REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L`ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DE SCIENCES



Mémoire

Présenté obtenir le diplôme de master

En chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique

Par :

Berrahal Souhila

Thème :

Contribution à l`étude du comportement des mélanges : matériaux naturels principes actifs

Soutenue publiquement le :	19 / 06 / 2025	devant le jury composé de :	
Mme. Benallel Hadjira	MCB	UYFM	Présidente
Mr. Atsamnia Djamel	MCA	UYFM	Examinateur
Mme. Boucherit Nabila	MCA	UYFM	Encadreur
Mme. ARBIA Wassila	MCB	UYFM	Co-Encadreur
Mr. Hentabli Mohamed	MAB	UHBBC	Invité

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Avant tout, nous remercions DIEU pour tout le courage et la force qu`il nous

A donne pour faire ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de faculté des sciences et sciences de la matière, université yahia farés Médéa dans le cadre de l`obtention du diplôme de Master.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur Dr. Boucherit Nabila enseignante à l`université de Médéa et Co promoture Dr.Arbia Wassila, pour l`excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d`étude, pour leurs gentillesse, leurs patience, sa disponibilité et surtout pour la bonne humeur qu`elle communiquent avec le monde.

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury Dr.Benallel Hadjira et Dr. Atsamnia Djamel.

Enseignantes à l`université d`Médéa pour l`intérêt qu`elle ont portées en acceptant d`examiner notre travail et de l`enrichir.

Un grand merci à nos familles, pour leur soutien inoubliable au cous de toutes nos années d`études, ainsi que nos que amies qui ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Enfin, nous tenons à exprimer nos gratitudes à l`ensemble des personnes qui ont attribué contribués de prés ou de loin lors de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui m`ont guidé durant le long de ce

Chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant

Toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me

Voir devenir ce que je suis, merci me parents

A mes très chers frères

A mes très chers sœurs

A tout ma famille sans exception.

A tous les ingénieurs de laboratoire

A tous mes amis

A tout la promotion 2025 chimie pharmaceutique

SOUHILA

ملخص
تهدف هذه الدراسة إلى تحضير مواد ماصة من بقايا نبات القسط الهندي، تشمل عينات مفعّلة بكلوريد الزنك (كتلة حيوية/كتلة كلوريد الزنك) حمض البنزويك، وكربونات منشطة مُحضَّرة عند درجتي حرارة (300 و500 درجة مئوية)، CA 500 و CA 300أظهرت تحاليل حيود الأشعة السينية أن المواد المحضرة ذات بنية غير متبلورة. أثبتت العينتان BA وCA500 فعالية جيدة في امتصاص الكلورتيتراسيكلين (CTC) عند pH 7 وpH 2 على التوالي. تم تطوير نموذج رياضي يوضح أن تركيز CTC الابتدائي وحجم المحلول هما العاملان الأكثر تأثيرًا في كفاءة الامتزاز، بينما تأثير باقي العوامل كان طفيفًا. سُجّلت كفاءة امتزاز قصوى بلغت 889.98 ملغ/غ في ظروف مثلى.
أظهرت دراسة الحركية أن الامتزاز يتبع آلية كيميائية وفق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة، وأن نموذج تمكين هو الأفضل لتمثيل سلوك الامتزاز، مما يدل على وجود تفاعلات مهمة بين السطح والمادة الملوثة، خاصة من نوع الهيدروفوبي والروابط الهيدروجينية.

الكلمات المفتاحية: التنشيط، الامتزاز، الكتلة الحيوية، التوصيف، الكربون المنشط، الكلورتتراسيكلين. تصميم تجريبي

Résumé

Cette étude a visé la préparation de matériaux adsorbants à partir du résidu de costus indien, comprenant des biomasses activées au chlorure de zinc (BA) et des charbons actifs préparés à 300 et 500 °C (CA300 et CA500).
L'analyse DRX a révélé que les matériaux sont majoritairement amorphes. Les échantillons BA et CA500 ont montré une bonne efficacité d'adsorption du chlortétracycline (CTC) aux pH 7 et 2 respectivement. Un modèle quadratique a été établi, indiquant que la concentration initiale en CTC et le volume de solution sont les facteurs les plus influents, tandis que les autres paramètres ont un effet négligeable.
Une capacité maximale d'adsorption de 889,98 mg/g a été obtenue dans des conditions optimales. L'étude cinétique a confirmé que le processus suit une chimisorption selon le modèle du pseudo-deuxième ordre. L'isotherme de Temkin s'est avéré la plus représentative, suggérant des interactions adsorbant–adsorbat importantes, notamment hydrophobes et par liaisons hydrogène

Mots clés : Activation, Adsorption, Biomasse, Caractérisation, Charbon actif, Chlortétracycline. Plan d'expérience.

Abstract
This study aimed to prepare adsorbent materials from Indian Costus residue, including biomass activated with zinc chloride (BA) and activated carbons produced at 300°C and 500°C (CA300 and CA500).
XRD analysis showed that the materials are mostly amorphous. BA and CA500 demonstrated good adsorption efficiency for chlortetracycline (CTC) at pH 7 and 2, respectively. A quadratic model was developed, indicating that the initial CTC concentration and solution volume are the most influential factors, while other parameters have negligible effects. A maximum adsorption capacity of 889.98 mg/g was achieved under optimal conditions.
Kinetic studies confirmed the process follows a chemisorption mechanism according to the pseudo-second-order model. The Temkin isotherm best describes the adsorption behavior, suggesting significant adsorbent–adsorbate interactions, particularly hydrophobic and hydrogen bonding.

Keywords: Activation, Adsorption, Biomass, Characterization, Activated Carbon, Chlortetracycline, Experimental Design.

SOMMAIRE

LISTRE DES FIGURES

LISTRE DES TABLEAUX

LISTRE DES ABRIVI

IntroductinGénérale……..….1

chapitreI Généralités : charbon actif et phénomène d´adsorption..... 3

I.1 Introduction..... 3

I.2 Le charbon actif..... 3

I.2.1 Définition 3

I.2.2 Les Différents formes du charbon actif..... 4

I.3 Propriétés de charbon actif..... 6

I.3.1 Propriétés physiques..... 6

I.3.2 Propriétés chimique..... 8

I.4 Fabrication du charbon actif 9

I.4.1 Carbonisation (pyrolyse)..... 9

I.4.2 Activation..... 9

I.4.2.1 Activation physique..... 10

I.4.2.2 Activation chimique 10

I.5 Régénération du charbon actif 12

I.6 Applications industrielles du charbon actif..... 13

II. Adsorption 14

II.1 Définition 14

II.2 Type d`adsorption..... 14

II.2.1 Adsorption physique (Physisorption) 14

II.2.2 Adsorption chimique (Chimisorption) 15

II.3 Mécanismes d`adsorption 16

II.3.1 Système ternaire adsorbant /adsorbat/solvant 16
II.3.1.1 Facteurs influençant l`adsorption 17
II.4 Types d`adsorbants 19
II.4.1 Les zéolithes 20
II.4.2 Gels de silice 20
II.4.3 Alumines activées 21
II.4.4 Tamis molèculaires carbones 21
II.4.5 Argiles 21
II.4.6 Charbons actifs 21
II.5 La cinétique d`adsorption 23
II.6 Isotherme d`adsorption 24
II.6.1. Classification 24
II.6.1.1. Isotherme de type I 24
II.6.1.2. Isotherme de type II 24
II.6.1.3. Isothermes de type III 24
II.6.1.4. Isotherme de type IV 24
II.6.1.5. Isotherme de type V 25
II.6.2. Classification selon Gilles et all 25
II.6.2.1. Classe L 26
II.6.2.2. Classe H 26
II.6.2.4. Classe C 26
II.6.3 Modélisation des isothermes d`adsorption 26
II.6.3.1. Modèle d`adsorption de Langmuir 26
II.6.3.2. Modéle d`adsorption de Freundlich 27
II.6.3.3. Modèle d isotherme d`adsorption de BRUNAUER /EMMET / TELLER (B.E.T) 28
II.6.3.4. Modèle de Temkin 28

II.7 Avantages les inconvénients 29
chapitreII : Les antibiotiques 31
II.1. Introduction 31
II.2 Définition du mot : antibiotiques 31
II.2.1 Types des antibiotiques 32
II.2.2 Classification des antibiotiques 32
II.2.3 Sources de contamination de l`environnement par les antibiotiques 34
II.2.4 Mode d´action des antibiotiques 35
II.3 Tétracyclines 35
II.3.1 Classification des tétracyclines 36
II.3.1.1. Cyclines naturelles 36
II.3.1.2. Cycline semi-synthétiques 37
II.4 Toxicité des tétracyclines : 37
II.5 Chlorotétracyclines 37
II.5.1 Définition 37
II.5.2 Structre de la Chlorotétracycline 38
II.5.3 propriétés physico – chimique 39
II.5.4 Propriétés pharmacocinétiques 40
II.5.5 Propriétés pharmacodynamique 41
II.6 Formes galénique de la chlorotétracycline 41
II.7 Présence et impact de chlorotétracycline dans l`environnement : 42
II.8 Traitement des effluents d'antibiotique 42
chapitreIII :Matériel et méthodes 43
III.1 Introduction : 44
III.2 Réactifs chimiques et matériel 44
III.3. Protocoles expérimentaux : 45
III.3.1. Préparation des matières adsorbantes 45

III.3.2. Techniques de caractérisation 49
a. Caractéristiques physico – chimiques des adsorbants 49
a.1. Détermination du pH à charge zero (pH pzc) 49
a.2. Détermination du potentiel zeta 50
a.3. Analyse spectrale par FTIR 51
III.3.3. Analyse par spectrophotométrie UV – visible de Chlorotétracycline 51
III.4. Etude de l`adsorption de CTC 53
III.4.1 Etude préliminaire : détermination du pH optimal 53
III.4.2. Etude de l'adsorption de la CTC sur la biomasse activée et le charbon actif 53
III.5. Caractérisation spectrale des produits d'adsorption par FTIR 57
III.5.1 Par FTIR 57
chapitreIV :Résultats et discussion 58
IV.1 Introduction 60
IV.2. Caractérisation des matériaux préparés 60
IV.2.1. Détermination des rendements 60
IV.2. Caractérisation des matériaux préparés 61
IV.2.1. Détermination du p**Hpzc** 61
IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra – Rouge 62
IV.3. Caractérisation spectrale de la CTC 67
IV.4. Etude de l'adsorption de la CTC 67
IV.4.1. Effet de pH 68
IV.4.2. Modélisation de l'étude de l'adsorption de la CTC 70
IV.5. Modéisation de la cinétique d'adsorption 78
IV.6 Modélisation des isothermes d'adsorption 79
IV.7. Caractérisation spectrale des précipités et des surnageant après adsorption de la CTC sur la CA500 et la BA 80
Conclusion Générale……..83

Références bibliographiques……

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralité : Le charbon actif et phénomènes d'adsorption

Figure I.1 : charbon actif 3
Figure I.2: charbon actif en poudre 4
Figure I.3:charbon actif se forme des grains 4
Figure I.4 : charbon actif extrudé 5
Figure I.5 :la structure poreuse de charbon actif 6
Figure I.6: Représentation schématique des microstructures du charbon 7
Figure I.7: Réprésentation schématique de la surface interne et externe d`un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micro-pores. 8
Figure I.8: Les Groupements de surface de charbon actif 9
Figure I.9: Digramme schématique de processus de la production de charbon actif. 11
Figure I.10: schéma simplifié représentant le phénomène d`adsorption. 14
Figure I.11: Schéma simplifié de physisorption et de chimisorption. 15
Figure I.12 : schéma du mécanisme de transport d`un adsorbat au sein d`un grain 16
Figure I.13 : caractéristique et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant / adsorbat / solvant 17
Figure I.14: les différents types d`adsorbants. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure I.15: Structure élémentaire des zéolithes 20
Figure I.16: les étapes de la cinétique d`adsorption. 23
Figure I.17: classification des isothermes d`adsorption 25
Figure I.18: classification des isothermes d`adsorption selon Giles et al 25

Chapitre II : Les antibiotiques

Figure II.1 : Mode d´action des antibiotiques 35
Figure II.2 : Structure chimique générale des tétracyclines ..... 36**Erreur ! Signet non défini.**
Figure II.3 : Structure de base de la Chlorotétracycline et de sites de liaison des métaux 38
Figure II.4: Mécanisme d`action de Chlorotétracycline. 41

Chapitre III : Matériel et méthodes

Figure III.1 : Différents étapes de préparation et de récupération de la biomasse végétale. 46
Figure III.2 : Activation de la biomasse 47
Figure III.3 : Charbon actif 300 °C (a) et 500 °C (b) 47
Figure III.4 : Etapes de lavage du charbon actif 48
Figure III.5 : Etapes de broyage et tamisage des matières adsorbants 49
Figure III.6 : Spectroscope infrarouge (FTIR) 51
Figure III.8 : Spectrophotomètre UV- visible 52
Figure III.9 : Solutions filles de CTC à différentes concentrations 53
Figure III.10: Schéma descriptif du protocole expérimental des essais d`adsorption 54

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV.1 : Détermination du pH_{pzc} de charbon actif (500°C) 61
Figure IV.2 : pH isoélectrique (pH_{pzc}) de costus indine activée 62

Figure IV.3 : Spectre FTIR du résidu d'extraction du costus indien brut. 62
Figure IV.4: Spectre FTIR de la biomasse du costus indine activée 63
Figure IV.5 : Spectre FTIR de charbon actif à 300 ℃ 63
Figure IV.6 : Spectre d`absorption UV-Vis de la molécule CTC (10mg/L) 66
Figure IV.7 : Courbe d`étalonnage de la CTC 66
Figure IV.8: Spectre FTIR de la CTC 67
Figure IV.9: Effet du pH sur l'adsorption de la CTC sur la BA et le CA500, pour une masse d'adsorbant de 10 mg et un volume de 50 ml à température ambiante. 68
Figure IV.10: Effets des facteurs sur les réponses (qe), cas du BA. 73
Figure IV.11: Effets des facteurs sur les réponses (qe), cas du CA500 73
Figure IV.12: Corrélation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées de la quantité adsorbée sur le BA 77
Figure IV.13: Corrélation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées de la quantité adsorbée sur le BA 77
Figure IV.14: Spectre FTIR de CA 500 après adsorption de la CTC 80
Figure IV.15: Spectre FTIR de BA après adsorption de la CTC 82

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités : Charbon actif et phénomènes d'adsorption
Tableau I.1: comparaison entre le CAP et CAG..... 5
Tableau I.2: classification de pores. 7
Tableau I.3: application industrielle du charbon actif 13
Tableau I.4: comparaison entre l`adsorption physique et chimique 15
Tableau I.5: principes caractéristique physique des adsorbants 20
Tableau I.6 : Principe classes d`adsorbants et leurs propriétés 22
Chapitre II : Les antibiotiques
Tableau II.1: Différentes familles d'antibiotiques cassées selon leurs mode d´ action 33
Tableau II.2: Groupements attribués aux radicaux de la tétracycline. 36
Tableau II.3: caractéristiques du chlorotétracycline utilisé. 39
Tableau II.4 :Principales méthodes de traitement des molécules de tétracyclines. 43
Chapitre III : Matériel et méthodes
Tableau III.1 : Liste des réactifs chimiques et du matériel utilisés. 45
Tableau III.2: Facteurs et domaine d'étude. 56
Chapitre IV : Résultats et discussions
Tableau IV.1: Rendement d'activation chimiques des BA et pertes en poids après activation thermique pour les CA, en fonction du taux d'imprégnation $ZnCl_2$ 60
Tableau IV.2: les nombres dondes carctrristiques de BB BA, CA300 et CA 500 64
Tableau IV.3: Paramètres de la régression linéaire du CTC 67
Tableau IV.4: Attribution des bandes de vibration IR de la CTC 68
Tableau IV.5: Résultats statistiques de model d'efficacité d'adsorption sur la BA et le CA500 71
Tableau IV.6: Résultats statistiques des coefficients scalaires du modèle 76
Tableau IV.7: Modélisations des cinétiques d'adsorption de la CTC sur le CA500 et la BA .. 78
Tableau IV.8: parapetres cinetiques des modeles utilises 79
Tableau IV.9: Principales bandes d'absorption IR de la CTC, et la CA500 avant et après adsorption de la CTC..... 81

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification	Unité
Abs	Absorbance	
AB	Antibiotique	
ADN	Acide désoxyribonucléique	
ARNm	Acide ribonucléique messager	
ARNt	Acide ribonucléique de transfert	
BA	Biomasse activée	
BB	Biomasse brute	
B_T	Constante associée à la chaleur d`adsorption	(J/mol)
CA	Charbon actif	
CTC	Chlortétracycline	
CMEO	Concentration maximale en effets de observés	(g/L)
DF	Degree of freedom ou degré de liberté	
F	Facteur de variabilité	
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
MS	Moyenne des carrées	
n	Constante de Freundlich	
P	Facteur de propabilité	
pH	potentiel d'hydrogène	
pHpzc	potentiel d'hydrogène au point de charge zéro	
pH_i	pH initial	

Abréviation	Signification	Unité
pH_f	pH final	
qe	Quantité absorbée par unité de masse en équilibre	(mg/g)
qt	Quantité absorbée par unité de masse au temps t	(mg/g)
R^2	Coefficient de corrélation des régressions linéaires	[1]
Rdt	Rendements de transformation	%
Ra	Rendement d´activation	%
SS	Sums of squares ou Somme des carrées	
STEP	Stations D'épurations	
SNC	Système Nerveux Central	
TC	Tétracycline	
tr/min	Tour par minute	
UV- Vis	Spectrophotométrie Ultra – Violet Visible	

Introduction Générale

L`eau est un constituant fondamental de la vie, recouvrant 72 % du globe terrestre. Ce pourcentage lui attribue l`aspect d`abondance sur terre, alors que 97,2 % de la masse d`eau est formée par de l`eau salée (océan et mers) et seulement 2,8 % d`eau douce (2,15 % sont stockés sous forme de glaciers). Par conséquent, les réserves d`eau douce directement utilisables par les êtres humains ne constituent que 0,65 % de la masse globale d`eau de notre planète. Ce patrimoine mondial de l`humanité n`est pas si abondant et est répartie inégalement, sa protection est donc une préoccupation majeure pour l`ensemble de la planète, ces contaminants récents enregistrés durant ces dernières décennies, dans les milieux aquatiques à savoir les produits d`origine pharmaceutique à usage humain et vétérinaire [1] .

Les produits pharmaceutiques (ou médicaments) sont des substances actives sur les organismes vivants, humains ou animaux. Leur présence dans l`environnement pose la question de leurs actions potentielles sur des organismes non cibles ces molécules présentent une toxicité pour l`homme à des doses plus ou moins fortes, elle est décrite lors de l`acceptation des dossiers d`autorisation de mise sur le marché. Elles sont classées en fonction de leurs actions curatives ou préventives : analgésique, anti – épileptiques, hypolipémiants, anti – hypertenseurs, antibiotiques et autres. La dernière classe de médicaments fait plus particulièrement l`objet d`études de par leurs effets produits sur les souches bactériennes [2] .

L'utilisation excessive et non contrôlée des antibiotiques entraîne des effets négatifs qui touchent l'homme, les animaux, les plantes et l'environnement. Chez l'homme, elle favorise l'émergence de bactéries résistantes, rendant les traitements médicaux moins efficaces. Chez les animaux, elle perturbe leur croissance naturelle et facilite le transfert de germes résistants à l'homme par la chaîne alimentaire. Pour les plantes, l'utilisation d'antibiotiques comme agents phytosanitaires appauvrit la fertilité des sols. Enfin, au niveau environnemental, ces substances déséquilibrent les écosystèmes, réduisent la biodiversité et provoquent la contamination des sols et des eaux. [3] .

Les tétracyclines (TC), constituent un groupe d'antibiotiques à large spectre largement utilisés en thérapie humaine, en aquaculture et dans les médicaments vétérinaires pour le traitement des maladies infectieuses. Les tétracyclines sont utilisés dans la lutte contre diverses maladies infectieuses bactériennes, ainsi que comme stimulateurs de croissance dans l'élevage. La molécule de chlortetracycline est faiblement absorbé (jusqu'à 50 %) par l'homme et le tube digestif des animaux, et la fraction non absorbée de cette molécule est excrétée dans l'urine et

les selles sous forme de composé original non métabolisé. Cependant, la dégradation naturelle des résidus de CTC est difficile. Toutefois, étant donné que les stations d'épuration sont les principales sources de contaminants microbiens émergents dans le système aqueux et qu'elles sont incapables d'éliminer efficacement les chlortetracyclines Les résidus de chlortétracycline dans l'environnement représentent une véritable source d'inquiétude en raison de leurs multiples effets néfastes. Sur le plan environnemental, ils entraînent la pollution des eaux et des sols, et perturbent l'équilibre biologique des micro-organismes essentiels aux cycles naturels des matières. Chez l'homme, ces résidus augmentent le risque d'infections bactériennes résistantes aux antibiotiques, rendant les traitements médicaux plus complexes. Chez les animaux, ils provoquent l'accumulation d'antibiotiques dans leurs tissus, qui peuvent ensuite être transmis à l'homme par la chaîne alimentaire. De plus, la présence continue de ces composés dans les milieux naturels réduit l'efficacité des stations d'épuration et diminue la qualité de l'eau, mettant ainsi en danger la santé publique et les ressources hydriques à long terme.

En guise de réponse à cette problématique, plusieurs techniques ont été utilisées pour l`élimination de certains polluants à savoir : l`électrolyse, la filtration membranaire, la coagulation-floculation, les échanges d`ions, les méthodes d'oxydation chimiques, et l`adsorption. Parmi ces technologies, la méthode d'adsorption a fait l'objet d'une grande attention en raison de son efficacité, de sa rentabilité, de son faible coût d'exploitation et de son large éventail de matériaux de base. Actuellement, l`adsorption sur charbon actif est la technique la plus adaptée pour l`élimination de polluants en phase aqueuse ou gazeuse. Cette technique répondre à cause de sa grande capacité d`épurer des eaux contaminées, liée à la grande surface spécifique et au développement de la porosité des adsorbants. Malheureusement, ces méthodes de dépollution sont onéreuses à cause du prix de la matière première utilisée (le charbon actif). De plus, les pays en développement ne disposent pas de moyens de s`en procurer pour faire des traitements à long terme. Ce qui a conduit à la mise au point de nombreux procédés de fabrication de charbon actif bon marché à partir des matières végétales riches en carbone, ayant une efficacité comparable à celle des charbons commerciaux [4] .

Pour atteindre l'objectif ciblé, le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est présenté sous forme de quatre chapitres :

- Le premier chapitre, en partie généralités pour la préparation de charbon actif est pour la deuxième partie en détaille les phénomènes d'adsorption.
- Le second chapitre, représente les antibiotiques en générale est en détail pour la chlortétracycine.
- Le troisième chapitre, détaille l'ensemble des méthodes expérimentales, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'optimisation de l'élimination de la Chlortétracycline par le procédé de l'adsorption.

Enfin, notre manuscrit se terminera par une conclusion générale les résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives pouvant être envisagées à venir.

chapitreI

Généralités : Charbon actif et phénomènes d`adsorption

I.1 Introduction

L`utilisation et l`application du charbon actif en tant qu`adsorbant polyvalent sont connues dans le monde entier. Certains utilisent le charbon actif pour la purification de l`air et d`autres pour. Le traitement des déchets. Les travaux antérieurs expliquent et de soutiennent l`utilisation du charbon actif et mentionnent que le charbon actif peut être considéré comme le « matériau du futur » en raison de son utilisation polyvalente dans les domaines de la médecine, du traitement de l`eau et de l`air de ses très bonnes caractéristiques adsorbants [5] .

Toutefois, l`adsorption est l`un des processus les plus efficaces du traitement avancé des eaux usées, qui réduit les traces de déchets organiques dangereux et inorganiques laissés dans les effluents après le traitement conventionne. Elle est également utilisée pour éliminer les composés inorganiques et organiques toxiques des eaux souterraines contaminées. Cependant, dans le traitement de l`eau, la méthode la plus utilisée est l`adsorption sur la surface du charbon actif [6] .

I.2 Le charbon actif

I.2.1 Définition

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA ou CAC charbon actif commercial). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés de couleur noire, insoluble, sans odeur ni saveur, obtenus par la pyrolyse par de substance organiques et lavés à l`acide pour éviter tout relargage de produits toxiques (figureI.1). Le charbon actif sont produits à partir des différents ressources comme le bois, les coques de noix de coco, et la houille. Tout matière organique à base de charbon peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de cas matières premières ainsi que le propriétés recherches sur le produit final orientent le choix de l`utilisateur [7] .



Figure I.1 : charbon actif [8] .

I.2.2 Les Différents formes du charbon actif

Le charbon actif être utilisé sous plusieurs formes, on distingue, dont les principales sont :

1. **Charbon actif en poudre**

Le charbon actif en poudre (CAP)présente une granulométrie de 100 micromètre avec un diamètre moyen compris 15 et 25 mm, il a une large surface externe et un faible profondeur des pores, ce qui résulte une vitesse d`adsorption très rapide, Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux [9] .



Figure I.2: charbon actif en poudre [10]

2. **Charbon actif en grain**

Le charbon actif en grain présente une taille des particules supérieure à 1mm, il est caractérisé par un faible diamètre des pores, une grande surface interne est un surface externe relativement faible (figure I.3), ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse [11] .



Figure I.3:charbon actif se forme des grains [11]

3. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé présente une forme cylindrique avec diamètre allant de 0.8 à 5 mm (figure I.4), il est utilisé généralement pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière [12] .

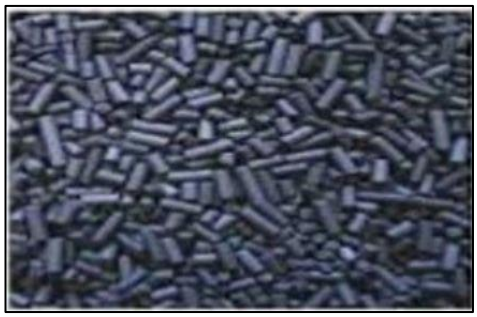


Figure I.4 : charbon actif extrudé [12].

Les principales différences entre le charbon actif en poudre et en grain sont indiquées dans le **Tableau (I.1).**

Tableau I.1: comparaison entre le CAP et CAG [13] .

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

I.3 Propriétés de charbon actif

I.3.1 Propriétés physiques

a. Structure

La structure atomique du charbon actif est depuis longtemps le sujet de recherche. Ce n`est que récemment que cette structure a été imagée sur (la figure 1.5). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis d`obtenir des images de la structure atomique d`un charbon actif commercial équivoque l`organisation des cycles carbonés [14]

Ainsi, la structure des charbon actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, comparable à du papier chiffonné [14] .

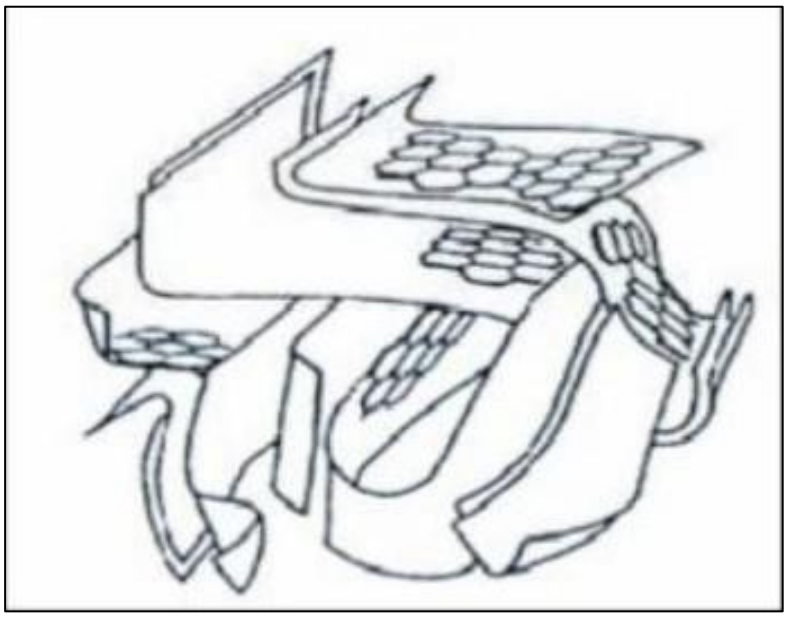


Figure I.5 :la structure poreuse de charbon actif [15] .

b.Texture

La texture d`un solide est définie par la structure poreuse et la surface spécifique .on distinguer les trois catégories de pores qui sont notés précédemment (les macrospores> 50nm, les mésopauses compris entre 2 et 50 nm et les micropores < 2nm les charbons actifs qui sont obtenus par l`activations chimique possèdent généralement une large gamme de porosité dans laquelle les micropores (pores de transports) sont reliés aux mésopauses puis aux macropores(pores des transports) qui débouchent vers l`extérieur . En revanche, Les charbon actif obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface

extérieur [16] .

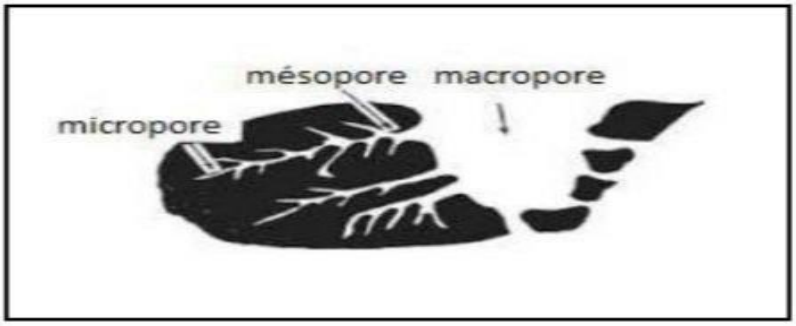


Figure I.6: Représentation schématique des microstructures du charbon

Actif [17] .

Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l`indique le tableau (I.2).

Tableau I.2: classification de pores [18] .

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m2/g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	$600 - 1500$	$0.2 - 0.6$
Mésopauses	$2 - 50$	$20 - 70$	$0.02 - 0.1$
Macrospores	> 50	$0.5 - 2$	$0.2 - 0.8$

c.Surface spécifique

La surface spécifique d`un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m/g. en fonction du matériau d`origine, du type d`activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surfaces spécifiques peuvent s`étendre de 400 à 2000 m^2/g. leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptées à différents usage. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d`un gaz adsorbé à basse température (généralement l`azote à 77°k)et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules [18] .

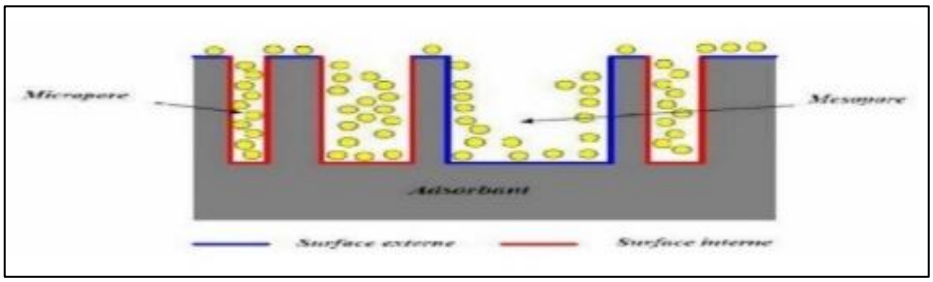


Figure I.7: Réprésentation schématique de la surface interne et externe d`un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micro-pores [19] .

I.3.2 Propriétés chimiques

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxylique, phénolique, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l`origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acides – basiques en résumes dans (la figure I.7) [19].

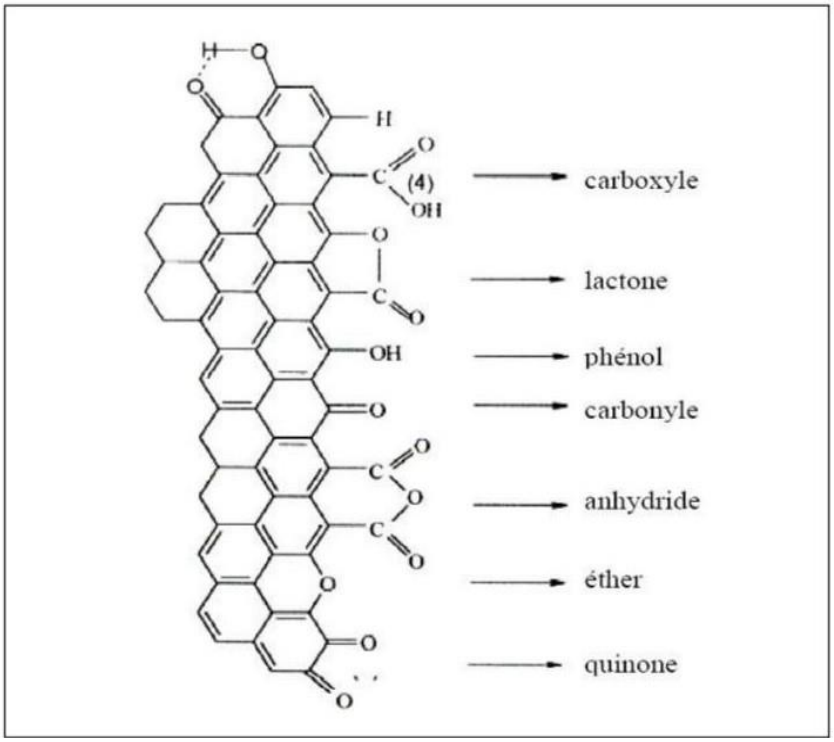


Figure I.8: Groupements de surface de charbon actif [20]

I.4 Fabrication du charbon actif

I.4.1 Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique (pyrolyse) des matière carbonées : les espaces autre que le carbone sont éliminées .cette étape s`effectue à des températures comprises entre 600 et 800 ℃ en présence de sels métallique et sous un courant continu de gaz inerte (absence d`oxygène).la microstructure de base se développe vers 500 ℃ mais les pores ainsi formes contiennent divers produits de décomposition .Elle est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils Une simple carbonisation n`aboutit pas des produits ayant une capacité d`adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettent pas d`être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire[20].

I.4.2 Activation

L`activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et à créer des fonctions de surfaces (généralement oxydées) qui sont à l`origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

I.4.2.1 Activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d`environ 600 ℃ pendant 6 à 8 h l`activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 ℃) en présence d`un mélange faiblement oxydant de vapeur d`eau et de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

La réaction se développant plus facilement suivant des directions ou le moins dense, elle crée « tunnels » ce qui développe la microporosité [21].

I.4.2.2 Activation chimique

La carbonisation et l`activation sont réalisées simultanément 400 et 600 ℃ en présence d`acide phosphorique ou de chlorure de zinc, le sulfure de potassium, l`acide sulfurique, des sels de cuivre ou la potassium et l`acide nitrique. Ce agent interviennent comme catalyseur par d`oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores, la fabrication s`achève par des opération de granulations de tamisage et de conditionnement [22].

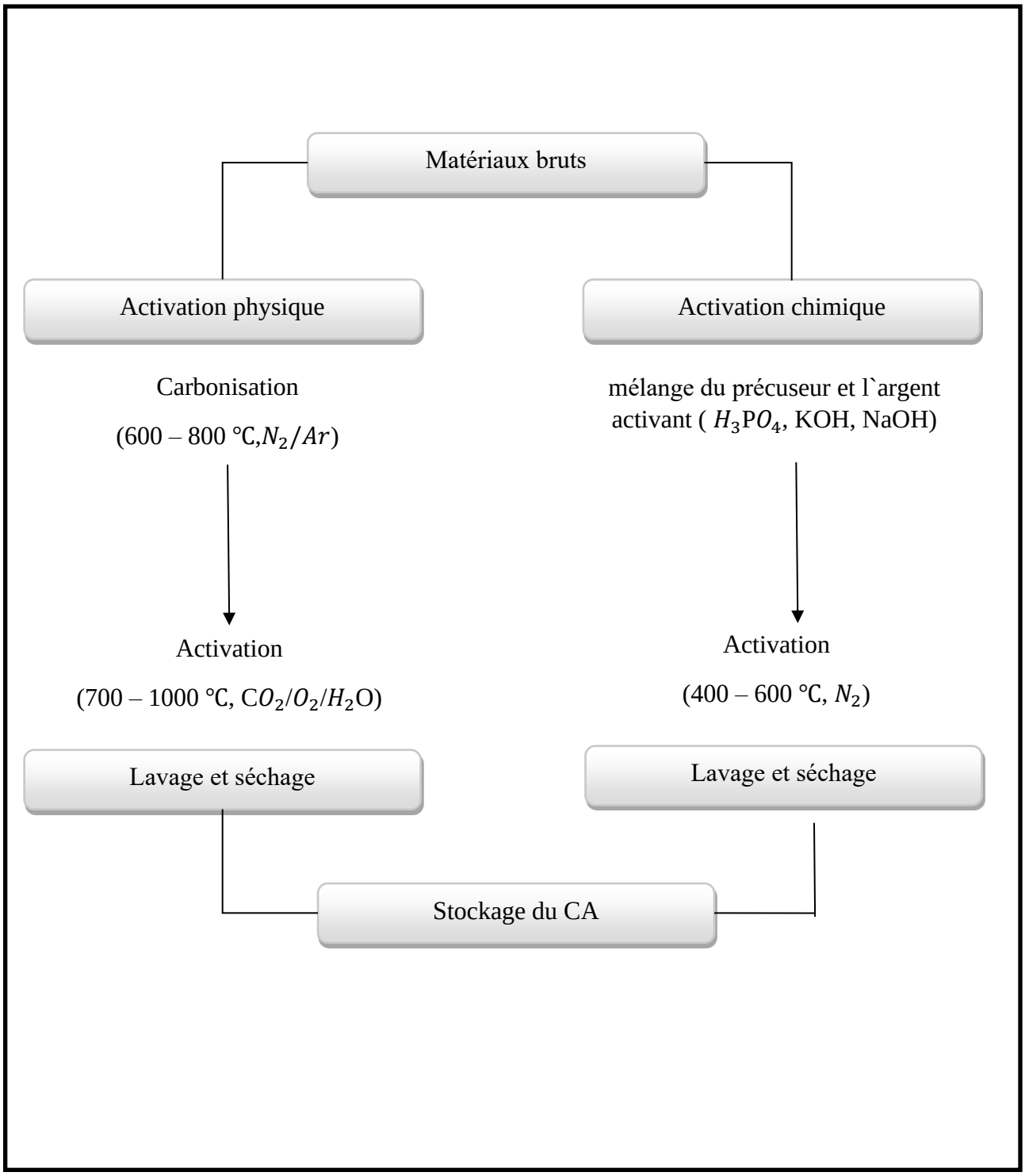


Figure I.9: Digramme schématique de processus de la production de charbon actif.

I.5 Régénération du charbon actif

L`utilisation du charbon actif comme un adsorbant peut provoque avec le temps une saturation de la surface poreux de ceci. Donc il faut le régénéré. Les principales méthodes de régénération sont :

A. Réactivation à la vapeur

Les charbons actifs qui adsorbent les produits très volatiles, leur surface peuvent être réactivée à la vapeur. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface de graine de charbon, le chauffage du charbon actif dans c`est très rapide, les molécules d`eau s`adsorbent et chassent les molécules présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et les composés seront désorbés [23].

B. Réactivation thermique

En raison de leur simplicité et de son faible cout, la régénération thermique est la méthode la plus utilisée pour la réactivation de la surface du charbon actif . Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brulant Les matière organiques adsorbées par Les charbon actif . Au cours de cette méthodes le chauffage du charbon actif se fait à environ 850℃ sous atmosphère controlée les composés volatils qui sont adsorbées sur une surface du charbon actif éliminés ainsi que les composés moins volatiles sont décomposés ou dégradés et la surface spécifique de ce charbon est ainsi régénérée [24].

C. Réactivation biologique

On utiliser des bactéries dans cette méthodes de régénération même elle n`a pas encore été appliquée à l`échelle industrielle [25] .

D. Réactivation chimique

Ce procédé fait à un solvant utilisé à une température de 100℃ et avec un pH important. Cette méthode est utilisée pour minimiser les pertes de charbon actif (1%). Les polluants sont ensuite détruite par incinération [26].

I.6 Applications industrielles du charbon actif

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent explique son large spectre d`application dans de nombreux domaines du génie des procédés le tableau 2 présent les principales utilisations du charbon actif.

Tableau I.3: application industrielle du charbon actif [27] .

Domaine d`applications	Utilisations
Industrie alimentaire	Décoloration des sucres et des huiles alimentaires. Elimination de la caféine de cofé.
Industrie pharmaceutique	Purification et séparation des antibiotique, des vitamines et des hormones après l`étape de fermentation.
Pétrochimie	Elimination des hydrocarbures des flux de vapeurs condensées.
Extraction de l`or	Après la dissolution de l`or dans le cyanure, le complexe formé est adsorbé sur charbon actif après l`adsorption, l`or est récupéré par élution à l`aide d`une base forte et des solvants organique.
Traitement des gaz	Elimination des composés organiques volatils. Désulfuration et contrôle des émissions industrielles.
Récupération des solvants	Récupération des solvants, qui se vaporisent comme l`acétone, le toluène, Le xylène et le benzène, employés dans l`industrie des peintures, des polymères et d`imprimerie.
Semi – conducteurs	Production de l`air ultra – pur.
Filtration des cigarettes	Elimination de la nicotine et d`autre composés toxique des fumées de cigarette.
Masque à gaz	Le charbon actif est mis dans le masque pour adsorber les composés dangereux.

II. Adsorption

II.1 Définition

La technique de l`adsorption est idéal pour le traitement d`une grande variété de composés toxique présent dans notre environnement. Elle est principalement utilisée pour le traitement de l`eau et de l`air [28] L`adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou liquides sont fixées sur la surface des adsorbants (figure I.11). Cette méthode basée sur une rétention de superficielle réside dans la modification de la composition du couple : solvant – soluté retenu : adsorbant à la surface de l`adsorbant, dont les matériaux ayant une surface spécifique et une capacité d`extraction élevée, rendent cette méthode la plus utilisée tel que les charbons actifs. Les argiles, les gels de silice sont également utilisés via cette méthode [29]. Le principe de base du processus d`adsorption est la variation de l´énergie de surface de l´adsorbant. La nécessité de stabiliser l´énergie de surface entraîne des interactions entre la surface de l`adsorbant et les molécules d`adsorbant.

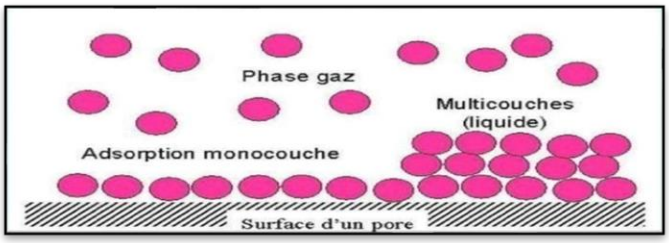


Figure I.10: schéma simplifié représentant le phénomène d`adsorption[30].

II.2 Type d`adsorption

Il y a deux type d`adsorption physiques et chimiques (Figure I.11)

II.2.1 Adsorption physique (Physisorption) :

C`est un phénomène met en jeu de faibles interactions entités moléculaires comme les forces de van der waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L`adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique rapide et généralement limite par les phénomènes de diffusion.

La force des interaction mises en jeu peut être estimée par l`énergie d`adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ / mol et considérée comme faible l`adsorption est donc favorisée par un baisse de la température et peut se faire monocouche ou multicouches [31] .

II.2.2 Adsorption chimique (Chimisorption) :

L`adsorption chimique ou est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes elle résulte d`une interaction chimique entre molécules d`adsorption composant la surface du solides et les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques [32].

Le résulte d`une interaction chimique qui se traduit par un transfert d`électrons entre le solide et adsorbat. Il y a alors formation d`un composé chimique á la surface de l`adsorbant. Ce type d`adsorption se développe à haute température et met en jeu enthalpie de transformation élevée .la différentes entre l`adsorption elle résume sur les la figure (I.12) et le tableau (I.2) :

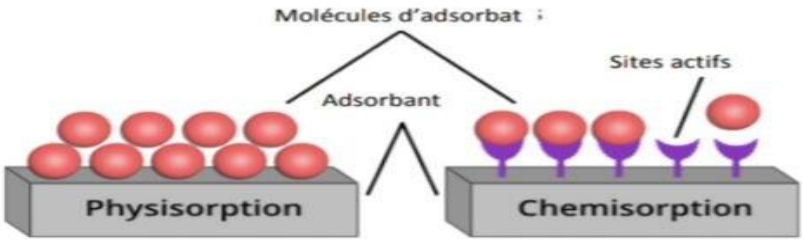


Figure I.11: Schéma simplifié de physisorption et de chimisorption [33] .

Tableau I.4: Comparaison entre l`adsorption physique et chimique [34] .

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Température	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d`adsorption	Environ 5 Kcal/mol	Environ 10 Kcal/mol
Liaisons	Physique : van der waals	Chimique
Cinétique (vitesse d`adsorption)	Rapide et réversible	Lent et irréversible
Spécificité	Processus non spécification	Processus très spécification
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Distances entre molécules et surface de solide	Grande	Petite
Energies de liaisons	0 – 40 kj/mol	> 40 kj /mol

II.3 Mécanismes d`adsorption :

Au cours de l`adsorption d`une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l`adsorbant tell que : ce processus s`opère au sein d`un grain d`adsorbant en plusieurs étapes [35].

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores
3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des surfaces des pores à l`échelle d`un grain d`adsorbant.
4- Adsorption : qui correspond à la fixation des molécules d`adsorbat sur la surface interne de l`adsorbant. Cette étape que s`établissent les liaisons d`interaction adsorbat – adsorbant.

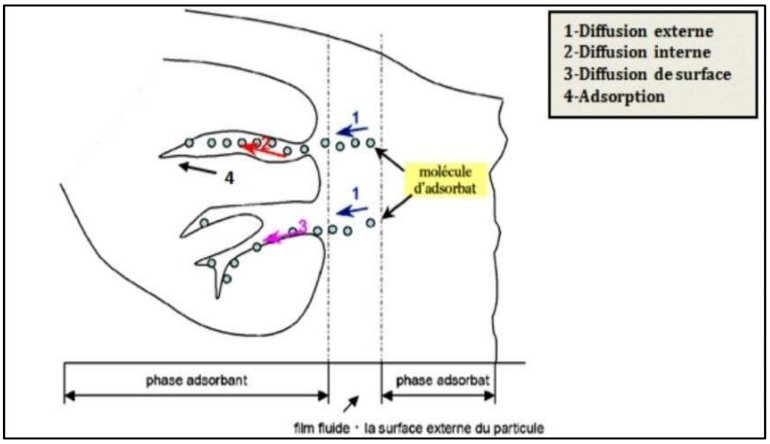


Figure I.12 : schéma du mécanisme de transport d`un adsorbat au sein d`un grain [36] .

II.3.1 Système ternaire adsorbant /adsorbat/solvant

L`adsorption se produit lorsque la substance chimique (connue sous le nom d`adsorbat) est partagée entre la solution aqueuse (solvant) et le solide.

L`adsorption comprend trois paramètres : l`adsorbant, l`adsorbat et la solution. Il s`agit d`un système ternaire composé de trois composants. Chacun ayant ses propres caractéristiques. Il est

donc nécessaire de prendre en considération les diverses interactions qui peuvent se produire se produire dans le système ternaire décrit dans (la figure I.13) [36].

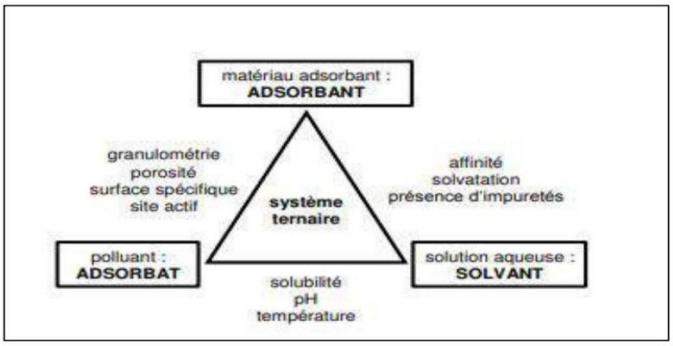


Figure I.13 : caractéristique et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant / adsorbat / solvant [37]

II.3.1.1 Facteurs influençant l`adsorption : [37;38]

a. Température

L`adsorption physique s`effectue à des basses températures que l`adsorption chimique demande des températures plus élevées

b. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans tout études d`adsorption du fait qu` il peut influencer à la fois la structure de la structure de l`adsorbant et de l`adsorbat ainsi que le mécanisme d`adsorption.

c. Solubilité de l`adsorbat

La solubilité d`un adsorbat joue un rôle lors de son adsorption plus la solubilité est grand plus faible sera l`adsorption on constante que les capacité d`adsorption suivent l`ordre inverse des solubilités.

d. Surface spécifique

Plus Le surface spécifique est grande, plus on aura meilleure adsorption.

e. Polarité

Un soluté polaire aura plus d`affinité pour un solvant ou pour l`adsorbant polaire. Il faut que l`adsorbant et l`adsorbat soient de polarité voisine.

f. Structure moléculaire de l`adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules á fixer est grande, plus le remplissage des pores s`effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles.

g. Taille des molécules adsorbées

La taille de molécule est également à prendre en compte puisque l`encombrement de la molécule peut l`empêcher d`atteindre des d`adsorption situés dans les plus petits pores. D`un point de vue purement mécanique, Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l`adsorbant pour que celle-ci puisse diffuse rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d`adsorption [39] .

h. Solubilité

Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et soluté (adsorbat) ce qui va diminuer la capacité d`adsorption car il faut que les farces d`attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et solvant avant que le soluté ne soit adsorbé [40] .

i. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

Un soluté polaire aura plus d`affinité pour le composé le plus polaire entre le solvant et l`adsorbant [41] .

j. Présence de Co – adsorbats [42] .

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

II.4 Types d`adsorbants

Plusieurs types d`adsorbants peuvent êtres distingués. Le diagramme de la figure (I.14) détaille les différents types.

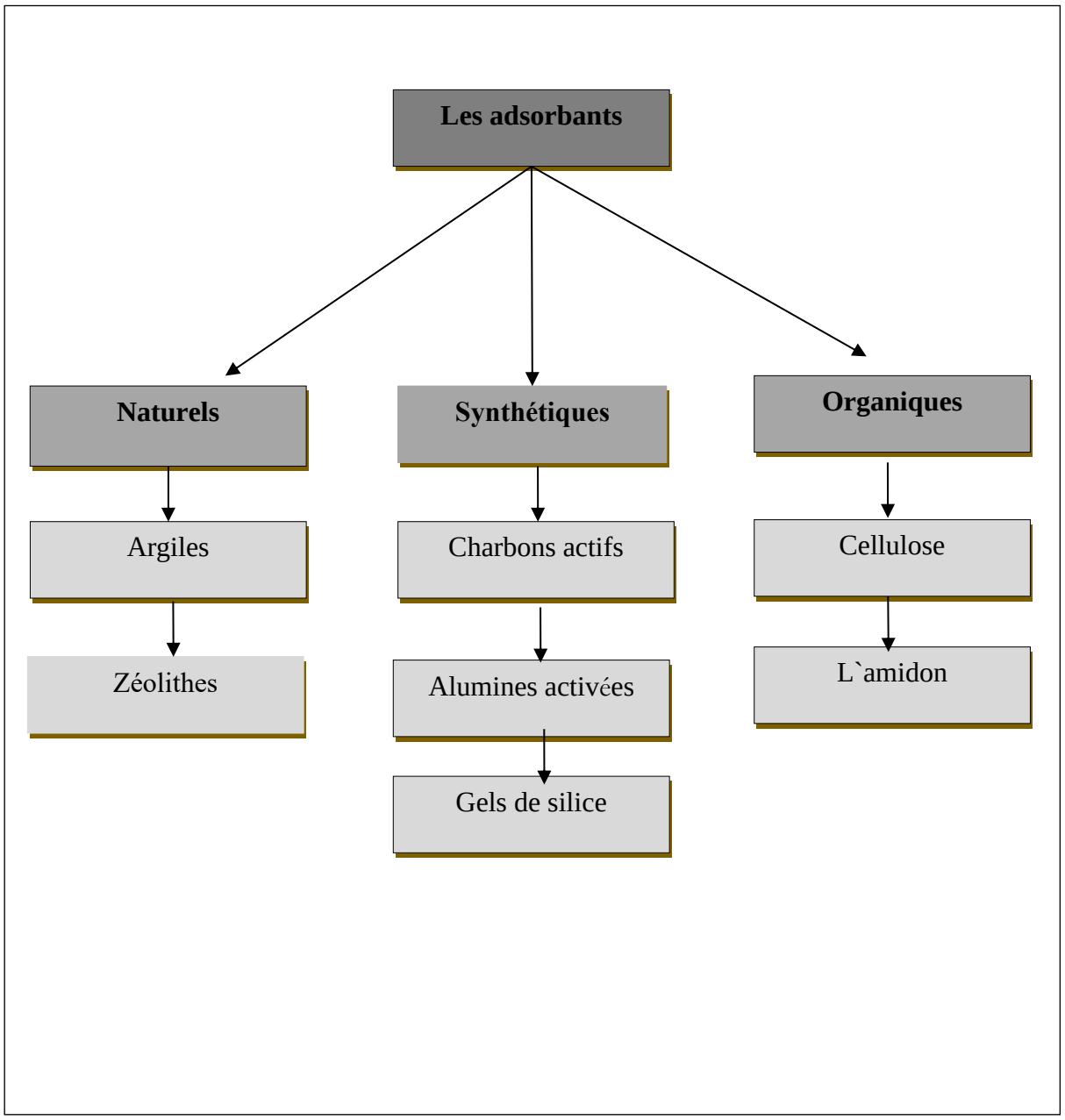


Figure I.14: les différents types d`adsorbants.

Ainsi Les caractéristiques physiques des adsorbants sont résumes sur **le tableau (I.4)**

Tableau I.5: principales caractéristique physiques des adsorbants [43] .

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Taille de pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique Apparente(kg/m^3)
Charbon actif	400– 2000	1 – 4	0.4 – 0.8	300 – 600
Zéolites	500 – 800	0,3 –0,8	0.3 – 0.4	600 – 750
Gels de silice	600 – 800	2 – 5	0.4 –0.5	700 – 800
Alumines activées	200 – 400	1 – 6	0.3 – 0.6	800 – 950

II.4.1 Les zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux poreux d`aluminosilicates la structures primaire consiste en un assemblage de tétraétraédres de SIO4 et ALO4, ces éléments s`assemblent par la mise en commun d`atomes d`oxygène pour formes une structure secondaire qui peut être sous formes des cubes [44].

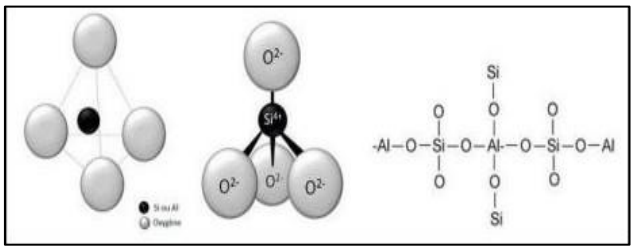


Figure I.15: Structure élémentaire des zéolithes [45].

II.4.2 Gels de silice

Le gel de silice est un adsorbant de la composition chimique SIO4, n H2O C`est un matériau qui a une distribution assez large de dimensions de pores avec une surface interne relativement polaire le gel de silice est utilise dans plusieurs applications comme le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures [46].

II.4.3 Alumines activées

Les oxydes d`aluminium sont des solides extrêmement poreux amorphes et partiellement hydrates de formule chimique AL2O4.n H2O fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique. Il sont couramment employés pour le séchage des gaz, élimination de l`eau dans les liquides et la séparation des composés aromatiques [47].

II.4.4 Tamis molèculaires carbones

Les tamis molèculaires carbones sont solides carbones obtenus par le même processus de fabrication des charbons actifs. Ces solides possèdent une distribution très fine de taille de pores due au traitement thermique de surface [48].

II.4.5 Argiles

Du point de vue minéralogique les argiles sont des roches sédimentaires silicoalumineuses, Cnostituées de variétés de minéraux très fins. Se sont des mélange de minéraux argileux et d`impuretés cristallines sous formes de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le composition des argiles dépend d`une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiqes et granulométriques, les constituants fndamentaux de cette roches sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que les quartz, les carbonates, les oxydes [49].

II.4.6 Charbons actifs

Le charbon actif également appelé charbon activé est matériau noir contiennent un fort pourcentage de carbone, il est principalement sous formes granulaire ou poudre pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De parte de leur porosité la surface développée par le charbon actifs est énorme, un gramme de charbon actifs porosité la surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m^2/g cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d`adsorption [50].

A l`issu de leurs propriétés de surface intéressantes, on distingue cinq grandes classes d`adsorbants les plus utilisés dans le domaine industriel, à savoir : les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice et le charbon actif, (le tableau I.5) détaille les propritétés de ces classes d`adsorbants.

Tableau I.6 : Principe classes d`adsorbants et leurs propriétés [51].

	Origine (précurseur)	**Méthodes d`obtention et principales caractéristique**
Les charbons actifs	Charbon ou matériau végétal	-Préparés par pyrolyse -Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
Les zéolithes	Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale ($AL O_2$M, n$Si O_2$)(M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, n≥ 1)	- cristaux de synthèse - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique
Les alumines activées	AL_2O_3 ,0.5 H_2O	-Produits de synthèse -surface couvert de groupement ALOH - adsorption préférentiel par liaison hydrogène - adsorbants amorphes moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique *150 à 300* m^2/g
Les gels de silice	(SiO_2) ,(H_2O)x	-procédé hydrothermal. (formation du [Si $(OH)_4$]puis polycondensations progressive). - surface couverte de groupements Si OH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène.
Le noir animal	Os d`animaux	- carbonisation en absence d`air - surface spécifique de l`ordre de 120 m^2/g
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes	- produits naturel, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des zéolites.

II.5 Cinétique d`adsorption :

La connaissance des paramètres de l`équilibre d`adsorption permet de déduire les capacités d`adsorption d`un support la détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l`allure des courbes. Le transfert d`un adsorbant de la phase liquide vers site d`adsorption, représenté par la figure (I.16), fait intervenir les étapes suivantes.

- **1ère étape :** transfert de l`adsorbant de la phase liquide vers la couche limite du film liée à la particules solide (par confection ou diffusion) étape très rapide.
- **2ème étape :** transfert de l`adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de l`adsorbant étape rapide.
- **3ème étape :** diffusion à l`intérieur de la particule d`adsorbant selon deux voix, sous l`influence du gardient de concentration. Etape lente.
- **3a :** Sous l`état adsorbé, par diffusion de surface.
- **3b :** A l`état libre, par diffusion de pore.
- **4ème étape :** adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

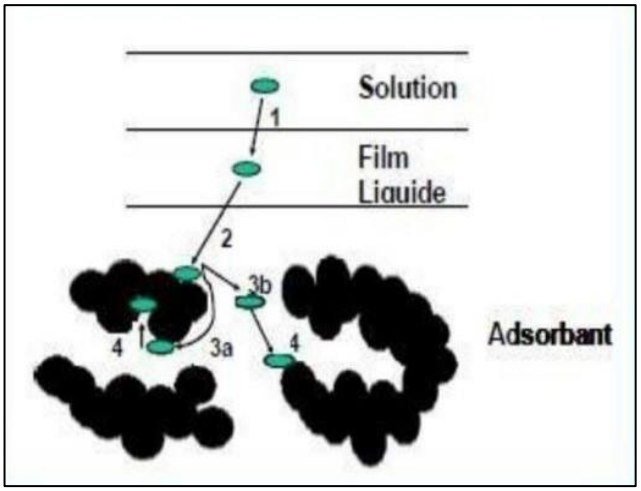


Figure I.16: Etapes de la cinétique d`adsorption.

Le transfert, lors de l`adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration on peut donc faire varier le taux d`adsorption en faisant varier la concentration de l`adsorbant ou l`adsorbat. Si le taux de charbon actif est augmenté dans la matrice, il va adsorbant une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs relatifs aux propriétés physico-chimique du charbon, de l`adsorbat et des conditions extérieures d`adsorption et de désorption sont instantanés [52] .

II.6 Isothermes d`adsorption

Tous les system adsorbant /adsorbât ne se comportement pas de la même manière. Les phénomènes d`adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme les courbes isothermes décrivent la relation existante à l`équilibre d`adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante

II.6.1. Classification [53][54] :

II.6.1.1. Isotherme de type I

L`interprétation classique de cette isotherme est qu`elle est relative à une formation d`une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 ºA.

II.6.1.2. Isotherme de type II

C`est la plus fréquemment rencontrée quand l`adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro-pores de diamètre supérieurs à 500 A.

II.6.1.3. Isothermes de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions ou la chaleur d`adsorption de l`adsorbat est inféreure a la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly – moléculaires, désolé de l`adsorption, et avant que la surface n`ait été recouverte complètement d`une couche – moléculaire.

II.6.1.4. Isotherme de type IV

Se produit se produit sur des solides ayant des pores avec des diamètre compris entre 15 et 1000 Aº la pente croit à des pressions relatives élevées ce que indique que les pores sont totalement remplis comme pour l`isotherme de type la poly – couche démarré quand la mono – couche est totale ment réalisée.

II.6.1.5. Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l`isotherme de type 3 lieu aune hystérésis et similaire à l`isotherme du type 3, c`est à dire que la poly – couche démarre, bien avant que la mono – couche ne soit totalement réalisée, les diamètre de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isotherme de type 4.

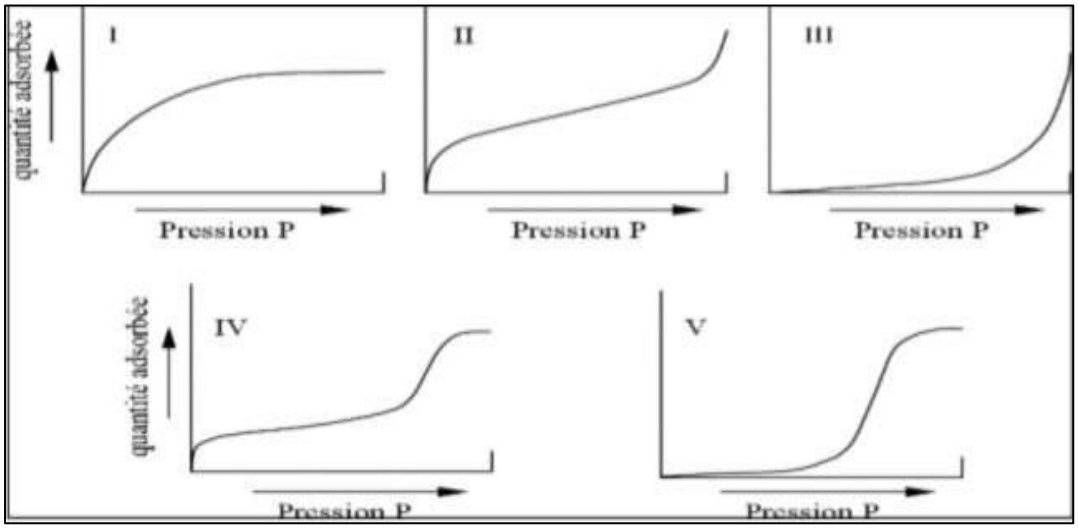


Figure I.17: classification des isothermes d`adsorption [55]

II.6.2. Classification selon Gilles et all

Quatre classes principales des isothermes sont trouvés expérimentalement, on distingue : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante) les allures des isothermes d`adsorption selon la classification de Giles sont présentées sur la figure (I.18).

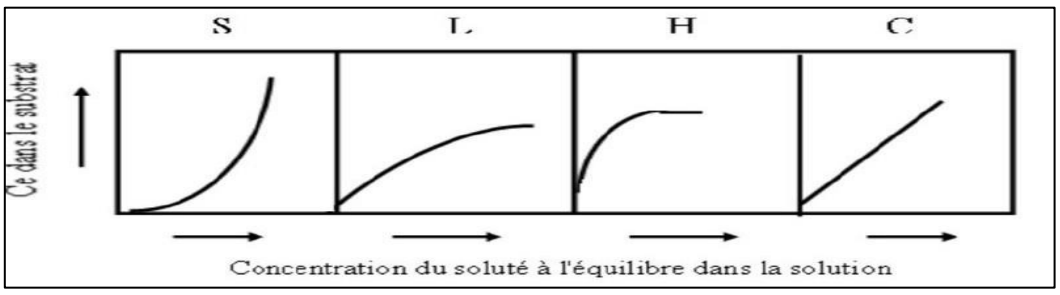


Figure I.18: classification des isothermes d`adsorption selon Giles et al [57] .

Cette classification tient compte entre d`un certain nombre d`hypothèses [56] :

- Le solvant s`adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l`existence d`une compétition d`adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susception d`accueillir les molécules de soluté de surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L`orientation des molécules à la surface. On citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement sur la surface.
- En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d`une façon notable dans le phénomène d`adsorption.

II.6.2.1. Classe L

A faible concentration en solution, les isothermes de classe L présentent une concavité tournée vers le bas, ce qui indique une réduction des sites libres au fur et à mesure de l`adsorption.

II.6.2.2. Classe H

A faible concentration est presque vertical, la quantité adsorbée semble élevée alors que la concentration du soluté dans la solution est quasiment nulle.

II.6.2.3. Classe S

A faible concentration, les isothermes de cette classe ont une concavité vers le haut.

II.6.2.4. Classe C

Les isothermes de cette catégorie se distinguent par une répartition continue entre la solution et le substrat.

II.6.3 Modélisation des isothermes d`adsorption

II.6.3.1. Modèle d`adsorption de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l`adsorption d`un soluté à la surface d`un solide qui est liée à la couverture des sites d`adsorption par une monocouche, c`est un modèle simple qui est sur basé sur les conditions suivantes :

- ✓ Les sites d`adsorption sur La surface solides sont homogène d`un point de vue énergétique
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule

- ✓ Il n`y a pas d`interactions entre les molécules adsorbées [57].

L´équation qui décrit le modèle de Langmuir est exprimée par :

$$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1+k_L C_e} \qquad (1)$$

avec

q_e: Qantité du soluté adsorbée (mg/g)

q_m: Quantité de soluté pour former la monocouche(mg/g)

K_L : Constante de Langmuir(L.mg).

C_e : Concentration à l`équilibre dans la phase gaseuse ou liquide en (mg/l)

Sa formule linéaire s`écrit sous la forme suivante :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \qquad (2)$$

II.6.3.2. Modéle d`adsorption de Freundlich

Cette isotherme de Freundlich a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes [58] :

- ✓ Les sites actifs ont des niveaux d`énergie différents
- ✓ Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules
- ✓ Le nombre de sites actif n`est pas déterminé

L`équation empirique de Freundlich est la suivante :

$$qe = k c_e^{\,n} \qquad (3)$$

Avec :

qe : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d`adsorbant (mg / g)

k, n: Constantes de Freundlich

C_e: Concentration du soluté (mg /l).

k et n sont des constantes qu`il faut évaluer pour chaque adsorbant à température T .
L`équation linéaire de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \ln k + n \ln c_e \qquad (4)$$

II.6.3.3. Modèle d isotherme d`adsorption de BRUNAUER /EMMET / TELLER (B.E.T)

L`isotherme de (B.E.T) a été proposée en 1938 elle sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Formation de plusieurs couches successives de molécules sur l`adsorbant
- ✓ Surface de l`adsorbant plane
- ✓ Chaleur d`adsorption de la 1 ère couche est uniforme
- ✓ Pas d`interaction entre les molécules d adsorbat

L`équation de l isotherme d`adsorption de B E T est exprimée par l´équation :

$$\frac{x}{m} = \frac{k\, c_e x_o}{(c_s - c_e)\left[1 + \frac{(k-1)c_e}{c_s}\right]} \qquad (5)$$

x_0 : Masse d`impuretés adsorbées par la première couche.

c_s : Concentration déterminée empiriquement.

k : Cofficient déterminé empiriquement.

c_e : Concentration à l`équilibre (mg /l)

L equation de (B E T) peut etre aussi transformee sous la forme suivante :

$$\frac{c_e}{x/m} = \frac{1}{k x_o} + \frac{(k-1)}{k x_o}\frac{c_e}{c_s} \qquad (6)$$

II.6.3.4. Modèle de Temkin

Selon temkin et pyzhev 1940, l`isotherme de Temkin contient un facteur qui prend en considération les interaction adsorbat [59] , suppose que :

- La chaleur d`adsorption dus à des interactions avec l`adsorbant décroit linéairement avec le taux de recouvrement lors de l`adsorption.

- L`adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergie de liaison, jusqu'à une certain énergie de liaison maximale. La dérivation de l`équation d`isotherme de Temkin suppose que l`abaissement de la chaleur d`adsorption est linéaire plutôt que logarithmique comme appliqué dans l`équation de freundlich :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \left(\frac{R.T}{\Delta Q}\right) \ln(K_T \,.\, C_e) \qquad (7)$$

La forme linéaire de cette équation est donnée par :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \qquad (8)$$

Avec :

ΔQ : variation d`énergie d`adsorption, (J/mol)

K_T : Constante de l`isotherme de Temkin, (l/g)

B_T : Constante associée à la chaleur d`adsorption en (J/mol) où $B_T = \frac{q_m.R.T}{\Delta Q}$

R : Constant des gas parfaits, (8.314 J/k)

C_e : Concentration à l`équilibre en (mg/L)

T : Température absolue en (K)

II.7 Avantages les inconvénients [60] :

En tant que materiau adsorbant, le charbon actif presente un certain nombre d´ avantages et d´ inconvenients.

A. Avantage :

- Bonne espérance d`efficacité sur une large gamme de substances.
- Complémentaire des traitements classiques préalables.
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l`échelle industrielle.
- Nombreux type de charbon ″technique″ disponibles sur le marché.
- Possibilité de régénérer plusieurs fois la même charge de charbon.
- Souplesse de fonctionnement.
- Adsorption facile en finition d`une filière existante (moyennant mise en place d`une protection par filtration pour éviter les colmatages).
- Un des procédés les moins onéreux parmi les procédés équivalents cités dans l`étude (peu d`équipements et d`instrumentation, simplicité du principe).

- Possibilités de location d`installations mobiles

B. Inconvénients

- Gestions des eaux de lavages (si régénération à l`eau).

- Placement de deux unités en parallèle si la continuité de fonctionnement est nécessaire (1 en régénération, 1 en fonctionnement), ou utilisation de bonbonnes interchangeables.

- Nécessité d`essais préalable en laboratoire (capacités d`adsorption, risques de relargage, CA le mieux adapté, estimation des coûts de fonctionnement).

- Le coût du charbon augmente avec sa ″technicité ″.

- Précautions à prendre au traitement des effluents chargés (saturation).

- Suivi analytique régulier pour anticiper les régénérations.

- Performances très variables, fortement dépendantes des autres polluants présents- efficacités supérieures à 50% dans cas favorables.

- Procédé non sélectif- risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en cas de fortes teneurs en polluants.

chapitreII

Les antibiotiques

II.1. Introduction

Les antibiotiques sont largement utilisés pour la prévention et le traitement des maladies provoquées par les micro-organismes dans la médecine humaine et vétérinaire (aquaculture incluse). Cependant, après leur administration, 5% à 90% des antibiotiques peuvent être excrétés inchangés ou métabolisés, dans les fèces ou dans les urines. Les principaux antibiotiques utilisés en médecine humaine aboutissent aux stations d`épuration (STEP) où ils ne sont pas complètement dégradés et par conséquent rejetés dans les eaux de surface.

Certaines de ces substances comme les fluoroquinolones et les tétracyclines, peuvent être adsorbées dans les boues de STEP. Ces boues sont généralement épandues sur les sols agricoles, dont ces substances peuvent également être entraînées par ruissellement vers les eaux de surface. En pisciculture, les poissons traités éliminent directement les médicaments non métabolisés et les métabolites dans le milieu aqueux, tandis que les produits vétérinaires administrés aux autres animaux d´élevage sont rejetés dans l´environnement directement par les excrétions des animaux ou indirectement par les effluents d`élevage [61] .

La contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l`activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, le déséquilibre des écosystèmes microbiens [62] .

II.2 Définition du mot : antibiotiques

Les antibiotiques sont définis comme étant des composés chimiques susceptibles d`inhiber la croissance des micro – organismes et même de les éliminer. Le terme AB se rapporte à des substances possédant une activité antibactérienne, antifrongique ou antiparasitaire. La plus part de ces substances ont une origine microbienne, mais elles peuvent être également semi - synthétiques. Il existe actuellement, environ 250 entités chimiques différentes pour usage en médecine humaine et vétérinaire [63] .

Les antibiotiques sont caractérisés par :

- Une activité antibactérienne
- Une toxicité sélective
- Une activité en milieu organique

- Une bonne absorption et diffusion dans l`organisme

II.2.1 Types des antibiotiques

Les antibiotiques peuvent êtres d` origines naturelle ou synthétique [64] .

1. **Origine naturelle :**

Parmi les 10 000 antibiotique d`origine naturelle recensés dans le monde, 20 % proviennent de champignons tes que : les Penicilliums, les Cephalosporium, et les Aspergillus, et 70 % proviennent d`actinomycètes microfilaments dont le genre Streptomyces est un producteur majeur d`antibiotiques : tétracyclines, aminoglcosides et 10 % proviennent des bactéries (non actinomycètes), en particulier des genres Bacillus et pseudomonas. La bacitracine utilisée pour certains traitements locaux en est un exemple.

2. **Origine synthétique**

Les antibiotiques synthétiques sont obtenus soit à partir de dérivés artificiels, soit en recréant des substances primitivement extraites de micro- organismes. Parmi les antibiotiques d`origine synthétiques on distingue : sulfamides, métronidazole, isoniazide, acide nalidixique et les fluoroquinolones, pénèmes. On distingue aussi des antibiotiques d`origine semi – synthétique, ils sont obtenus en modifiant en laboratoire une substance produits par un micro – organisme.

II.2.2 Classification des antibiotiques

Il existe plusieurs criteres de classifications des antibiotiques :selon l origine, selon le spectre et le mode d`actions, ou selon leurs structure chimique.

Les différents familles des antibiotiques classees selon leurs mode d` action sont présentées dans **le tableau II.1**.

Tableau II.1: Différentes familles d'antibiotiques cassées selon leurs mode d´ action [65] .

Mode d`action	Famille	Principe groupes	Spectre (général)
Inhibition de la synthèse des protéines	Acide fusidique	Acide fusidique	Etroit
	Aminosides	Apramycine , Amikacine Streptomycine	Large
	Lincosamides	Clindamycine , lincomycine	Etroit
	Macrolides et kétolides	Erythromycine, Azithromycine Dirithromycine	Etroit
	Phénicolés	Chloramphénicol	Large
	Tétracyclines	Chlortétracyclines, Doxycyclines Minocyclines	Large
Inhibition de la synthèse du peptidoglycane	$\beta -$ lactamine	Pénicilline G Aminopénicillines Pénicillines – sulfones	Large
	Fosfomycine	Fosfomycine	Large
	Glycopeptides	Teicoplanine, Vancomycine	Etroit
Inhibition de la synthèse de l`ADN	Nitrofuranes	Furaltadone, furazolidone	Large
	Quinolones et fluoroquinolones	Acide calidixique , acide oxolinique , Acide piromidique	Etroit
		Ciprofloxacine, Enoxacine	Large
Action sur la membrane externe des Gram-	Polypeptides	Polymyxine B, Colistine ,Bacitracine , Tyrocidine	Etroit
Blocage de la synthèse de l`acide dihydrofolique	Sulfamides	Sulfadiazine , Sulfadoxine , Sulfaméthoxydiazine , Sulfaméthoxazole	Large
Blocage de la synthèse des ARN messagers	Fifamycines	Rifamycine SV, Rifaximine	Etroit
		Ripampicine	Large

II.2.3 Sources de contamination de l`environnement par les antibiotiques

a. Source humaine

Les antibiotiques à usage humain sont introduits dans l`environnement, sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées et arrivent aux stations d`épuration. La plupart de ces stations n`ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l`état de traces, ces qui engendre leur passage dans les eaux de surface et puis les eaux souterraines après lixiviation [66] .

b. Usage vétérinaire

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d`élevage l`élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urines, entraine une introduction dans l`environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d`épandage des fumiers et lisiers, Ces résides rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d`épuration [67] .

Les antibiotiques destinés à l`aquaculture ont un cas particulier ; en effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d`élevage [68] .

c. Origine industrielle

Les industries pharmaceutiques contribuent également à l`augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les eaux des stations d`épuration et par conséquent à l`introduction des ces substances dans le milieu hydrique [69] .

d. Origine agricole

L`agriculture constitue aussi une source important de contamination du milieu aquatique. En effet, les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes.

Des dérives d`oxytétracycline et de chlorotétracyclines ont utilisés en agriculture céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux. Par ailleurs, l`épandage de boues municipales sur les terres agricoles peuvent causer le même problème que celui des fumiers [70] .

II.2.4 Mode d´action des antibiotiques

Les antibiotiques peuvent 2 modes d´action :

- Action bactériostatique : Ils empêchent le développement des bactéries ou germes microbiens.
- Action bactéricide : Ils détruisent les bactéries ou les germes microbiens en agissant sur la paroi, l`ADN, la membrane cytoplasmique et la synthèse de protéines.

L´antibiotique à action bactéricide, peuvent de deux manières :

- Ciblée, ce qui signifie qu`il ne détruit qu´un seul type de bactéries
- A large spectre, c`est à dire qu´il détruit plusieurs types de bactéries

Les antibiotiques agissent, en général, à un niveau précis des structures bactérienne, par conséquent, ils peuvent agir sur cinq parties différentes de la structure de la cellule de la bactérie (figureII.1) [71] .

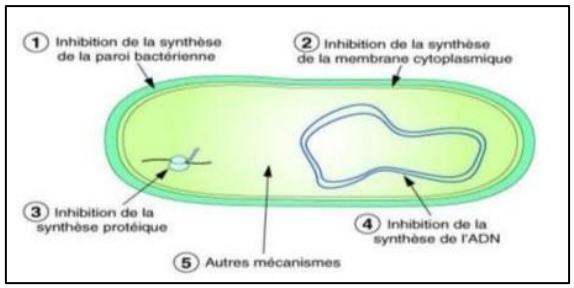


Figure II.1 : Mode d´action des antibiotiques

II.3 Tétracyclines :

Les tétracyclines (TC) sont des antibiotiques produites par la plupart de souches se streptomyces, mais actuellement ils sont produits par semi synthèse à large spectre d`activité. En raison de leur plus faible coût et leur grande activité antimicrobienne, elles sont largement utilisées comme médecine humaine et vétérinaire. Leur structure générale est présentée sur la figure (II.1) [72] .

Les tétracycline sont des produits solubles qui, en milieu neutre ou basique, se présentent sous forme anionique avec différents pka: $pka_1 \in [\ 3{,}22 - 3{,}33\ ]$,$pka_2 \in [\ 7{,}46 – 7{,}78\ ]$,$pka_3 \in [\ 8{,}94 – 9{,}58\ ]$.

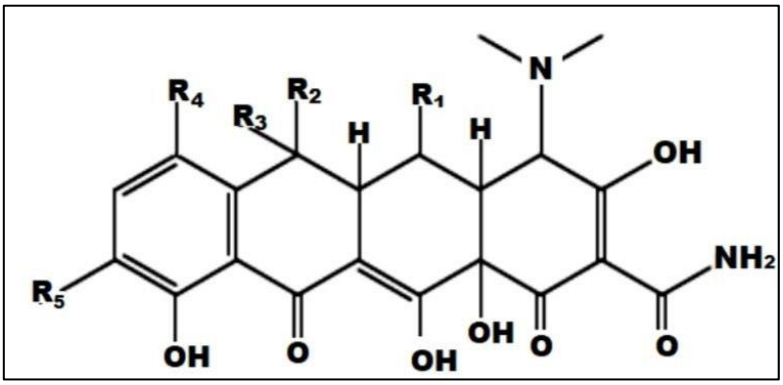
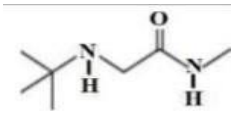


Figure II.2 : Structure chimique générale des tétracyclines

Les radicaux R_1,R_2,R_3 ,R_4,R_5diffèrent d`une molécule de tétracycline à autre, leurs nature sont regroupés dans le tableau (II.1).

Tableau II.2: Les dérivée attribués aux radicaux de la tétracycline [73].

Molécule	**Substituant**				
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
Tétracycline	H	OH	CH_3	H	H
Chlortétracycline	H	OH	CH_3	Cl	H
Oxytétracycline	OH	OH	CH_3	H	H
Doxytétracycline	OH	H	CH_3	H	H
Minotétracycline	H	H	H	$N(CH_3)_2$	H
Tigecycline	H	H		$N(CH_3)_2$	

II.3.1 Classification des tétracyclines [74]

II.3.1.1. Cyclines naturelles

La tétracycline naturelle est un antibiotique produit par fermentation microbienne, principalement à partir de la bactérie Streptomyces rimosus. Elle appatient à la famille des tétracyclines, connues pour leur structure chimique à quatre cycles fusionnés. Découverte dans les années 1940, la tétracycline naturelle agit en inhibant la synthèse des protéines bactéries

Gram – positives et Gram – négatives, et reste un modèle de base pour la synthèse de nombreaux dérivés semi – synthétiques plus modernes.

- Chlortetracycline
- Tétracycline

II.3.1.2. Cyclines semi-synthétiques

Les tétracyclines semi- synthétiques sont des dérivés chimiquement modifiés des tétracyclines naturelles, conçus pour améliorer leurs propriétés pharmacologiques. Ces modifications visent à augmenter la biodisponibilité, prolonger la demi- vie réduire les effets secondaires et contourner les mécanismes de résistance bactérienne.parmi les tétracycline semi- synthétiques les plus connues :

- Oxytetracycine
- Doxyteracycline
- Minocycline

II.4 Toxicité des tétracyclines :

Les données concernant la létalité des antibiotiques tétracyclines sur les organismes aquatiques et terrestres sont plutôt rares. Cependant, il a été montré que les teneurs environnementales de ces substances constituent des dangers environnementaux pour certaines espèces aquatiques (lentille mineure) et des bactéries présentes dans des sols. De fait, leurs concentrations minimales avec effets observés (CMEO)pour les organismes susmentionnés varient entre 1 et 10 µg/l et sont ainsi très proches des concentrations environnementales moyennes de tétracyclines mesures dans l`eau de surface (1 µg/l aux états – unis). Une étude a montré qu`une lagune de lisier de porc contenait 700 µg/l de tétracyclines. Lorsque ces déjections sont épandues sur un sol, un danger environnemental peut survenir pour les bactéries de ce sol exposées à ces dernières et de microorganismes exposés à des sédiments marins contaminés aux tétracyclines induit une résistance à ces produits [74] .

II.5 Chlorotétracycline

II.5.1 Définition

La chlorotétracycline a été découvert 1945. Il a été isolé pour la première fois à partir du champignon streptomyces aureofaciens par des scientifiques de l`époque. Ce fut l`un des premiers antibiotiques de la famille des tétracyclines, et il a été développé pour un usage

thérapeutique chez l`homme et les animaux. Principalement en médecine vétérinaire pour traiter les infections bactériennes chez les animaux. Elle possède des propriétés similaires à celles de la tétracycline, agissant en inhibant la synthèse des protéines dans les cellules bactériennes par fixation sur la sous – unité 30 S du ribosome, ce qui empêche l`élongation de la bactérienne.

A un large spectre d`activité contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif, y compris certains souches résistants à d`autres antibiotiques. Elle est bien absorbée par voie orale, bien que son absorption puisse être réduite par la présence d`aliments ou de compléments contenant du calcium ou du magnésium. Elle est utilisée pour traiter les infections respiratoires, digestives et urinaires, ainsi que pour prévenir et soigner diverses maladies infectieuses chez les animaux. Malgré son efficacité, son usage doit être encadé avec précaution, car des effets secondaires tels que des troubles gastro – intestinaux ou une toxicité rénale peuvent survenir en cas de doses élevées ou de traitement prolongé [75] .

II.5.2 Structure de la Chlorotétracycline

Les molécules de chlorotétracycline comprennent un noyau tétracycline condensé linéaire (anneaux A, B, C et D sur la (figure 1.1). La 6 – désoxy-6-déméthyltétracycline est le pharmacophore basique des antibiotiques de la tétracycline qui présence une activité antibactérienne et qui a des configurations stéréochimiques tétracyclines linéaires fusionnées aux positions 4a, 12a, (jonction AB) et 4 (diméthylamino) énol (positions 11,12 et 12a) du cycles D phénolique. Toute modification structurelle de ce groupes fonctions entraine la perte de l`activité antibactérienne de CTC [76] .

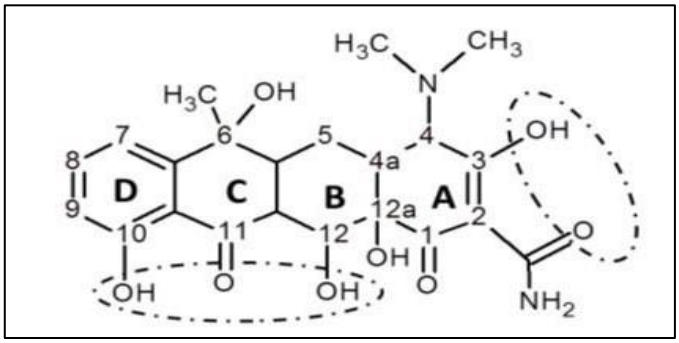
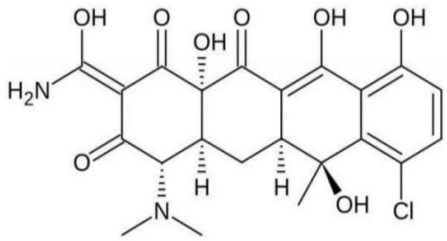


Figure II.3 : Structure chimique de la Chlorotétracycline

II.5.3 propriétés physico – chimiques

Les principales propriétés physico – chimiques de chlorotétracycline sont résumées dans le tableau (II.3).

Tableau II.3: Caractéristiques du chlorotétracycline［76］.

Caractéristique	Description
Formes pharmaceutiques	Comprimé, pommade
Formule chimique	$C_{22}H_{24}Cl_2N_2O_8$ 
Nom chimique	2-amino hydroxy methylidene-7-chloro-4-dimithylamide-6,10,11,12 a-tetrahydroxy-6-methyl-4,4a5,5a tétrahydrotetracene- 1,3,12-trione hydrochloride,2-azanyloxidanyl methylidene-7-chloranyl-4-dimethylamino-6-methyl-6,10,11,12a-tetakis oxidanyl-4,4a,5,5a-tetrahydrotetracene-1,3,12,trionehydrochloride
Masse molaire	515.3 g/mol
Aspect	Poudre jaune cristalline, inodore 
Point de fusion (°C)	210 – 215
Solubilité	Peu soluble dans l`eau et dans l`éthanol à 96 pour cent. Soluble dans les solutions d`hydroxydes et de carbonates alcalines.

II.5.4 Propriétés pharmacocinétiques

1.Absorption

Après administration orale, la chlortétracycline est modérément absorbée au niveau du tractus gastro-intestinal. Sa biodisponibilité varie généralement entre 30 % et 60 %. Cettte absorption peut être significativement réduite en présence de cations divalents tels que le calcium, le magnésium, le fer ou l`aluminium, présents dans les produits laitiers ou les antiacides, à cause de la formation de chlorotétracycline à distances des repas riches en minéraux.

2.Distribution

Une foie absorbée, la chlorotétracyclines se distribue largement dans les tissus de l`organisme, compris les poumons, les reins, le foie et les intestins. Elle a cependant une pénétration limitée dans le système nerveux central (SNC) en raison de la barrière hémato- encéphalique. Néanmoins, elle traverse la barrière placentaire et peut être excrétée dans le lait maternel. Le taux de liaison aux protéines plasmatiques est d'environ 50 %.

3.Métabolisme

La chlorotétracycline subit un métabolisme hépatique faible. Elle est principalement éliminée sous forme inchangée, ce qui indique une transformation métabolique minime. Cela la distingue de certains autres antibiotiques plus fortement métabolisés par le foie.

4.Elimination

L`élimination de la chlorotétracycline se fait essentiellement par voie rénale (urinaire), sous forme active. Une petite proportion est également excrétée par voie biliaire. En cas d`insuffisance rénale, une accumulation du médicament peut survenir, ce qui nécessite un ajustement de la posologie.

5.Demi-vie plasmatique

La demi-vie d'élimination de la chlorotétracycline est relativement courte, estimée entre 5 et 10 heures, ce qui implique la nécessité de prises répétées pour maintenir des concentrations plasmatiques efficaces, surtout dans les infections sévères ou prolongées [77] .

II.5.5 Propriétés pharmacodynamique

1.Mécanisme d`action

L´action de La chlorotétracycline est un antibiotique bactériostatique qui appartient à la classe de tétracycline. Son action repose principalement sur l`inhibition de la synthèse des protéines. Elle agit en se liant de manière réversible à la sous-unité 30S des ribosomes bactériens, ce qui empêche la fixation de l`ARNt chaîne peptidique, en inhibant ainsi la prolifération bactérienne. Le mécanisme d´inhibition est détaillé sur la figure (II.4)

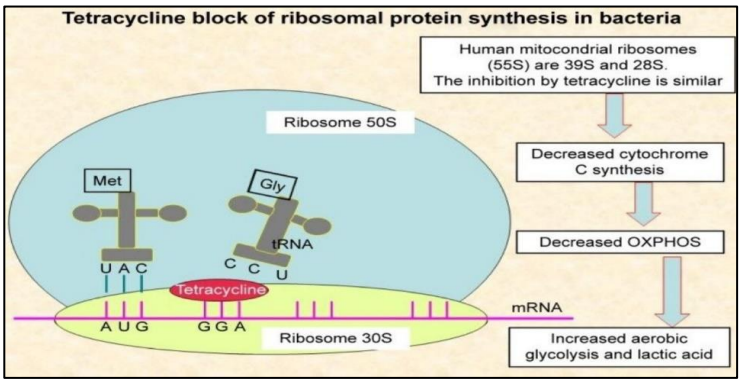


Figure II.4: Mécanisme d`action de Chlorotétracycline.

2.Spectre d`activité

La chlorotétracycline possède un large spectre d`activité antibactérienne. Elle est active contre de nombreuses bactéries Gram-positives et Gram-négatives, ainsi que contre certains microorganismes intracellulaires tels que Mycoplasma, chlamydia et Rickettsia [78] .

II.6 Formes galénique de la chlorotétracycline

La chlorotétracycline est disponible sous plusieurs formes galéniques adaptées à divers modes d`administration, permettant ainsi une utilisation en médecine humaine et vétérinaire. Voici les principales formes galéniques.

II.6.1 Comprimés oraux : C`est la forme la plus courante pour un usage systémique. Ils sont généralement utilisés pour traiter des infections bactériennes chez l`homme.

II.6.2. Pommades ophtalmiques : Utilisées pour le traitement local des infections oculaires comme la conjonctivite bactérienne. Elles permettent une application directe au site infecté avec une absorption minimale systématique.

II.6.3. Poudres ou prémélanges médicamenteux : Largement utilisés en médecine vétérinaire, ces produits sont incorporés dans l`alimentation ou l`eau de boisson des animaux pour traiter ou prévenir diverses d`infections bactériennes.

II.6.4. Formes injectables (rares) : Bien que peu courantes, certaines formulations parentérales existent pour des usages vétérinaires dans des cas d`infections nécessitant une action rapide.

II.6.5. Sprays topiques et pommades dermatologiques : Ces formes sont destinées à un usage externe pour traiter des infections cutanées, en particulier en usage vétérinaire [79] .

II.7 Présence et impact de chlorotétracycline dans l`environnement :

La chlorotétracycline est largement utilisée en médecine vétérinaire, notamment dans l`élevage pour la prévention et le traitement des infections bactériennes. Après administration, une part importante de la chlorotétracycline (de l'ordre de plus 70 %) est excrétée sous forme inchangée dans les force et l´urine des animaux, ce qui entraîne son introduction dans l´environnement, principalement par l´épandage de déjections animales sur les agricoles, la contaminations des eaux de surfaces ainsi que les milieux aquatiques.

Dans l´environnement, la chlorotétracycline peut persister pendant plusieurs semaines, voie plusieurs mois, en fonction des conditions du sol (pH, matière organique, température). Elle peut contaminer les eaux de surface, les nappes phréatiques, et affecter les organismes aquatiques. Des études ont montré que cette molécule peut inhiber la croissance de certaines bactéries du sol, altérer la biodiversité microbienne, et favoriser l´émergence de résistances bactériennes [80] .

II.8 Traitement des effluents d'antibiotique

La plupart des stations d´épurations conventionnelles ne sont pas conçues pour éliminer les antibiotiques type tétracycline des eaux et des eaux usées. A cette fin, des procédés pratiques et économique ont été développés et appliqués afin de réduire les rejets des tétracyclines dans l´environnement.

Les principaux procédés appliqués pour l'élimination des molécules de tétracyclines sont détaillés dans le tableau (II.4).

Tableau II.4 :Principales méthodes de traitement des molécules de tétracyclines.

Procédés	Méthodes	Principe
Physiques	Adsorption	Contact entre l`effluent et la poudre ou les granules poreux de l'adsorbant, tels que le charbon actif, l`argile, déchets agricoles [81 ;82]
	Filtrations membranaires	Elles peuvent être appliquées comme procédés principaux ou après traitement pour la séparation et la purification des effluents. Exemple : osmose inverse, nano filtration, microfiltration, ultrafiltration [83 ;84]
	Coagulation/floculation	Cette technique utilisée pour enlever la DCO et procédé est basé sur l`addition d`un coagulant qui avec les polluants organiques forme des flocs. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [85 ;86]
Chimiques	Oxydation / Réduction	Ces méthodes s`appliquent aux traitements de biodégradation. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d`oxydation sont H_2O_2, O_2, O_3, Cl_2,NaOCl et MnO_4, pour la réduction, la $Na_2S_2O_4$.L`oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant [87]
Biologiques	Aérobie/Anaérobie	Traitement utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la DCO par le système à boues activées classiques. La gestion de ce procédé est la plus simple, les coûts d`installation et d`opération sont les moins chers [88]

chapitreIII

Matériel et méthodes

III.1 Introduction :

Ce chapitre traite tout le matériel utilisé et les différentes méthodes et techniques expérimentales appliquées. Le matériel nécessaire, été assuré via le laboratoire de la faculté des sciences de l`université de Médéa.

Le but de notre travail expérimental, se concentre aux opérations suivantes :

1. Réalisation de l'extraction sur une plante médicinale en vue de la préparation de sa biomasse.
2. Préparation d'une matière adsorbant par une activation chimique et carbonisation
3. Elimination d'une molécule d'antibiotique : chlortétracycline par les deux adsorbants
4. Etudier les effets de quelques paramètres physico -chimiques dont dépend le phénomène d'adsorption tels que : la concentration de principe actif, la volume de la solution réactionnelle, la température, vitesse d'agitation et la force ionique.

III.2 Réactifs chimiques et matériel

Les différents réactifs chimiques ainsi que le matériel utilisé, sont détaillés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Liste des réactifs chimiques et du matériel utilisés.

Réactifs chimiques et matieres premieres	Formule chimique	Pureté
Costus Indien	\	\
Ethanol	C_2H_5OH	96%
Chlorotétracycline chlorhydrate	$C_{22}H_{24}Cl_2N_2O_8$	98%
Acide chlorhydrique	HCl	37%
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%
Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	98%
Chlorure de sodium	NaCl	99%
Matériel	**Appareils**	
• Papier filtre • Thermomètre • Verrerie de laboratoire : Erlenmeyer, Bécher, Entonnoir de filtration, éprouvettes, fioles jaugées. • Boite pétrie • Bain marie • Balance électronique (Max 250g) • Agitateurs avec plaque chauffant	• PH mètre (Infitek) • Zêta mètre • Conductimètre (Infitek) • Spectrophotométrie UVvisible (VWR) • Spectrophotométrie In-f rarouge (SHIMADZU)	

III.3. Protocoles expérimentaux :

III.3.1. Préparation des matières adsorbantes

La préparation consiste à préparer les matières adsorbants à savoir : la biomasse activée et le charbon actif

a. Préparation de la biomasse végétale

L'extraction solide – liquide par un solvant est une opération qui consiste à laisser macérer la matière végétale (broyat) des plantes études, dans le solvant pour extraire les matières actives.

Dans notre travail, un mélange de solvants a été utilisé, il s'agit : de l'eau distillée (ED) et de l'éthanol. Les étapes de préparation de la biomasse du costus indien se résument comme suit :

1. Trois cycles de chauffage et refroidissement du mélange solvants/poudre de costus indien à 80 °C.
2. Refroidissement et filtration
3. Récupération du résidu solide.
4. Lavage avec l'eau distillée
5. Séchage à l'étuve à 30 °C pendant 80 heures afin d`éliminer toute trace d`humidité résiduelle.

Les conditions d'extraction et les étapes de récuperation de la biomasse du costus indien sont présentées dans la figure (III.1).

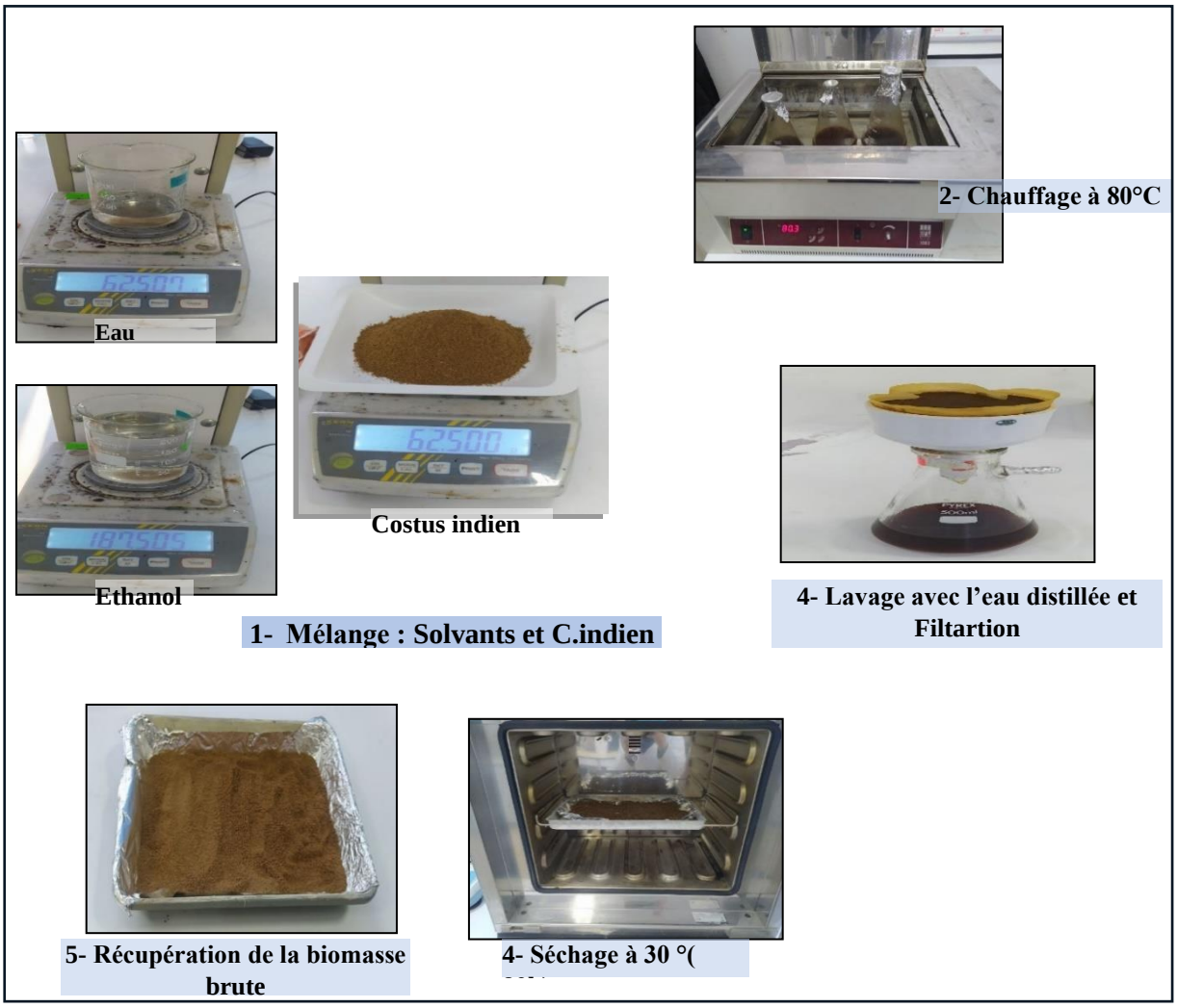


Figure III.1 : Différents étapes de préparation et de récupération de la biomasse végétale.

b. Activation chimique

L`agent d`activation utilisé est le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). L'activation consiste à mélanger une masse 10 g de la de poudre de biomasse brute aux solutions de chlorure de zinc aux proportions de massiques de 1/1, 1/2, 1/3 (g/g Biomasse/ $ZnCl_2$) dans un volume de 200 ml d`eau distillée. Le mélange a été laissé à température ambiante pendant 24 heures. Les mélanges ont été ensuite filtrés puis séchés à 105 ℃ pendant 24 heures (jusqqu'à poids constant). Les étapes d'activation des biomasses brute sont présentes sur la Figure III.2.



1- Mélange biomasse -$ZnCl_2$ à différents rapports



2-Biomasse activée

Figure III.2 : Activation de la biomasse

c. Carbonisation

Le processus de carbonisation a été réalisé dans un four a moufle avec un programme de contrôle de chauffage aux températures de 300, 500 ℃ , avec un débit de chauffage constant de 5 ℃ / min pendant 2 h. le charbon actif récupéré de cette étape est présente sur la figure III.3.

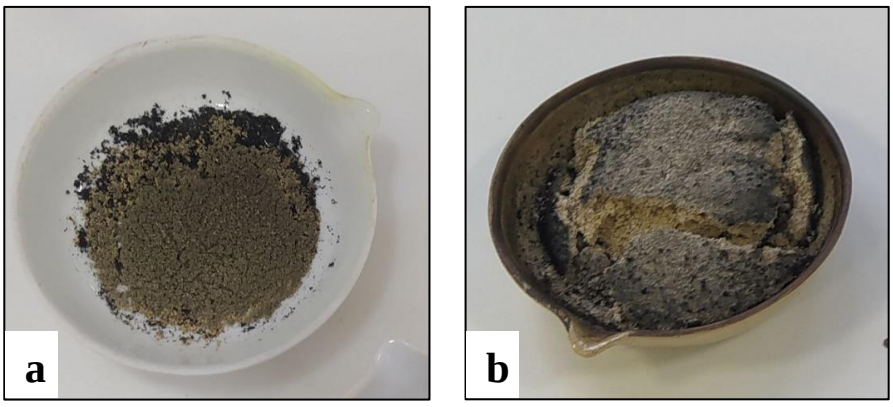


Figure III.3 : Charbon actif 300 ℃ (a) et 500 ℃ (b)

Après refroidissement à température ambiante, le charbon actif produit a été lavé avec une solution de HCl (1M) en chauffant à environ 85 ℃ pendant 30 minutes, puis refroidis et filtrée et lavé avec de l`eau distillée chaude puis tiède jusqu´à obtention d`un pH neutre (6,5 – 7). Le résidu à été ensuite séchée à 105 ℃ pendant 36 heures, (Figure III.4).

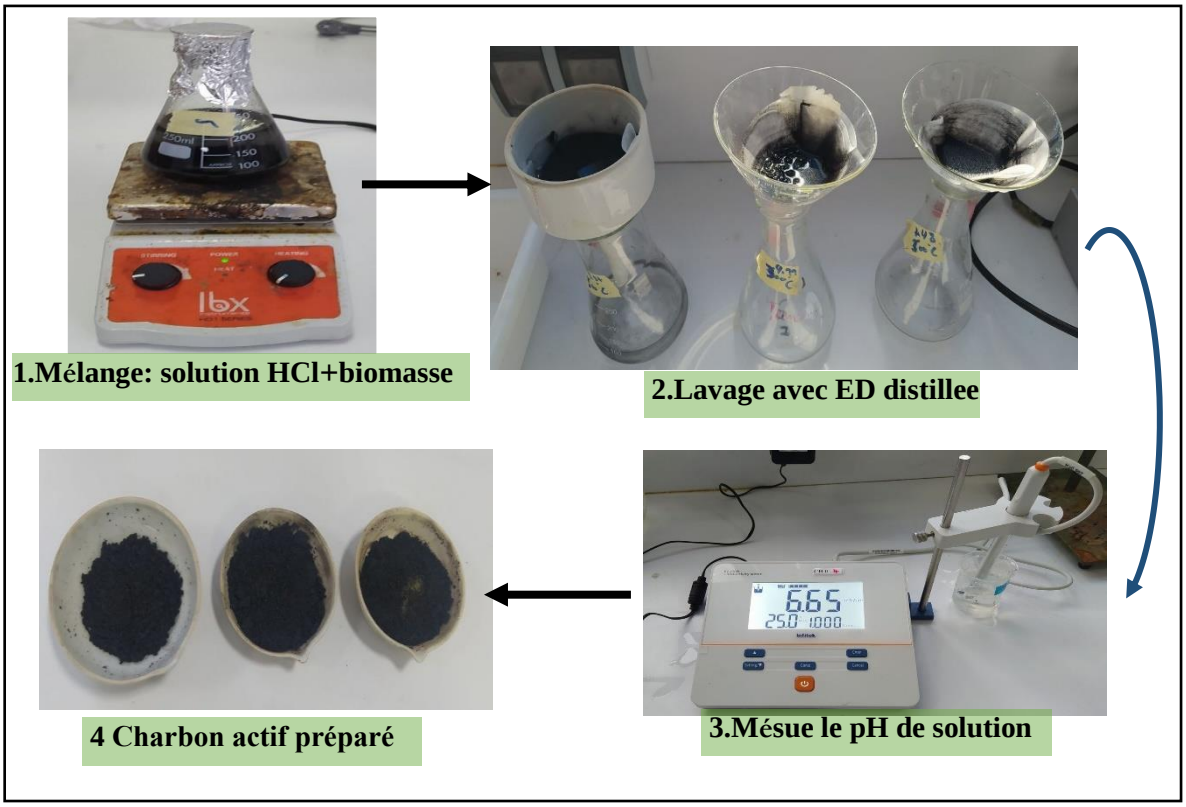


Figure III.4 : Etapes de lavage du charbon actif

d. Broyage et tamisage

Cette étape consiste à verser la biomasse séchée dans la colonne de tamis. La colonne de tamisage est constituée par l`emboitement de plusieurs tamis, classée de haut en bas dans l`ordre de mailles décroissantes. Dans notre étude, nous avons préparé une matière adsorbant ayant une granulométrie inférieure à 75 micromètres.

Les étapes de broyage et de tamisage de la biomasse Activée (BA), Charbon Actif à 300 °C (CA300) et Charbon Actif à 500°C (CA500) sont résumées sur la figure (III.5).

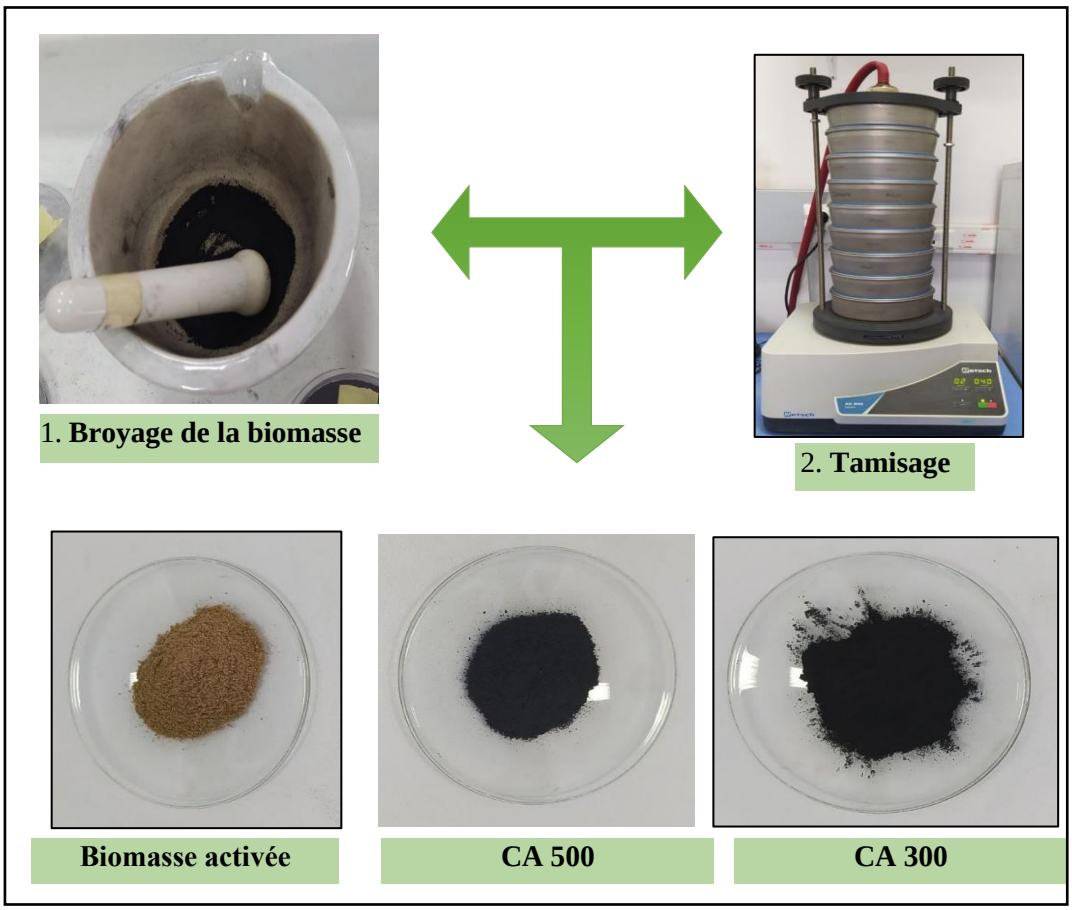


Figure III.5 : Etapes de broyage et tamisage des matières adsorbants

e. Détermination des rendements de synthèse

Après chaque opération d'activation et/ou de carbonisation, nous avons calculé le rendement, en utilisant la formule (III.1) :

$$Ra(\%)\ \frac{Masse\ de\ biomasse\ activée\ séchée}{Masse\ de\ biomasse}.100 \qquad \text{(III.1)}$$

III.3.2. Techniques de caractérisation

a. Caractéristiques physico – chimiques des adsorbants

a.1. Détermination du pH à charge zero (pH pzc)

- **Principe**

Par définition, le pH_{pzc} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle.

- **Mode opératoire**

Cette détermination a passé par les étapes suivantes :

- Préparation d`une série de cinq solutions de NaCl (0.01 M) ayant un volume de 25 ml.
- Ajustement de pH des solutions de NaCl aux pH : 2, 4, 7, 9 et 11 à l`aide d`une solution de NaOH et de HCl 0.1N.
- Introduction d'une masse de 50 mg de matière adsorbant (charbon actif et de biomasse activée), sous agitation magnétique.
- Mesure des pH (notés pH_f) Après 48 heures d`agitation.
- Représentation graphique :$\Delta pH = pH_i - pH_f = f(pH_i)$

Le pH qui correspond au point d`intersection du graphique et celle de la bissectrice correspond au pH pzc.

a.2. Détermination du potentiel zeta

- **Principe**

Le potentiel zêta présente la charge électrique de la couche diffuse du colloïde et la distance dans la solution à laquelle s'étend l'effet de la charge. Cependant, les mesures électrocinétiques peuvent être liées au potentiel zêta.

- **Mode opératoire**

Cette détermination a passé par les étapes suivantes :

- Préparation d`une série de solutions de NaCl (0.01 M) ayant un volume de 50 ml.
- Ajustement de pH des solutions de NaCl aux pH : 2, 7, et 11 à l`aide d`une solution de NaOH et de HCl 0.1N.
- Introduction d'une masse de 50 mg de matière adsorbant (charbon actif et de biomasse activée), sous agitation magnétique.
- Mesure des pH et ajustement de pH après chaque 24h pendant 8 jours.
- Mesure du potentiel zéta.

a.3. Analyse spectrale par FTIR

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fond sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Dans le domaine de l`infrarouge (400–4000 nm), la spectrophotométrie infrarouge est la plus couramment employée car elle couvre la majorité des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels. Elle suscite un grand intérêt pour l`analyse de la compostions de charbon actif. l'appareil utilsée dans cette étude est photographie sur la figure(III.6).



Figure III.6 : Spectroscope infrarouge (FTIR)

- **Mode opératoire**

Les spectres IR ont été obtenus en effectuant des balayages de l'échantillon des différents matières adsorbantes obtenues, préalablement préparés dans des pastilles de KBr à 5% (m/m). Le porte-échantillon contenant la pastille KBr/produit est placé dans le compartiment de mesure du spectro FTIR sur le trajet du faisceau incident. Le signal est enregistré par le détecteur du spectromètre.

Les spectres sont enregistrés en transmittance.

III.3.3. Analyse par spectrophotométrie UV – visible de Chlorotétracycline

- **Principe**

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesure l`absorbance ou la densité optique d`une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer – Lambert.

Le taux de décroissance de l`intensité lumineuse en fonction de l`épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer – Lambert.

$A = \text{Log}\ (I_0 / I) = \varepsilon \cdot C \cdot l$ (III.3)

Avec :

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau transmis

I_0 : Intensité du faisceau incident

ε : Coefficient d`extinction molaire du soluté (chromophore)(L/mol.cm)

C : Concentration de soluté (mol/L)

L : Epaisseur de la cuve ou trajet optique (cm)

La spectrophotométrie UV – Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l`évolution des ions grâce à leurs différents dosages.

L`analyse de échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV – Visible présenté de la figure (III.7)



Figure III.7 : Spectrophotomèrte UV- visible

Mode opératoire

Dans une première étape, nous avons déterminé le spectre UV – Visible de la solution de PA

(Chlorotétracycline) à une concentration de (20 mg/L) et ceci en balayant les longueurs d`onde dans l`intervalle allant de 200 nm à 800 nm. La longueur d`onde qui correspond à l`absorption maximale est la longueur d`onde maximale de la CTC, notée (λ_{max}).

Ensuite, nous avons déterminé le domine de linéarité et tracer la courbe d`étalonnage qui obéit à la loi de Beer – Lambert, où nous avons préparé une solution mère de concentration égale à 1 g/L de principe actif obtenu par dilution directe d`une masse de 100 mg dans 100 ml d`eau distillée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série des solutions étalons de concentrations différentes allant de 5 mg/L jusqu' à 25 mg/L

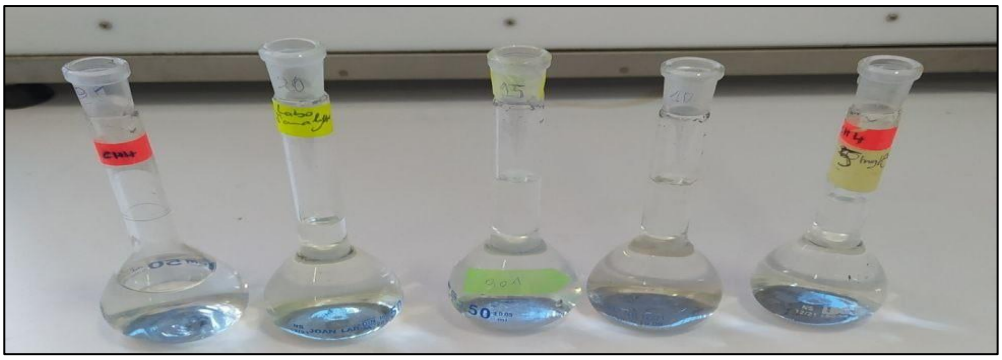


Figure III.8 : Solutions filles de CTC à différentes concentrations

III.4. Etude de l`adsorption de CTC

III.4.1 Etude préliminaire : détermination du pH optimal

l´objectif de cette étude préliminaire est de tester la capacité d´adsorption à différents pH : 2, 4, 7, 9 et 11, afin de déterminer le pH optimal.

1. Préparer une solution de CTC à une concentration de 20mg/L.
2. Dans 5 béchers, ajouter un volume de 50 ml de cette solution et ajuster le pH 2, 4, 7, 9 et 11 à l'aide d'une solution de NaOH (1M) ou d'HCl (1M).
3. Ajouter une quantité (10 mg) d´adsorbant (BA ou CA 500) dans chaque bécher.
4. Laisser sous agitation à environ 600 tr/min pendant 24 heure.
5. Centrifuger à 4000 tr/min pendant 10 min.
6. Filtrer le surnageant à l'aide d'un papier filtre de porosité de 10-15 µm
7. Lire l'absorbance à la longueur d'onde maximale de la CTC.
8. Calculer l'efficacité d'adsorption (quantité adsorbée) en utilisant la relation (III.4).

Une fois le pH optimal déterminé, l´étude principale peut commencer.

III.4.2. Etude de l'adsorption de la CTC sur la biomasse activée et le charbon actif

a. Procédure expérimentale générale

La méthodologie de cette partie d'étude, consiste en réalisant les mêmes étapes déjà effectuée dans la détermination du pH optimale, mais en faisant une étude cinétique aux temps : 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 et 150 min.

La figure III.8 présente un schéma récapitulatif des différentes étapes de la cinétique d`adsorption de la CTC sur les deux matériaux préparés.

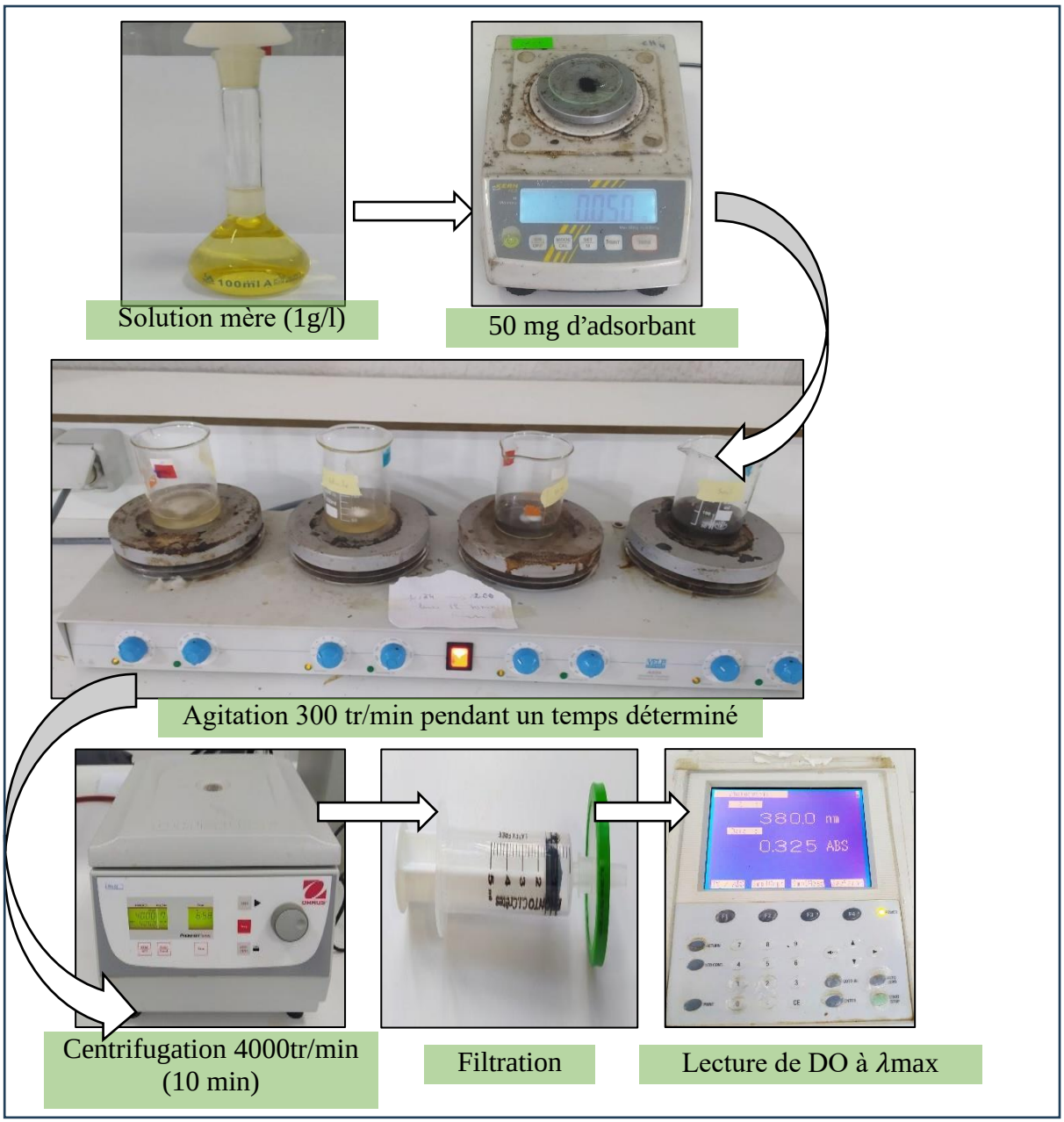


Figure III.9: Schéma descriptif du protocole expérimental des essais d`adsorption

l`adsorption a été évaluée via l`efficacité et le rendement d`adsorption selon les expressions (III.3) à (III.5).

$$Qt = \frac{(C0-Ct)V}{m} \quad \text{(III.4)}$$

$$Qe = \frac{(C0-Ce)V}{m} \quad \text{(III.5)}$$

$$Rdt\ \% = \frac{C0-Ce}{C0} \times 100 \quad \text{(III.6)}$$

Avec :

C_0: Concentration initiale de CTC (mg/L)

C_t : Concentration du CTC au temps (t), (mg/L)

Q_t: Efficacité d`adsorption au temps (t), (mg/g)

C_e : Concentrations du CTC à l`équilibre, (mg/L)

Q_e: Efficacité d`adsorption à l`équilibre, (mg/g)

V : volume du mélange réactionnel, (L)

m : Masse de l`adsorbant, (g)

b. Planification d'expérience

Dans le but d'étudier et de montrer l'effet des différents paramètres dont dépend l'adsorption de la CTC sur la biomasse végétale activée par le chlorure de zinc et le charbon actif préparé à partir de la biomasse de costus indien, d'une part nous allons tenter d'obtenir un modèle décrivant l'adsorption de la CTC sur ces deux matériaux, et d'autre part, nous avons opter à appliquer une planification d'expérience, dont les paramètres (ou facteurs) ayant une influence sur le phénomène d'adsorption seront étudiés, à savoir : la concentration initiale de la CTC (mg/L), le volume de mélange (ml), la vitesse d'agitation (tr/min), la température (°C) et la force ionique, exprimée en terme de conductivité électrique (µS/cm).
Les facteurs fixes dans cette étude sont :

- Le pH optimal déterminé,
- La quantité d'adsorbant utilisée.

Pour la force ionique, nous avons cibler un sel (chlorure de sodium) afin de valoriser la force ionique. Pour ce faire, nous avons établi une courbe d'étalonnage représentant la conductivité électrique en fonction de la concentration du chlorure de sodium.

Cependant, le plan d'expérience utilisé consiste à réaliser 30 essais, en faisant varier les cinq paramètres. De plus, ces essais ont été réalisés en terme d'une étude cinétique, afin de montrer

l'effet du temps de contact et d'évaluer les paramètres sortant à savoir la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption.

Le tableau III.2 illustre le domaine expérimental retenu pour cette étude.

Tableau III.2: Facteurs et domaine d'étude.

Paramètre	**-1**	**-0.33**	**0**	**0.33**	**1**
Volume (ml)	10	36.8	50	63.2	90
Température (°C)	20	33.4	40	46.6	60
Vitesse d'agitation (tr/min)	200	334	400	466	600
Conductivité électrique (µS/cm)	50	2545.75	3775	5004.25	7500

L'analyse statistique conduit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle. Les paramètres statistiques sont :

• Le paramètre Q^2, est un coefficient de prédiction, il évalue la capacité de prédiction du modèle, ou encore la capacité à généraliser à de nouvelles données invisibles. L'expression de Q^2 est par l'expression suivante :

$$Q^2 = 1 + \frac{Press}{SS_{tot}} \quad \text{(III.7)}$$

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2 \quad \text{(III.8)}$$

Avec :

SS_{tot} : Somme totale des carrés des échantillons de formation autour de la moyenne

y_i : Réponse de l'essai i

$\bar{y}$: Réponse moyenne, elle est donnée par :

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \quad \text{(III.9)}$$

PRESS: Predictive Residual Sum of squares) Somme des carrés des erreurs de prédiction.

- Le coefficient de détermination R^2, appelé encore le coefficient de corrélation multiple, il désigne la fraction de réponse, expliquée par le modèle. Ce paramètre est donné par :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^{n}((Y - Y_{calculé})^2)}{\sum_{i=1}^{n}((Y - \bar{Y})^2)}\right) \quad \text{(III.10)}$$

- Le coefficient R^2_{adj} : Fraction de la variance de la réponse expliqué par le modèle, ajusté en tenant compte les degrés de liberté du modèle, il est exprimé par :

$$R^2{}_{adj} = 1 - \frac{\frac{SS_{res}}{DF_{res}}}{\frac{SS_{tot}}{DF_{tot}}} = 1 - (1 - R^2)\frac{n-1}{DF\ _{res}} \quad \text{(III.11)}$$

Avec :

$DF_{tot} = n - 1$: Degrés de liberté de la variance de la population de la variable dépendante.

DF_{res} : Degrés de liberté de l'estimation de la variance de l'erreur de la population.

$R^2{}_{adj}$ peut être négatif.

c. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Afin de trouver le meilleur modèle cinétique pour décrire l'adsorption de la CTC sur les deux types d'adsorbants, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et d'Elovich sont utilisés pour analyser le phénomène d'adsorption.

d. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette étape de l´analyse des isothermes, il est nécessaire de représenter la courbe, ou plus précisément, de rendre compte par une équation mathématique de l´ensemble de la courbe. Les modèles traditionnels de Langmuir et de Freundlich qui décrivent la formation d´une monocouche seront employés en raison de leurs caractéristique de mise en œuvre simplifiés. Les isothermes d´adsorption du PA sur l´ adsorbant ont été modélisées en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich, Temkin, en utilisant les formes linéaires correspondantes.

III.5. Caractérisation spectrale des produits d'adsorption par FTIR

III.5.1 Par FTIR

Les précipités récupérés après l'adsorption aux conditions optimales ainsi que les PA, ont été séchés à l'étuve à 40 ℃ pendant 24h. Ensuite, ils ont été analysés par FTIR.

chapitreIV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Ce chapitre présente l`ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l`adsorption du Chlorotétracycline sur les deux matériaux préparés. Où nous avons illustrés des représentations graphiques montrant l`effet et les cinétiques d`adsorption dont dépond ce phénomène ainsi que les discussions correspondantes.

IV.2. Caractérisation des matériaux préparés

IV.2.1. Détermination des rendements

A l'issu des étapes de préparation de BA (1/1 : BA10), BA (1/0.5 : BA5 et BA 1/0.33 : BA3.33) et d'activation thermiques de CA300 et 500, les rendements de ces préparations de la première série de BA et les des taux de pertes de la deuxième série de CA sont récapitulés sur le tableau IV.1

Tableau IV.1: Rendement d'activation chimiques des BA et pertes en poids après activation thermique pour les CA, en fonction du taux d'imprégnation $ZnCl_2$

Rapport d'imprégnation	**BA3.33**	**BA5**	**BA10**
R(%)	58.8	46.7	37.1
Perte en poids (%) : CA300	52.04	42.18	40.16
Perte en poids (%) : CA500	80.35	79.48	85.71

D'après ces résultats on remarque que le rendement de préparation diminue avec la teneur de l'agent d'activation, dans le cas des BA, et la perte en poids diminue avec sa teneur, ceci a une grande relation avec la formation des différentes de pores via l'activation chimique et/ou thermiue. Cependant, la méthode d'activation au $ZnCl_2$ est l'une des méthodes de préparation du charbon actif avec uns surface spécifique élevée (formation de nouveaux pores à la surface), et la forte déshydratation du $ZnCl_2$ en tant qu'acide de Lewis peut réduire de manière significative la température de décomposition des composés de la biomasse [89]. En outre, $ZnCl_2$ peut pénétrer dans la structure de la lignocellulose grâce à son effet solubilisant sur la cellulose, ce qui entraîne la formation de pores . De nombreuses études ont été réalisées pour explorer le mécanisme d'activation en activant les matériaux de la biomasse avec ZnCl. Tazibet et al [90] ont découvert

par l'analyse thermogravimétrique-FTIR que la déshydratation des biomasses pendant l'activation par $ZnCl_2$ est l'étape la plus critique dans
la formation de la porosité dans le charbon actif.

IV.2. Caractérisation des matériaux préparés

IV.2.1. Détermination du pH_{pzc}

a. Charbon actif à 500 ℃

D'après les résultats indiqués sur la figure (IV.1), la valeur du pH_{pzc} du charbon actif est de 2.81. dans ce cas, pour des pH supérieurs à cette valeur de pH_{pzc}, la surface de charbon actif est chargée négativement, alors que pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement.

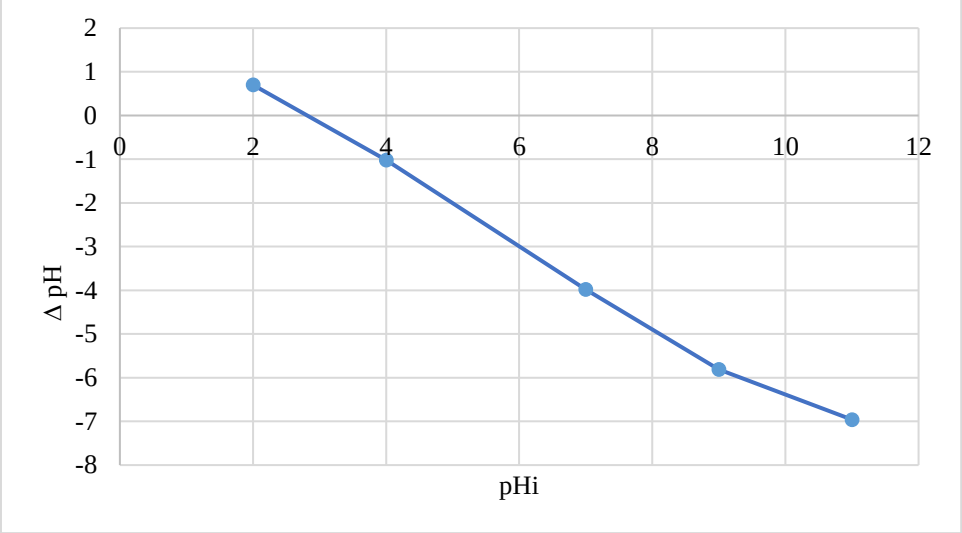


Figure IV.1 : Détermination du pH_{pzc} de charbon actif (500℃)

b. Biomasse de costus indien activée

Les résultats indiqués sur la figure IV.2, la valeur du pHi de la costus indine activée est de 2.53. Pour des pH supérieurs à la valeur de pHi, la surface de costus est chargée négativement. Alors que pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement.

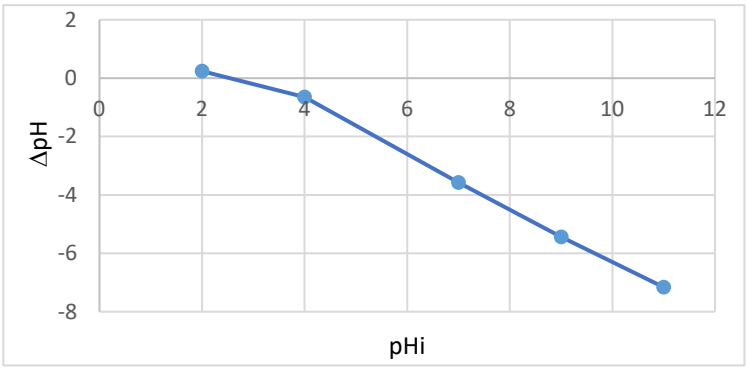


Figure IV.2 : pH isoélectrique (pH_{pzc}) de costus indine activée

Ces valeurs de pH_{pzc} se situent dans la région acide et montrent que les groupements acides sur la surface des deux matériaux sont dominants, à l´aissée des mesure du CA500 potentiel zéte du valeurs de 0.2mv à pH2, de -1.5 mv à pH7, et de -0.2 mv à pH9 et de -4.1 à pH11 pouvent les résultats obtenus du pHpzc .

Des échantillons de charbon actif ayant une faible valeur de pH_{pzc} obtenus à partir de matériaux d'origine végétale ont été signalés dans la littérature. Par exemple, il a été constaté que les valeurs de pH_{pzc} pour charbon activé par le $ZnCl_2$ de rafle de raisin, [91], de moelle de coco [92], et charbon activé de bambou

[93] sont respectivement de 2.84, 3,2, et 3,5.

IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra – Rouge

L´analyse FTIR de la biomasse brute du costus indien (résidu d'extraction), la biomasse activée, et celle utilsée pour la préparation du charbon actif aux 300℃ et 500 ℃ est traduite par les spectres des figures IV.3 à IV.6 et les principales bandes caractéristiques résumées dans le tableau IV.2.

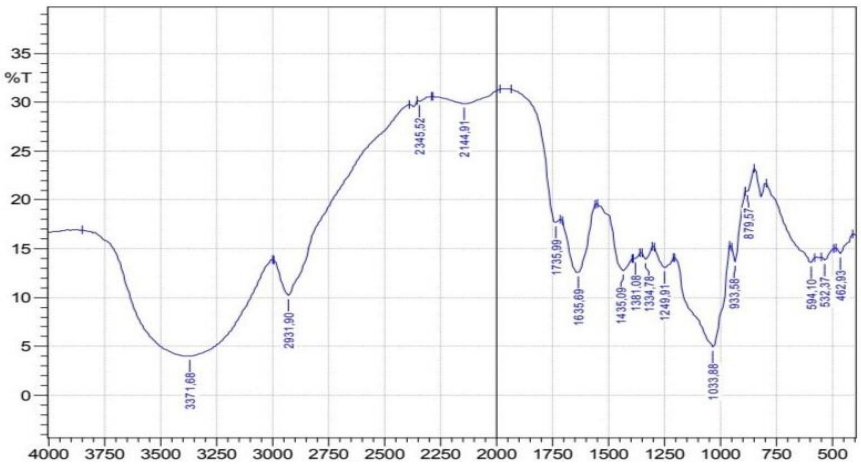


Figure IV.3 : Spectre FTIR du résidu d'extraction du costus indien brut.

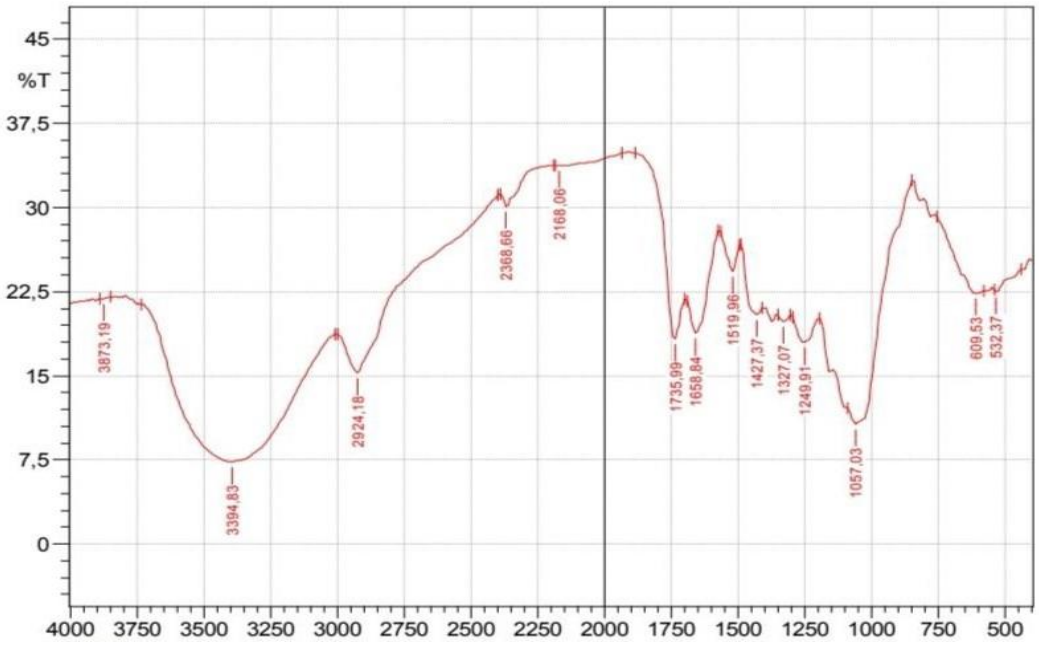


Figure IV.4: Spectre FTIR de la biomasse du costus indine activée

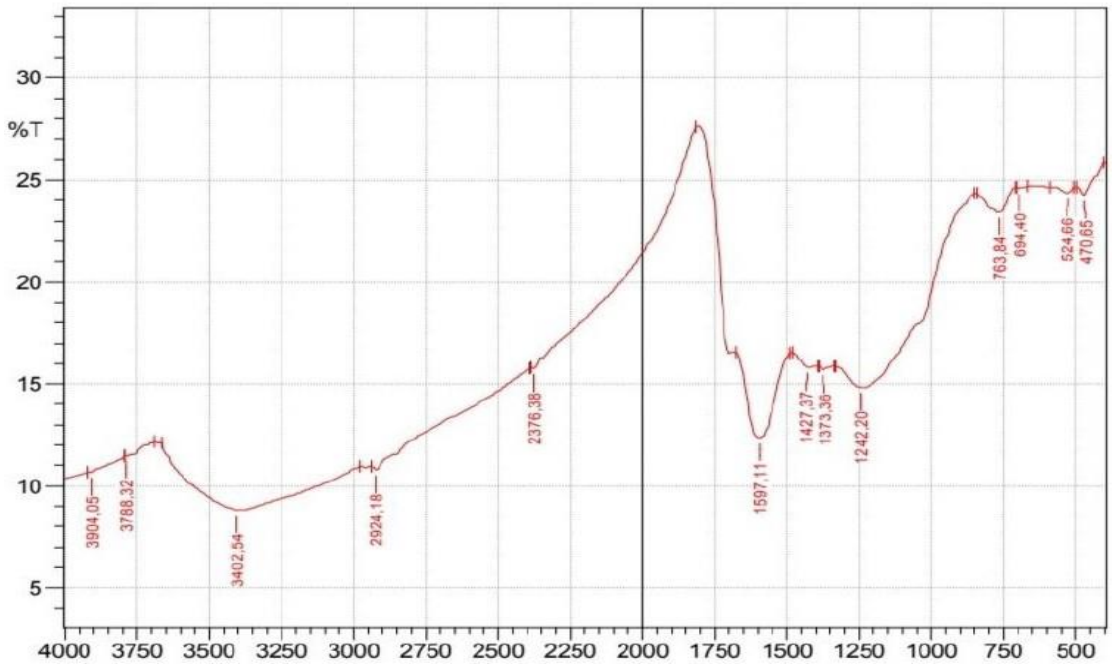


Figure IV.5 : Spectre FTIR de charbon actif à 300 ℃

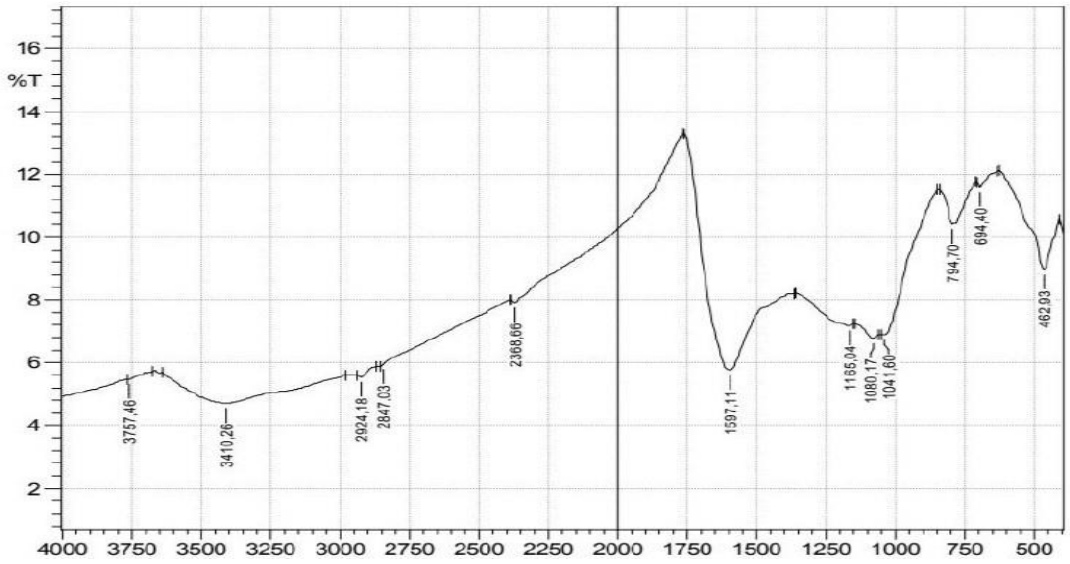


Figure IV.6: Spectre FTIR de charbon actif à 500 ℃

Tableau IV.2: Les nombres dondes carctrristiques de BB BA, CA300 et CA 500

Fonction organique	**Nombre d'onde (cm^{-1})**			
	Biomasse brute	Biomasse activé	Charbon actif à 300 ℃	Charbon actif à 500 ℃
ν (**O − H**)	3371.68	3394.83	3402.54	3410.26
ν (C−H) **sp3**	2931.90	2924.83	2924.18	2924.18
ν(C=O) acide, cétone	1735.99	1735.99	1700	-----
ν (C=O)	1635.69	1658.84	-----	-----
ν (C=O) cyclique conj	-----	-----	1597.11	1597.11
ν(C=C) alcène	1510	1510	-----	------
ν (C=C) aromatique	1435.69	1427.37	1427.37	------
ν(C−O) alcool	1381.08	1327.07	1373.36	-----
ν(C−O) ester	1249.91	1249.91	1242.2	1185.04
ν asymétrique (C-O-C)	1150	1150	1150	1080.17
ν symétrique (C-O-C)	1033.88	1057.03	------	1041.60

Bien que l'activation chimique ait pour objectif l'élimination des molécules d'eau, l'analyse des spectres des figures IV.3 et IV.4, permis de constater une similarité importante entre les spectres

du résidu d'extraction du costus indien et sa biomasse obtenue après activation du $ZnCl_2$. Nous avons constaté la disparition de quelques bandes caractéristiques.
En outre, des renseignements sur quelques groupements fonctionnels des molécules contenant dans le costus indien peuvent être identifiés.

La FTIR donne un aperçu des groupes fonctionnels de surface des charbons actifs. Pour le couple charbon actif préparé à 500 et à 300 °C, il est à noter que leurs spectres sont moins riches en bandes d'absorption comparés à ceux des biomasses de costus indien. Ceci est traduit par aussi par une importante diminution des intensités d'adsorption. En augmentant la température de 300 à 500 ◦C, une perte de groupes fonctionnels autour de 1500 à 1300 cm^{-1} a pu être observée, qui s'est poursuivie avec une perte étendue de plusieurs groupements fonctionnels à tous les niveaux de nombres d'ondes et une condensation plus efficace des structures aromatiques [94].

IV.3. Caractérisation spectrale de la CTC

Le spectre UV – visible correspondante la molécule du Chlorotétracycline est présentés sur la figure (IV.7), selon ce spectre la longueur d`onde maximale de cette molécule correspond à la valeur : 380nm.

Le spectre de la solution du CTC présente trois bandes d`adsorption caractéristiques (figure IV.7) : deux dans la région de l`UV (λ =240 et 270 nm) et l`autre dans le visible (λ = 380 nm). Ces bandes sont caractéristiques des cycles aromatiques, où un fort effet bathochromique et hyperchromique aient lieu à cause de l`existence des plusieurs groupements auxochrome dans la molécule de chlorotétracycline, tels que les groupements : hydroxyle, carbonyles, chloro et amino.

Dans une seconde étape, nous avons établis la courbe d`étalonnage représentant l'absorbance, en fonction de la concentration initiale du PA, ABS = f (C_0), les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.8.

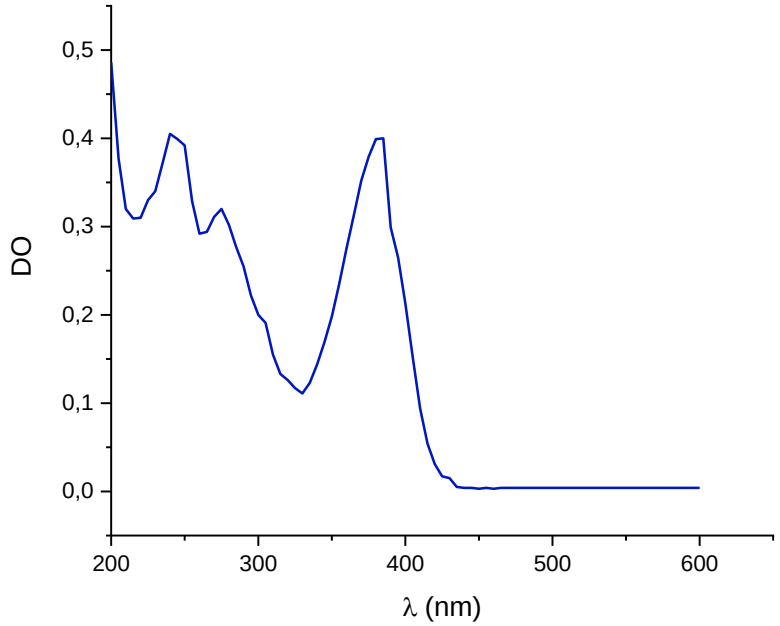


Figure IV.7: Spectre d`absorption UV-Vis de la molécule CTC (10mg/L)

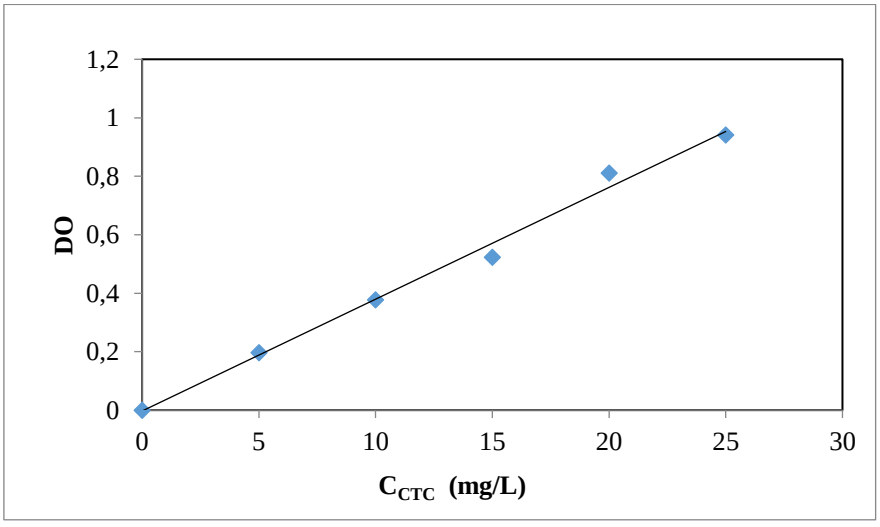


Figure IV.8 : Courbe d`étalonnage de la CTC

Le courbe d`étalonnage de CTC présentent une bonne corrélation linéaire à la longueur d`onde caractéristique avec des coefficient de corrélation égalent 0.992 donc on peut conclure que le domine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer – Lambert (Tableau IV.2).

Tableau IV.3: Paramètres de la régression linéaire du CTC

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
CTC	Abs = 0.038. C	R^2 = 0.992

Le spectre de la CTC est présenté par la figure IV.8 et les principales bandes caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.3.

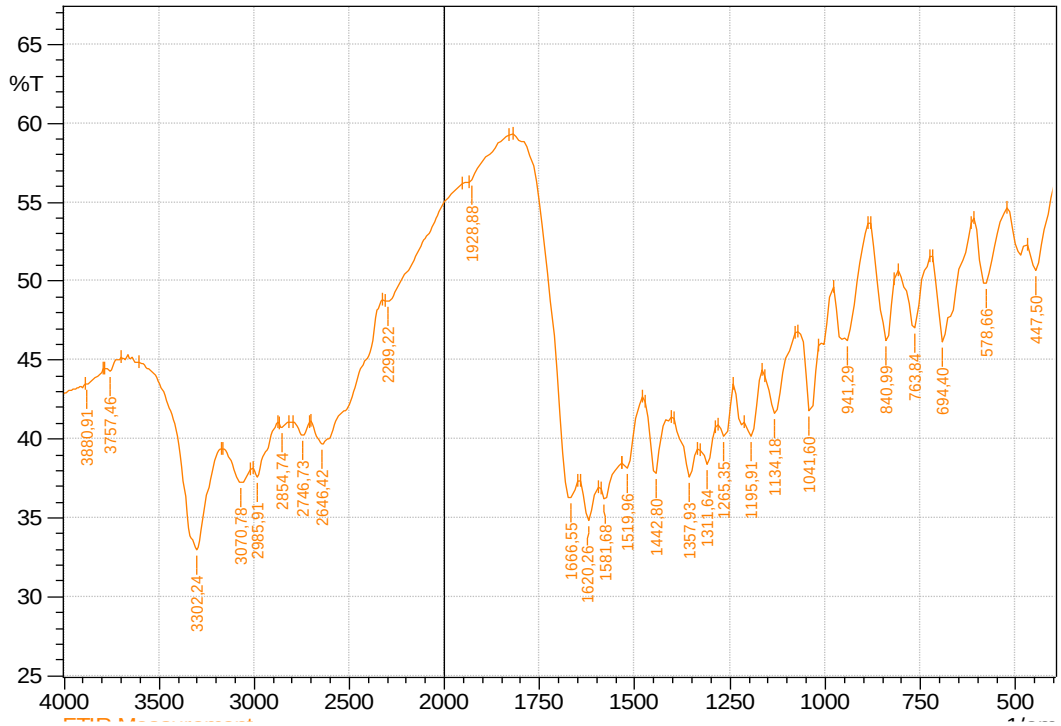


Figure IV.9: Spectre FTIR de la CTC

IV.4. Etude de l'adsorption de la CTC

IV.4.1. Effet de pH

L'état chimique des groupements actifs de l'adsorbant, la distribution des charges à la surface de l'adsorbant, et l'ionisation de la molécule d'adsorbat (CTC) peuvent être fortement influencés par le pH de la solution, ce qui peut affecter l'affinité de l'adsorbant [95]. La figure IV.9 illustre l'effet du pH sur l'adsorption de la CTC sur la biomasse activée et le CA500.

Tableau IV.4: Attribution des bandes de vibration IR de la CTC

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})
ν(C-Cl)	763.84.40
$\nu(C\text{-}N)_{amine}$	1195.91
$\nu(C\text{-}O)_{phénol}$	1265.35
$\delta\ (O\text{-}H)_{phénol}$	1357.93
$\nu(C\text{-}N)_{amide}$	1442.80
ν(C=C)	1581.68 et 1519.91
$\nu(C{=}O)_{amide}$	1620.26
$\nu(C{=}O)_{cétone}$	1666.55
$\nu(C\text{-}H)_{sp3}$	2985.91
ν(C-	3070.78
ν(O-H)	3302.24

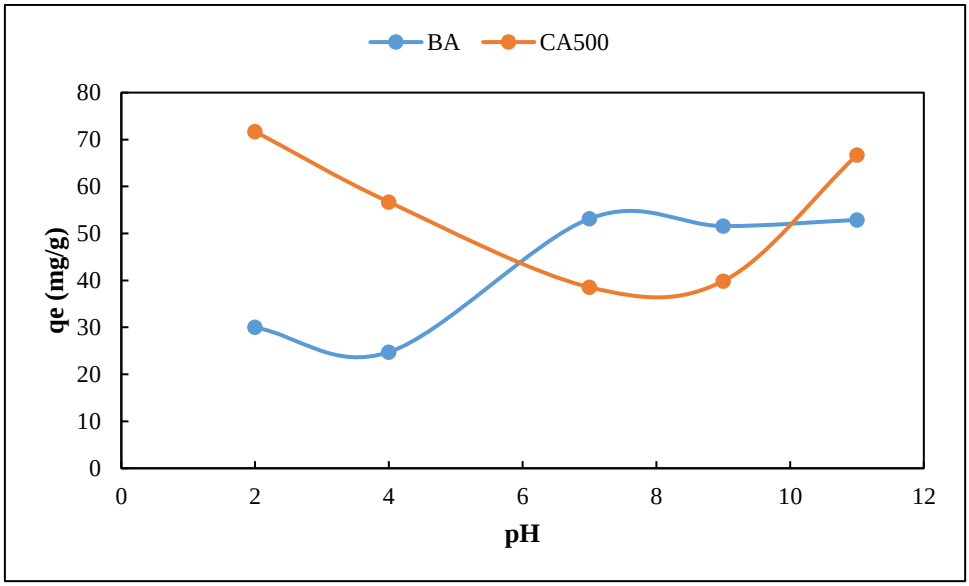


Figure IV.10 : Effet du pH sur l'adsorption de la CTC sur la BA et le CA500, pour une masse d'adsorbant de 10 mg et un volume de 50 ml à température ambiante.

- **Cas du CA500**

Le graphe représentant la variation de la capacité d´adsorption que de la CTC en fonction du pH pour le charbon actif préparé à 500 ℃ montre une évolution ayant une forte dépendance du phénomène d´adsorption vis-à-vis du pH du.

1. A pH = 2

on observée une capacité d´adsorption maximale à pH 2 avec que=71,71mg/g ce qui suggère que les sites fonctionnels du charbon actif sont favorables à l´interaction avec la chlortétracycline qui existe sous sa forme protonée ($CTC(H^+)$, pka1 = 3.3) dans un environnement acide. Ainsi, la charge de CA à pH 2 est positive (pH_{pzc} = 2.71 et son potentiel zeta est 0.2), dans ce cas l'attraction électrostrostatique entre la surface de l'adsorbant et les groupes fonctionnels ionisés de la chlortétracycline n'est pas favorisée, d'où les interactions peuvent être de type hydrogène ou des liaison hydrophobes.

2. Aux pH : 4 à 7

Lorsque le pH augmente vers 4 puis 6, la capacité d´adsorption diminue progressivement jusqu´ ce qu'elle atteindre un minimum de 38,55 mg/g (quantité de CTC adsorbée est pas faible). dans cet intervalle de pH, la CTC existe sous sa forme neutre (déprotonée) et la surface du CA500 a une charge négative ($pH>pH_{pzc}$), dans ce cas alors les interactions électrostatiques ne sont pas favorisées et même les liaisons hydrogène. De ce fait, les interactions hydrophobes existent toujours.

3. A pH 11

A pH 11, la qe remonte à 66,71 mg/g, ce qui indique une reprise signification de l´adsorption. Cette remontée pourrait s´explique par la présence d´interactions spécifiques telles que des liaisons hydrogène ou interactions $\pi - \pi$ entre les cycles aromatiques de la chlortétracycline et les structures carbonées du charbon actif. Il est également possible qu´à ce pH, la déprotonation de certains groupements permette une certaine accessibilité aux pores du charbon actif

Ces résultats montrent que le charbon actif préparé à 500 ℃ présente une efficacité d´adsorption maximale en milieu fortement acide (pH=2), indiquant que les interactions hydrogène et la présence de mécanismes complémentaires tels que les interactins $\pi - \pi$sont favorisée.

- **Cas de BA**

Le graphe correspondant à l'effet du pH sur la capacité d'adsorption de la CTC, montre clairement que cette dernière dépend du pH.

1. A pH=2

La capacité d´adsorption est relativement faible, avec qe=24,73mg/g. A cet pH acide, la surface du costus activée est fortement protonée, ce qui peut engendrer une répulsion électrostatique entre les groupes chargés positivement matériau et les formes cationiques de la chlortétracycline, réduisant ainsi l´affinité d´adsorption.

2. Aux pH=4 à pH=6

On observe une augmentation significative de la capacité d´adsorption, atteignant à pH=7 avec qe=53,15mg/g. Cela indique que le pH optimal pour l´adsorption de la CTC sur la biomasse activée est 7. Cette valeur, il existe un bon équilibre entre les charges de surface et électrostatique, des liaison hydrogène, ainsi que des interactions $\pi - \pi$

3. Aux pH 9 à 11 :

Les valeurs de Qe restent relativement stables aux pH9 et 11, avec des valeurs respectives de Qe=51,57 et 52,89mg/g. Cela montre que la biomasse activée conserve une bonne efficacité même en milieu légèrement basique, probablement grâce à la persistance de groupes fonctionnels activée à la surface.

L´étude de l´influence du pH démontre que le pH optimal pour l´adsorption de la chlortétracycine sur la biomasse activée est de l´ordre de 7, correspondant à la capacité d´adsorption maximale. Cela met en évidence l´importance du contrôle du pH pour optimiser les conditions du processus d´adsorption où le costus activée s´avère un matériau prometteur pour l´élimination de la chlortétracycline en solution aqueuse, sous différentes conditions de pH.

IV.4.2. Modélisation de l'étude de l'adsorption de la CTC

a. Présentation globale des résultats

L'objectif de cette partie d'étude est de rechercher les conditions optimales de l'élimination de CTC par adsorption sur deux matériaux préparés (BA et CA500). Dans cette étude, nous avons tenté d'identifier la dépendance fondamentale qui existe entre l'objectif recherché et la définition du plan d'expérience appliqué.

Cependant, la méthodologie d'étude a été visée en appliquant un plan d'expérience mixte, où nous avons opté à définir les objectifs et les réponses, choisir une stratégie expérimentale, définir les facteurs et le domaine expérimental.

Après la mise en réalisation expérimentale, nous avons procédé à la méthodologie chronologique suivante :

- Analyse globale des résultats d'essais.
- Analyse graphique du modèle.
- Analyse statistique du modèle.
- Validation du modèle et des informations obtenues

La quantification d'élimination a été réalisée par la détermination des quantités adsorbées à l'équilibre (150 min), ainsi que les RDT d'élimination.

Toutes les planifications des expériences et l'analyse statistique des résultats sont faites par le logiciel MODDE (version 6).

b. Expression du modèle

C'est une relation mathématique qui montre la dépendance d'une réponse produite par la variation d'un ou plusieurs facteurs. L'objectif d'une telle modélisation mathématique est de pouvoir prévoir toutes les réponses appartenant au domaine d'étude sans réalisation des expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori [23]. Cette partie montre l'équation de régression qui est superposée aux données. L'expression des deux modèles exprimant la quantité adsorbée de la CTC sur les BA et le CA500 en fonction des facteurs et interactions entre facteurs, sont données par les équations IV.1 et IV.2 respectivement :

$$\boldsymbol{Qe} = 14{,}3128 + 2{,}75223\ \boldsymbol{C_0} + -8{,}44351\mathrm{V} - 3.50436\ \mathrm{T} + 6.54696\ \text{vitesse d}'\text{agitation} - 0{,}962902\ \text{con} + 0{,}02030214\ \ \mathrm{C_0} \times C_0 + 3{,}99021\ C_0 \times V$$

(IV.1)

$$\boldsymbol{Qe} = 18{,}0582 + 2{,}42884\ \boldsymbol{C_0} + -8{,}19689\mathrm{V} + -4{,}19502\ \mathrm{T} + 7{,}80507\ \text{vitesse d}'\text{agitation} + 0{,}560966\ \text{con} + 0{,}023011\ \ \mathrm{C_0} \times C_0 + 3{,}97109\ C_0 \times V$$

(IV.2)

Les résultats expérimentaux obtenus des efficacités d'adsorption de la CTC sur les deux matériaux préparés .

Tableau IV.5: Résultats statistiques de model d'efficacité d'adsorption sur la BA et le CA500

qe	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Totale	29	4.56949e+006	157569	-------	-------	-------
Constante	1	2.17862e+006	2.17862e+006	-------	-------	-------
Correction totale	28	2.39087e+006	85388.1	-------	-------	292.212
Regression	7	2.38428e+006	340611	1085,49	0,000	583.619
Residuel	21	6589.48	313.785	-------	-------	17.714
Manque d'ajustement	20	6588.92	329.446	594.644	0.032	18.1507
Erreur pure	1	0.554023	0.554023	-------	-------	0.744327

CA500						
Totale	30	$7.76062.10^6$	158687			
Constante	1	$2.34912.10^6$	$2.34912.10^6$	-------	1,34762e-016	-------
Correction totale	29	$2.41152.10^6$	83155.1	-------	-------	288.366
Regression	7	$2.40354.10^6$	343362	948.928	0.000	585.971
Residuel	22	7960.53	361.842			19.0222
Manque d'ajustement	20	7931.02	396.551	26.8732	0.036	19.9136
Erreur pure	2	29.5127	14.7564	-------	-------	3.8414

Le paramètre dont la somme des carrés est la plus élevée a la plus grande influence sur les paramètres expérimentaux. Ainsi, le test F est un outil permettant de vérifier quels paramètres du procédé ont un effet significatif sur l'efficacité d'élimination. Une valeur de p inférieure à 0,05 indique que le modèle est significatif. Par conséquent, les deux modèles obtenus (équations IV.1et IV.2), sont significatifs.

b. Effet des facteurs

Le diagramme des effets donne des renseignements sur l'influence de tous les facteurs sur l'évolution du taux d'adsorption [30], Nous pouvons d'après ces diagramme (Figures IV.10 et IV.11), conclure que la concentration initiale de la CTC et le volume ainsi que leurs interactions, sont les facteurs les plus influents sur du taux d'adsorption. Pour la vitesse d'agitation, la dépendance est moins importante, tandis que la force ionique exprimée par la concentration de chlorure de sodium a un effet négligeable sur le phénomène d'adsorption. En ce qui concerne la température, celle-ci a un effet négatif sur l'adsorption de la CTC sur la BA et le CA500.

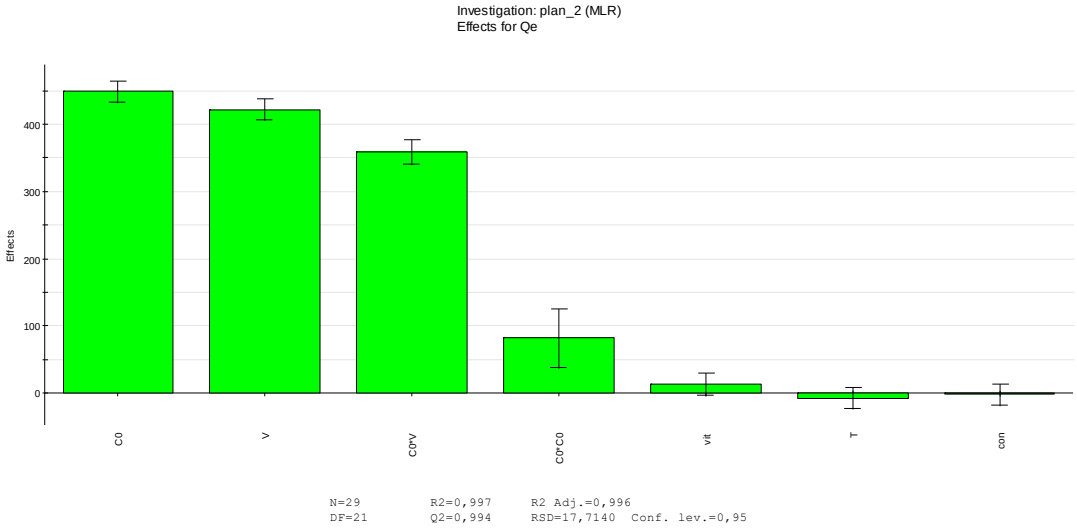


Figure IV.11: Effets des facteurs sur les réponses (qe), cas du BA.

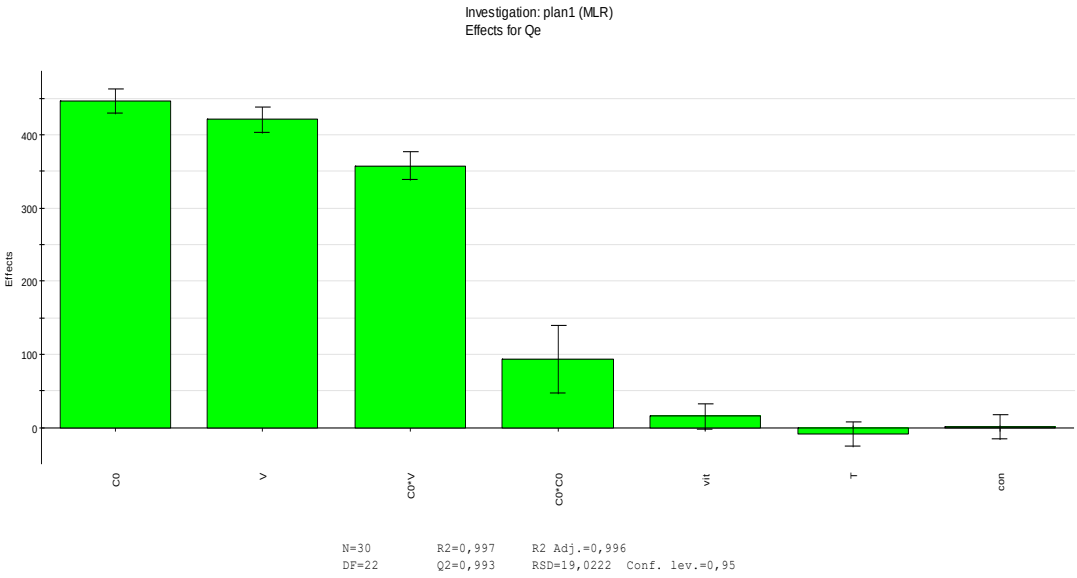


Figure IV.12 : Effets des facteurs sur les réponses (qe), cas du CA500

c.Analyse statistiques des coefficients du modèle

A chaque itération, l'analyse de variance permet d'identifier l'élément du modèle dont l'influence est la moins importante c'est-à-dire pour lequel *P* est le plus élevé. Il est alors possible d'éliminer ce terme du modèle. Le tableau (IV.6 représente les coefficients scalaires de notre modèle après le traitement. Selon les résultats du tableau IV.6, on constate que les coefficients de T et de conductivité électrique ont un facteur P > 0.05, d'où ces coefficients ne sont pas significatifs.

Tableau IV.6: Résultats statistiques des coefficients scalaires du modèle

	Charbon actifs			Biomasse activée		
Qe	Coeff.SC	Erreur standard	Coefficient P	Coeff.SC	Erreur standard	Coefficient P
Conatant	221,253	9,91951	1,34762e-016	227,158	9,24305	5,87647e-017
C0	223,202	3,91892	2,18673e-025	224,441	3,71426	4,87642e-025
V	210,213	4,21446	3,96233e-024	211,018	3,92678	5,64178e-024
T	-4,19502	4,09427	0,316684	-3,50436	3,81426	0,368658
Vit	7,80507	4,277	0,0816267	6,54696	3,98285	0,115108
Con	0,560966	4,0587	0,89133	-0,962902	3,78118	0,801466
C0*C0	46,5973	11,2338	0,000420394	41,1508	10,5168	0,000800027
C0*V	178,699	4,56091	7,58127e-022	179,559	4,24985	8,4221e-022

d. Analyse graphique du modèle

✓ Courbe de criblage

La valeur élevée du coefficient de détermination R²ajusté associée aux modèles de qe se traduit par des graphiques d'adéquation, fournis sur les figures (IV.13) et (IV.14) sur la BA et le CA500 respectivement. Sur ces graphiques, l'alignement des nuages de points est très proche de la première bissectrice. Les parcelles avec les points proches d'une droite indiquent de bons

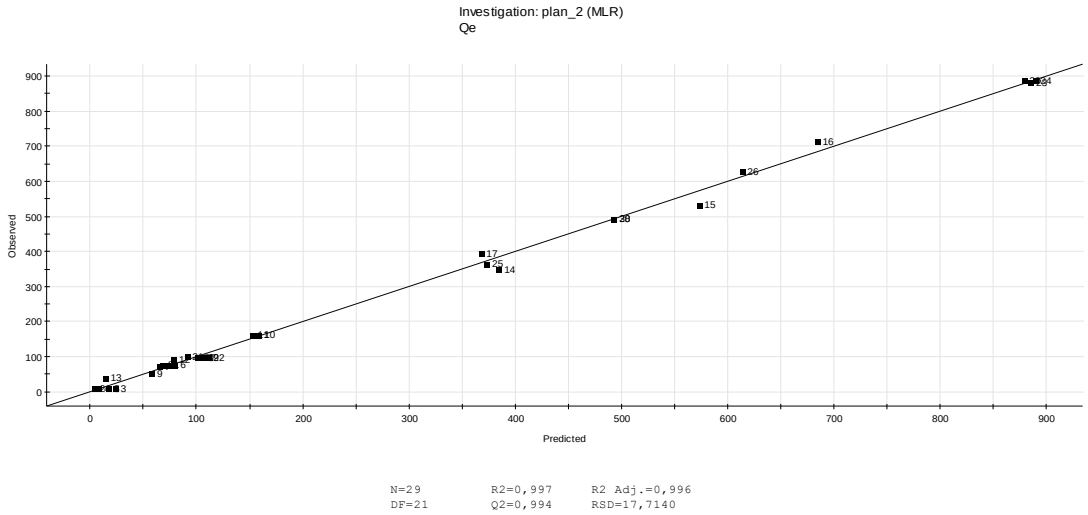
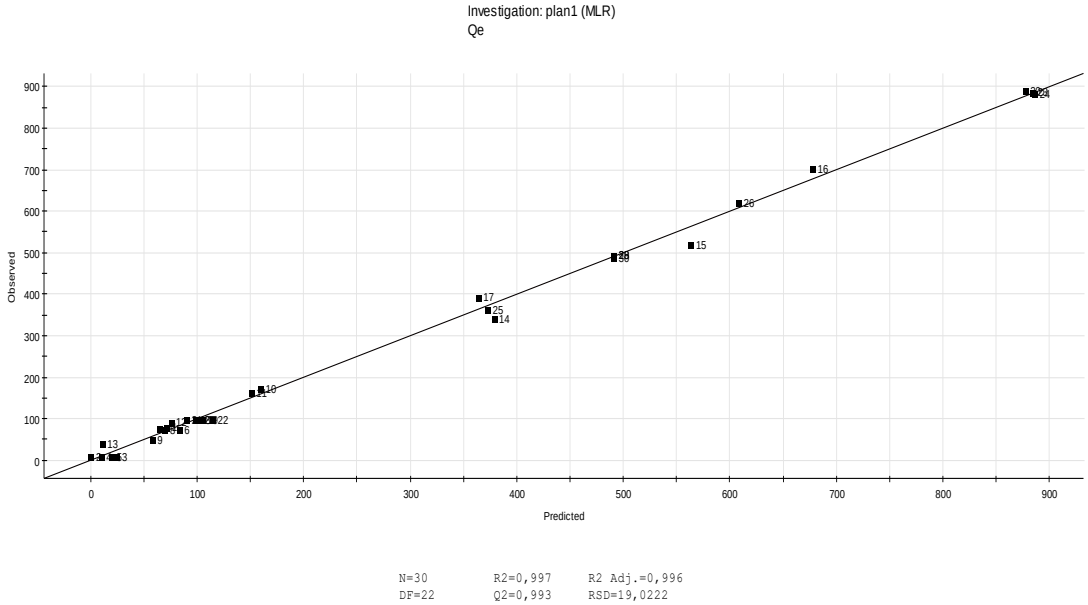


***Figure IV.13*:** Corrélation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées de la quantité adsorbée sur le BA



chaque répartition.

Figure IV.14: Corrélation entre les valeurs prédites et valeurs mesurées de la quantité adsorbée sur le BA

IV.5. Modéisation de la cinétique d'adsorption

Afin de trouver le meilleur modèle cinétique pour décrire l´adsorption de la chlortétracycline sur les deux adsorbants, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre,pseudo-second ordre et d'Elovich sont utilisés pour analyser le phénomène d'adsorption. Le tableauIV.7 recaptue les parmetres des modeles cintiques utilisés.

Tableau IV.7: Modélisations des cinétiques d'adsorption de la CTC sur le CA500 et la BA

	Qexp	Pseudo-premier- ordre			Pseudo-Second- ordre			Elovich		
		qcal	K1	R^2	qcal	K2	R^2	A	B	R^2
CA500	77,921052	16,9863	0,0230	0,5863	7,63	0,0067	0,9989	8,556	0,081	0,6978
	169,578947	17,6563	0,0184	0,5563	161,29	0,0084	0,9998	6,333	0,030	0,4708
	338,447368	5,9923	0,0115	0,0905	334,82	0,0180	0,9998	286,2	0,020	0,5304
	518,921053	23,9607	0,0736	0,5224	714,28	0,0722	1	749,2	0,013	0,5285
	702,947368	10,1414	0,0138	0,1749	526,31	0,1960	1	0,078	38,75	0,7155
	883,421053	49,9229	0,0629	0,612	909,09	0,0200	1	862	0,005	0,5317
BA	76,973684	3,0514	0,015	0,4845	5,045	0,846	0,9984	10,5	0,089	0,5812
	160,81579	3,2486	0,0016	0,0002	161.29	0,048	0,9997	8,36	0,38	0,5509
	347,92105	130,46	0,0769	0,5043	217,13	0,008	0,9996	-127	0,01	0,6743
	533,13158	3,4127	0,0863	0,5331	514,44	0,004	0,9998	127	0,012	0,5505
	713,13158	3,4339	0,0870	0,5358	234,326	0,032	0,9999	348	0,01	0,5445
	887,44737	27,039	0,0223	0,4015	909,09	0,012	1	134,28	0,007	0,5405
	76,973684	3,0514	0,015	0,4845	7,633	0,846	0,9984	10,5	0,089	0,5812

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée en appliquant trois modèles : le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-deuxième ordre et le modèle d'Elovich. Les résultats ont montré que le modèle du pseudo-deuxième ordre est le plus adapté pour décrire le comportement d'adsorption du composé étudié sur les deux matériaux. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation sont très proches de l'unité (entre 0,9984 et 1), indiquant une excellente concordance entre les quantités adsorbées expérimentales (exp) et calculées (cal). Cela suggère que le processus d'adsorption suit une cinétique chimique (chimisorption).

En revanche, le modèle du pseudo-premier ordre montre une corrélation beaucoup plus faible avec des variant entre 0,0002 et 0,612, et des valeurs de Qcal très éloignées de Qexp, ce qui reflète une inadéquation de ce modèle pour décrire le processus étudié.

Quant au modèle d'Elovich, bien qu'il soit souvent utilisé pour des surfaces hétérogènes, les faibles valeurs de coefficient de corrélation (R^2 entre 0,5405 et 0,6743) indiquent une qualité d'ajustement limitée dans ce cas.

IV.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette modélisation, trois modèles ont appliqué pour décrire l'isotherme d'adsorption de la CTC sur le CA500 et la BA, Langmuir, Freundlich et Temkin. Le tableau IV.8 récapitule les résultats des constantes de chaque modèle.

Tableau IV.8 : parapetres cinétiques des modéles utilises

	Langmuir			Frendlich			Temkin		
	qm	K1	R^2	K	n	R^2	Bt	Kt	R^2
BA	588,235	0,4857	0,2941	0,3836	0,3037	0,1313	165,53	0,4309	0,9825
CA500	833,33	0,2068	0,2489	167,922	0,6019	0,663	1777	4,5019	0,8806

En se basant sur les résultats des modèles d'adsorption appliqués sur le CA500 et la BA, on observe des différences notables dans le comportement d'adsorption et l'adéquation des modèles théoriques à chaque matériau.

Pour les deux matériaux étudiés : CA500 et BA, le modèle de Temkin présente la meilleure corrélation avec les données expérimentales (R^2 = 0,8806 et 0.9825 respectivement), ce qui indique que l'adsorption est modérée et influencée par des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, avec une distribution non uniforme de l'énergie de surface. La valeur élevée du paramètre Bt (1777 pour le CA500) suggère une forte affinité entre les molécules adsorbées et les sites actifs. Le modèle de Freundlich montre un ajustement moyen (R^2 = 0,663 pour le CA500), avec une valeur de $n < 1$ (n = 0,6019), traduisant une adsorption favorable sur une surface hétérogène. En revanche, le modèle de Langmuir montre une faible corrélation (R^2 = 0,2489), indiquant que l'hypothèse d'un monocouche sur une surface homogène n'est pas confirmée ici.

IV.7. Caractérisation spectrale des précipités et des surnageant après adsorption de la CTC sur la CA500 et la BA

✓ Cas du CA500

L'analyse de l'adsorbant récupéré après adsorption aux conditions optimales, a permis d'avoir les résultats du spectre présenté par la figure (IV.16) et les bandes caractéristiques données par le tableau IV.10

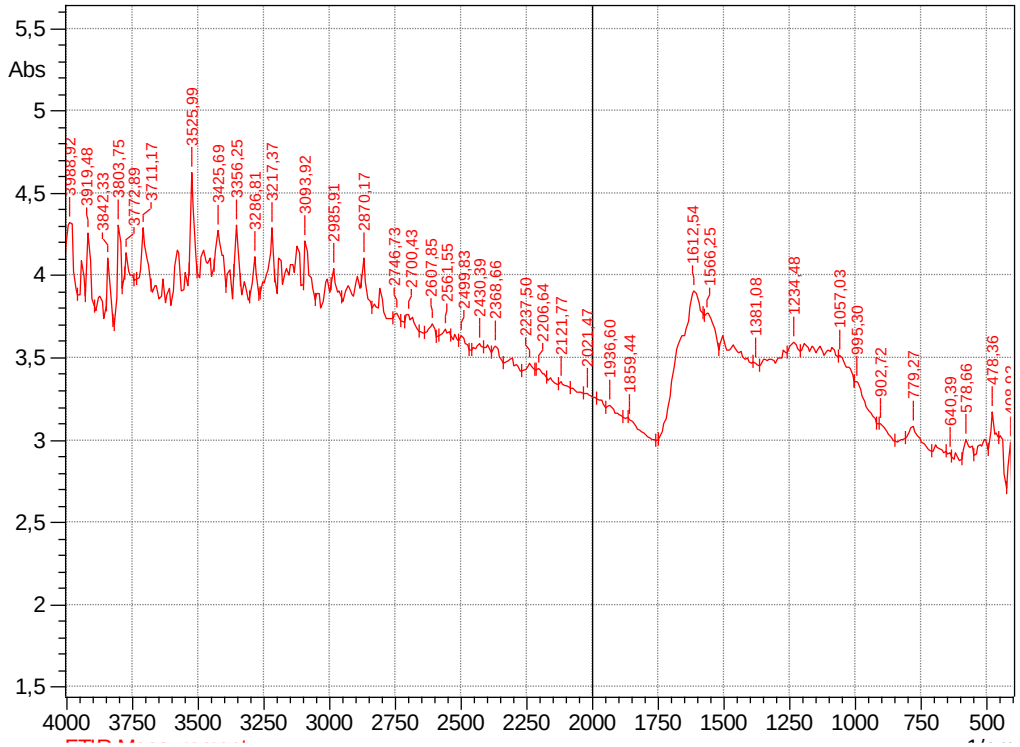


Figure IV.15 : Spectre FTIR de CA 500 après adsorption de la CTC

L'analyse du spectre de CA500 après adsorption montre une combinaison de certaines bandes d'absorption avec celles de la CTC, ce qui montre l'existence des interactions entre les molécules de la CTC et la surface de la CA500, cependant :

-La bande sortant à 3302 cm^{-1}, correspondant aux vibrations de la liaison O-H apparaissant dans les deux spectres IR, peut-être dû à l'existence des interactions superficielles de type hydrogène entre les groupements OH et NH_2 de la CTC, cette dernière se trouve à l'état protonée (pH2) et les groupements fonctionnels des groupements fonctionnels acides de CA.

Tableau IV.9 : Principales bandes d'absorption IR de la CTC, et la CA500 avant et après adsorption de la CTC

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})			
	CTC	Liaison	CA500 avant	CA500 aprés
ν(C-Cl)	763.84.40	ν (**O − H**)	3410.26	3525
$\nu(C\text{-}N)_{amine}$	1195.91	ν (C−H) $_{sp3}$	2924.18 et 2847	3425
$\nu(C\text{-}O)_{phénol}$	1265.35	ν(C=O) $_{acide,}$	-----	3300
$\delta\ (O\text{-}H)_{phénol}$	1357.93	ν (C=O)	-----	3093
$\nu(C\text{-}N)_{amide}$	1442.80	ν (C=O)	1597.11	2985 et 2870
ν(C=C)	1581.68 et 1519.91	ν(C=C) $_{alcène}$	------	1500
$\nu(C{=}O)_{amide}$	1620.26	ν (C=C)	------	1612
$\nu(C{=}O)_{cétone}$	1666.55	ν(C−O)	-----	1566
$\nu(C\text{-}H)_{sp3}$	2985.91 et 2854	ν(C−O) $_{ester}$	1185.04	1234
ν(C-	3070.78	ν $_{asymétrique}$	1080.17	1057
ν(O-H)	3302.24	ν $_{symétrique}$	1041.60	779

-Pas de modification significative pour les vibrations des liaisons $(C\text{-}H)_{sp3}$ de la CTC, qui prouve probablement l'adsorption des molécules de CTC sur la surface de la CA500.

- déplacement des vibrations des liaisons (C=C) de la CTC apparaissant aux nombres d'ondes 1581.68 et 1519.91 cm-1 vers des valeurs plus petites confirmant l'existance des intéractions de type hydrophobes.

- Déplacement de la vibration d'élongation de la liaison (C-O) du phénol vers un nombre d'onde plus bas (1265.35 cm^{-1} $\rightarrow$ 1234 cm^{-1}), ce qui confirme l'existance des intéractions hydrogènes.

- Existence du pic correspondant à la vibration de la liaison C-Cl dans le spectre de CA500, confirme l'adsorption de la molécule de CTC sur sa surface.

✓ **Cas de la BA**

En ce qui concerne le spectre de la BA après adsorption (FigureIV.16 et tableauIV.9), montrent une l'existence de certaines bandes d'absorption outre celles de la CTC, ainsi :

-Pas de modification significative pour les vibrations des liaisons O-H, C-H et C=O des acides de la BA.

- Legère modification des bandes d'absorption des liaisons (C=C) de la CTC et celle de BA, ce qui prouve probablement l'adsorption des molécules de CTC sur la surface de la BA

- Déplacement de la bande d'absorption de la liaison C-N de la CTC et celle de liaison O-H de la BA, vers des nombres plus petits, ce qui confirme l'existence des intéractions hydrogène entre les doublets libres de groupements amines et ceux des hydroxyles de BA.

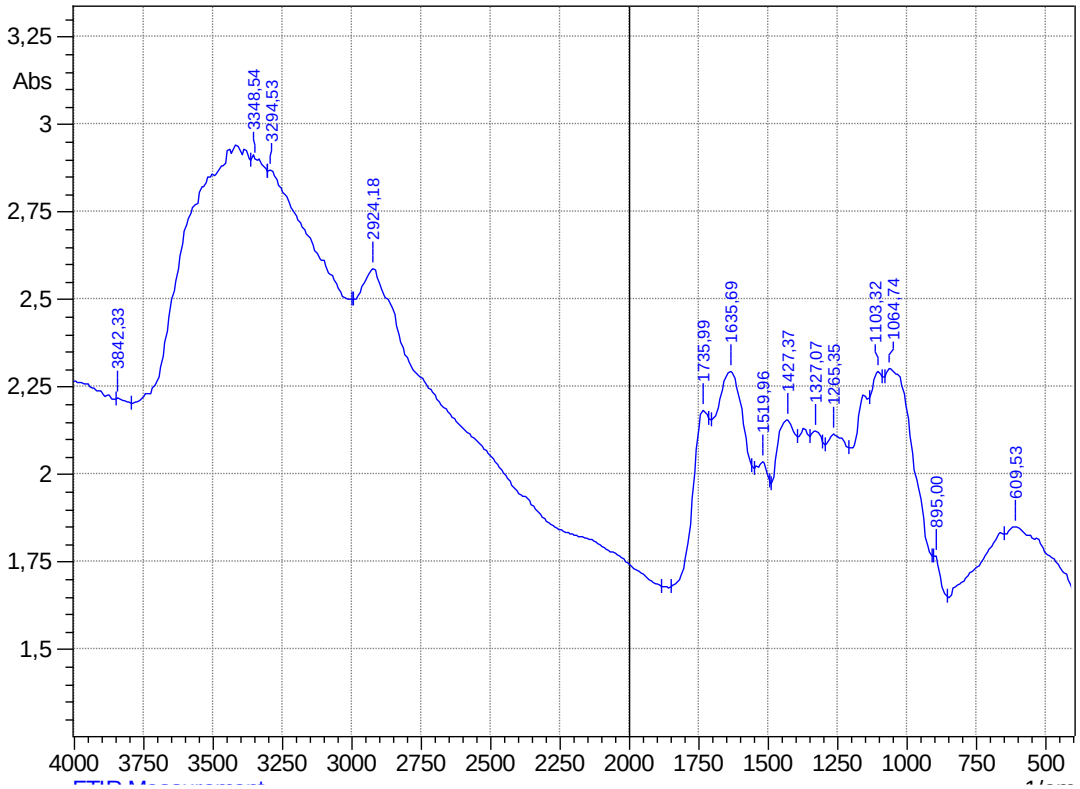


Figure IV.16 : Spectre FTIR de BA après adsorption de la CTC

Conclusion Générale

Au terme de ce travail, il convient de noter que les matériaux adsorbants préparés à partir du résidu d'extraction du costus indien, ont des caractéristiques physico-chimiques intéressantes. Ces matériaux possèdent un caractère acide et présentent dans l'ensemble une bonne affinité avec la chlortetracycline, laquelle peut être facilement éliminée avec une quatité adsorbée maximale de plus de 887 mg/g pour une concentration initiale de chlortetracycline de 100 mg/L.

L´étude sur l´adsorption de chlortétracycline par la biomasse de costus activée et le charbon actif à 500 ℃ a révélé des informations clés pour optimiser. La concentrations intiale et le volume jouent un rôle crucial.

L'application de la planification d'expérience en prenant en étude cinq paramètre pris à différents niveaux, a permis de développer un modèle quadratique exprimant la quantité adsorbée (sur la biomasse activée et sur le charbon 500) en fonction de la concentration initiale de chlortetracycline, du volume du mélange, de la température, de la vitesse d'agitation et de la force ionique.

Les résultats de l'étude statistique ont montré l'adéquation des deux modèles établis par rapport aux résultats expérimentaux.

Les modèles cinétiques utilisés indiquent que le modèle pseudo – second-ordre décrit mieux les données expérimentales, suggérant que la chimisorption est responsable au phénomène d'interaction.

Les résultats des isothermes d´adsorption ont montré que le modèle de Temkin est le plus représentatif du comportement d´adsorption dans les deux cas, ce qui suggère que interactions adsorbant- adsorbat jouent un rôle clé dans le mécanisme d´adsorption et que les surfaces étudiées sont de nature hétérogène

L´analyse FTIR a montré des modifications structurelles significatives après adsorption confirmant l´interaction entre la chlortétracycline et le charbon actif et la biomasse activée.

En conclusion, cette étude démontre que le charbon actif est un adsorbant efficace pour la chlortétracycline, avec des performances optimales sous des conditions acides et à des volume modérément élevées les résultats soulignent l´importances des paramètres opérationnels tels que la concentration, le volume, la température, la vitesse d´agitation, et la conductivité électrique.

En perspective, il sera intéressant de compléter l'étude par :

- Une caractérisation accrue des matériaux préparées par une analyse thermogravimétrique, afin de prévoir les mécanismes d'activations chimique et thermique, et par une analyse permettant d'évaluer les propriétés de surface, comme la surface spécifique, volume et nature des pores, etc.
- Une étude de régénération des matériaux préparés pour la molécule étudiée et autres molécules organiques et/ou métaux lourds.

Références Bibliographiques

[1] Mansour, D. (2015). Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné électro-Fenton: traitement biologique: application à la dépollution des effluents industriels (Doctoral dissertation, Rennes 1).

[2] Dinh, Q. T. (2012). Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire (Doctoral dissertation, Paris 6).

[3] Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Élimination des produits pharmaceutiques dans le traitement de l'eau potable : effet de la coagulation chimique. Environmental technology , 27 (2), 183-192.

[4] Meniai, A. H., & Derbal, N. K. A. (2017). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels.

[5] Muhammad, S. M., Leman, A. M., Rahman, K. A., Maghpor, N., Mat Hassan, N. N., & Misdan, N. (2020). The adsorption mechanism of activated carbon and its application - A review. International Journal of Advanced Technology in Mechanical, Mechatronics and Materials (IJATEC), 1(3), 118–124.

[6] Mohanty, K., Das, D., et Biswas, MN (2005). Adsorption de phénol à partir de solutions aqueuses à l'aide de charbons actifs préparés à partir de sciure de Tectona grandis par activation au $ZnCl_2$. Chemical Engineering Journal, 115 (1-2), 121-131.

[7] Harry, P. (1993). Pratique de l'administration du charbon activé en toxicologie aiguë. Réanimation Urgences, 2(2), 210-214.

[8] Marsh, H., et Reinoso, FR (2006). Charbon actif . Elsevier.

[9] Jinyan, L. (2005). Etude comparative sur les charbons actifs. Synthèse Technique, ENGREF & OIE, 33.

[10] Bouhalit Selma Hamdi Somia, SK (2015). Zootechnical characterization of some dairy goat breeds (synthesis).

[11] Yahiaoui, N. (2012). Etude de l'absorption des composes phenologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif (Doctoral dissertation, Tizi Ouzou).

[12] Charbon actif extrudé .wikipidia.com.

[13] Bechki, M. K. (2018). Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA).

[14] Harris, PJ, Liu, Z., et Suenaga, K. (2008). Imagerie de la structure atomique du charbon actif. Revue de physique : Matière condensée, 20 (36), 362201

[15] Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Joly, JP, & Berjoan, R. (2005). Modification de la structure des pores du charbon actif à base de brai par NaOCl et cycles d'oxydation/pyrolyse à l'air. Matériaux microporeux et mésoporeux, 80 (1-3), 183-193.

[16] Rodrıguez-Reinoso, F., et Molina-Sabio, M. (1998). Caractérisation texturale et chimique des carbones microporeux. Progrès en science des colloïdes et des interfaces, 76 .271-294.

[17] Charvat, RA (2004). Introduction aux colorants. Charvat, RA Edition. Coloration des plastiques, Fondamentaux, 85-99.

[18] Dahem, I., & Gourache, R. Contribution à l'élimination des ions Fluorures par Adsorption En utilisant un charbon Actif commercial (Doctoral dissertation).

[19] BENARIMA, A. E. H., & KOUADRI, M. R. (2017). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs (Doctoral dissertation).

[20] Ayral, C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).

[21] Grévillot, G. (2004). Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux. Culture-Sciences Chimie.

[22] Joseph, O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (Doctoral dissertation, INSA LYON).

[23] Mazouz, M., & Khelaifia, L. (2018). Evaluation du pouvoir d'adsorption d'une charbon actif commercial

[24] Jinyan, L. (2005). Etude comparative sur les charbons actifs. Synthèse Technique, ENGREF & OIE, 33.

[25] Park, JE, Lee, GB, Hong, BU, & Hwang, SY (2019). Régénération des charbons actifs utilisés lors du traitement des eaux usées par activation chimique au KOH. Sciences appliquées, 9 (23), 5132.

[26] GharOU, A. Z. I. Z. A., & Nail, M. (2019). Adsorption de polluant organique< diuron< sur charbon actif obtenu a partir des déchets agro-alimentaires< peau de banane.

[27] Roy, GM (2023). Applications du charbon actif dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique. Routledge.

[28] A. Gadiri, Preparation des composites bentonite-derives de p4vp application a la retention des colorants textile. Mémoire de master de l'université de Tlemcen UABT, 2014.

[29] Sun, L. M., & Meunier, F. (2003). Adsorption : aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2(J2730).

[30] Cookson, JT (1978). Mécanismes d'adsorption : chimie de l'adsorption organique sur charbon actif. Manuel d'adsorption sur charbon, 241-279.

[31] Gherbi, N., & Meniai, A. H. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels.

[32] Mekarzia, A. (2000). Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux (Doctoral dissertation, Alger, Ecole Nationale Polytechnique).

[33] LAKEHAL, N. Thème Contribution à la valorisation des boues d'epuration dans le traitement des eaux contamineès par le bleu mèthylène (cas de la STEP de Touggourt) (Doctoral dissertation).

[34] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.

[35] CHERRAYE, R. (2012). Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux adjuvants), mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla.

[36] L. Nkolaiev, E. Brounina, principe de la chimie physique des processus biologiques, Livre Russe, Edition Mir, Moscou (1973).

[37] KHENFOUSSI, M., BOULGHITI, C., & ARROUSSI, A. (2019). Dépollution des eaux usées par un biosorbant (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-ADRAR).

[38] Bouchemal, F., & Achour, S. (2007). Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, (6).

[39] Chitour, C. E. (2004). Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires.

[40] Sun, L. M., & Meunier, F. (2003). Adsorption : aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2(J2730).

[41] EDELINE, F. (1984). L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. I. Tribune du CEBEDEAU, 37(486), 217-226.

[42] Perrin-Delhumeau, V. (2000). Elimination de pesticides sur charbon actif en grains (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG (Doctoral dissertation, Poitiers).

[43] Lian-Ming, S., & Francis, M. (2009, mars). Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur (Vol. JB2). Centre Français. Articles J2730, J2731, pp. 3, 4, 8.

[44] Bounif, R. I. M. A. (2017). Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène. Mémoire master, 5(10).

[45] Ruthven, DM (1984). Principes de l'adsorption et processus d'adsorption. John Wiley & Sons.

[46] Ruthven, DM (1984). Principes de l'adsorption et processus d'adsorption. John Wiley & Sons.

[47] Belkharchouche, D. J. (2010). Adsorption des bores par les alumines modifiées (Mémoire de magister).

[48] Monarrez, I. M. (2004). Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés : rôle des matières organiques (Doctoral dissertation, Institut national agronomique Paris-Grignon (1971-2006)).

[49] Scrano, L. (1997). Transformation photochimique des diphényléthers en phase liquide et sur supports solides (Doctoral dissertation, Lyon 1).

[50] Rodriguez-Reinoso, F. (1998). Le rôle des matériaux carbonés en catalyse hétérogène. Carbon, 36 (3), 159-175.

[51] Moreau, S. (2003). L'adsorption et l'environnement. Culture Sciences Chimie.

[52] Bouziane, N., & Zertal, A. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.

[53] Babakhouya, N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels (Doctoral dissertation, Boumerdès).

[54] Chitour, C. E. (2004). Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires.

[55] Nkolaiev, L., & Brounina, E. (1973). Principe de la chimie physique des processus biologiques (Livre russe). Édition Mir.

[56] Belmouden, M. Faculté des Sciences d'Agadir. 2000 (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat).

[57] Creanga, C. M. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique (Doctoral dissertation, Toulouse, INPT).

[58] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, SS, et Dorris, KL (2000). Élimination des métaux lourds des solutions aqueuses par adsorption de sciure de bois – élimination du cuivre. Journal of Hazardous Materials, 80 (1-3), 33-42.

[59] BOUDOUARA, N. (2021). APPLICATION DES ARGILES MODIFIEES A LA DEPOLLUTION (Doctoral dissertation).

[60] Ettlili, N. (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).

[61] Glaze, WH, Kang, JW et Chapin, DH (1987). Chimie des procédés de traitement de l'eau impliquant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les rayons ultraviolets.

[62] Feddag, D., & Kherrouba, T. (2020). Elimination des molécules médicamenteuses par adsorption sur le charbon actif (Doctoral dissertation, UMMTO).

[63] Homem, V., et Santos, L. (2011). Méthodes de dégradation et d'élimination des antibiotiques des matrices aqueuses – une revue. Journal of environmental management , 92 (10), 2304-2347.

[64] Mehdi, S. (2008). La fréquence des bactéries multi résistante à l'hôpital Hassan ii de Settat (Doctoral dissertation, THESE. [en ligne]. Pour l'Obtention du Doctorat en Pharmacie. RABAT : UNIVERSITE MOHAMMED VFACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE, 48-51p).

[65] Khalfoune, A. (2014). Étude de la résistance aux antibiotiques de certaines bactéries d'importance clinique : Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, et Staphylococcus aureus.

[66] Xu, WH, Zhang, G., Zou, SC, Li, XD, & Liu, YC (2007). Détermination de certains antibiotiques dans le port de Victoria et la rivière des Perles, en Chine du Sud, par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem par électrospray. Environmental pollution, 145 (3), 672-679.

[67] Kemper, N. (2008). Antibiotiques vétérinaires en milieu aquatique et terrestre. Indicateurs écologiques, 8 (1), 1-13.

[68] Kümmerer, K. (2009). Antibiotiques en milieu aquatique – revue – partie I. Chemosphere, 75 (4), 417-434.

[69] Mompelat, S., Le Bot, B., & Thomas, O. (2009). Présence et devenir des produits et sous-produits pharmaceutiques, de la ressource à l'eau potable. Environnement international, 35 (5), 803-814.

[70] Yahiaoui, I. (2013). Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Chez Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia

[71] Mehdi, S. (2008). La fréquence des bactéries multi résistante à l'hôpital Hassan ii de Settat (Doctoral dissertation, THESE. [en ligne]. Pour l'Obtention du Doctorat en Pharmacie. RABAT : UNIVERSITE MOHAMMED VFACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE, 48-51p).

[72] Chaouch, N. (2014). Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées (Doctoral dissertation, UB1).

[73] Yala, D., Merad, A. S., Mohamedi, D., & Ouar Korich, M. N. (2001). Classification et mode d'action des antibiotiques. Médecine du Maghreb, 91(1), 5-12.

[74] Schmidt, AS, Bruun, MS, Dalsgaard, I., Pedersen, K., & Larsen, JL (2000). Apparition d'une résistance aux antimicrobiens chez des bactéries pathogènes des poissons et environnementales associées à quatre fermes d'élevage de truites arc-en-ciel danoises. Microbiologie appliquée et environnementale, 66 (11), 4908-4915.

[75] Chopra, I. et Roberts, M. (2001). Antibiotiques tétracyclines : mode d'action, applications, biologie moléculaire et épidémiologie de la résistance bactérienne. Revue de microbiologie et de biologie moléculaire, 65 (2), 232-260.

[76] Kowouvi, K. M., Avisse, E., Nyansa, A. T., & Salou, M. (2021). Evaluation pharmacotechnique des antipaludiques du circuit legal dans la moitie sud du Togo : Cas de l'artemether-lumefantrine. Journal de la Recherche Scientifique de l'Université de Lomé, 23(2), 251-260.

[77] Brunton, LL, Knollmann, BC, et Hilal-Dandan, R. (éd.). (2018). Les bases pharmacologiques de la thérapeutique selon Goodman et Gilman (p. 7). New York, NY, États-Unis : McGraw-Hill Education.

[78] Nelson, ML, et Levy, SB (2011). Histoire des tétracyclines. Annales de l'Académie des sciences de New York, 1241 (1), 17-32.

[79] dos Santos Duarte, CF (2022). Impacts des produits médicinaux vétérinaires et humains sur les écosystèmes d'eau souterraine (Thèse de maîtrise, Universidade de Lisboa (Portugal)).

[80] Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Scharf, S., & Gans, O. (2007). Étude de surveillance environnementale de certains antibiotiques vétérinaires dans le fumier et les sols en Autriche. Environmental Pollution, 148 (2), 570-579.

[81] Monash, P., et Pugazhenthi, G. (2009). Adsorption de colorant violet cristallin à partir d'une solution aqueuse à l'aide de matériaux mésoporeux synthétisés à température ambiante. Adsorption, 15, 390-405.

[82] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., et Nigam, P. (2001). Remédiation des colorants dans les effluents textiles : revue critique des technologies de traitement actuelles et proposition d'une alternative. Bioresource technology, 77 (3), 247-255.

[83] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., et Nigam, P. (2001). Remédiation des colorants dans les effluents textiles : revue critique des technologies de traitement actuelles et proposition d'une alternative. Bioresource technology, 77 (3), 247-255.

[84] Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z. (2011). Traitement des eaux usées de teinture textile. Progrès dans le traitement des effluents textiles, 5, 91-116.

[85] Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., et Samuel Suman Raj, D. (2005). Décoloration des effluents industriels – méthodes disponibles et technologies émergentes – revue. Revue des sciences de l'environnement et des biotechnologies, 4, 245-273.

[86] Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., et Samuel Suman Raj, D. (2005). Décoloration des effluents industriels – méthodes disponibles et technologies émergentes – revue. Revue des sciences de l'environnement et des biotechnologies, 4, 245-273.

[87] Vijaya, PP, et Sandhya, S. (2003). Décoloration et dégradation complète du rouge de méthyle par une culture mixte. Environmentalist, 23, 145-149.

[88] Glaze, WH, Kang, JW et Chapin, DH (1987). Chimie des procédés de traitement de l'eau impliquant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les rayons ultraviolets.

[89] Wei, S., Qin, Q., & Liu, Z. Analyse du comportement thermique et mécanisme de réaction lors de la préparation du charbon actif par activation au $ZnCl_2$ des fibres de bambou. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 179(1), 106500

[90] Tazibet, S., Boucheffa, Y., & Lodewyckx, P. (2013). Effet du traitement thermique sur les propriétés texturales, hydrophobes et adsorptives des charbons actifs obtenus à partir de déchets d'olive. Microporous and Mesoporous Materials, 170, 293–298.

[91] Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdema, M. (2014). Préparation et caractérisation du charbon actif à partir de rafles de raisin par activation au chlorure de zinc. Fuel Processing Technology, 125, 200–206.

[92] Namasivayam, C., & Sangeetha, D. (2006). Élimination du molybdate de l'eau par adsorption sur du charbon de fibre de coco activé au $ZnCl_2$. Bioresource Technology, 97, 1194–1200.

[93] Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., & Guo, L. (2010). Préparation et caractérisation du charbon actif à partir de bambou par activation à l'acide phosphorique induite par micro-ondes. Industrial Crops and Products, 31, 233–238.

[94] Bosch, D., Back, J. O., Gurtner, D., Giberti, S., Hofmann, A., & Bock, A. (2022). Matières premières alternatives pour la production de charbon actif avec $ZnCl_2$: Biomasse de résidus forestiers et bois de rebut. Carbon Resources Conversion, 5(4), 299–309.

[95] Karapınar, H. S. (2021). Performance d'adsorption du charbon actif synthétisé avec $ZnCl_2$, KOH, H_3PO_4 à différentes températures d'activation à partir de graines de fruits mélangées. Environmental Technology.