Résumé : Influence de la nature du milieu sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'influence du pH et de la présence d'un sel inorganique (NaCl) sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif. L'étude a été réalisée en mode batch avec un rapport solide/liquide de $0,1\text{g.L}^{-1}$. Les résultats montrent que la quantité adsorbée diminue considérablement lorsque l'on passe en milieu basique. La présence de NaCl (2M) a une incidence sur l'adsorption notamment aux fortes concentrations en oxytétracycline. Les paramètres cinétiques et les paramètres d'équilibre dépendent de la nature du milieu.

Mots clés : adsorption, oxytétracycline, charbon actif, pH, NaCl.

Table des matières

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	11
Partie 1: Revue bibliographique.....	13
Chapitre 1 : Traitement de l'eau par adsorption sur charbon actif.....	14
Chapitre 2 : Aspects théoriques de l'adsorption.....	19
2.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	20
2.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	20
2.1.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	20
2.1.3. Modèle d'Elovich.....	20
2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
2.2.1. Modèle de Langmuir.....	21
2.2.2. Modèle de Freundlich.....	21
2.2.3. Modèle de Toth.....	22
Chapitre 3 : Influence du milieu sur l'adsorption.....	23
3.1. Influence du pH sur l'adsorption.....	24
3.2. Influence de la présence des sels inorganiques sur l'adsorption.....	26
3.2.1. Interactions entre l'adsorbat et le sel dans la solution.....	28
3.2.2. Interactions entre l'adsorbat et le sel sur la surface de l'adsorbant.....	28
3.3.3. Interactions entre l'adsorbant et le sel.....	29
Partie 2: Expérimentation.....	30
Chapitre 4 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif sous différentes conditions ...	31
4.1. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.....	32
4.2. Spectrophotométrie UV/Visible.....	32
4.2.1. Principe.....	32
4.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	33
4.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline.....	34
4.3.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH = 10.....	34
4.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	36

Table des matières

4.3.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline à pH= 10	38
4.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	40
4.4. Etude de l'influence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline	44
4.4.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline en présence de NaCl (2M)	44
4.4.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	46
4.4.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline en présence de NaCl (2M).....	48
4.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	50
Conclusion générale	54
Bibliographie	55

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composés adsorbés par le charbon actif (Faust et Aly, 1998).	15
Tableau 1.2 : Prétraitements employés pour la dépollution de l'eau.	17
Tableau 3.1: Variation des constantes d'isothermes d'adsorption avec le pH (Modèle de Langmuir).	25
Tableau 3.2 : Variation des paramètres cinétiques d'adsorption avec le pH (Modèle pseudo-second ordre).	26
Tableau 3.3 : Salinité des différentes eaux (Desjardins, 1997 ; Li et al., 2016).	27
Tableau 3.4 : Quelques travaux sur l'influence des sels inorganiques sur l'adsorption.	27
Tableau 4.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	32
Tableau 4.2 : Paramètres cinétiques des trois modèles appliqués à pH=10 et à pH libre.	38
Tableau 4.3 : Paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Toth à pH =10 et à pH libre.	42
Tableau 4.4 : Paramètres cinétiques des trois modèles appliqués en présence de NaCl (2M) et en absence de NaCl.	48
Tableau 4.5 : Paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Toth sans NaCl et en présence de NaCl (2M).	52

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1.1 : Processus de traitement de l'eau de la rivière Ohio (Gomez-Alvarez et al., 2015).	16
Figure 3.1 : Variation du pH_{zpc} en fonction de la concentration en groupements oxygénés à la surface du charbon actif (Moreno-Castilla et al., 1997).....	24
Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline à $\lambda_{max} = 365nm$	33
Figure 4.2 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à $pH = 10$ ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=16$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	35
Figure 4.3 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=16$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	35
Figure 4.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à $pH= 10$ ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=16$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	36
Figure 4.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH libre ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=16$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	37
Figure 4.6 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à $pH=10$ ($m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=18$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	39
Figure 4.7 : Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=17\pm 1$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	39
Figure 4.8 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à $pH=10$ ($m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=18$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	40
Figure 4.9 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à pH libre ($m=5$ mg , $V=50$ mL , $T=16$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	41
Figure 4.10 : Variation du caractère ionique de l'oxytétracycline en fonction du pH (Kong et al., 2012).....	43
Figure 4.11 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de $NaCl$ ($2M$) ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , pH libre, $T=17\pm 1$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	45
Figure 4.12 : Influence de la présence de $NaCl$ ($2M$) sur la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , pH libre, $T=17\pm 1$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	45
Figure 4.13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de $NaCl$ ($2M$) ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , pH libre, $T=17 \pm 1$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	46
Figure 4.14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif sans $NaCl$ ($C_0=50$ $mg.L^{-1}$, $m=5$ mg , $V=50$ mL , pH libre, $T=16$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).	47
Figure 4.15 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de $NaCl$ ($2M$) ($m=5$ mg , $V=50$ mL , pH libre, $T=18$ $^{\circ}C$, $w=500$ $tr.min^{-1}$).....	49

Liste des figures

- Figure 4.16 : Influence de la présence de NaCl (2M) sur l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif (m=5 mg, V=50 mL, pH libre, T=17±1 °C, w=500tr.min⁻¹)..... 49
- Figure 4.17 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de NaCl (2M) (m=5 mg,V=50 mL,pH libre, T=18±1 °C, w=500tr.min⁻¹). 50
- Figure 4.18 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif sans NaCl (m=5 mg, V=50 mL, pH libre, T=16±1 °C, w=500 tr.min⁻¹). 51

Listes des nomenclatures et Abréviations

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	-
b	Constante d'équilibre de Toth	L.mg ⁻¹
C ₀	Concentration initiale du soluté	mg.L ⁻¹
C _e	Concentration du soluté à l'équilibre	mg.L ⁻¹
C _t	Concentration du soluté en solution à un temps t	mg.L ⁻¹
d _p	Diamètre de la particule	µm
I	Intensité du faisceau transmis	Cd
I ₀	Intensité du faisceau incident	Cd
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 _F	Constante de Freundlich	mg.L ^{1/n} .g ⁻¹ .mg ^{-1/n}
k _L	Constante de Langmuir	L.mg ⁻¹
l	Largeur de la cellule	m
m	Masse du charbon actif	mg
n	Constante de Freundlich	-
n _T	Constante de Toth	-
q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg.g ⁻¹
q _{e,cal}	Quantité adsorbée calculée	mg.g ⁻¹
q _{e,exp}	Quantité adsorbée expérimentale	mg.g ⁻¹
q _m	Quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche	mg.g ⁻¹
q _{max}	Capacité maximale d'adsorption de Toth	mg.g ⁻¹
q _t	Quantité adsorbée après un temps de contact t	mg.g ⁻¹
t	temps	min
T	Température	°C
V	Volume de la solution	mL
w	Vitesse d'agitation	tr.min ⁻¹
α	Constante de vitesse d'adsorption d'Elovich	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
β	Constante de désorption d'Elovich	g.mg ⁻¹
ε _{λmax}	Coefficient d'extinction massique à la longueur d'onde maximale	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹
λ _{max}	Longueur d'onde maximale d'absorption	nm

Liste des abréviations

CAG	Charbon Actif en Grain
CAP	Charbon Actif en Poudre
Exp	Expérimental
OTC	Oxytétracycline
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle

Introduction générale

A l'échelle mondiale, le traitement de l'eau est devenu un défi de majeure importance à cause de la diminution des ressources en eau et de l'augmentation de la quantité des polluants rejetés. Chaque année, plus de 2 milliards de tonnes de déchets sont générés dans le monde (World Economic Forum, 2015). Les polluants rencontrés dans l'eau sont de provenances industrielle, agricole et domestique, ce qui implique que les eaux sont contaminées par des polluants de natures différentes. La gestion et le traitement de l'eau dans les pays en cours de développement restent, jusqu'à aujourd'hui, mal maîtrisés ce qui fait que des effluents chargés en polluants sont rejetés directement dans l'environnement.

Jusqu'aux années 90, les polluants présents dans l'eau étaient connus et bien étudiés dans la littérature mais, avec le développement des techniques d'analyses, une nouvelle classe de polluant a été détectée. Ce sont les polluants émergents qui regroupent les produits pharmaceutiques, les détergents et les produits cosmétiques. La concentration de ces polluants est de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ mais, les études ont montré que même à ces faibles concentrations, ils constituent un danger pour l'environnement. Les données sur l'élimination de ces polluants restent limitées, c'est pour cela que cette thématique attire l'attention des chercheurs à travers le monde.

Parmi les micropolluants pharmaceutiques qui ont fait leur apparition dans l'environnement, nous pouvons citer l'oxytétracycline qui est un antibiotique de large usage. Il a été détecté à travers le monde dans différentes matrices environnementales : eaux de surface, eaux souterraines et sol (Fatta-Kassinos et al., 2011). Les recherches ont montré que non seulement la présence des antibiotiques dans l'environnement cause le développement d'une résistance chez les bactéries, elle peut aussi induire un déséquilibre de l'écosystème. Dans le cas de l'oxytétracycline, les résultats ont prouvé que cette substance, à des faibles concentrations, est toxique vis-à-vis de quelques organismes aquatiques (algues, bactéries, poissons et plantes aquatiques) et peut être absorbée par quelques plantes (cas de la plante *Alfalfa Medicago sativa* L.). Toutes ces données nous indiquent la nécessité de minimiser les concentrations résiduelles de ce type de micropolluants dans l'eau (Hanson et al., 2006 ; Kong et al., 2007 ; Kolar et al, 2014 ; Oliveira et al., 2013).

L'une des méthodes de traitement de l'eau, considérée efficace et très utilisée industriellement, est l'adsorption sur charbon actif. L'adsorption est un procédé de séparation techniquement facile à mettre en place et le charbon actif est un matériau poreux connu pour ces propriétés sorptionnelles. Bien que cette technique soit appliquée industriellement, la capacité du charbon actif à adsorber les polluants émergents reste à vérifier expérimentalement. Il est important que les études d'adsorption prennent en considération l'influence des différents paramètres rencontrés dans le domaine du traitement de l'eau. En effet, parmi ces paramètres, il y a le pH de l'eau qui peut varier à cause des processus de prétraitement, la dureté, la salinité de l'eau et la présence de matières organiques naturelles (comme les acides humiques). L'influence de ces paramètres, sur l'efficacité d'adsorption, doit être étudiée (Bandosz, 2006).

Introduction générale

Le but de ce travail est d'évaluer l'influence du pH et de la présence d'un sel inorganique sur les constantes cinétiques et les isothermes de l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif commercial et contribuer ainsi à la dépollution des eaux contaminées par cet antibiotique.

Dans cette étude, le charbon actif commercial a été choisi comme adsorbant car il est le plus utilisé dans les procédés de traitement des eaux industrielles et urbaines. Le choix de l'oxytétracycline revient au fait qu'il existe peu de données sur l'élimination de cette substance dans la littérature, et qu'il est l'un des antibiotiques les plus consommés dans le monde (Daghrir et Drogui, 2013).

Ce travail est composé de deux parties :

- une première partie bibliographique qui traite les points suivants :
 - traitement de l'eau par adsorption sur charbon actif,
 - aspects théoriques de l'adsorption,
 - influence du milieu sur l'adsorption.
- une deuxième partie expérimentale consacrée à:
 - l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à pH =10,
 - l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de NaCl (2M).

Partie 1:

Revue bibliographique

Chapitre 1 :

Traitement de l'eau par adsorption sur charbon actif

Chapitre 1 : Traitement de l'eau par adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif est le procédé le plus employé pour le traitement de l'eau. La capacité du charbon à décolorer les liquides a été observée pour la première fois par Lowitz en 1785. La première installation de traitement de l'eau par le charbon actif date des années 1910 (Ceçen et Aktas, 2012). L'objectif principal de l'adsorption sur charbon actif est l'élimination des composés organiques responsables de l'odeur et du goût, des matières organiques naturelles dissoutes, ainsi que des composés organiques et inorganiques toxiques de provenance industrielle. Ces dernières années, les recherches s'intéressent à l'élimination des micropolluants, appelés aussi polluants émergents, présents à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ comme les produits pharmaceutiques. Le tableau 1.1 donne quelques classes de composés organiques et inorganiques rencontrés dans l'eau et adsorbés par le charbon.

Tableau 1.1 : Composés adsorbés par le charbon actif (Faust et Aly, 1998).

Nature	Classe
Composés organiques	Composés phénoliques Aromatiques Ethers Hydrocarbures de grand poids moléculaire Hydrocarbures halogénés Chloroforme Bromo-dichlorométhane Bromoforme Mercaptans (R-SH) Pesticides Colorants
Composés inorganiques	Métaux lourds Fréon Chlore Composés phosphorés et azotés

La capacité du charbon actif à adsorber avec efficacité cette grande variété de polluants est due à ses caractéristiques particulières qui se traduisent par une grande surface spécifique qui varie entre 500 et 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, un réseau poreux développé avec un volume de pore total compris entre 0,7 et 1,8 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, et par sa chimie de surface riche en groupements fonctionnels. Ces caractéristiques dépendent du précurseur et du processus d'activation. Deux types de charbon actif sont utilisés dans le traitement de l'eau : le charbon actif en grain (CAG) utilisé pour l'adsorption en lit fixe avec un diamètre de particules compris entre 0,2 et

Partie 1 : Revue bibliographique

5mm et le charbon actif en poudre (CAP) où les particules ont un diamètre allant de 0,015 à 0,025mm et qui est le plus utilisé dans les applications en mode discontinu.

Le traitement de l'eau peut être classé en trois catégories :

- Traitement de l'eau potable qui concerne généralement les eaux de surface. Ces eaux sont contaminées par des micro-organismes, des composés halogénés, des composés organiques (naturels et synthétiques) et d'autres impuretés se trouvant à des faibles concentrations,
- Traitement des eaux industrielles et urbaines qui sont les eaux de rejets, caractérisées par de fortes concentrations en polluants de différentes natures. Ce type de traitement a pour but de minimiser la concentration en polluants selon la réglementation en vigueur,
- Traitement des eaux souterraines réalisé dans le cas de la contamination de celles-ci suites à des fuites accidentelles. Généralement, il s'agit de substances dangereuses.

Il est important de noter que l'étape de l'adsorption sur charbon actif, dans le traitement de l'eau, est précédée par des prétraitements. Ces prétraitements varient selon le process du traitement et la nature de l'eau à traiter. La figure 1.1 donne un exemple de processus de traitement d'eau de surface aux Etats-Unis (traitement de l'eau d'une rivière Ohio, Etats-Unis d'Amérique).

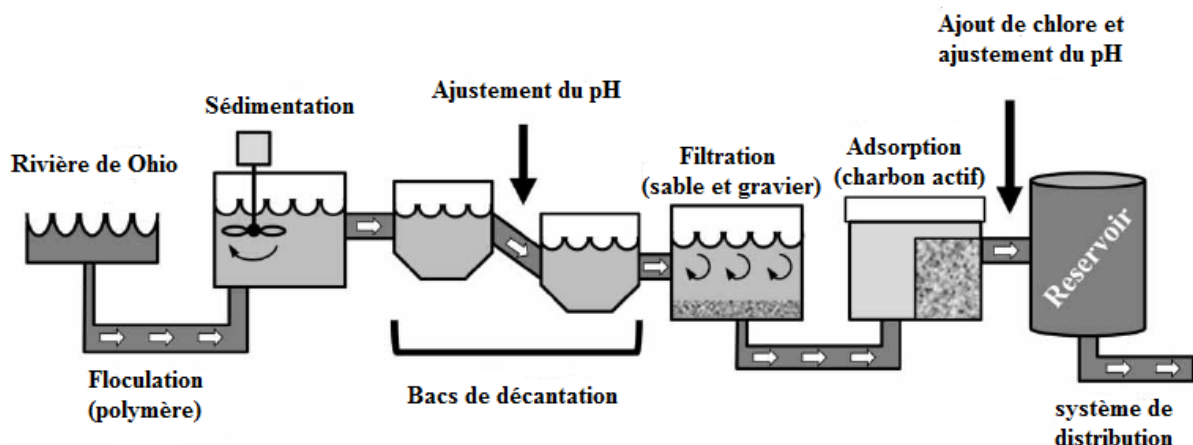


Figure 1.1 : Processus de traitement de l'eau de la rivière Ohio (Gomez-Alvarez et al., 2015).

Stackelberg et al. (2007) résument les prétraitements rencontrés dans les stations de traitement de l'eau potable (tableau 1.2).

Partie 1 : Revue bibliographique

Tableau 1.2 : Prétraitements employés pour la dépollution de l'eau.

Prétraitement	Principe
Adoucissement de l'eau	<p>La dureté de l'eau est diminuée par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour précipiter les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} sous forme de composés insolubles (Twort et al., 2000), selon les équations suivantes :</p> $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1.1)$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1.2)$ $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2 \quad (1.3)$ $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \quad (1.4)$
Ajustement du pH	<p>Le pH est ajusté avant l'opération de coagulation. Pour chaque eau, il ya une plage de pH optimale pour laquelle la coagulation se fait rapidement. Cette plage dépend de l'agent coagulant (Desjardins, 1997). Aussi, l'ajustement du pH peut se faire pour protéger la tuyauterie. Il est réalisé par ajout d'acide ou de base.</p>
Coagulation/ floculation	<p>La coagulation est utilisée dans le traitement des eaux afin d'agglomérer les particules en suspension. Ces particules exercent entre elles des forces de répulsion qu'il faut annuler pour pouvoir les agglomérer. Les principaux coagulants utilisés sont le sulfate d'aluminium, le sulfate de fer et quelques polymères. Les agrégats sont ensuite éliminés par décantation (Crini et Badot, 2007).</p>
Désinfection	<p>L'objectif de cette étape est d'éliminer les microorganismes (bactéries, virus...) qui posent un danger pour la santé humaine. La désinfection se fait par voie chimique en ajoutant du chlore (Cl_2), du Brome (Br_2), de l'iode (I_2), de l'ozone (O_3), du permanganate de potassium (KMnO_4) ou des ions métalliques (Cu^{2+}, Ag^+). Elle se fait aussi par voie physique par UV, par ultrasons ou par la chaleur. Il faut noter que les matières organiques réagissent avec les produits de désinfection pour former des produits toxiques pour la santé humaine qu'il faut absolument éliminer (Faust et Aly, 1998).</p>

L'ajustement du pH de l'eau a des conséquences directes sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. Il faut aussi prendre en considération que chaque eau possède une dureté et une salinité différente. La présence des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , des sels inorganiques et d'autres impuretés a une influence sur l'adsorption (Yelda et Dikshit, 2005).

Le but de la coagulation est de réduire la quantité de matière organique dissoute qui est présente à des concentrations de 0,3 à 27 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ces matières peuvent entrer en compétition d'adsorption avec les autres molécules ciblées ou bien bloquer les pores du charbon et donc réduire l'efficacité de l'adsorption. Matsui et al. (2003) ont montré qu'en présence de matières organiques naturelles, l'adsorption pour trois molécules organiques diminue de façon significative.

L'ajout d'agents oxydants, durant l'étape de désinfection, peut induire des réactions d'oxydation des atomes de carbone. Les études ont montré que le charbon actif en contact avec les agents oxydants, couramment utilisés dans le traitement de l'eau, devient plus acide suite à la fixation de nouveaux groupements oxygénés sur sa surface. Graham et al. (2000) ont trouvé que le chlore et le permanganate de potassium diminuent la capacité d'adsorption des molécules organiques sur charbon actif à cause de la modification de la chimie de surface du

Partie 1 : Revue bibliographique

charbon. L'ozone est aussi connu pour oxyder les molécules organiques ce qui s'accompagne par la formation d'autres composés.

Tous ces prétraitements peuvent changer les conditions de la solution et influencer la capacité d'adsorption du charbon actif. C'est pour cela qu'il est important d'étudier l'influence de ces paramètres (présence des matières organiques, pH, dureté et salinité de l'eau, présence d'impuretés...) sur l'adsorption.

L'adsorption de molécules d'eau par le charbon est liée à la polarité de la surface du charbon. Plus la surface contient des groupements fonctionnels hydrophiles, plus elle attire les molécules d'eau. Ces dernières vont former des clusters (regroupement des molécules) et boucher les pores du charbon. Il est rapporté que ces clusters ont une faible mobilité et un comportement différent de celui des molécules d'eau en solution. L'adsorption de l'eau est un facteur à prendre en considération lorsque la concentration en adsorbat est faible de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. La meilleure façon d'évaluer l'adsorption de l'eau est de déterminer l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau (Do et Do, 2000 ; Bandosz, 2006).

Chapitre 2 :

Aspects théoriques de

l'adsorption

Chapitre 2 : Aspects théoriques de l'adsorption

2.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique exprime la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps. Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont :

2.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle a été proposé par Lagergreen (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 .

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

2.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle prend en considération que l'étape limitante peut être la chimisorption (Ho et Mckay, 1998). L'équation (2.3) décrit le modèle.

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

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) donne l'expression de la quantité adsorbée q_t .

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

2.1.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich (équation 2.5) a été initialement développée pour décrire la cinétique de la chimisorption des gaz sur les solides (Low, 1960).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \beta \exp(-\beta q_t) \quad (2.5)$$

L'intégration de l'équation (2.5) aboutit à l'équation (2.6).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (2.6)$$

Avec

α : la constante de vitesse de l'adsorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

β : la constante de désorption (g.mg^{-1}).

Pour simplifier, les auteurs Chien et Clayton (1980) ont supposé que le terme $(\alpha \beta t)$ est très supérieur à 1, ce qui a conduit à l'équation (2.7).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (2.7)$$

2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme est la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution à l'équilibre, à une température donnée. Parmi les modèles d'isotherme proposés, nous citons :

2.2.1. Modèle 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 est donnée par la relation (2.8).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.8)$$

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}).

2.2.2. Modèle 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 la relation (2.9).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

Partie 1 : Revue bibliographique

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 les constantes qui caractérisent le couple adsorbant-adsorbat.

2.2.3. Modèle de Toth

Cette équation empirique (2.10), proposée par Toth en 1971, est basée sur celle de Langmuir mais permet une meilleure adéquation avec les points expérimentaux, en particulier au niveau de l'inflexion des isothermes. Les paramètres sont identiques à ceux de l'équation de Langmuir auxquels vient se rajouter un coefficient n_T . Ces paramètres et en particulier le coefficient n_T permettent de prendre en compte les interactions latérales, l'hétérogénéité de la surface au sein du système ainsi que d'autres écarts à l'idéalité. L'équation (2.10) s'écrit.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{[1 + (b C_e)^{n_T}]^{1/n_T}} \quad (2.10)$$

Avec

q_{max} : la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg.g^{-1}),

b : la constante d'équilibre de Toth (L.mg^{-1}),

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

n_T : nombre adimensionnel.

Un solide peut être constitué par des zones homogènes et des régions hétérogènes, ce qui donne une valeur moyenne de n_T comprise entre 0 et 1 (avec $n_T=1$ pour les régions homogènes et $n_T=0$ pour les zones hétérogènes). Grâce à ce paramètre supplémentaire, l'équation de Toth permet de décrire avec précision un grand nombre de couples adsorbat-adsorbant.

Chapitre 3 :

Influence du milieu sur

l'adsorption

Chapitre 3 : Influence du milieu sur l'adsorption

3.1. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus d'adsorption en influençant à la fois l'adsorbant et l'adsorbat et en causant une variation de l'efficacité de l'adsorption.

Le changement de pH est accompagné par une variation de la charge de la surface de l'adsorbant. Cette variation implique un changement de la nature des forces électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans le cas du charbon actif, la variation de la charge est due à la capacité de la surface du charbon actif à adsorber les ions H^+ et OH^- et à l'ionisation des groupements fonctionnels. La charge de la surface peut être évaluée par la détermination du pH au point de charge nulle (pH_{zpc}). Lorsque le pH de la solution est inférieur à cette valeur, la surface est chargée positivement et inversement. La valeur du pH_{zpc} dépend de la quantité et de la nature des groupements oxygénés sur la surface. Plus les groupements sont acides, plus le pH_{zpc} tend vers le domaine acide. La figure 3.1 donne la variation du pH_{zpc} de plusieurs charbons actifs en fonction de la quantité des groupements oxygénés présents sur la surface.

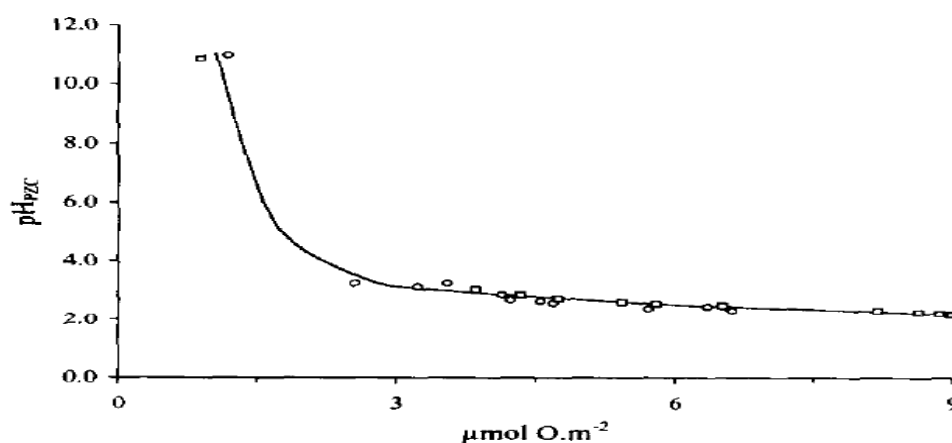


Figure 3.1 : Variation du pH_{zpc} en fonction de la concentration en groupements oxygénés à la surface du charbon actif (Moreno-Castilla et al., 1997).

L'influence du pH sur l'adsorbat dépend de sa nature. Pour les molécules organiques, leur caractère ionique change en fonction du pH. Généralement, elles se trouvent sous forme anionique à des pH basiques, sous forme cationique à des pH acides et sous forme neutre aux pH intermédiaires. Le plus souvent, pour les molécules organiques, l'adsorption des espèces non ionisées ou cationiques est meilleure que l'adsorption des espèces anioniques (Ward et Getzen, 1970 ; Ceçen et Aktas, 2012). Dans le cas des métaux lourds, l'adsorption est meilleure pour des pH élevés, car l'adsorption se fait soit par des réactions de complexation ou d'échange d'ion sur la surface, soit par la formation des espèces hydroxydes. Ces dernières, dans le cas de l'adsorption du zinc, peuvent être des mono-hydroxydes ($[ZnOH]^+$) ayant, à des pH élevés, plus d'affinité avec la surface de l'adsorbant chargée négativement ou des di-hydroxydes ($Zn(OH)_2$) qui sont moins solubles dans l'eau causant ainsi leur précipitation sur la surface de l'adsorbant (Msaky et Calvet, 1990 ; Sekar et al., 2004). Le pH influe non seulement sur l'affinité de la molécule d'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant, mais

Partie 1 : Revue bibliographique

peut aussi affecter la stabilité de la molécule et accélérer sa dégradation. A titre d'exemple, il est connu que le pH influe sur les colorants et cause la diminution de leur intensité (Crini et Badot, 2010). Le pH basique peut influencer également sur la dégradation de certaines molécules pharmaceutiques comme l'oxytétracycline (Doi et Stoskopf, 2000).

Un autre point de vue, à prendre en considération, est le changement du pH durant le processus d'adsorption. Il existe peu de données sur ce sujet. Cette variation de pH peut être due à des réactions de protonation ou de déprotonation de l'adsorbat ou à un échange d'ions avec l'adsorbant. La variation du pH, durant l'adsorption, peut induire à des interprétations erronées des résultats expérimentaux. Malarvizhi et Ho (2010) ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption de deux colorants, bleu de méthylène et violet cristallisé, sur charbon actif. Les auteurs ont enregistré, pour les deux colorants, une chute rapide du pH (de 7 à 4) dans les premiers temps. Ils avancent l'existence d'un échange d'ions par la libération des ions H^+ des groupements oxygénés entre la surface de l'adsorbant et la forme cationique des colorants. Dans l'adsorption de l'humate de sodium et du phénol sur argile, Szabó et al. (2016) ont montré que la variation du pH n'est pas significative ($\pm 0,6$). Srivastava et al. (2008) ont étudié la variation entre le pH initial et le pH final à l'équilibre, dans le cas de l'adsorption des métaux Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} sur charbon actif. Ces auteurs ont observé une variation importante du pH entre 4 et 7 qui est attribuée à l'adsorption compétitive des cations métalliques et des ions H^+ .

La variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH entraîne une variation de la modélisation des isothermes. Le tableau 3.1 donne la variation des constantes des isothermes modélisées par le modèle de Langmuir avec le pH pour différents couples adsorbant-adsorbat.

Tableau 3.1: Variation des constantes d'isothermes d'adsorption avec le pH (Modèle de Langmuir).

Couple Adsorbant-Adsorbat	pH	$q_{m,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{m,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_L (L.mg ⁻¹)	Références
Charbon actif - 2,4-dinitrophénol	4	368,20	384,78	0,179	Kim et al. (2001)
	10	88,40	97,57	0,410	
Charbon actif - Bleu de méthylène	5	32,50	36,20	0,573	Malarvizhi et Ho (2010)
	9	37,20	40,10	1,400	
Charbon actif - Cd^{2+}	2	0,12	0,05	0,018	Leyva-Ramos et al. (1997)
	8	7,80	8,21	0,377	

D'après le tableau 3.1, nous remarquons que la variation du pH a un effet important sur l'équilibre. Le pH a donc une influence certaine sur l'isotherme d'adsorption.

En outre, il a été constaté que ce même pH a une influence sur les cinétiques d'adsorption. Le tableau 3.2 donne la variation des paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour différents couples adsorbant-adsorbat.

Tableau 3.2 : Variation des paramètres cinétiques d'adsorption avec le pH (Modèle pseudo-second ordre).

Couple Adsorbant-Adsorbat	pH	$q_{m,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{m,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Références
Charbon actif - Cu ²⁺	2	9,02	10,91	0,0179	Demirbas et al. (2009)
	6	15,33	16,00	0,0018	
Charbon actif - Paracétamol	2	62,00	63,11	3,33.10 ⁻⁵	Ferreira et al. (2015)
	11	45,40	46,81	2,67.10 ⁻⁵	
Charbon actif - Amoxicilline	2	24,74	26,04	1,08.10 ⁻⁶	Putra et al. (2009)
	7	24,89	26,70	1,44.10 ⁻⁶	
Charbon actif - Colorant (Rifax Red 3BN)	2	95,00	96,30	1,9.10 ⁻⁴	Orfao et al. (2006)
	12	88,20	90,00	0,8.10 ⁻⁴	

D'après le tableau 3.2, il est difficile de prédire un sens de variation de la constante de vitesse, car le modèle dépend aussi de la quantité adsorbée à l'équilibre, qui à son tour varie avec le pH. Mais il est clair que la variation du pH modifie la cinétique d'adsorption. Cette modification dépend du couple adsorbant-adsorbat et des conditions opératoires.

3.2. Influence de la présence des sels inorganiques sur l'adsorption

La présence des sels inorganiques est courante dans toutes les sources d'eau naturelles à des concentrations différentes. Selon l'Agence Américaine de la protection de l'environnement (EPA), la concentration des sels totaux dissous dans l'eau potable ne doit pas dépasser 500mg.L⁻¹. Dans certaines eaux de surface, des concentrations de 2500 mg.L⁻¹ ont été enregistrées (Azad et al., 2013). Pour les eaux de rejets industriels, des concentrations très élevées sont rencontrées (Crinet et Badot, 2010). L'influence de ces sels inorganiques est un paramètre à prendre en considération dans les études de traitement de l'eau par adsorption car ils peuvent modifier les paramètres de conception. Ce type d'études prend une importance particulière dans le cas de la contamination des eaux souterraines ou des eaux de mer où la concentration en sel est plus élevée. Ces sels peuvent favoriser la sorption des contaminants dans le sol ou sur les sédiments marins impliquant une mobilité des polluants et une persistance dans l'environnement avec des impacts nocifs sur l'écosystème. Plusieurs contaminants comme les pesticides et les composés aromatiques polycycliques sont plus susceptibles d'être adsorbés sur les sédiments lorsque la salinité de l'eau augmente (Noicharoen et al., 2012 ; El-Nahhal et Lagaly, 2005). Ces sédiments chargés en polluants sont facilement transportés causant le déplacement des contaminations vers d'autres matrices environnementales. Le tableau 3.3 donne la salinité des différentes eaux.

Partie 1 : Revue bibliographique

Tableau 3.3 : Salinité des différentes eaux (Desjardins, 1997 ; Li et al., 2016).

Eau	Salinité (mg.L ⁻¹)
Eau de mer	30 000- 40000
Eaux souterraines	10 000-35000
Eaux de surface	500 – 10000
Eau potable	< 500
Eaux de rejet des usines	750- 250000

Dans la littérature, l'influence des sels inorganiques sur l'adsorption est de plus en plus étudiée et tous les résultats confirment que ces sels, comme NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, ont un impact sur l'efficacité d'adsorption.

Les différentes études ont montré que l'ajout des sels inorganiques, à des concentrations qui dépassent les concentrations rencontrées dans la pratique, améliore l'efficacité d'adsorption pour les molécules organiques complètement ionisées sous forme anionique. En revanche, cet ajout peut diminuer l'efficacité d'adsorption pour les molécules non ionisées ou ionisées sous forme cationique. Ceci implique que l'influence des sels inorganiques dépend de la forme ionisée de la molécule d'adsorbat qui est liée au pH de la solution et qui détermine le caractère ionique des molécules organiques. Généralement, à des pH élevés, les molécules se trouvent sous forme anionique. Le tableau 3.4 résume les travaux sur l'influence des sels inorganiques sur l'adsorption.

Tableau 3.4 : Quelques travaux sur l'influence des sels inorganiques sur l'adsorption.

Concentration du Sel inorganique	Couple Adsorbant-Adsorbat	Effet sur l'adsorption	Références
NaCl (1 M)	Charbon actif - p-nitrophénol	Augmentation de la quantité adsorbée de 100% à pH =10, et sans influence à pH =2.	Snoeyink et al. (1969)
CaCl ₂ (0,01 M)	Charbon actif - Acide humique	La capacité d'adsorption est passée de 20 mg.g ⁻¹ à 40 mg.g ⁻¹ (pH basiques).	Randtkea et Jepsen (1982)
KI (0,1 M)	Charbon actif - Phénol	Diminution légère de la quantité adsorbée à l'équilibre à pH =7.	Halhouli et al. (1995)
NaCl (0,5 M)	Argile - Sr ²⁺	Diminution de la capacité d'adsorption sur tout le domaine de pH.	Atun et Kaplan (1996)
NaI (0,26 M)	Bentonite - Linuron (Pesticide)	Augmentation de la capacité d'adsorption de 10mg.g ⁻¹ à 15 mg.g ⁻¹ à pH libre.	El-Nahhal et Lagaly (2005)
KCl (0,5 M)	Cendres traitées - Bleu de méthylène (colorant)	Augmentation importante de la quantité adsorbée de 1,6 mg.g ⁻¹ à 6 mg.g ⁻¹ à pH libre.	Wang et al. (2005)
Eaux de mers artificielles	Sédiments - paraquat (Pesticide)	Diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la salinité de l'eau.	Noicharoen et al. (2012)
NaCl (0,1 M)	Charbon actif - Tétracycline(antibiotique)	Diminution de l'efficacité d'adsorption de 20% à pH =7.	Rivera-Utrilla et al. (2013)
MgCl ₂ (1M)	Charbon actif - 2,éthyl-1-hexanol	Augmentation de la capacité d'adsorption à l'équilibre de 223mg.g ⁻¹ à 277mg.g ⁻¹ à pH libre.	Chang et al. (2013)

Partie 1 : Revue bibliographique

L'influence des sels inorganiques sur les cinétiques d'adsorption n'a pas été très étudiée. Ishizaki et Cookson (1974) et Weber et al. (1980) ont rapporté que les cinétiques sont devenues plus rapides dans le cas de l'adsorption du disulfure de butyle et de l'acide humique sur charbon actif. Chang et al. (2013) ont abouti à des résultats similaires dans le cas de l'adsorption du 2,éthyl-1-hexanol en présence de $MgCl_2$ (1M). En effet, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est presque réduit de moitié. Les données expérimentales concernant l'évaluation de la cinétique en fonction des concentrations des sels sont très limitées. Ceci peut être dû à la mauvaise compréhension du phénomène car les mécanismes intervenant ne sont pas encore identifiés. Ces sels influent-ils sur le transfert de matière ou sur la capacité d'adsorption en réduisant les forces de répulsion ?

Dans la littérature, trois mécanismes ont été proposés pour l'explication de l'influence de ces sels sur l'adsorption des molécules organiques sous formes anioniques (Randtkea et Jepsen, 1982). Jusqu'à présent, Il n'existe pas de théorie universelle relative aux phénomènes intimes ayant lieu lors des contacts solide-liquide en présence de ces sels.

3.2.1. Interactions entre l'adsorbat et le sel dans la solution

Plusieurs auteurs ont attribué l'augmentation de l'adsorption des molécules organiques anioniques à l'existence d'interactions entre les ions du sel et les molécules d'adsorbat au sein de la solution. Il est connu que l'adsorption des espèces non ionisées ou cationiques est meilleure que celle des espèces anioniques, ce qui a conduit les auteurs à supposer que la présence du sel va altérer le caractère ionique de la molécule de l'adsorbat (Snoeyink et al., 1969). Ceci peut se faire de deux façons : soit par la formation de paires d'ions (cation du sel + molécule organique anionique) donnant naissance à des espèces neutres ce qui peut améliorer l'adsorption soit par l'encerclement de la molécule d'adsorbat par les cations du sel. La molécule d'adsorbat serait entourée par un halo de charges positives qui serait adsorbée plus facilement.

Une autre hypothèse, est que la présence des sels dans la solution va modifier la solubilité de l'adsorbat (Schnitzer et Khan, 1972). Une diminution de la solubilité de l'adsorbat va causer sa précipitation sur la surface de l'adsorbant ce qui en accord avec la littérature. La diminution de la solubilité de l'adsorbat favorise son adsorption car l'affinité de l'adsorbat au solvant devient faible et de ce fait, les forces d'attraction sur la surface de l'adsorbant pourront fixer l'adsorbat plus facilement (Faust et Aly, 1998).

3.2.2. Interactions entre l'adsorbat et le sel sur la surface de l'adsorbant

Dans le cas où la surface de l'adsorbant est chargée négativement, les cations du sel peuvent couvrir la surface de l'adsorbant et attirer les molécules de l'adsorbat par des forces électrostatiques (Weber, 1972). Cette hypothèse ne fait pas l'unanimité. Ce qui est plus admis est que les cations du sel vont réduire les forces de répulsion entre les molécules adsorbées sur la surface. Ceci permettrait de réduire l'espacement entre les molécules adjacentes, par conséquent une plus grande quantité pourra être adsorbée (Cooney, 1999). Pour certains systèmes adsorbat-adsorbant accompagnés par une diminution de la quantité adsorbée en présence des sels, la diminution peut être due à la formation de complexes cations du sel-

Partie 1 : Revue bibliographique

adsorbat avec une taille plus importante, selon la nature du sel. La diminution de la quantité adsorbée reviendrait à la difficulté de pénétration dans les pores.

3.3.3. Interactions entre l'adsorbant et le sel

Les ions des sels peuvent interagir avec les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant par échange d'ions ou par complexation, favorisant ainsi la formation des complexes adsorbant-sel-adsorbat. Le sel de ce complexe neutralise les forces de répulsions existantes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par exemple, la surface du charbon actif peut facilement former des complexes avec les ions métalliques (Abram, 1973 ; Davis et Leckie, 1978 ; Gulens, 1979). Selon d'autres auteurs, les sels inorganiques peuvent diminuer la viscosité de la solution ce qui permet d'accélérer l'adsorption (Wilke et Chang, 1955). Ceci peut être valable quand on sait que la diminution de la viscosité est accompagnée par l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution.

Ces derniers mécanismes nous permettent d'avoir une idée de ce qui peut se passer lorsque la molécule de l'adsorbat est ionisée sous forme anionique en présence de sel inorganique. Mais dans le cas où la molécule de l'adsorbat est non ionisée ou sous forme cationique, la présence des sels peut diminuer l'efficacité d'adsorption. Ceci peut être interprété par le fait que les ions du sel et l'adsorbat se trouvent en compétition d'adsorption, l'affinité des adsorbants aux sels inorganiques a été déjà rapportée dans la littérature (Chitour, 2004), ou par la possibilité de la formation des clusters d'eau, la quantité adsorbée diminue car ces regroupements de molécules d'eau couvrent quelques pores de l'adsorbant (El-Nahhal et Lagaly, 2005).

Dans le cas où les sels inorganiques augmentent la capacité d'adsorption, il a été constaté, pour l'adsorption du phénol sur charbon actif à pH =10 en présence de KCl, que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration du sel jusqu'à une concentration limite, où la capacité d'adsorption décroît considérablement. Une des explications est que l'augmentation de la concentration du sel est accompagnée par un échange d'ion entre H^+ des groupements oxygénés et les cations du sel ce qui favoriserait l'adsorption des clusters d'eau. En effet, les interactions entre la molécule d'eau et le cation du sel sont plus fortes (Puri et Mahajan, 1962). Une autre approche est de considérer, que pour certaines concentrations, la mobilité des espèces dans la solution devient plus difficile. Ceci induit une diminution de l'efficacité de l'adsorption. Pour d'autres molécules, l'inverse est observé. C'est le cas de l'adsorption du benzène sur charbon actif à pH =11 en présence de KCl. Pour une concentration en sel inférieure à 0,1M, la quantité adsorbée diminue puis au-delà de cette concentration en sel, la quantité adsorbée augmente de façon significative. Les auteurs expliquent ceci par le fait que la molécule de benzène, qui est apolaire, possède une faible affinité pour la surface du charbon actif. L'augmentation de la force ionique de la solution va favoriser son adsorption (Arafat et al., 1999).

D'après les différents travaux, il est clair que l'effet des sels inorganiques est très complexe. Il dépend du couple adsorbat-adsorbant et de la nature des interactions électrostatiques avec les sels en considération. Mais ces sels ont une influence certaine sur l'équilibre et la cinétique d'adsorption.

Partie 2: Expérimentation

Chapitre 4 :
Adsorption de
l'oxytétracycline sur charbon
actif sous différentes
conditions

Chapitre 4 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif sous différentes conditions

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence du pH et de la présence d'un sel inorganique, le chlorure de sodium, sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption de l'oxytétracycline (principe actif de SAIDAL-Médéa) sur un charbon actif commercial. L'étude a été réalisée à pH =10 et en présence de NaCl (2M). Les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrophotométrie à l'aide d'un appareil UV/visible de marque Jenway (6700/05/15). Les essais ont été reproduits au moins deux fois avec une erreur expérimentale qui ne dépasse pas 10%.

4.1. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

Le charbon actif utilisé, de marque BIOCHEM Chemopharma (Cas 7440-44-00), se présente sous forme d'une poudre noire de granulométrie inférieure à 100 μ m. Sa masse molaire est de 12,01 g.mole⁻¹. Les principales caractéristiques déterminées, dans le cadre du Projet de Fin d'Etudes, sont résumées dans le tableau 4.1.

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

Caractéristique	Valeur
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	719,2
Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	0,210
Masse volumique réelle (g.cm ⁻³)	0,658
Taux d'humidité (%)	10,04
Porosité (%)	68
pH	6,20
pH de point de charge nulle (pH _{zpc})	5,46
Acidité de la surface (mmole.g ⁻¹)	2

4.2. Spectrophotométrie UV/Visible

4.2.1. Principe

La spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible est une méthode largement exploitée en analyse quantitative. La technique est basée sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses d'une longueur d'onde déterminée dans le domaine UV (200 - 400 nm) et visible (400 -800 nm).

Un échantillon de la solution est mis dans une cellule de largeur « l ». La cellule est traversée par un rayon lumineux monochromatique d'intensité I₀ puis l'intensité du rayon transmis I est mesurée ce qui permet de calculer l'absorbance (A). L'analyse se fait à la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale notée λ_{\max} .

Partie 2 : Expérimentation

Les mesures de concentrations reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie l'absorption de la lumière à la concentration du soluté en solution. La relation est donnée par l'équation (4.1).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda_{max}} l C \quad (4.1)$$

Avec

A : l'absorbance,

I_0 et I : les intensités du rayon incident et transmis respectivement (cd),

$\varepsilon_{\lambda_{max}}$: le coefficient d'extinction massique ($L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$),

l : la largeur de la cellule (m),

C : la concentration en soluté ($mg \cdot L^{-1}$).

L'établissement d'une courbe d'étalonnage préalable est nécessaire pour la détermination des concentrations résiduelles.

4.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance de l'oxytétracycline est maximale a été obtenue par un balayage spectral entre 250 et 400nm (Khirouni et Merzougui, 2017). L'absorbance maximale a été observée à $\lambda_{max} = 365nm$.

La courbe d'étalonnage a été déterminée en mesurant l'absorbance d'une série de solutions de concentrations connues. Les résultats sont représentés par la figure 4.1.

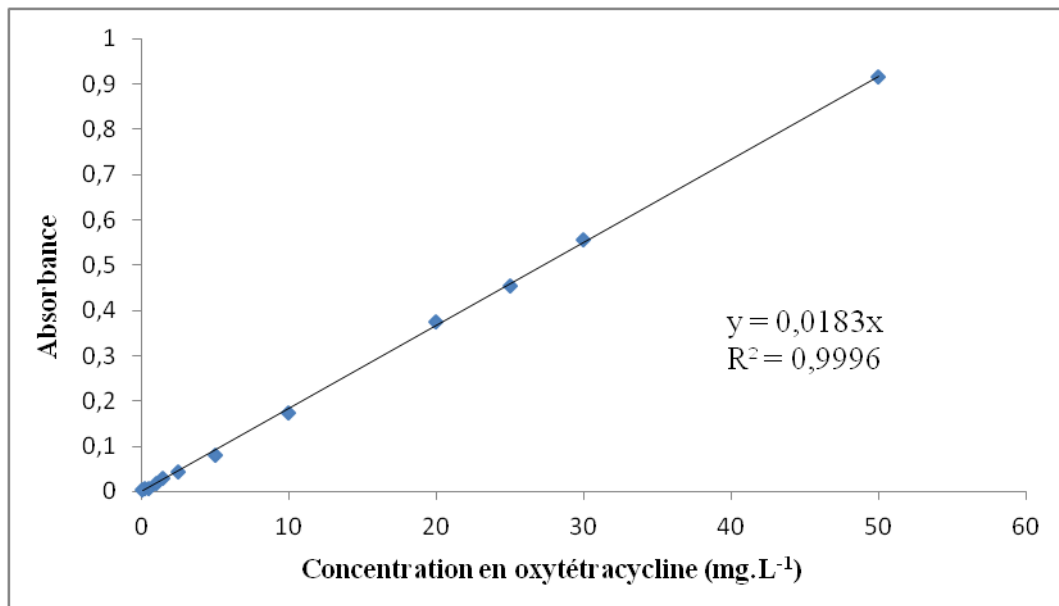


Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline à $\lambda_{max} = 365nm$.

4.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline

Les essais d'adsorption ont été réalisés, en mode batch, sous agitation continue dans des réacteurs recouverts de papier aluminium afin d'éviter la photo dégradation de l'oxytétracycline. Après adsorption, les échantillons sont prélevés, centrifugés et filtrés avec un filtre seringue (0,45 μ m), puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$.

Dans cette partie, le pH des solutions initiales a été ajusté à 10 par ajout de NaOH 0,1M. Les mesures de pH ont été faites à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments (pH 210) muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

4.3.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH = 10

La cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH égale à 10 a été réalisée sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution de l'oxytétracycline : $V = 50\text{mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100\mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$,
- pH = 10,
- Température : $T = 16 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500\text{tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 1 \text{ à } 30\text{min}$.

La quantité adsorbée q_t est calculée par la relation 4.2.

$$q_t = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (4.2)$$

Avec

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

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

C : la concentration de l'adsorbat après un temps de contact t (mg.L^{-1}),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 4.2.

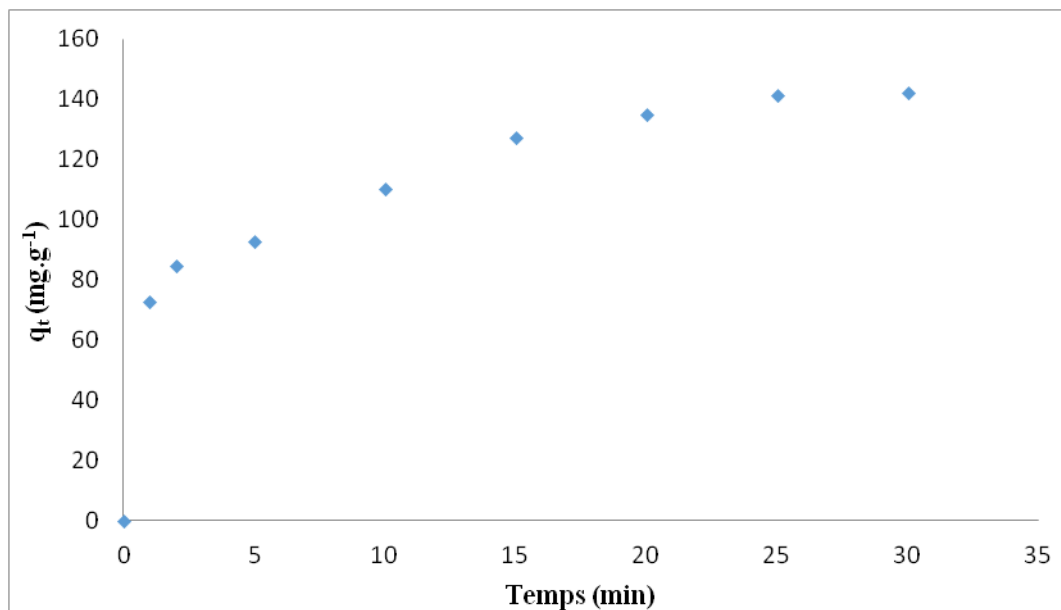


Figure 4.2 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à pH =10 ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

D'après la figure 4.2, nous observons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 25 min, avec un taux d'élimination de 28%, soit une quantité adsorbée de $141,8 \text{ mg.g}^{-1}$.

La figure 4.3 donne une comparaison entre la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH=10 et à pH=4 qui est le pH libre du système charbon-oxytétracycline (Khirouni et Merzougui, 2017).

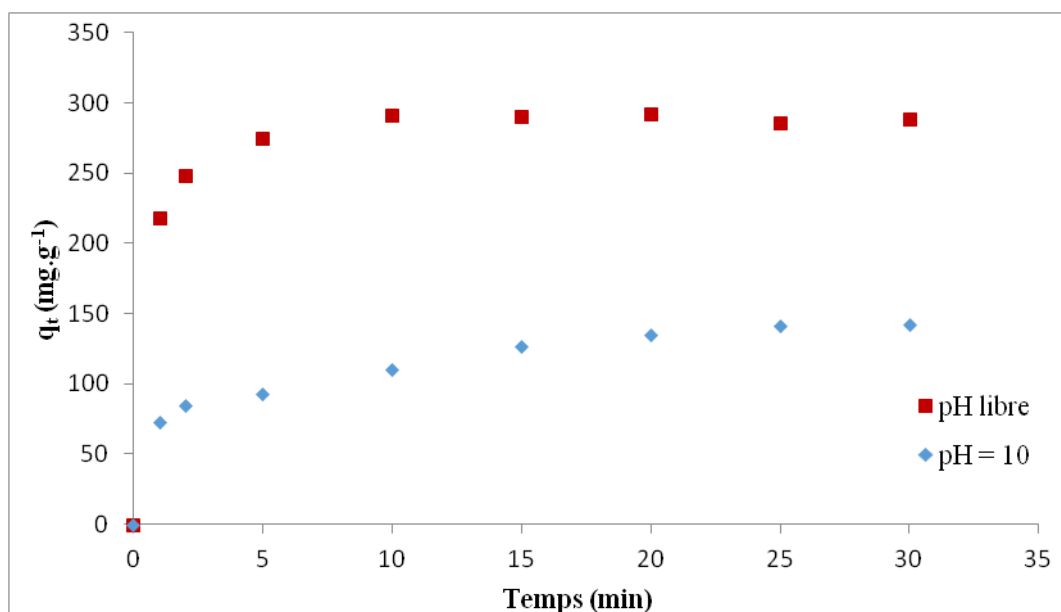


Figure 4.3 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

Selon la figure 4.3, nous remarquons que l'allure de la courbe à pH libre est plus rapide que celle à pH= 10, ceci se traduit par une différence dans les temps d'équilibre, 10min à pH libre

Partie 2 : Expérimentation

et 25min à pH=10. Aussi, nous constatons une différence significative des quantités adsorbées à l'équilibre, $292,3 \text{ mg.g}^{-1}$ à pH libre et $141,8 \text{ mg.g}^{-1}$ à pH= 10, soit un taux d'élimination de 58% à pH libre et de 28% à pH=10.

4.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption a été modélisée par trois modèles : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich. L'application de ces trois modèles, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) pour les deux pH considérés, a abouti aux courbes des figures 4.4 et 4.5 (Khirouni et Merzougui, 2017).

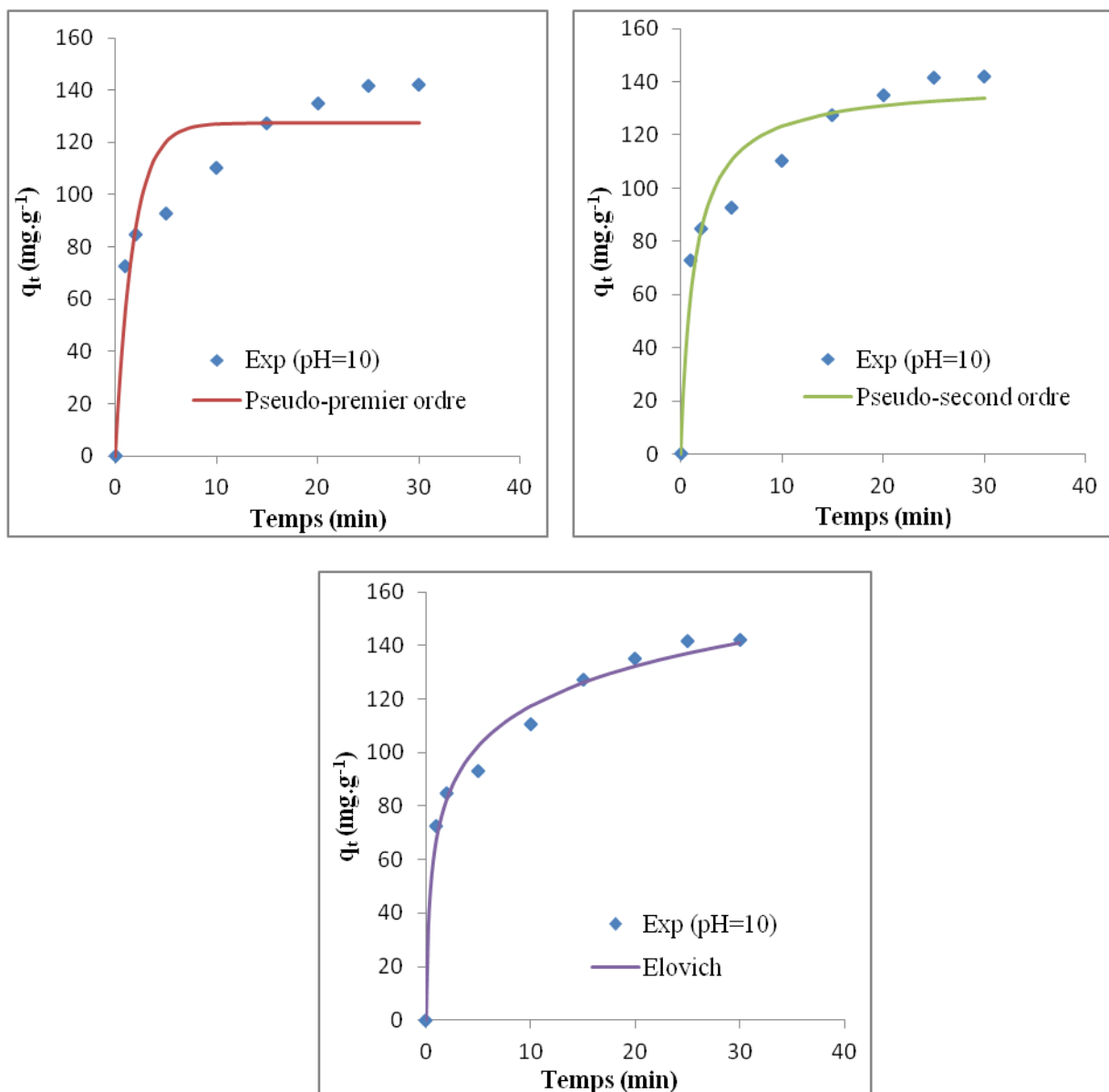


Figure 4.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH= 10 ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

Partie 2 : Expérimentation

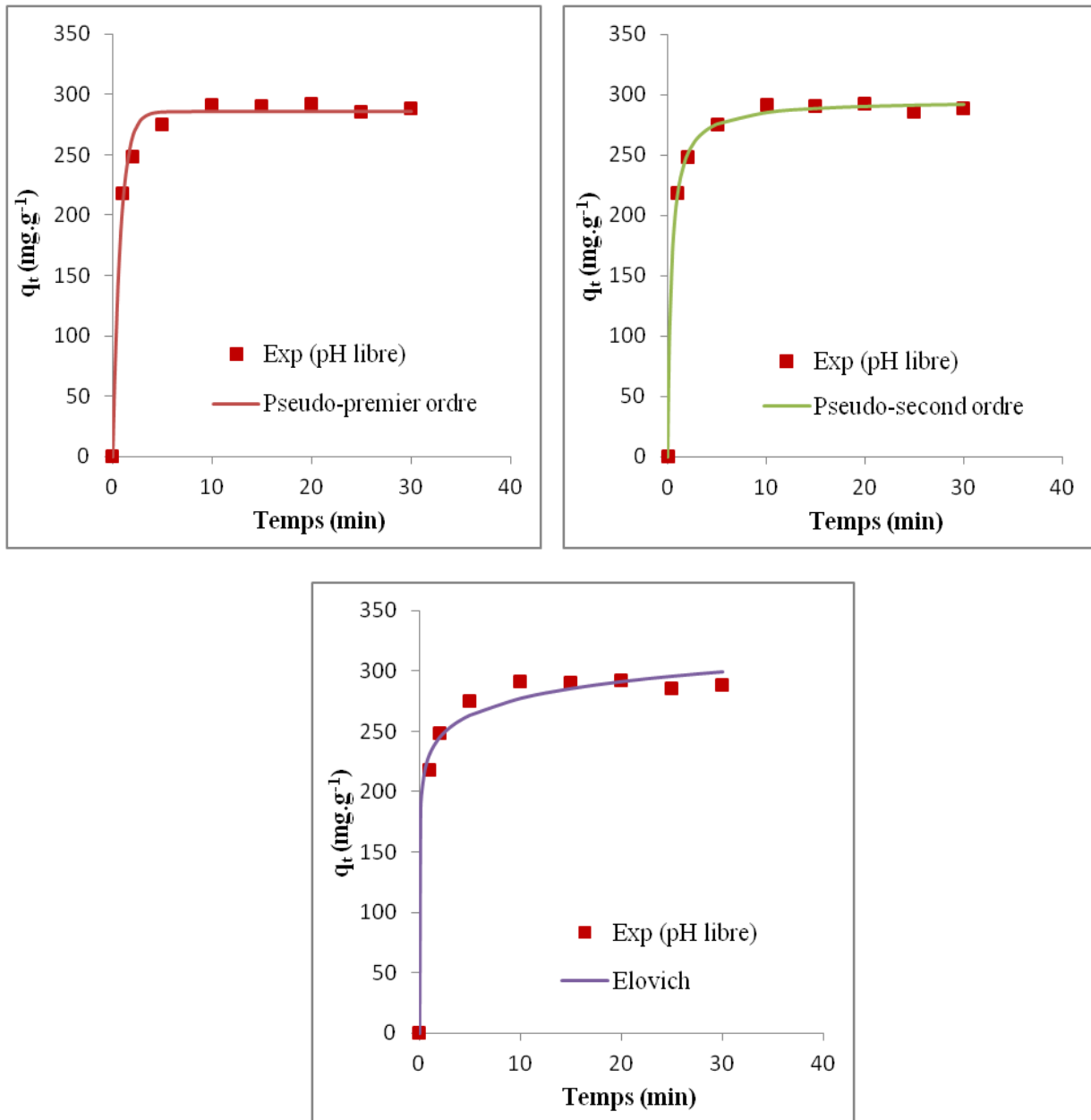


Figure 4.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline à pH libre ($C_0=50$ mg.L⁻¹, $m=5$ mg, $V=50$ mL, $T=16$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

Les paramètres cinétiques déterminés pour les trois modèles sont regroupés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Paramètres cinétiques des trois modèles appliqués à pH=10 et à pH libre.

pH=10		
Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Elovich
$q_{e,exp} = 141,8 \text{ mg.g}^{-1}$		
$q_{e,cal} = 127,4 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 139,7 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 140,9 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_1 = 0,572 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,005 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\alpha = 503,7 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,8923$	$R^2 = 0,9519$	$R^2 = 0,9620$
pH libre		
Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Elovich
$q_{e,exp} = 292,3 \text{ mg.g}^{-1}$		
$q_{e,cal} = 258,5 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 295,3 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 277,4 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_1 = 1,309 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,009 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\alpha = 2,107.10^6 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,9918$	$R^2 = 0,9985$	$R^2 = 0,8519$

En se basant sur le coefficient de corrélation R^2 et d'après les figures 4.4 et 4.5, les modèles d'Elovich et du pseudo-second ordre modélisent au mieux les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif obtenus à pH=10 et à pH libre, respectivement. Le pH a une influence certaine sur la cinétique d'adsorption.

Nous pouvons conclure que pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif, le changement de pH vers le domaine basique est accompagné par la modification de la quantité adsorbée, du temps d'équilibre et du modèle cinétique.

4.3.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline à pH= 10

L'isotherme a été déterminée sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution de l'oxytétracycline : $V = 50\text{mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100\mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 =$ de 20 à 200mg.L^{-1} ,
- pH= 10,
- Température : $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500\text{tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 2\text{h}$.

Les résultats sont illustrés par la figure 4.6.

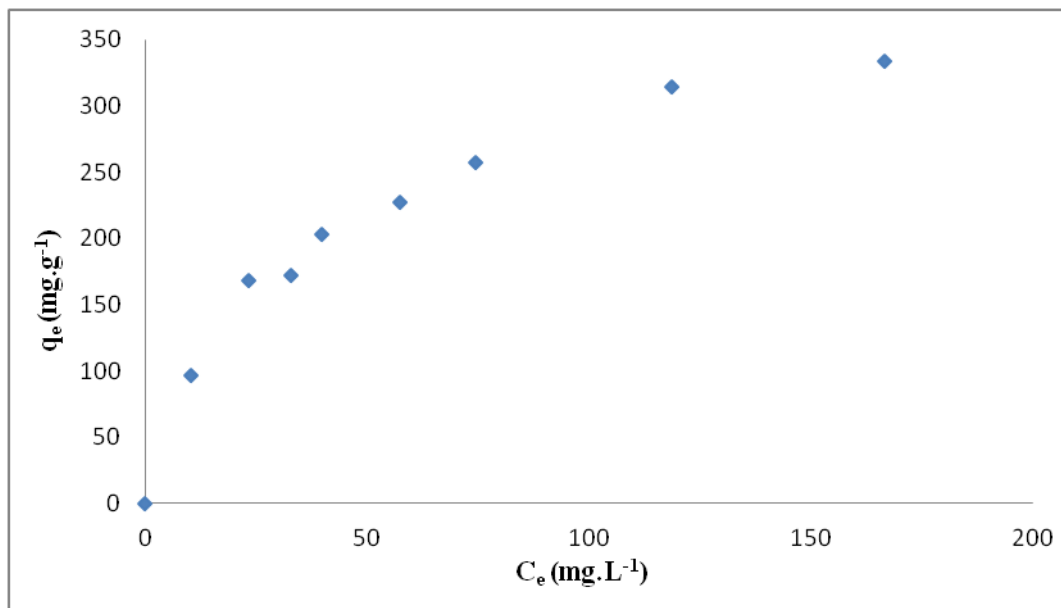


Figure 4.6 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à pH=10 (m=5 mg, V=50 mL, T=18 °C, w=500 tr.min⁻¹).

La figure 4.7 donne une comparaison entre l'isotherme d'adsorption à pH=10 et pH libre (Khirouni et Merzougui, 2017).

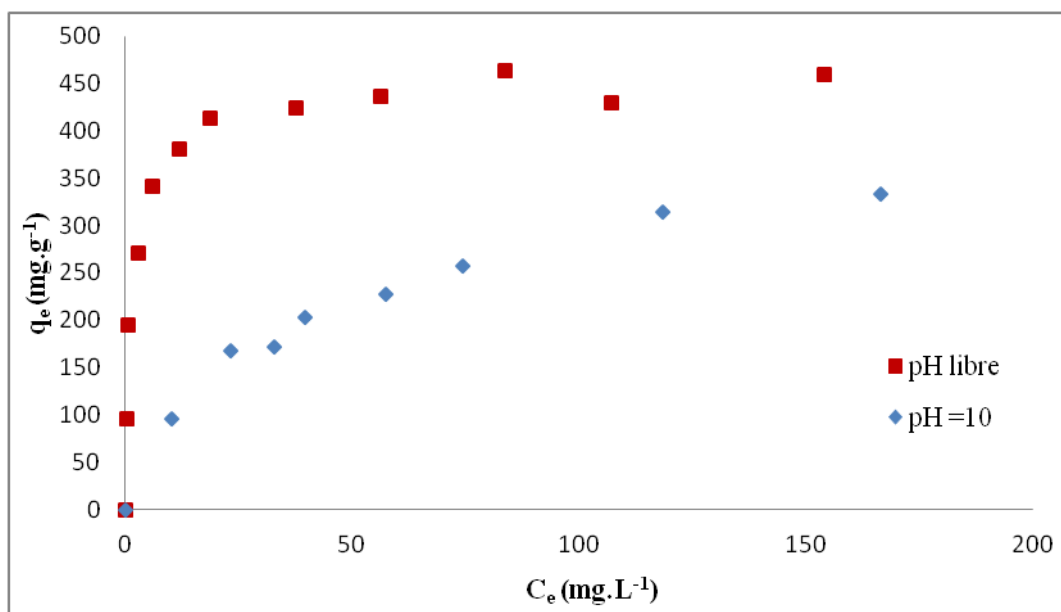


Figure 4.7 : Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif (m=5 mg, V=50 mL, T=17±1 °C, w=500 tr.min⁻¹).

Nous remarquons que le pH a une influence significative sur l'équilibre d'adsorption. A pH basique, la quantité adsorbée diminue considérablement. Nous observons aussi que les deux courbes n'ont pas la même allure. A pH=10, l'évolution est lente tandis qu'à pH libre la courbe atteint un palier plus rapidement.

Partie 2 : Expérimentation

4.3.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans ce travail, nous avons modélisé de trois façons différentes les résultats expérimentaux obtenus. Pour ce faire, nous avons appliqué les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Toth.

Les résultats obtenus par la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) pour les deux pH considérés sont schématisés par les figures 4.8 et 4.9.

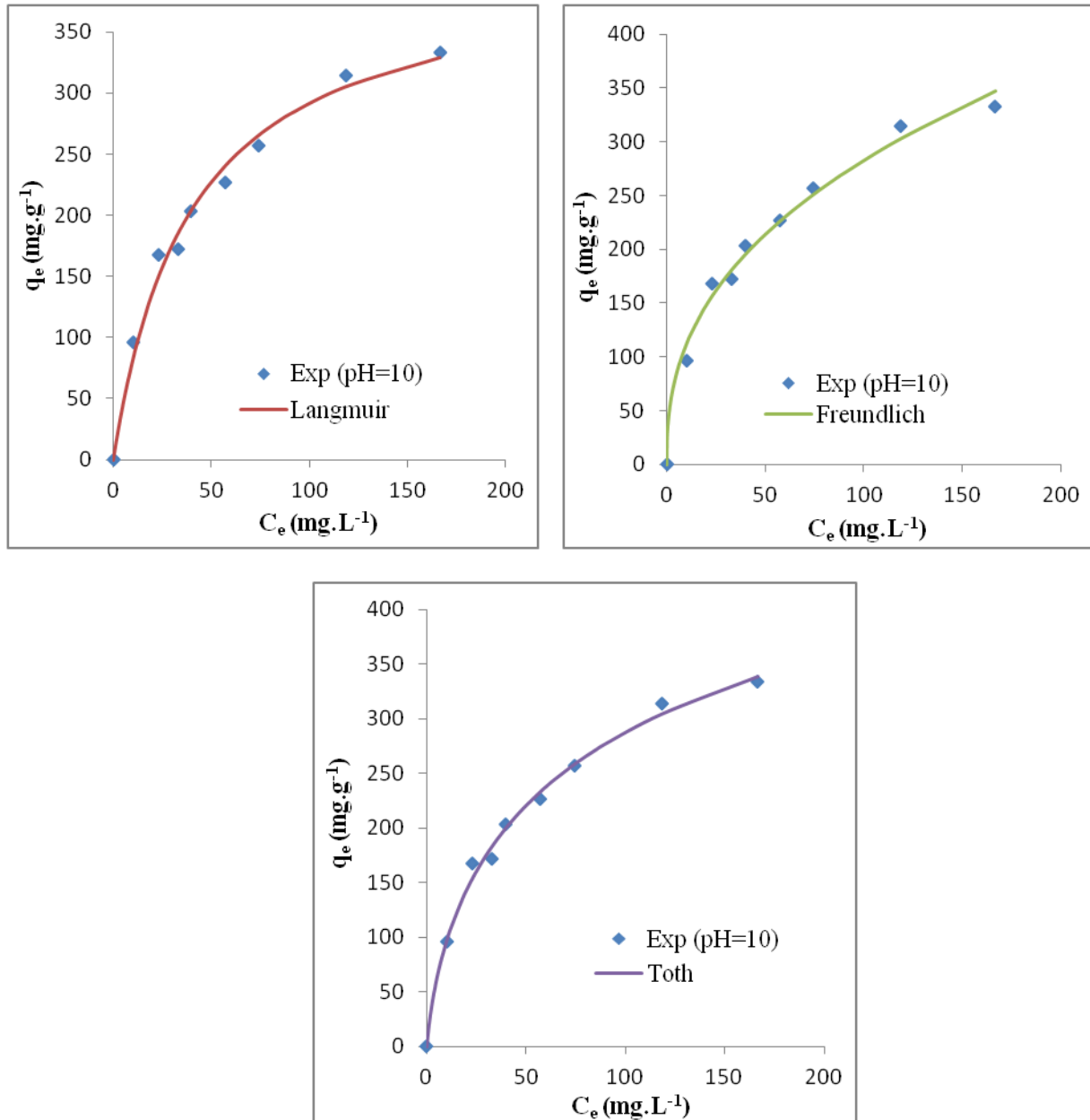


Figure 4.8 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à pH=10 ($m=5$ mg, $V=50$ mL, $T=18$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

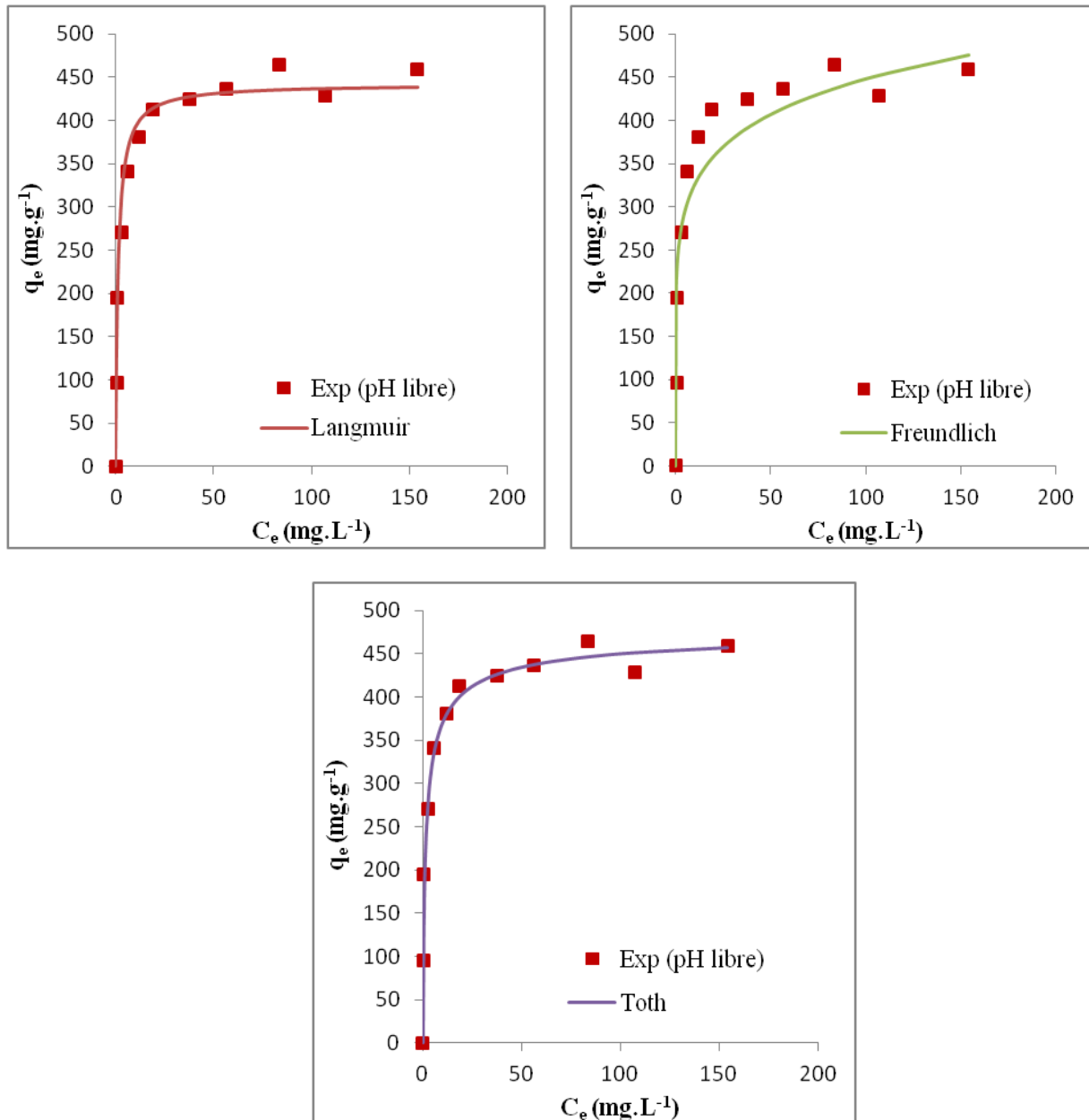


Figure 4.9 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif à pH libre ($m=5$ mg, $V=50$ mL, $T=16$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

Les paramètres obtenus par la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) sont regroupés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Toth à pH =10 et à pH libre.

Quantité adsorbée expérimentale		
	pH libre	pH= 10
$q_{e,exp} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	436,0	323,7
Modèle de Langmuir		
	pH libre	pH= 10
$q_{e,cal} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	442,2	406,7
$k_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,775	0,02528
R^2	0,9724	0,9890
Modèle de Freundlich		
	pH libre	pH= 10
$k_F \text{ (mg.L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1/n}\text{)}$	236,4	44,47
$1/n$	0,1388	0,4017
R^2	0,8985	0,9880
Modèle de Toth		
	pH libre	pH= 10
$q_{max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	482,1	730,2
$b \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	1,853	0,041
n_T	0,603	0,453
R^2	0,9847	0,9945

D'après le tableau 4.3 et les figures 4.8 et 4.9, les trois modèles sont capables de bien modéliser les résultats expérimentaux à pH=10, mais nous constatons que le modèle de Toth est le plus adéquat avec un facteur de corrélation plus proche de l'unité pour les deux valeurs de pH. Ce modèle est une forme généralisée de l'équation de Langmuir avec un coefficient 'n_T' qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface.

D'après le tableau 4.3, nous remarquons que les paramètres des isothermes diffèrent lorsque l'on passe d'un pH libre à un pH égal à 10. Le pH est donc un paramètre important qui doit être pris en compte lors de l'application des techniques de dépollution.

Dans cette partie, nous avons examiné l'influence du pH sur la cinétique et les isothermes d'adsorption. A pH=10, la quantité adsorbée accuse une diminution importante par rapport aux résultats obtenus à pH libre. Un changement a été aussi constaté tant dans la détermination du temps d'équilibre que dans les valeurs des paramètres cinétiques et des paramètres d'équilibre. L'influence du pH observée pourrait être attribuée aux changements

Partie 2 : Expérimentation

de la charge de la surface du charbon actif et du caractère ionique de la molécule de l'oxytétracycline.

Le charbon actif présente un pH de point de charge nulle (pH_{zpc}) égal à 5,46. Ceci signifie que pour un pH de la solution supérieur à cette valeur, la surface du charbon est chargée négativement. Elle est chargée positivement pour des valeurs de pH inférieures à 5,46. A pH égal à 10, la surface du charbon est donc chargée négativement.

La molécule de l'oxytétracycline quant à elle présente une variation de son caractère ionique en fonction du pH, due à l'ionisation de ses groupements fonctionnels, figure 4.10.

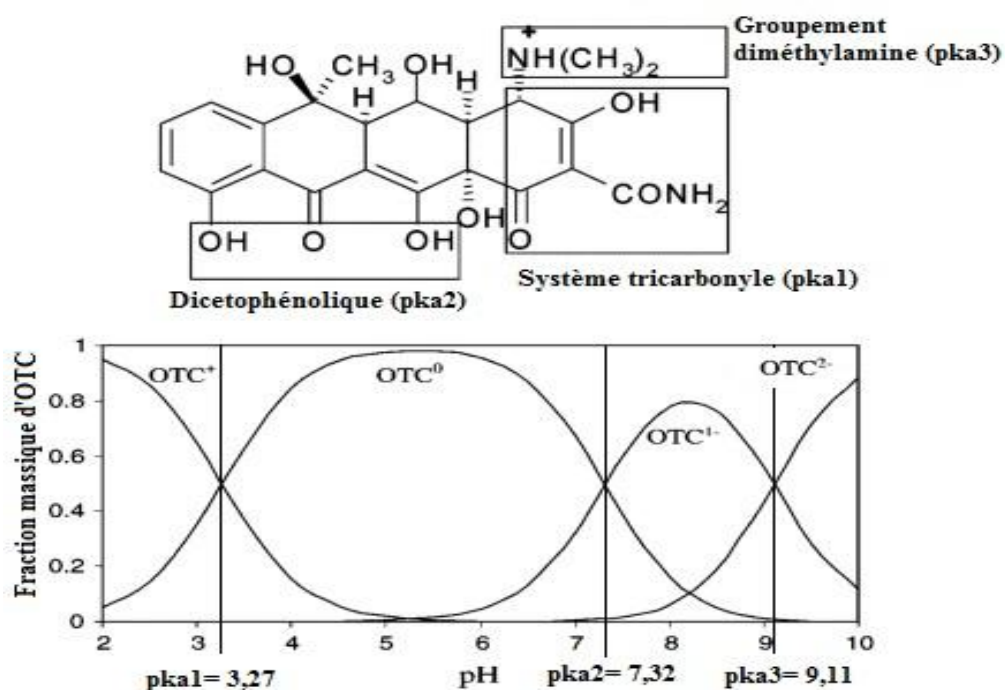


Figure 4.10 : Variation du caractère ionique de l'oxytétracycline en fonction du pH (Kong et al., 2012).

D'après la figure 4.10, l'oxytétracycline est sous la forme :

- cationique OTC^+ pour les $\text{pH} < 3,27$;
- neutre OTC^0 pour les pH compris entre 3,27 et 7,32 ;
- anionique OTC^{-1} et OTC^{-2} pour les $\text{pH} > 7,32$.

A partir de ces données, l'influence du pH observée peut être expliquée comme suit :

- Pour un $\text{pH}=10$, la surface du charbon actif est chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$) et la molécule d'oxytétracycline est complètement ionisée sous forme anionique, ce qui crée des forces de répulsion entre l'adsorbat et l'adsorbant, conduisant à la diminution de la quantité adsorbée. Ces forces de répulsion, au niveau de la surface du charbon, peuvent être la raison pour laquelle l'évolution du processus d'adsorption devient plus lente. En effet, les molécules trouvent des difficultés à se fixer sur la surface ce qui se répercute sur le temps d'équilibre (temps plus long).

Partie 2 : Expérimentation

- Pour pH libre, qui est autour de 4, la surface du charbon actif est chargée positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$), et l'oxytétracycline se trouve sous forme neutre, l'adsorption se fait plus facilement par échange d'ions avec les cations H^+ de la surface du charbon.

Les résultats de cette partie ont montré que l'élimination de l'oxytétracycline sur charbon actif est favorisée en milieu acide.

4.4. Etude de l'influence de NaCl sur l'adsorption de l'oxytétracycline

Les essais d'adsorption ont été réalisés, en mode batch, sous agitation continue dans des réacteurs recouverts de papier aluminium afin d'éviter la photo dégradation de l'oxytétracycline. Après adsorption, les échantillons sont prélevés, centrifugés et filtrés avec un filtre seringue ($0,45\mu\text{m}$), puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}$.

Dans cette partie, nous examinons l'influence de la présence de NaCl (2M), à pH libre, sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif. La masse nécessaire de NaCl pour avoir une concentration de 2M dans le volume considéré a été dissoute dans la solution d'oxytétracycline, après dissolution du sel on ajoute le charbon actif.

4.4.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline en présence de NaCl (2M)

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution de l'oxytétracycline : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100\mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Concentration en NaCl : $C_{\text{sel}} = 2 \text{ mole.L}^{-1}$,
- pH libre,
- Température : $T = 17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 1 \text{ à } 30 \text{ min}$.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 4.11.

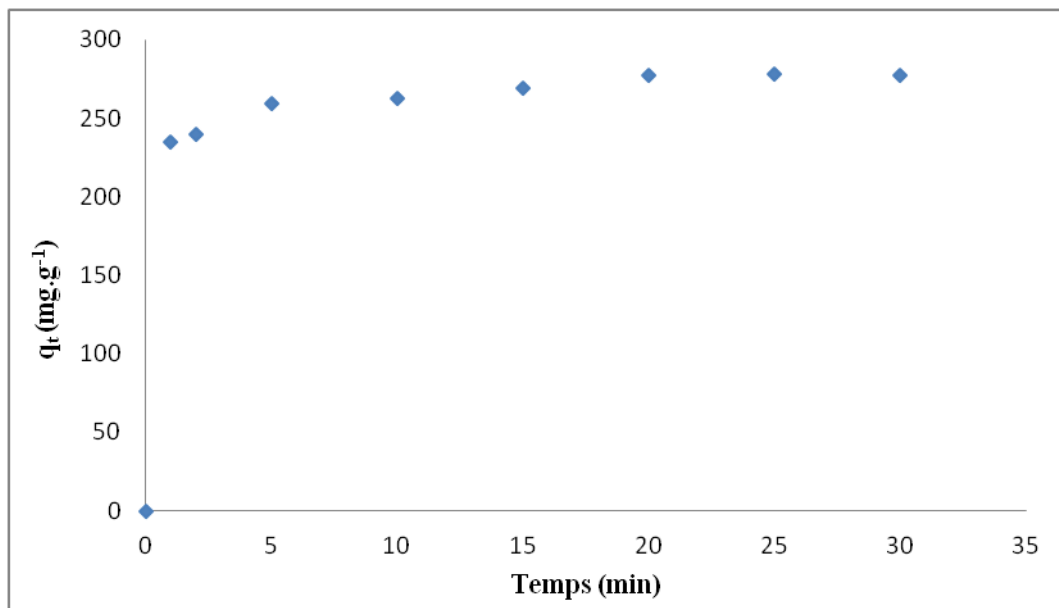


Figure 4.11 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de NaCl (2M) ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, pH libre, $T=17\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

Selon la figure 4.11, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 20min avec une quantité adsorbée de $277,6 \text{ mg.g}^{-1}$, soit un taux d'élimination de 55 %.

La figure 4.12 donne une comparaison entre la cinétique d'adsorption en présence de NaCl (2M) et sans NaCl (Khirouni et Merzougui, 2017).

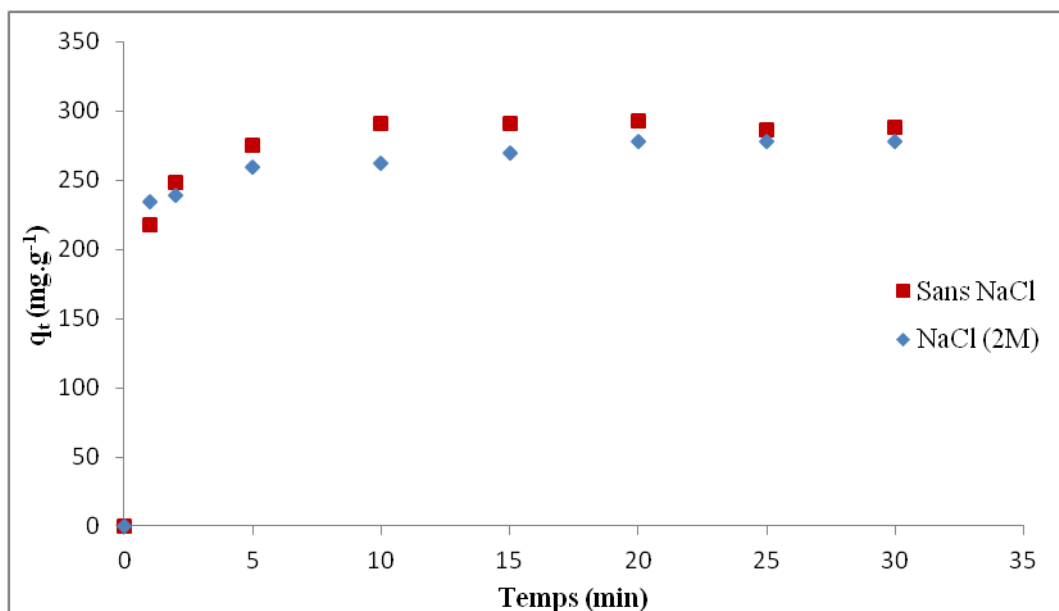


Figure 4.12 : Influence de la présence de NaCl (2M) sur la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $m=5 \text{ mg}$, $V=50 \text{ mL}$, pH libre, $T=17\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$).

De la figure 4.12, nous remarquons que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est deux fois plus important en présence de NaCl (2M) qu'en son absence. Toutefois, les quantités

Partie 2 : Expérimentation

adsorbées à l'équilibre sont proches ($292,35\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sans NaCl et $277,59\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ avec NaCl (2M)).

4.4.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption a été modélisée par trois modèles : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich.

L'application de ces trois modèles, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) en présence et en absence de NaCl, a abouti aux courbes des figures 4.13 et 4.14.

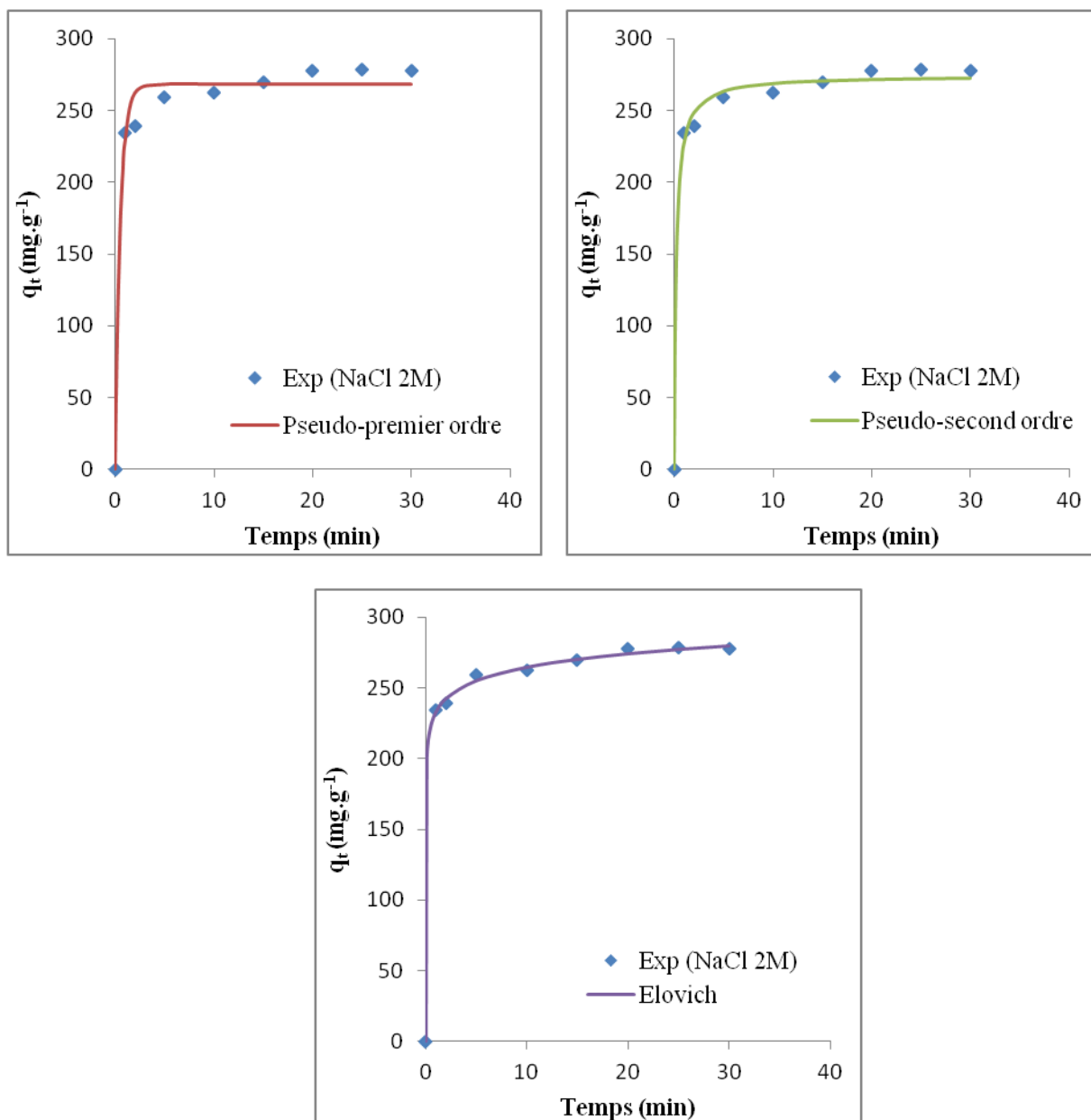


Figure 4.13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de NaCl (2M) ($C_0=50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=5\text{ mg}$, $V=50\text{ mL}$, pH libre, $T=17 \pm 1^\circ\text{C}$, $w=500\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$).

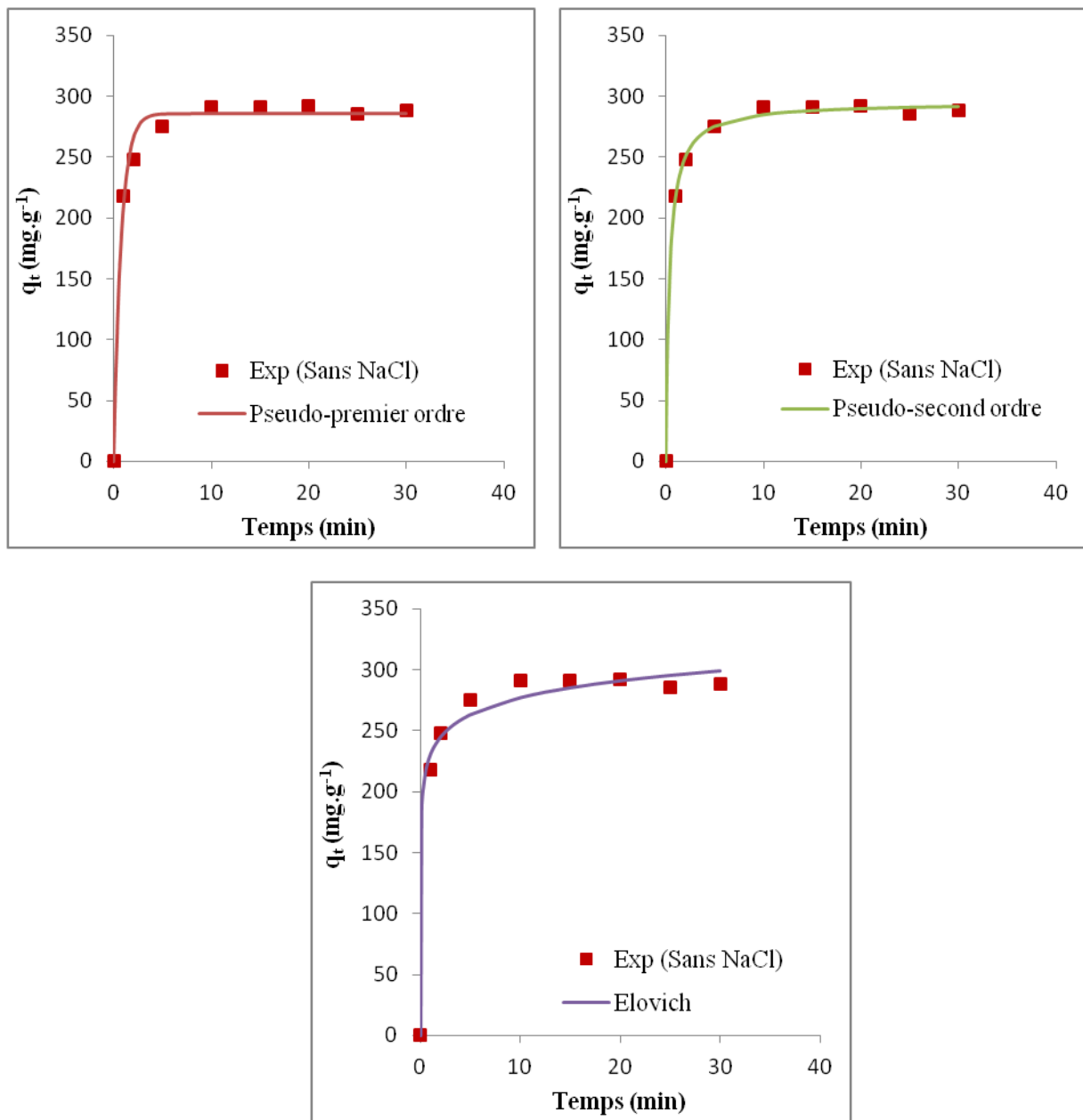


Figure 4.14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif sans NaCl ($C_0=50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=5\text{ mg}$, $V=50\text{ mL}$, pH libre, $T=16\text{ }^\circ\text{C}$, $w=500\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les paramètres cinétiques déterminés pour les trois modèles sont regroupés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Paramètres cinétiques des trois modèles appliqués en présence de NaCl (2M) et en absence de NaCl.

NaCl (2M)		
Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Elovich
$q_{e,exp} = 277,6 \text{ mg.g}^{-1}$		
$q_{e,cal} = 268 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 274,8 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 274,3 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_1 = 1,893 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,017 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\alpha = 3,247.10^8 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,9848$	$R^2 = 0,9953$	$R^2 = 0,9717$
Sans NaCl		
Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Elovich
$q_{e,exp} = 292,3 \text{ mg.g}^{-1}$		
$q_{e,cal} = 258,5 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 295,3 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_{e,cal} = 277,4 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_1 = 1,309 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,009 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\alpha = 2,107.10^6 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,9918$	$R^2 = 0,9985$	$R^2 = 0,8519$

Selon les figures 4.13 et 4.14 et le tableau 4.4, le modèle de pseudo-second ordre est celui qui convient pour décrire la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline en présence et en absence d'un sel inorganique.

4.4.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline en présence de NaCl (2M)

L'isotherme a été déterminée sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution de l'oxytétracycline : $V = 50\text{mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 100\mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 5\text{mg}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 =$ de 20 à 200mg.L^{-1} ,
- Concentration en NaCl : $C_{sel} = 2\text{mole.L}^{-1}$,
- pH libre,
- Température : $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500\text{tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 2\text{h}$.

Les résultats sont illustrés par la figure 4.15.

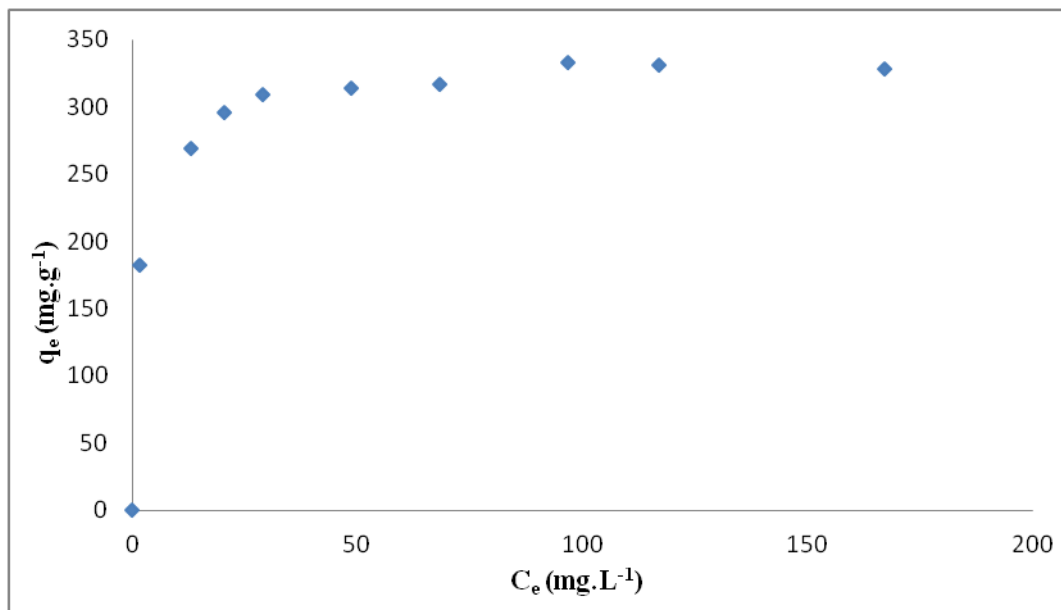


Figure 4.15 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de NaCl (2M) ($m=5$ mg, $V=50$ mL, pH libre, $T=18$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

La figure 4.16 donne une comparaison entre l'isotherme d'adsorption en présence de NaCl (2M) et en absence de NaCl (Khirouni et Merzougui, 2017).

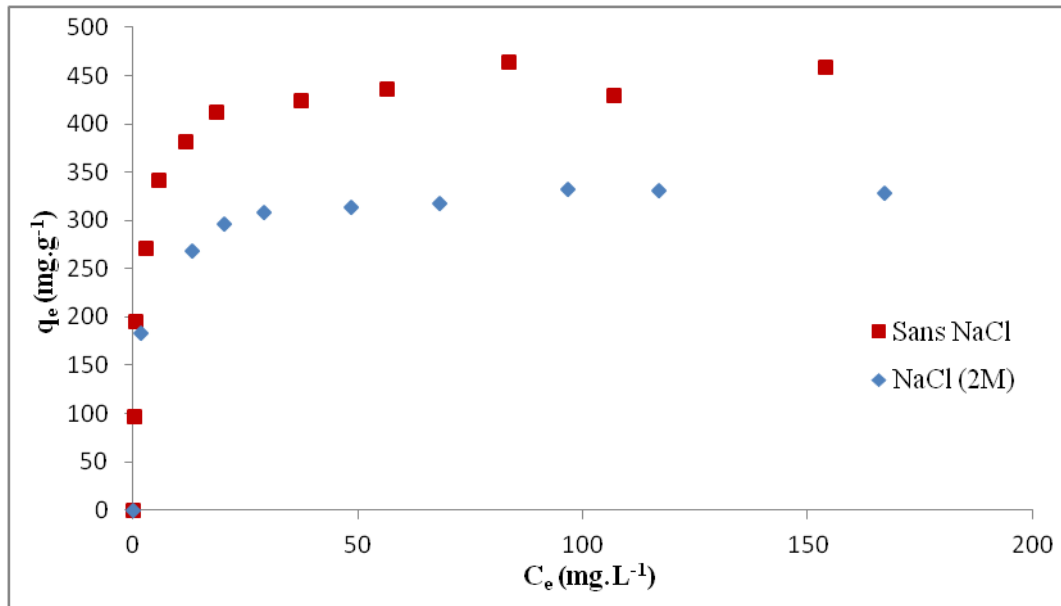


Figure 4.16 : Influence de la présence de NaCl (2M) sur l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif ($m=5$ mg, $V=50$ mL, pH libre, $T=17\pm 1$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

Nous remarquons que les deux isothermes ont la même allure (type L). La présence de NaCl (2M) influence négativement sur la quantité adsorbée à l'équilibre. Cette influence est plus perceptible aux fortes concentrations en oxytétracycline.

Partie 2 : Expérimentation

4.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation de l'isotherme a été effectuée à l'aide des trois modèles : Langmuir, Freundlich et Toth en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) en présence et en absence de NaCl. Les résultats sont représentés dans les figures 4.17 et 4.18.

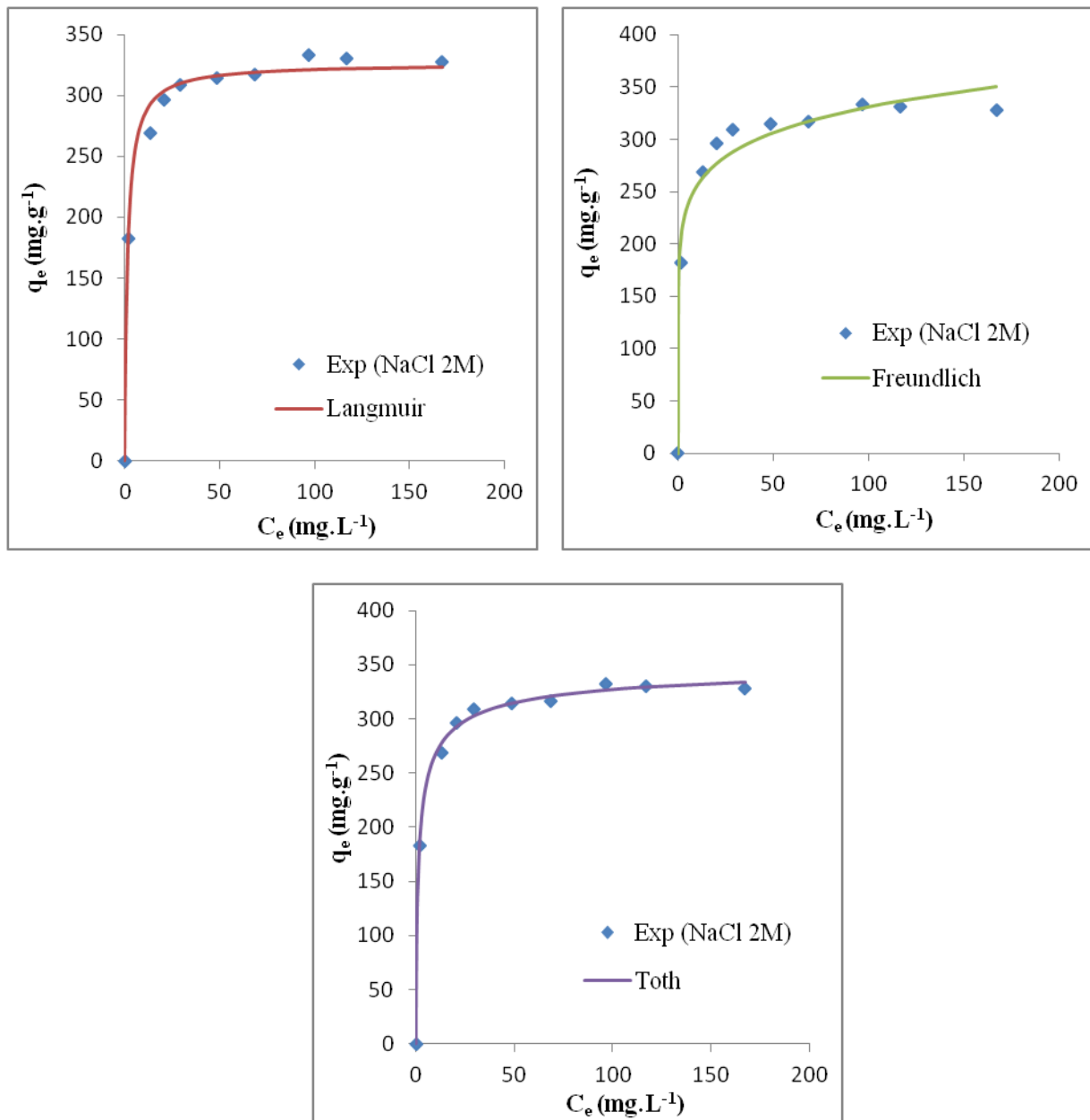


Figure 4.17 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif en présence de NaCl (2M) ($m=5$ mg, $V=50$ mL, pH libre, $T=18\pm 1$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

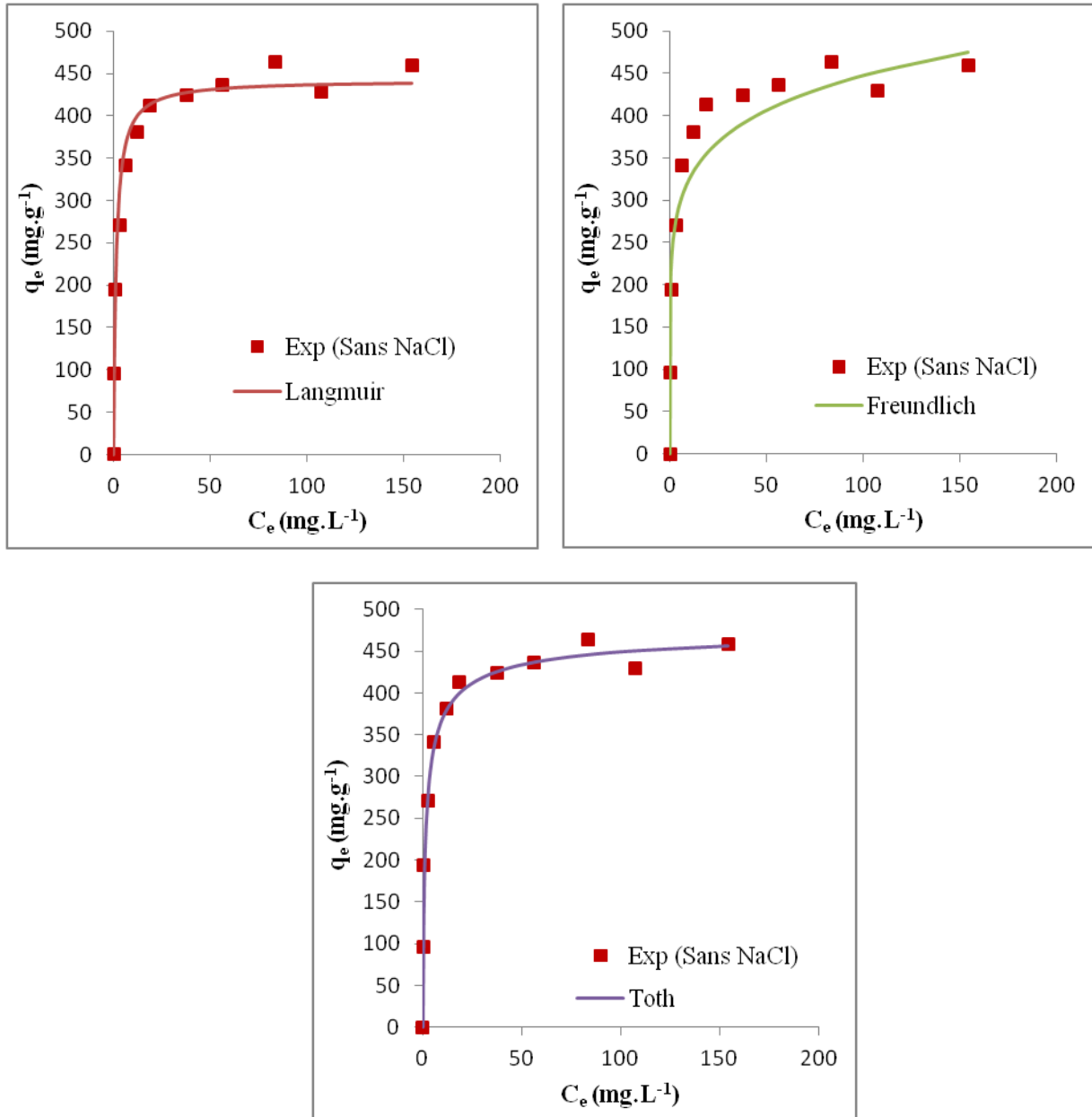


Figure 4.18 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif sans NaCl ($m=5$ mg, $V=50$ mL, pH libre, $T=16\pm 1$ °C, $w=500$ tr.min⁻¹).

Les paramètres relatifs aux trois modèles utilisés sont regroupés dans le tableau 4.5.

Partie 2 : Expérimentation

Tableau 4.5 : Paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Toth sans NaCl et en présence de NaCl (2M).

Quantité adsorbée expérimentale		
	Sans NaCl	Avec NaCl (2M)
$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	436,0	330,4
Modèle de Langmuir		
	Sans NaCl	Avec NaCl (2M)
$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	442,2	325,9
k_L (L.mg ⁻¹)	0,775	0,6474
R^2	0,9724	0,9907
Modèle de Freundlich		
	Sans NaCl	Avec NaCl (2M)
k_F (mg.L ^{1/n} .g ⁻¹ .mg ^{-1/n})	236,4	198,4
1/n	0,1388	0,1111
R^2	0,8985	0,9772
Modèle de Toth		
	Sans NaCl	Avec NaCl (2M)
q_{max} (mg.g ⁻¹)	482,1	355,0
b (L.mg ⁻¹)	1,853	2,293
n_T	0,603	0,562
R^2	0,9847	0,9977

D'après le tableau 4.5 et les figures 4.17 et 4.18, nous observons que les modèles Langmuir et de Toth sont proches des résultats expérimentaux.

La présence de NaCl a une influence significative sur la quantité adsorbée notamment aux fortes concentrations.

Tous les travaux ayant étudié l'influence de la présence de NaCl sur l'adsorption liquide/solide n'ont pas tranché quant aux mécanismes pouvant avoir lieu dans ce type de système. Cependant, des hypothèses ont été émises qui restent à vérifier. En ce qui concerne cette étude, nous pouvons émettre deux hypothèses.

- a. A pH libre (acide), la molécule de l'oxytétracycline se trouve sous forme neutre. Les ions du sel peuvent s'échanger facilement avec les ions H⁺ de la surface du charbon ce qui induit une limitation dans l'adsorption de l'oxytétracycline, molécule neutre.

Partie 2 : Expérimentation

- b. L'ajout du sel peut favoriser l'adsorption des clusters d'eau (regroupement de molécules) sur la surface du charbon actif qui vont boucher quelques pores du charbon. La formation de ces clusters est due à la fixation des cations du sel sur les groupements fonctionnels de la surface par échange d'ions ce qui va attirer les molécules d'eaux (Arafat et al., 1999 ; El-Nahhal et Lagaly, 2005).

Afin de pouvoir préciser laquelle de ces deux hypothèses est la plus correcte, il faut réaliser plus d'expériences. Pour confirmer le rôle des interactions électrostatiques entre le sel, l'adsorbat et l'adsorbant, il est nécessaire d'analyser l'effet de l'ajout du sel à différents pH car les charges électrostatiques de l'absorbant et l'adsorbat varient. Pour évaluer la formation des clusters d'eau, il faut analyser la nature des groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant et étudier l'influence des sels sur l'adsorption de l'eau.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'influence du pH et de la présence d'un sel inorganique sur la cinétique et l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif et ce afin d'apporter notre contribution à la thématique de dépollution des eaux chargées en oxytétracycline.

La première partie, qui est une synthèse bibliographique, a porté sur certains paramètres intervenant dans le traitement de l'eau et sur leur influence sur l'adsorption.

La seconde partie est consacrée à l'étude de l'influence du pH et de la présence d'un sel (NaCl, 2M) sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif. Les résultats expérimentaux trouvés mettent en évidence les points suivants :

- L'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon actif est favorisée dans les milieux acides,
- L'ajout de NaCl (2M) est accompagné d'une diminution importante de la quantité adsorbée aux fortes concentrations en oxytétracycline. L'influence de cet ajout sur la modélisation de la cinétique et de l'isotherme est moins prononcée que celle observée pour le pH.

Ce travail de recherche pourrait se poursuivre avec l'étude de l'influence des sels inorganiques à différents pH sur l'adsorption des micropolluants afin de pouvoir mieux cerner leurs effets. D'autres paramètres comme la présence de matières organiques peuvent avoir aussi une influence notamment si l'on étend cette recherche à des effluents réels.

Bibliographie

-A-

- Abram J.C. The characteristics of activated carbon. University of Reading, England, 1973.
- Arafat H.A., Franz M., et Pinto N.G. Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of aromatics on activated Carbon. *Langmuir*, Vol. 15, No. 18, pp. 5997-6003, 1999.
- Atun G., et Kaplan Z. Influences of salt concentration, loading and pH on strontium adsorption. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 211, No. 2, pp. 425-434, 1996.
- Azad F.S., Abedi J., et Iranmanesh S. Removal of naphthenic acids using adsorption process and the effect of the addition of salt. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 48, No. 13, pp. 1649-1654, 2013.

-B-

- Bandosz T.J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier, 2006.

-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.
- Chien, S.H., et Clayton, W.R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America journal*, Vol. 44, pp. 265-268, 1980.
- Chitour C.E., PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES : Tome 2. OPU, 2004.
- 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.
- Crini G., et Badot P-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses universitaires de Franche- Comté, 2007.

-D-

- Daghbir R., et Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 11, No. 3, pp.209-227, 2013.
- Davis J.A., et Leckie J.O. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, Vol. 12, pp. 1309-1315, 1978.
- Demirbas E., Dizge N., Sulak M.T., Kobya M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148, No. 2-3, pp. 480-487, 2009.
- Desjardins R. Le traitement des eaux, 2^{ème} édition. Presses internationales Polytechnique, 1997.
- Do D.D., et Do H.D. A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon*, Vol. 38, No. 5, pp. 767-773, 2000.
- 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.

Bibliographie

-E-

- El-Nahhal Y.Z., et Lagaly G. Salt effects on the adsorption of a pesticide on modified bentonites. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 283, No. 9, pp. 968-974, 2005.
- EPA : United states Environment Protection Agency : <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals>, 2017.

-F-

- 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.
- Ferreira R.C., Couto Junior O.M., Carvalho Q., Arroyo A., et Barros M.A.S.D. Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chemical & Biochemical Engineering*, Vol. 29, No.1, pp. 47-53, 2015.

-G-

- Gomez-Alvarez V., Humrighouse B.W., Revetta R.P, et Santo Domingo J.W. Bacterial composition in a metropolitan drinking water distribution system utilizing different source waters. *Journal of Water and Health*, Vol. 13, No. 1, pp. 140-151, 2015.
- Graham M.R., Summers R.S., Simpson M.R., et MacLeod. Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. *Water Research*, Vol. 34, No. 8, pp. 2291-2300, 2000.
- Gulens J. Discussion of effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, Vol. 13, pp. 1289-1290, 1979.

-H-

- Halhouli K.A., Darwish N.A., et AL-Dhoon N.M. Effects of pH and Inorganic Salts on the Adsorption of Phenol from Aqueous Systems on Activated Decolorizing Charcoal. *Separation Science and Technology*, Vol. 30, No. 17, pp. 3313-3324, 1995.
- 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.
- Ho Y.S., et McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, pp. 451-465, 1999.

-I-

- Ishizaki C., et Cookson J.T. Influence of Surface Oxides on Adsorption and Catalysis with Activated Carbon. *Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution* (Rubin A.J, editor). Ann Arbor Science Publishers INC., 1974.

-K-

- Khirouni N., et Merzougui C. Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon actif. Mémoire de projet de fin d'études de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (Génie Chimique), 2017.
- Kim T.Y., Kim S.J., et Cho S.Y. Effect of pH on Adsorption of 2,4-Dinitrophenol onto an Activated Carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 18, No. 5, pp. 755-760, 2001.
- 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.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.

-L-

- Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39, 1898.
- Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Mendoza-Barron J., Fuentes-Rubio L., et Guerrero-Coronado R.M. Adsorption of Cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science & Technology*, Vol. 35, No. 7, pp. 205-211, 1997.
- Li H., Wang H., Liu Q., Tan Y., Jiang N., et Lin Y. Evaporation process for treating high-salinity industrial wastewater at low temperatures and ambient pressure. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, No. 56, pp. 1-13, 2016.
- Low M.J.D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical. Reviews*, Vol. 60, pp. 267–312, 1960.

-M-

- Malarvizhi R., et Ho Y-S. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. *Desalination*, Vol. 264, No. 1, pp. 97-101, 2010.
- 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.
- Matsui Y., Fukuda Y., et Inoue T. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants : characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Research*, Vol. 37, No. 18, pp. 4413-4424, 2003.
- 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.
- Msaky J.J., et Calvet R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils : influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Science*, Vol. 150, No. 2, pp. 513-522, 1990.

-N-

- Noicharoen D., Parkpian P., Shipin O.V., Polprasert C., Delaune D., et Kongchum M. Effect of salinity on adsorption and desorption of paraquat in Pak Phanang river sediment, Thailand. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 47, No. 12, pp. 1897-1908, 2012.

-O-

- 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.
- Orfao J.J.M., Silva A.I.M., Pereira J.C.V., Barata S.A., Fonseca I.M., Faria P.C.C., et Pereira M.F.R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 296, No. 2, pp. 480-489, 2006.

-P-

- 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-

- Randtke S.J., et Jepsen C.P. Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. *Journal of The American water Works Association*, Vol. 74, No. 2, pp. 84-93, 1982.

Bibliographie

- 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.

-S-

- Schnitzer M., et Khan S.U. Humic Substances in the Environment. Marcel & Decker, 1972.
- Sekar M, Sakthi V., et Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 279, No. 2, pp. 307-313, 2004.
- Snoeyink V.L., Weber W.J., et Mark H.B. Sorption of phenol and nitro-phenol by active carbon. *Environmental Science and Technology*, Vol 3, No. 10, pp. 918-930, 1969.
- Srivastava V.C., Mall I.D., et Mishra I.M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon : Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 47, No. 8, pp. 1269-1280, 2008.
- Stackelberg P.E., Gibs J., Furlong E.T., Meyer M.T, Zaugg S.D., et Lippincott R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, Vol. 377, No. 2-3, pp. 255–272, 2007.
- Szabo E., Pap Z., Simon G., Dombi A., Baia L., et Hernadi K. New insights on the simultaneous removal by adsorption on organoclays of humic acid and phenol. *Water*, Vol. 8, No. 21, pp. 1-13, 2016.

-T-

- Toth J. State equation of the solid gaz interface layer : *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae*, Vol. 69, pp. 311-317, 1971.
- Twort A.C., Ratnayaka D.D, et Brandt M.J. *Water Supply*, 5th Edition. Binnie Black & Veatch, 2000.

-W-

- Wang S., Boyjoo Y., et Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*, Vol. 60, No. 10, pp. 1401-1407, 2005.
- Ward T.M., et Getzen F.W. Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon. *Environmental Science & Technology*, Vol. 4, No. 1, pp. 64-67, 1970.
- Weber W.J. *Physiochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience, 1972.
- Weber W.J., Pirbazari M., et Herbert M.D. Potential mechanisms for removal of humic acids from water by activated carbon. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*, Vol 1, (Suffett I.H., et McGuire M.J., editors). Ann Arbor Science Publishers INC., 1980
- Wilke C.R., et Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *American Institute of chemical Engineers Journal*, Vol. 1, No. 2, pp. 264-270, 1955.
- World Economic Forum : <https://www.weforum.org/agenda/2015/08/which-countries-produce-the-most-waste/>, 2015.

-Y-

- Yedla S., et Dikshit A.K. *Abatement of Pesticide Pollution : Removal of organochlorine Pesticide from water Environment*. Narosa Publishing House, 2005.