

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par

IBRAN MAMAN Dayabou

MOUMEN Abdelkader

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Examen sur l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption

Soutenu le 04/11/2020, devant le jury composé de :

Mme DJEBRA Nadia	Maitre de conférences B- FS-UMBB	Présidente
Mme BOUDIEB Naima	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Examinatrice
Mme AKSIL Tounsia	Maitre de conférences A - FS-UMBB	Promotrice

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la santé et le courage de réaliser ce travail.

Nos remerciements vont à l'endroit de notre chère encadreur Mme **ABBAS née AKSIL Tounsia** maitre de conférences A à la Faculté des Sciences (UMBB) d'avoir acceptée la charge de ce mémoire. Nous tenons à vous exprimer notre gratitude pour les conseils dont vous nous avez gratifiés, et pour tout aide que vous nous avez apporté pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier Madame **DJEBRA Nadia** maitre de conférences B à la Faculté des Sciences (FS) de nous avoir honorés en acceptant de présider le jury.

Nos vifs remerciements s'adressent à Madame **BOUDIEB Naima** maitre de conférences B à la Faculté des Sciences (FS) d'avoir acceptée d'examiner notre travail.

Nous exprimons nos remerciements à nos amis(es) pour tout leur soutien physique qu'à moral.

Nos remerciements les plus sincères aussi pour tous les enseignants et les camarades du département de Chimie de la Faculté des Sciences (UMBB).

Enfin nous exprimons nos vifs remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail :

A ma très chère mère et à mon cher père en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, et pour atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, je vous dis merci.

A mon cher tonton (**Yahouza**) et à ma tante (**Maimouna**).

A mon frère

A mes cousines et cousins

En fin, je remercie mon ami mon binôme **MOUMEN Abdelkader** qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Dayabou

Dédicace

A mes chers parents

A mes chers frères et ma sœur

A mon cher **IBRAN MAMAN Dayabou**

A tous ceux qui me sont chers

Abdelkader

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1 :	Les principales sources de la pollution	5
Figure II.2 :	Médicament : composition, origine et formes	7
Figure II.3 :	Différents types de sources de contamination des sols et des eaux par les antibiotiques	10
Figure III.4 :	Les étapes de l'adsorption	18
Figure III.5 :	Les quatre types d'isothermes	21
Figure III.6 :	principe de la structure poreuse d'un charbon actif	31
Figure III.7 :	Charbon actif en poudre.	32
Figure III.8 :	Charbon actif granulé	32
Figure III.9 :	Charbon actif extrudé	33

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1 :	Classification des antibiotiques	9
Tableau II.2 :	Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens	11
Tableau II.3 :	Quelques antibiotiques présents dans les eaux usées	12
Tableau III.4 :	Comparaison des deux types d'adsorption	19
Tableau III.5 :	Représentations graphiques des isothermes des différents modèles	27
Tableau IV.6 :	Les propriétés physiques et chimiques de l'amoxicilline	36
Tableau IV.7 :	Caractéristiques de l'amoxicilline trihydraté	37
Tableau IV.8 :	Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorptions de l'amoxicilline par différents adsorbants.	40
Tableau IV.9 :	Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline par différents adsorbants	42
Tableau IV.10 :	Paramètres thermodynamique d'adsorption de l'AMO sur différents adsorbants	44

LISTE DES ABREVIATIONS

EPA : Environmental Protection Agency

Cu : Cuivre

Zn : Zinc

COOH : Groupement acide carboxylique

OH : Groupement hydroxyle

C₁₆H₁₉N₃O₅S : Formule brute d'amoxicilline

NH₂ : Groupement amine

C₁₆H₁₉N₃O₅S, Na: Amoxicilline sodique

AMO: Amoxicilline

K_{int} (mg.g⁻¹.min⁻¹) : Constante de diffusion intra particule

K_F (L.g⁻¹) et n : Constantes de Freundlich.

K_L (L.mg⁻¹) : Constante de Langmuir

C (mg.L⁻¹) : Concentration dans la solution de l'élément considéré

C_e (mg.L⁻¹) : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

ΔH (kJ.mol⁻¹) : Enthalpie

ΔG (J.mol⁻¹) : Energie libre

ΔS (J.k⁻¹ .mol⁻¹) : Entropie

q_{max} (mg.g⁻¹) : Capacité d'adsorption maximale

q_t (mg.g⁻¹) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t

q_e (mg.g⁻¹) : Quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre

C₀ (mg.L⁻¹) : Concentration initiale

C_e (mg.L⁻¹) : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre

B_T et A_T : Constantes d'isotherme de Temkin

K_E (L.mg⁻¹) : constante d'équilibre d'Elovich

K : Constante de l'équation BET

K₁ (mn⁻¹) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

K₂ (g.min.mg⁻¹) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre

t^{1/2} (s) : Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)

pH_{pzc} : pH isoélectrique

pH : Pouvoir en hydrogène

PIM-1: Polymer of Intrinsic Microporosity

8-HQ-MWCNT: 8-hydroxyquinoline (8-HQ) Multiwall carbon nanotube

MAC-1: Activated carbon

MWCNTs: Multiwall carbon nanotubes

ZnO@CNFs: Zinc oxide coated carbon

CIP: Ciprofloxacin

ZnO (CPS): Pistachio shell powder that was coated with ZnO

TIP : Tetracycline

T(K) : Température absolue

R²: Coefficient de corrélation

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

CA : Charbon actif

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif en grain

Résumé

La présence des médicaments et notamment des antibiotiques, dans les réseaux hydrauliques, nécessite de mieux appréhender leurs origines, leurs devenir et leur impact sur les écosystèmes aquatiques. A cet effet plusieurs méthodes de traitement ont été proposées dans la littérature, parmi ces dernières, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace en présence de nombreux avantages.

La présente étude s'appuie sur les résultats des recherches antérieures qui permettent de montrer l'utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux usées et notamment pour l'élimination de l'amoxicilline (AMO) de l'environnement aquatique par procédé adsorption.

Des expériences d'adsorption de l'AMO sur plusieurs adsorbats ont été réalisées pour déterminer le rendement d'élimination de cette molécule, en fonction des conditions opératoires. L'étude de la cinétique et de l'équilibre de ce procédé a été entreprise afin de mieux caractériser la vitesse de ce processus. Les résultats ont montré que pour certain adsorbat comme le Microporosité Intrinsèque Polymère (PIM-I), le modèle de Langmuir apparaît le plus satisfaisant et le mieux adapté pour la modélisation de l'adsorption de l'AMO, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2=0.95$). Dans le cas de charbon actif (AC)/CoFe₂O₄ nanocomposites (MAC-1) le modèle de Liu est le plus adapté dans la gamme de température étudiée. Ce résultat est justifié par la plus grande valeur de coefficient de corrélation ($R^2= 0.9999$) et la plus faible valeur de l'écart type (< 5).

Mots-Clés : Pollution, Adsorption, Amoxicilline, Environnement.

Summary

The presence of drugs and antibiotic, in hydraulic networks, requires a better understanding of their origins, their future and their impact on aquatic ecosystems. For this purpose, several methods of treatment have been proposed in the literature, among which, adsorption is considered as an effective method has many advantages.

This study is based on the results of previous research, which allow showing the use of activated carbon in wastewater treatment and especially for the removal of amoxicillin (AMO) from the aquatic environment, by adsorption process. Adsorption experiments of AMO on several adsorbents have been carried out for determine the removal efficiency of this molecule, in depending on the operating conditions. The study of the kinetics and equilibrium of this process was undertaken in order to better characterize the speed of this process. The results showed only for adsorbent in polymer of intrinsic microporosity (PIM-I) Langmuir's model appears to be the most satisfactory and the best suited for modeling adsorption of AMO, trying by the value of the correlation coefficient ($R^2 = 0.95$). In the case of MAC-1 (Activated carbon (AC) / CoFe_2O_4 nanocomposites, Liu's model is the most suitable in the temperature range studied. This result is justified by the larger value of the correlation coefficient ($R^2 = 0.9999$) and the smaller value of the standard deviation (<5).

Key- Words: Pollution, Adsorption, Amoxicillin, Environment.

ملخص

إن وجود الأدوية والمضادات الحيوية, في الشبكات الهيدروإليكية, أعطى مفهوما أفضل لمصدرهما , و تأثيرهما على الأنظمة البيئية.

لهذا الغرض , تم اقتراح العديد من عمليات المعالجة , من بينها الامتزاز , الذي يعتبر طريقة فعالة وله العديد من المزايا.

تستند الدراسة الحالية إلى نتائج الأبحاث السابقة , التي تجعل من الممكن استخدام الكربون المنشط في معالجة مياه الصرف الصحي, و بالأخص الإزالة الأموكسيسيلين من البيئة المائية عن طريق عملية الامتزاز.

تم إجراء العديد من التجارب الامتزاز على أموكسيسيلين لتحديد مردود إزالة هذا الجزيئ , بدلالة ظروف التجربة .

حيث قمنا بدراسة حركية و توازن هذه العملية من أجل تميز أفضل لسرعة هذا الأخير. حيث أظهرت النتائج أن نموذج لانجميور هو الأكثر إرضاء و الأكثر ملائمة لنمذجة امتزاز الأموكسيسيلين بواسطة PIM-1, وفقا لقيمة معامل الارتباط

($R^2 = 0.9999$) . في حالة كربون مفعّل (MAC-) , يكون نموذج ليو أكثر ملائمة في نطاق درجة حرارة مدروسة . هذه النتيجة مبررة بأكبر قيمة لمعامل الارتباط ($R^2 = 0.9999$) و أدنى قيمة للانحراف المعياري (> 5).

كلمات مفتاحية : التلوث , الامتزاز , الأموكسيسيلين , البيئية .

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Résumés

Summary

ملخص

Introduction générale 1

Chapitre I

GENERALITE SUR LA POLLUTION

I.1. Définition de la pollution.....	3
I.2. Classification de pollution.....	3
a. Pollution de l'air	3
b. Pollution de sols.....	4
c. Pollution de l'eau.....	4
d. Pollutions industrielles.....	4
e. Pollution urbaine.....	5
f. Pollution agricole.....	6

Chapitre II

MEDICAMENTS ET PROCEDES DE DEPOLLUTION

I.1. Définition des médicaments.....	7
I.2. Composition des médicaments.....	7
a. Principe actif.....	8
b. Excipients	8
I.3. Antibiotiques.....	9
I.4. Médicaments et environnement	9
I.5. Antibiotiques et environnement.....	10
I.6. Différentes sources d'introduction des antibiotiques dans le milieu environnemental.....	11

I.7. VII. Impact sur l'environnement.....	12
li. Procédés de dépollution.....	13
II.1. Traitement des effluents pollués par les produits pharmaceutiques.....	13
II.1.1. Traitements conventionnels.....	13
a. Biodégradation.....	13
b. Filtration.....	14
c. Procédés membranaires.....	14
d. Coagulation/Floculation/Séparation.....	15
II.1.2. Procédés d'oxydation classique.....	15
II.1.3. Procédés d'oxydation avancée.....	15
II.1.4. Procédés d'adsorption.....	16

Chapitre III

ADSORPTION ET CHARBON ACTIF

A. Adsorption.....	17
I. Définition et principe de l'adsorption.....	17
II. Types d'adsorption.....	18
II.1. Adsorption physique.....	18
II.2. Adsorption chimique.....	18
III. Facteurs influençant l'adsorption.....	19
a. Surface spécifique.....	19
b. Porosité.....	20
c. Nature de l'adsorbât.....	20
d. Polarité.....	20
e. pH.....	20
f. Température.....	21
IV. Isothermes d'adsorption.....	21
IV.1. Classification des isothermes.....	21
IV.1.1. Classe de type C.....	22

IV.1.2. Classe de type H.....	22
IV.1.3. Classe de type L.....	22
IV.1.4. Classe de type S.....	22
V. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	23
V.1. Isotherme de Freundlich.....	23
V.2. Isotherme de Langmuir.....	24
V.3. Isotherme de Temkin.....	24
V.4. Isotherme d'Elovich.....	25
V.5. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	25
V.6. Isotherme de Langmuir-Freundlich.....	26
VI. Modèles cinétiques d'adsorption.....	27
VI.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	28
VI.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordr.....	28
VI.3. Modèle de diffusion intra-particule.....	29
VII. Thermodynamique de l'adsorption.....	29
B. Charbon actif.....	30
1. Généralités sur le charbon actif.....	30
a. Méthode physique.....	30
b. Méthode chimique.....	30
2. Texture du charbon actif.....	30
a. Macropores.....	31
b. Mésopores.....	31
c. Micropores.....	31
3. Différentes formes du charbon actif.....	32
a. Charbon actif en poudre (CAP)	32
b. Charbon actif granulé (CAG)	32
c. Charbon actif extrudé.....	33
4. Principales applications.....	33
5. Les étapes de préparations.....	34

a. Activation.....	34
b. Carbonisation.....	35
6. Avantages et Inconvénients de charbon actif.....	35
a. Avantages	35
b. Inconvénients.....	35

Chapitre IV

POLLUANT MODELE-AMOXICILLINE

I. Amoxicilline.....	36
II. Traitement des eaux contaminées par l'amoxicilline.....	38
III. Modélisation des isothermes d'adsorptions de l'amoxicilline par différents adsorbants.....	40
IV. Etude cinétique d'adsorption de l'amoxicilline par différents adsorbants.....	43
V. Etude thermodynamique d'adsorption de l'AMO sur différents adsorbants.....	44
Conclusion générale	54
<i>Références bibliographiques</i>	47

Introduction générale

Le milieu scientifique s'est largement intéressé aux pollutions des milieux aquatiques provenant des rejets de produits chimiques industriels et agricoles. Les effets de ces pollutions sur les écosystèmes, sur la santé humaine ou animale ont été évalués et des réglementations ont pu être décidées et mises en œuvre. Néanmoins, d'autres classes de contaminants des milieux aquatiques sont apparues ces dernières années [1].

Une nouvelle forme de pollution de l'eau menace les pays riches. Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en Amérique du Nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Une étude menée par U.S.G.S (United State Geological Survey) et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 États a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons [2].

L'existence significative des antibiotiques dans l'environnement peuvent être attribués à plusieurs facteurs y compris la libération d'antibiotiques non absorbés par les animaux et les humains dans le courant d'eau. De plus, la plupart des antibiotiques inutilisés résiduels provenant de médicaments pratiques, laboratoires, usines, instituts résidentiels et commerciaux sont rejetés dans les eaux usées courantes [3].

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de dépollution par adsorption sur charbon actif de solutions aqueuses chargées en substance médicamenteuse. Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur l'amoxicilline de grande consommation, en plus toxique et résistante dans le milieu environnemental.

Ce travail est constitué uniquement de la partie théorique dont toutes les définitions et les notions générales sur la pollution, les différentes techniques de dépollution et la méthodologie d'adsorption en citant ainsi les différents types de modèles cinétiques, les modèles d'isothermes d'adsorption, les paramètres thermodynamiques et les adsorbants utilisés.

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les

seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur[4].

La présente étude s'appuie sur les résultats des travaux rapportés dans la littérature concernant l'étude de l'élimination d'un polluant modèle l'amoxicilline par adsorption sur support solide.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres :

Le chapitre I portera sur une synthèse bibliographique où nous détaillerons la généralité sur la pollution. La pollution par les médicaments et les procédés de dépollution seront dans le chapitre II dont quelques méthodes seront détaillées. Le phénomène d'adsorption et les adsorbants sera développé dans le chapitre III. Dans le chapitre IV nous étudierons les résultats relatifs à l'adsorption de l'amoxicilline sur les différents adsorbants étudiés par plusieurs auteurs. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I
Généralités sur la pollution

I. Pollution

I.1. Définition de la pollution

Selon le dictionnaire encyclopédique des pollutions ; « fort utilisé de nos jours le terme de pollution recouvre bien des acceptions et qualifie une multitude d'actions qui dégradent l'environnement, ce vocable désigne sans aucune ambiguïté les effets de l'ensemble des composés toxiques libérés par l'homme dans la biosphère ».

Dans un sens plus large, les termes ; contamination et pollution comprennent également toute modification physique qui altère l'énergie ou le flux de rayonnement dans un environnement (comme une source de chaleur ou même la présence d'une espèce envahissante [5].

L'histoire de l'environnement et de sa chimie est avant tout l'histoire de sa pollution. Pour une grande part, ce sont les changements opérés dans l'air, l'eau et le sol par les êtres humains, aux petites et grandes industries et à l'agriculture [6].

I.2. Classification de la pollution

a. Pollution de l'air

Dans le passé, les pollutions de l'air étaient en général dues à des problèmes de fumées, qui concernaient avant tout le dioxyde de soufre [7].

Selon le dictionnaire encyclopédique des pollutions ; les polluants de l'air « sont des substances gazeuses ou particulaires introduites par les activités humaines dans l'atmosphère ou naturellement présentes dans cette dernière mais dont la concentration est accrue par suite de diverses sources technologiques » [8]. La pollution de l'air résulte à la fois ; des émissions de polluants provenant de divers secteurs d'activité [7] :

- Des installations de chauffage.
- Des moteurs à combustion.
- Des installations industrielles.
- Des incinérateurs
- De phénomènes d'origine naturelle (vents de sable du Sahara, érosion des sols, éruptions volcaniques...);

- De réactions chimiques se produisant dans l'atmosphère entre les polluants dits « primaires » (particules, oxydes d'azote, oxydes de soufre...) qui sont directement émis par les sources de pollution et qui sont à l'origine de la formation de polluants dits « secondaires » (ozone, ...).

b. Pollution de sols

Le sol est composé de débris de roches, de grains de sable et d'argile, de morceaux de plantes et d'animaux morts. La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain, etc...). On dit qu'un sol est pollué lorsqu'il contient une concentration anormale de composés chimiques potentiellement dangereux pour la santé, les plantes ou les animaux [9].

Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une nouvelle concentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux) [9].

c. Pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants qui la consomment. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé.

I.3. Différents types de pollution de l'eau

Les sources de pollution de l'eau sont en effet multiples : on distingue généralement les rejets industriels, agricoles et les pollutions urbaines [10]

a. Pollution industrielle

Provenant des usines, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc retrouver des pollutions aussi diverses que [11] :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).

- Des métaux (traitement de surface, métallurgie).
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs).

La figure suivante donne les principales toxines rejetées dans les eaux par l'industrie, selon l'EPA (Environmental Protection Agency) américaine (2007),

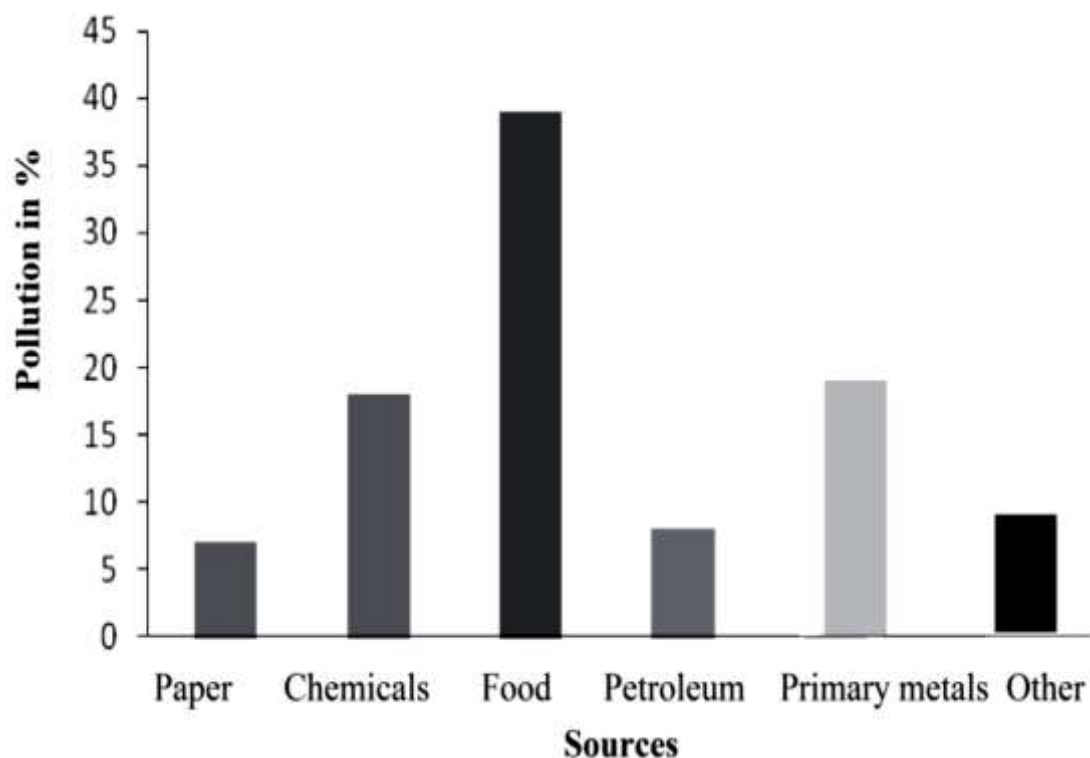


Figure I.1 : Les principales sources de la pollution

On remarque que les industries alimentaires provoquent une pollution de 40%, suivie de la pollution induite par les métaux (20%). La plus faible pollution est ôtée de l'industrie papetière.

b. Pollution urbaine

Les effluents urbains comprennent [11] :

- **Les eaux résiduaires ou eaux usées** : Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds,

bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac,...).

- **Les eaux pluviales ou de ruissellement urbain :** Ces eaux résultent du ruissellement sur des surfaces imperméabilisées (toitures, trottoirs) de l'eau de pluie chargée de micropolluants atmosphériques et des métaux lourds etc...

c. Pollution agricole

En 1960, un agriculteur nourrissait sept personnes. Il en nourrit aujourd'hui quatre-vingt-dix. Mais cette agriculture intensive n'est pas sans conséquences pour l'environnement. La pollution agricole due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitements des végétaux rend l'eau impropre à la consommation dans de nombreuses régions. Les causes des différentes formes de pollution agricole sont [11] :

- Les engrais et autres matières fertilisantes épandues (boues de stations d'épuration, effluents d'élevage, cendres) sur les sols agricoles.
- Les déjections animales non récupérables pour les animaux en pâture.
- Les produits phytosanitaires (herbicides et pesticides), Les engrais azotés, provoquent une montée régulière des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines.
- Des métaux (Cu et Zn essentiellement) provenant des compléments alimentaires des animaux d'élevage, des résidus d'antibiotiques utilisés.

CHAPITRE II

Médicaments et procédés de dépollution

I. MEDICAMENTS

I.1. Définition d'un médicament

Le médicament est une préparation ou plus précisément à l'heure actuelle une molécule bien définie, appelée principe actif, destinée à traiter ou à prévenir une maladie [12].

En Algérie, l'article 170 de la loi n° 85-05 du 16 Février 1985 définit le médicament comme suit : « On entend par médicament, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales et tout produits pouvant être administré à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leur fonction organique » [13].

C'est l'arme la plus fréquemment utilisée en médecine, presque à chaque consultation : d'où l'importance de la connaissance de la pharmacologie pour le médecin.

I.2. Composition d'un médicament

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain, le principe actif, et, le plus souvent, une partie inactive faite d'un ou plusieurs excipients (Figure 2) [14].

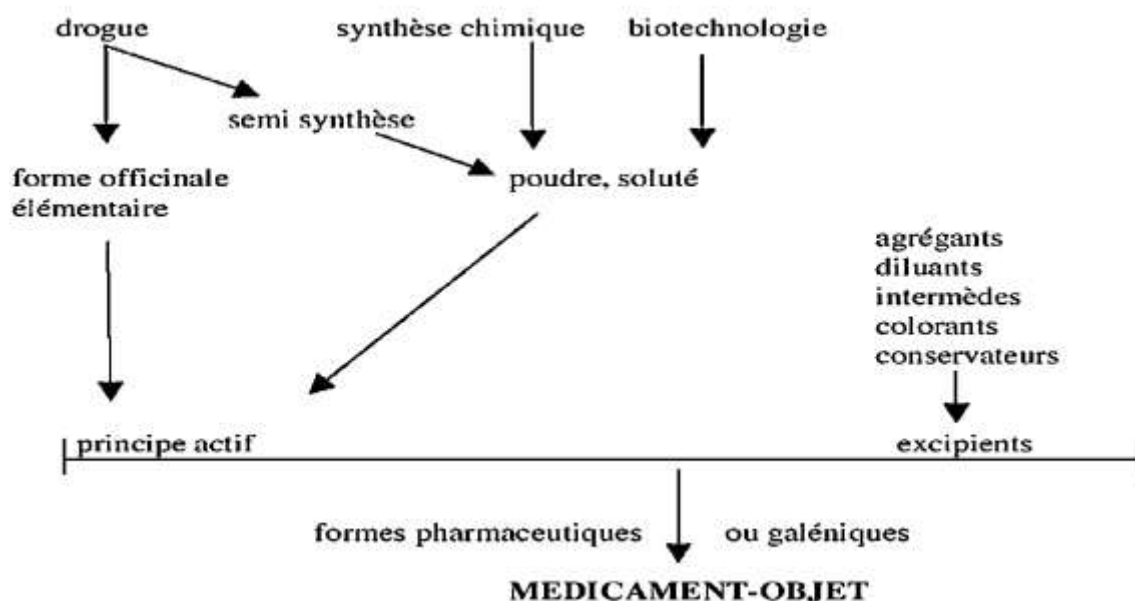


Figure II.2 : médicament : composition, origine et formes

a. Principe actif

La plupart des principes actifs actuels sont cependant préparés par synthèse chimique intégrale ou par semi synthèse à partir de substances naturelles.

Les principes actifs traditionnels se présentent sous des formes de la poudre pratiquement pure au mélange complexe où ils sont accompagnés de substances multiples, dont certaines, les adjuvants [14].

b. Excipients

La présence d'excipients est indispensable pour assurer la conservation du médicament, ils sont classés selon leur fonction en [14] :

- Agrégats : excipients qui assurent la cohésion d'un mélange de poudres et permettent la réalisation de comprimés,
- Diluants ou véhicules : phase continue qui permet la solution ou la dispersion des constituants du médicament dans un volume suffisant,
- Intermèdes : substances permettant la réalisation physique du médicament ou assurant sa stabilité (par exemple, émulsionnant),
- Colorants : substances colorées servant de témoin d'homogénéité d'un mélange de poudres ou à identifier le médicament fini,
- Edulcorants ou correctifs : modificateurs du goût permettant de rendre une préparation agréable ou de masquer le mauvais goût d'un principe actif,
- Conservateurs : substances destinées à empêcher la dégradation chimique ou l'altération microbiologique d'un médicament.

Tous les médicaments n'agissent pas de la même manière, et ils ne traitent pas tous les mêmes maladies. Ils sont communément répertoriés par classes thérapeutiques et subdivisées en classes pharmacologiques. Parmi les classes les plus représentées nous avons :

- Les anti-inflammatoires ;
- Les antihistaminiques (appareil respiratoire) ;
- Les antiépileptiques et les anxiolytiques (système nerveux) ;
- Les antibiotiques (anti-infectieux) ;

I.3. Les antibiotiques

Les antibiotiques sont les médicaments les plus connus du public. Ce sont des substances qui ont la propriété de détruire les bactéries.

Le premier antibiotique fut découvert par **Fleming en 1928**. Son nom, la pénicilline provient du fait qu'il fut découvert dans une moisissure, le penicillium. Cette substance sauva de très nombreuses vies. D'autres antibiotiques furent découverts par la suite et furent utilisés avec succès contre la quasi-totalité des bactéries. Ils y'a actuellement environ 250 entités chimiques enregistrées pour usage en médecine humaine et vétérinaire [15]

Les antibiotiques peuvent être classés selon différents critères, tels que l'origine, le mécanisme d'action ou la structure chimique [16]. Ils présentent un groupe divers de produits chimiques qui peuvent être divisé en plusieurs classes telles que les aminosides et tétracyclines (Tableau 1)

Tableau II.1 : Classification des antibiotiques

Classe	Exemple
Aminosides	Netilmicine
Betalactamines	Amoxycilline
Phenicols	Chloramphenicol
Tétracyclines	Oxytétracycline
Macrolides	Erythromycine
Glycopeptides	Vancomycine
Quinolones	Acide oxoliniques
Sulfonamides	Sulfaméthazine

I.4. Médicament et environnement

Les médicaments une fois consommés par les patients (homme et animaux) sont rejetés dans l'environnement. Une fois dans l'environnement, les médicaments à savoir les antibiotiques sont transformés et transférés entre les différents milieux de l'environnement (eaux de surface et souterraines, sol, air) [17]. Des médicaments très liposolubles peuvent s'accumuler dans les tissus adipeux des animaux et s'introduire ainsi dans la chaîne alimentaire. Ces produits peuvent se dégrader soit en étant digérés et métabolisés par les

organismes, soit dans le cadre de processus physico-chimiques dans les sols et l'eau. Certains produits dégradés peuvent être persistants même après le traitement des eaux usées et poser problème.

I.5. Antibiotiques et environnement

Les antibiotiques sont utilisés en grande quantité depuis plusieurs décennies, la quantité globale consommée à l'échelle mondiale a été estimée entre 100000 à 200000 tonnes par an [18], dont 50% sont utilisés en médecine vétérinaire [18]. La consommation mondiale d'antibiotiques au seul bénéfice des humains a augmenté de 36% entre 2000 et 2010 [19], augmentant de même l'entrée des antibiotiques dans l'environnement. En effet, environ 50 à 80% des antibiotiques consommés sont directement excrétés par notre organisme et les systèmes d'élimination des eaux usées ne les dégradent pas totalement [19]. D'importantes concentrations d'antibiotiques ont été détectées dans les eaux usées (Figure 3).

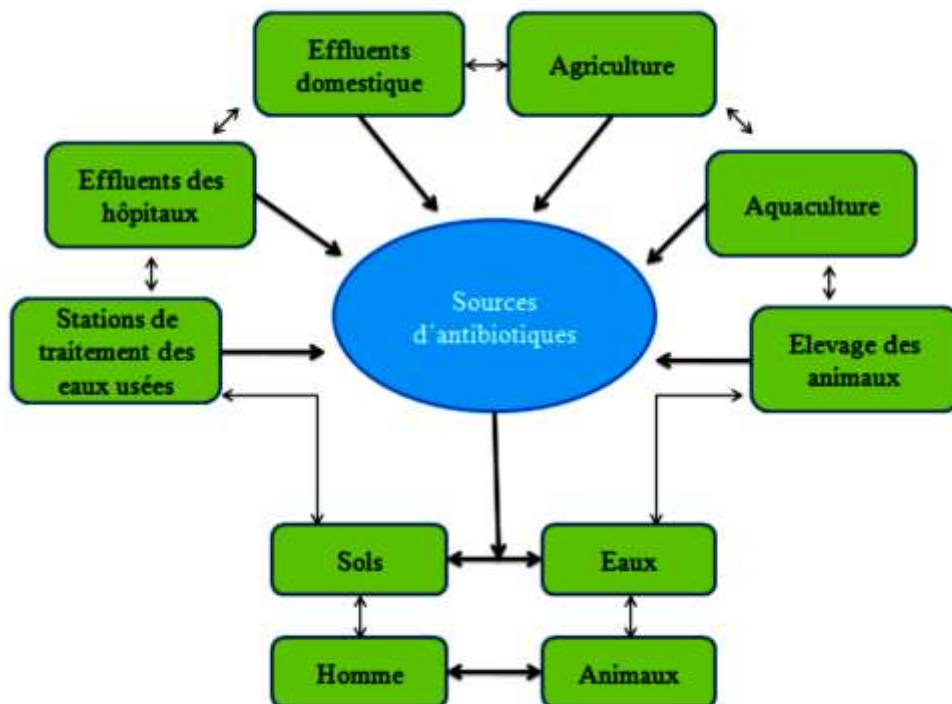


Figure II.3 : Différents types de sources de contamination des sols et des eaux par les antibiotiques [20].

Le Tableau (2) donne le tonnage et la proportion de quelques classes d'antibiotiques à usage vétérinaire.

Tableau II.2 : Tonnage et proportion(%) des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens [21]

Groupe d'antibiotiques	Danemark	Finlande	France	Hollande	Suède	Royaume Uni
Aminoglycosides	11.6 (10%)	0.3 (2%)	77.0 (6%)	9 (2%)	0,6 (4%)	22 (5%)
Amphénicols, phénicols	0,3 (0,3%)	ns ns	5,2 (0,4%)	ns ns	ns ns	ns ns
B-lactames et cephalosporines	34,5 (30%)	8,7 (62%)	112.0 (9%)	45 (10%)	9,6 (60%)	63.0 (13%)
Fluoroquinolones et quinolones	0,4 (0,3%)	0,1 (0,6%)	20 (1,6%)	7 (1,5)	0,2 (1%)	1,1 (0,2%)
Marcolides et lincosamides	16.0 (14%)	0,5 (3,7%)	96.0 (8%)	24 (5%)	1,1 (7%)	59.0 (12%)
Sulfanolides et trimethoprime	12.7 (11%)	2.3 (16%)	240.0 (19%)	93 (21%)	2.9 (18%)	77.0 (16%)
Tétracyclines	30.0 (26%)	1.3 (8.9%)	638 (50%)	269 (59%)	1.3 (8%)	243.0 (51%)
Autres antibiotiques	8,4 (7%)	1 (7%)	82 (6,5%)	82 (6,5%)	0,4 (2%)	11 (2,3%)
TOTAL	114.0	14.2	1270.0	453	16.1	476.0

ns : non spécifié

I.6. Différentes sources d'introduction des antibiotiques dans le milieu environnemental

D'importantes concentrations d'antibiotiques ont été détectées dans milieu naturel.

Leurs origines principales sont les rejets :

- D'industries pharmaceutiques (humaine ou animale) ;
- Des établissements de soins et d'élevage des animaux ;
- Des effluents domestiques et des hôpitaux ;
- L'aquaculture ;
- L'agriculture : les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes, environ, une moyenne de 11 millions de kg d'antibiotiques sont utilisées annuellement dans l'activité agricole aux États-Unis.
- Des stations de traitement des eaux usées ;
- De centre de stockage ;

I.7. Impact sur l'environnement

Les résidus d'antibiotiques posent plusieurs problèmes majeurs même à de faible concentration favoriserait :

- Changer l'écologie microbienne
- Apparition de résistance chez des bactéries pathogènes
- Provoque des effets toxiques sur les espèces aquatiques et des effets négatifs sur la santé humaine

Les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés algales et par conséquent, sur d'autres organismes dépendant de ces algues [22].

Tableau II.3 : Quelques antibiotiques présents dans les eaux usées

Substance	Classe d'antibiotique	Concentration dans les eaux usées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
Diclofenac	Analgésiques	2	[23]
Ciprofloxacine	Quinolone	<0.019	[24]
Norfloxacine	Quinolone	<0.045	[24]
Ofloxacin	Quinolone	0.100-0.204	[24]
Lomefloxacin	Quinolone	<0.041	[24]
Sulfaméthoxazole (Médecine humaine & vétérinaire)	Sulfonamide	0.90	[25]
Tétracycline	Tétracycline	(>) 0.023	[25]
Sulfaméthizole	Sulfonamide		[26]
Trimethoprim	Tétracycline	0.01	[27]
Ibuprofen	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	0.37	[28]
Ketoprofen	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	0.015-0.31	[28]
Naproxen	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	0.25-5.22	[28]

II. Procédés de dépollution

L'Organisation Mondiale de la santé (OMS) estime à 1,2 milliard le nombre de personnes au monde qui n'ont pas accès à l'eau potable saine, sans danger pour la santé [29]. Elle estime, également, que 80% des maladies qui affectent la population sont directement associées à l'eau. Plus de 2,5 millions de personnes meurent chaque année de maladies dues à l'eau contaminée et à un mauvais système sanitaire [29].-La qualité et la gestion de l'eau seront parmi les problèmes majeurs du 21ème siècle. D'après les experts le prix de l'eau dépasserait celui du pétrole dans les années 2050, si des précautions sérieuses de préservation ne sont pas prises. L'eau deviendra une denrée rare et une ressource stratégique, qui suscitera des conflits géopolitiques dans les années à venir-

L'élimination des produits pharmaceutiques représente aujourd'hui un enjeu important pour préserver la qualité de l'eau.

Un large éventail de méthodes chimiques et physiques ont été envisagé, telles que l'oxydation chimique [30,31], l'adsorption sur charbon actif [32] et les techniques membranaires [33,34].

II.1. Traitement des effluents pollués par les produits pharmaceutiques

II.1.1. Traitements conventionnels

Les procédés biologiques, filtration et coagulation/floculation/séparation sont les plus utilisés dans les stations d'épuration des eaux conventionnelles [30, 31, 35,36].

a. Procédé biologique

Dans les procédés biologiques, la technologie des boues activées est largement utilisée, spécialement dans le traitement des effluents industriels. Les composés organiques sont dégradés par des boues activées, en mode aérobie ou anaérobie. En effet, grâce à leurs capacités d'adaptation et de mutation, les microorganismes comme les bactéries sont à la base de tous les traitements d'épuration biologique actuels. La biodégradation peut être soit complète (le polluant est détruit), soit incomplète (le polluant est dégradé partiellement ou transformer en métabolites), en fonction de l'effluent à traiter (nature et concentration du polluant) et du type de microorganismes utilisés [29]. Dans ce cadre, Brown et coll. [37] ont testé le traitement biologique à boues activées pour la dégradation d'un antibiotique de la

classe des sulfonamides, à savoir le sulfaméthoxazole. Le résultat obtenu montre que le taux d'élimination atteint est de 20%.

b. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un effluent qui contient de la matière en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Selon le type de filtre adopté, on recourt à divers matériaux filtrants, comme les tissus de fibres, les toiles métalliques ou les pierres poreuses à interstices très fins. Ces matériaux retiennent la matière en suspension en surfaces ; ils sont rarement employés pour traiter des quantités d'eau importantes [38].

La filtration sur sable est l'une des méthodes de traitement de l'eau les plus anciennes. Un filtre à sable est constitué par des couches de sable de qualité et de granulométrie adéquates, et de hauteur de remplissage variable, mais de les concentrer en phase solide générant ainsi un nouveau déchet [29].

c. Procédés membranaires

Les procédés membranaires se sont fortement développés ces dernières années et constituent une avancée majeure dans les procédés de séparation. Une membrane permet de contrôler le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. Les procédés membranaires sont au nombre de quatre : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [29]. Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination des composés pharmaceutiques de faible poids moléculaire tels que les antibiotiques [32].

Plusieurs chercheurs se sont intéressés au traitement des antibiotiques par nanofiltration et par osmose inverse. Dans la plupart des études, les pourcentages d'élimination, obtenus pour les différents types de membrane, dépassent les 90% et ce pour plusieurs antibiotiques, y compris les quinolones, les tétracyclines et le triméthoprime [32].

d. Coagulation/Floculation/Séparation

La coagulation/floculation/séparation est un procédé couramment employé dans l'épuration des eaux usées ; il permet de se débarrasser des matières en suspension et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter par elles-mêmes. Il implique le plus souvent l'ajout d'un produit chimique (souvent un sel métallique trivalent comme Al(III) ou Fe(III)), qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micro-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation (généralement de type anionique), en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés [29].

II.1.2. Procédés d'oxydation classiques

Les procédés d'oxydation classiques utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, l'ozone, le permanganate, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée [29,39, 40].

Le chlore, obtenu en utilisant de l'hypochlorite de sodium (NaClO), des solutions de chlorure de sodium (NaCl) ou du dioxyde de chlore (ClO₂), est un puissant oxydant et désinfectant. Ce procédé de désinfection (chloration) était très utilisé dans le traitement de l'eau potable par exemple.

Cependant, la formation de dérivés organo-halogénés (dont la toxicité a été mise en évidence) limite de plus en plus son utilisation, ce qui a poussé à son remplacement par l'ozone dont les sous-produits d'oxydation ont l'avantage d'être biodégradables [29].

II.1.3. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés de destruction des polluants reposent sur des réactions chimiques d'oxydation. L'oxydation chimique est de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux. Elle devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) mettant en œuvre par exemple un oxydant tel que le chlore ou l'ozone,

soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) [29].

II.1.4. Procédés d'adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide-solide est l'un des traitements les plus répandus dans la dépollution des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide [29].

L'étude de l'adsorption sur charbon actif de la ciprofloxacine et de la norfloxacine, les pourcentages d'élimination atteints sont respectivement de 96 et 98% [32]. Par ailleurs, l'étude comparative de la capacité d'adsorption de la bentonite et du charbon actif, en utilisant l'amoxicilline ; comme pour le cas précédent, ils ont obtenu des taux d'élimination élevés, à savoir 88% pour la bentonite et 95% pour le charbon actif [42].

CHAPITRE III
Adsorption et Charbon actif

A. ADSORPTION

I. Définition et principe de l'adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [42].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par **Kayser en 1881**. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par **M.C. Bain**, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [43].

Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat vers la phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant [44].

L'adsorption se déroule en quatre étapes :

- **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2ème étape** : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3ème étape** : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
 - 3a** : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b** : à l'état libre, par diffusion de pores.
- **4ème étape** : adsorption dans micropore. Etape très rapide.

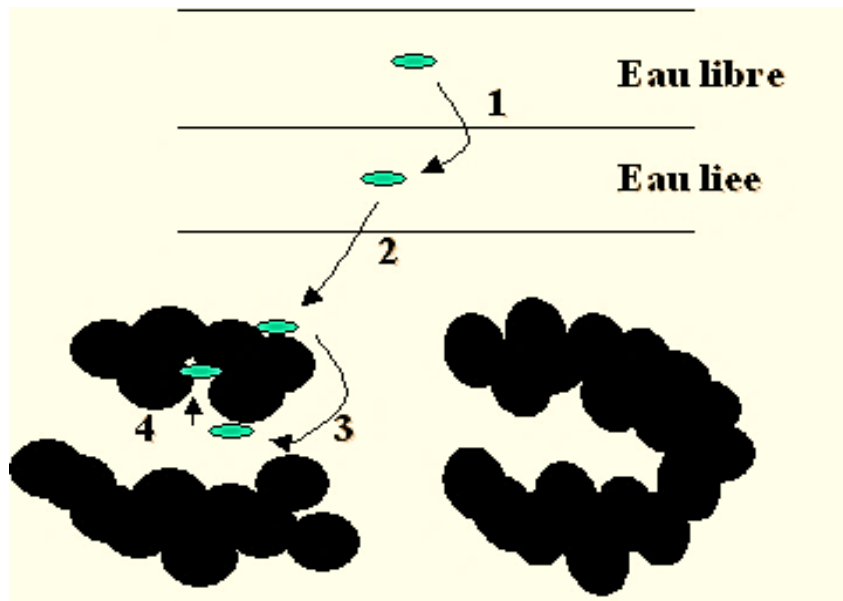


Figure III.4 : Les étapes de l'adsorption [45].

II. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :

II.1. Adsorption physique (ou physisorption)

C'est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van Der Waals [46].

II.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 kcal.mol^{-1}) correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Le mécanisme le plus fréquent dans ce cas est le mécanisme d'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [47].

Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau III.4 : Comparaison des deux types d'adsorption [48].

Caractéristiques	Adsorption chimique	Adsorption physique
Chaleur d'adsorption	>10 (kcal.mol ⁻¹)	1 à 10 (kcal.mol ⁻¹)
Vitesse de processus	Appréciable	En générale rapide
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse
Réversibilité	irréversible	Réversible
Spécificité	Spécifique	Relativement non Spécifique
La nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique et endothermique	Exothermique
Existence d'énergie d'activation	Oui	Rarement
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Supérieur à 20kcal.mol ⁻¹	Rarement supérieur à quelques calories par mole
Nature de la couche	Mono couche seulement	multicouches
Existence de transfert d'électron	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant	Pas de transfert d'électron bien qu'une polarisation de l'adsorbat peut se produire.

III. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la surface spécifique, la porosité, la nature de l'adsorbât, la polarité, le pH, et la température.

a. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut

être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [49].

b. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [49].

c. Nature de l'adsorbât

D'après la règle de **Lundenius** « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente [50].

d. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (les hydrocarbures, les dérivés chlorés, le phénol et les autres dérivés benzéniques) peu solubles en milieu aqueux est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [49].

e. pH

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques, en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant (pH_{pzc}).

En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe [50].

$pH < pH_{pzc}$: la charge de surface nette est positive.

$pH > pH_{pzc}$: la charge de surface nette est négative.

f. Température

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique il n'y a pas de modifications significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20 °c. La vitesse d'adsorption varie en fonction de la température, généralement elle obéit à la loi d'Arrhenius [49].

IV. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent 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 [51].

IV.1. Classification des isothermes

Plusieurs auteurs, dont **GILES et al. (1974)**, ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de **HINZ (2001)** et, plus récemment, de **LIMOUSIN et al. (2007)** présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure III.5) :

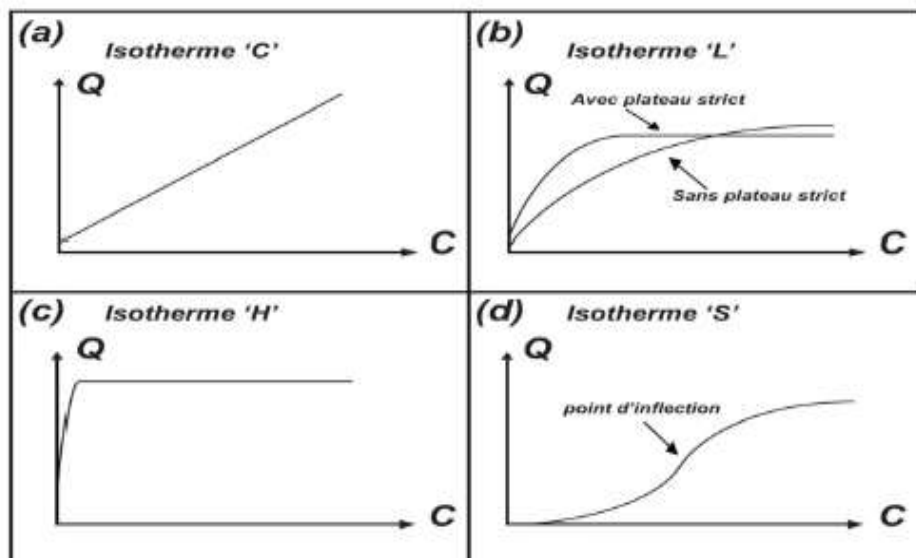


Figure III.5 : Les quatre types d'isothermes

IV.1.1. La classe C « partition constante »

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [52].

IV.1.2. La classe H « haute affinité »

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [52].

IV.1.3. La classe L « Langmuir »

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales [52].

IV.1.4. La classe S « sigmoïdale »

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe

fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [53].

V. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux, que nous citons ci-dessous.

V.1. Isothermes de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich (VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées [47].

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

K_F ($L \cdot g^{-1}$) et n : constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque température par le tracé du graphe $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

q_e ($mg \cdot g^{-1}$) : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre

q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$) : capacité maximale d'adsorption

C_e ($mg \cdot L^{-1}$) : concentration de l'adsorbât à l'équilibre

D'après HASLEY (1952), la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_{max}) est

$$K_F = q_{max} / C_0^n \quad (2)$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (HAMDAOUI et NAFFRECHOUX, 2007a) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

V.2. Isothermes de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (**LANGMUIR, 1918**). Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{\max}), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées :

$$q_e = q_{\max} \cdot K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

K_L ($L \cdot mg^{-1}$) : constante de Langmuir

V.3. Isothermes de TEMKIN

Le modèle de Temkin (**TEMKIN et PYZHEV, 1940**) repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (TOTH, 1971) [47].

$$q_e = (R_T / b_T) \cdot \ln(A_T C_e) = B \ln A + \ln C_e \quad (4)$$

T (K) : température absolue

B_T et A_T : constantes de l'isotherme de Temkin

R ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) : constante des gaz parfaits

C_e ($mg \cdot L^{-1}$) : concentration à l'équilibre

V.4. Isothermes d'Elovich

Le modèle d'Elovich (ELOVICH et LARINOV, 1962) est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multi-couches. Il est exprimé par la relation [47] :

$$q_e/q_{\max} = K_E C_e \exp(-q_e/q_{\max}) \quad (5)$$

Avec

K_E (L.mg⁻¹) : constante d'équilibre d'Elovich

q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption d'Elovich

q_e (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre

C_e (g.L⁻¹) : concentration de l'adsorbât à l'équilibre

V.5. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbât, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [45].

$$C_e/q_e (C_0 - C_e) = [1/(q_{\max}K)] + \frac{(K-1)}{(q_{\max}K)} \cdot [C_e/C_0] \quad (6)$$

C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre

C_0 (mg.L⁻¹) : concentration initiale

q_e (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre

q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité de rétention mono moléculaire

K : constante de l'équation BET

V.6. Isotherme de LANGMUIR-FREUNDLICH

Autre modèle monosoluté à trois paramètres, l'expression dite de « Langmuir-Freundlich », est également citée (ex. : HINZ, 2000 ; HAMDAROU et NAFFRECHOUX, 2007). Elle est de la forme [47] :

$$q_e = q_{\max}(K_L C_e)^n / [1 + K_L \cdot C_e] \quad (7)$$

C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) : concentration à l'équilibre.

q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) : capacité maximale d'adsorption.

K : constante de Langmuir.

n : constante déduite du modèle de Freundlich.

Les modèles ainsi que les formes linéaires sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.5 : Représentations graphiques des isothermes des différents modèles :

Isotherme	Equation de l'isotherme et expression non Linéaire	Graphe	
Langmuir	Type I	$1/q_e = f(1/C_e)$	
	$q_e = q_{max} \cdot K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	Type II	$C_e/q_e = f(C_e)$
	Type III	$q_e = f(q_e/C_e)$	
	Type IV	$q_e/C_e = f(q_e)$	
	Type V	$1/C_e = f(1/q_e)$	
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$	
Temkin	$q_e = ((R_T/b_T)) \cdot \ln(A_T C_e) = B \ln A + \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$	
Elovich	$q_e/q_{max} = K_E C_e \exp(-q_e/q_{max})$	$\ln(q_e/q_m) = f(q_e)$	
B.E.T	$C_e/q_e (C_o - C_e) = [1/(q_{max}K)] + \frac{(K-1)}{(q_{max} \cdot K)} \cdot [C_e/C_o]$	$C_e / [q_e(C_o - C_e)] = f(C_e/C_o)$	

VI. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. L'ensemble de la littérature sur le sujet ne considère que la sorption à l'interface Liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes [54,55, 56].

a. Diffusion externe

b. Diffusion intra-particulaire (dans les pores)

c. Réacteur d'adsorption (réaction de surface)

VI.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren est exprimée par l'équation suivante [54] :

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

K_1 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre

q_t ($mg.g^{-1}$) : capacité d'adsorption à l'instant t

q_e ($mg.g^{-1}$) : capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - (K_1/2.303).t \quad (9)$$

VI.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

Ce modèle développé par Y.S.Ho et G.Mckay en 1998 traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Il est donné par la formule suivante [56] :

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Elle s'écrit sous la forme linéarisée suivante :

$$t/q_t = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e).t \quad (11)$$

q_t ($mg.g^{-1}$) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t .

q_e ($mg.g^{-1}$) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : temps en minute.

K_2 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$) : constante de vitesse.

VI.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par l'équation [55] :

$$q_t = K_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (12)$$

Avec

K_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : constante liée à l'épaisseur de la couche limite La représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

VII. Thermodynamique de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [19], soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) . La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de **Van' Thoff** [57] :

$$\text{Log}K_c = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (13)$$

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

A partir du tracé de $\text{Ln} K_c$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (15)$$

K_c : constante d'équilibre ;

ΔH (cal.mol⁻¹) : variation de l'enthalpie ;

ΔS (cal.mol⁻¹ K⁻¹) : variation de l'entropie ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

T : température absolue (K) ;

R : constante des gaz parfait.

B. Charbon actif

1. Généralités sur le charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné poreux. Il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'anhracite [58]. Les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la bagasse, la mélasse, la coque de noix de coco, et autres [59].

Tous ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores ; ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau. Il existe deux méthodes pour activer le charbon : la méthode physique et la méthode chimique [42].

a. Méthode physique : consiste en un traitement thermique sous un gaz réactant, en l'occurrence, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau [60].

b. Méthode chimique : quant à elle, consiste à imprégner le matériau carboné avant ou après carbonisation, par une solution d'un agent chimique, en l'occurrence, des bases minérales telles la potasse (KOH) [61] ou la soude (NaOH), des acides minéraux comme l'acide phosphorique (H₃PO₄) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) [62], ou encore des sels métalliques tel le chlorure de zinc (ZnCl₂). Cette imprégnation est suivie d'un traitement thermique dans une atmosphère inerte.

Récemment, une nouvelle technique sert pour l'activation du charbon. Rien qu'avec un traitement mécanique [63]. On a pu légèrement accroître la surface spécifique du charbon ; cette technique n'a pas eu d'application industrielle et est restée à l'échelle du laboratoire.

2. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores. Il s'agit des [50] :

a. Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption [64].

b. Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores [64].

c. Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, AQ substrats à l'intérieur des particules du charbon actif [65].

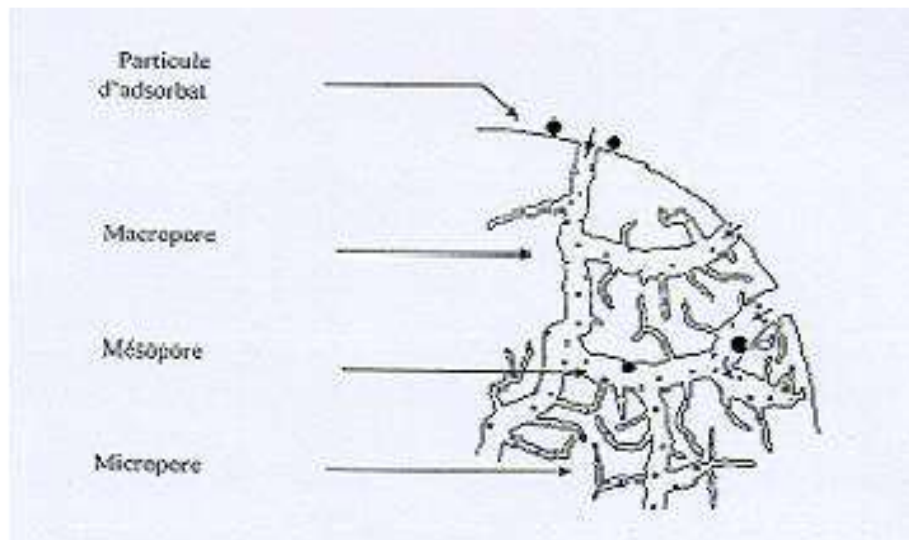


Figure III.6 : principe de la structure poreuse d'un charbon actif [66].

3. Différentes formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

a. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques [67].



Figure III.7 : Charbon actif en poudre.

b. Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications [67].



Figure III.8 : Charbon actif granulé

c. Charbon actif extrudé

Il existe un troisième type de CA appelé charbon actif extrudé. Il prend la forme de cylindre et sa taille est comprise entre 0.8 et 5 mm. Il est plutôt utilisé pour traiter les gaz. Sa structure permet de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit. Il contient peu de poussières et possède une forte résistance mécanique (**Chemviron 2004**).
Cylindres de 1-2 mm de diamètre et 5 mm de long



Figure III.9 : charbon actif extrudé

4. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [68].

-Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

_ Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.

_ Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

_ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

5. Les étapes de préparations

a. Activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [69]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau [70 ,69] le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau.

La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation. Adsorption du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges, et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [71].

En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long [72]. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4)) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant. Les conditions

d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses.

b. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [73]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [74].

6. Avantages et Inconvénients de charbon actif

a. Les avantages

Le CAP coûte moins cher que le CAG ;

Des quantités supplémentaires de CAP peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires ;

L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

b. Les inconvénients

Le CAP ne peut pas être régénéré ;

Une quantité très importante de CAP est nécessaire pour enlever toutes les traces d'impureté ;

La concentration maximum applicable est limitée à 80 mg.L⁻¹

CHAPITRE IV
Polluant modèle-amoxicilline-

I. Amoxicilline

L'Amoxicilline est un antibiotique de la famille des β -lactamines dont la masse moléculaire est de $365,404 \text{ g.mol}^{-1}$. Tel qu'illustré dans le (tableau 6), elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique (-COOH) sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle (-OH) du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine (-NH₂) primaire sur la chaîne latérale du cycle β -lactame [75].

L'amoxicilline de formule moléculaire brute C₁₆H₁₉N₃O₅S est une molécule amphotère : les valeurs de pKa de ces groupes donneurs de protons respectivement (-COOH et -OH) et celui de son groupe receveur de protons (-NH₂) sont respectivement de 2,4 et 7,4 et 9,6. L'amoxicilline est légèrement plus soluble dans les lipides que dans l'eau ($P_{\text{octanol/eau}} = 0,87$), ce qui fait qu'elle est très peu retrouvée dans les eaux de surface, en raison de sa forte sensibilité à l'hydrolyse, par contre, elle représente un potentiel d'accumulation très élevé qui affecte et directement les eaux sous terraines [76].

L'amoxicilline est un antibiotique qui comprend 5 cinq classes structurales :

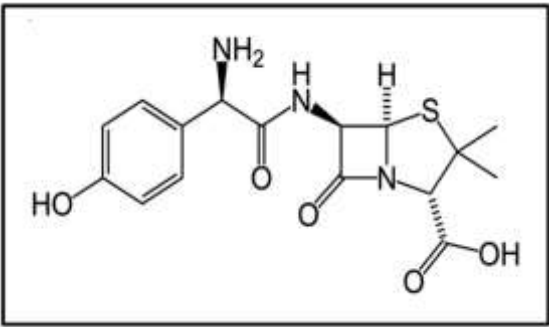
- les pénicillines (ex. : Ampicilline/Amoxicilline/Oxacilline) ;
- les céphalosporines (ex. Céphalexine/Céfaclor) ;
- les carbapénèmes (ex. Imipénème/Méropénème) ;
- les carbacéphèmes (ex. Loracarbef) ;
- les monobactames (ex. Aztréonam).

L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants. Il est commercialisé en Algérie en tant que médicament générique soit seul sous les noms d'Amoxypen® etc, disponible à plusieurs dosages ou en association avec d'autres molécules comme l'acide clavulanique (cas d'Augmentin®), un inhibiteur de la β -lactamase.

En tant que matière première, l'Amoxicilline est présente sous deux formes :

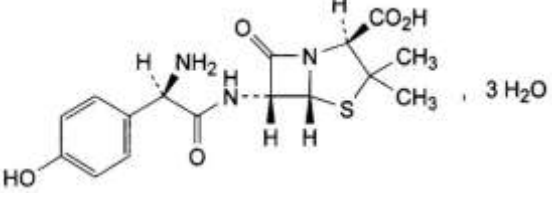
- Amoxicilline sodique de formule C₁₆H₁₉N₃O₅S, Na pour les spécialités injectables
- Amoxicilline trihydratée de formule C₁₆H₁₉N₃O₅S, 3H₂O pour les spécialités orales.

Tableau IV.6 : Les propriétés physiques et chimiques de l'amoxicilline [77]

<p>Structure moléculaire de l'Amoxicilline (Bazregari; 2018)</p> <p>Nomenclature</p>	 <p>Acide (2S, 5R, 6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphényl) - acétyle]amino-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-azabicyclo [3.2.0] heptane-2- carboxylique</p>
Formule brute	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Masse molaire (g/mol)	365.404
PKa	2.8
Température de fusion (°C)	194
Solubilité dans l'eau g.l ⁻¹ à 25 (°C)	3.430
Pression de vapeur saturant	4.69 10 ⁻¹⁷ mmHg à 25 °C

L'amoxicilline trihydratée : C'est une molécule semi-synthétique dérivé d'un produit de fermentation, appartenant à la classe des pénicillines. C'est une molécule à large spectre d'action sur des infections causées par des bactéries à Gram négatif et positif, d'origine humaine et animale [77].

Tableau IV.7 : Caractéristiques de l'amoxicilline trihydraté [81]

Structure	
Nomenclature	Acide (2S, 5R, 6R)-6-- [[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphényl-acétyl)amino]-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]-heptane- 2-carboxylique trihydratée
Formule brute	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S, 3H ₂ O
Masse molaire (g.mo ⁻¹)	419.4

II. Traitement des eaux contaminées par l'amoxicilline

De nombreuses recherches ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs, quelles que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer plusieurs classes de polluants médicamenteux. En effet, même à de faibles concentrations, ces antibiotiques et notamment l'amoxicilline pourraient avoir des conséquences importantes pour les écosystèmes et pour la santé humaine.

Les eaux usées contenant de l'AMO doivent être correctement traitées avant d'être rejetées dans l'environnement [78]. Parmi les méthodes disponibles de traitement des eaux usées, le processus d'adsorption est considéré comme la méthode la plus efficace et la plus efficiente [79].

Dans ce qui suit, nous allons présenter une revue bibliographique, de quelques travaux rapportés dans la littérature et publiés entre 2016 et 2020 concernant l'étude de l'élimination de l'amoxicilline par adsorption sur support solide.

[80] ont montré qu'une quantité de 0.4 g.L⁻¹ de PIM-1 (synthétisé à partir de la réaction de 5,5', 6,6'tétrahydroxy-3, 3,3 ', 3 ' tétraméthylspirobisindane avec 1,4 dicyanotétrafluorobenzène) et un temps de 3 h à pH = 2 représentent les conditions optimales pour l'élimination de 213 mg.g⁻¹ d'AMO à partir d'une solution aqueuse. Le point isoélectrique a été déterminé à 3,3 donc à pH 2, le PIM-1 est chargé positivement et cette caractéristique pourrait augmenter l'hydrophobicité de PIM-1 en solution acide, ce qui

conduit à une amélioration supplémentaire de l'adsorption. Les valeurs de pKa du groupe acide carboxylique aliphatique de l'amoxicilline sont proches de pH 2. Ainsi, ce groupe n'est pas totalement protoné portant des charges partiellement négatives et pourrait faciliter l'attraction électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat [80].

Par ailleurs, l'étude comparative des performances du MWCNT, 8-HQ-MWCNT et de COOH-MWCNT pour l'adsorption de l'AMO, a montré que MWCNT fonctionnalisé avec 8-HQ et -COOH, offre une nouvelle alternative pour éliminer l'AMO de l'eau. Les résultats de l'adsorption suggèrent que l'efficacité maximale d'élimination du polluant était atteint à pH = 5 pour le carbone nanotube (MWCNT) et pour 8-HQ-MWCNT alors que pour COOH-MWCNT est de pH = 3. Le temps d'équilibre d'adsorption était de 4 h pour MWCNT et 2 h pour les MWCNT fonctionnalisés. La capacité d'adsorption maximale de HQ-MWCNT était près de 50% plus élevé que celui du MWCNT vierge [81]. Cependant, une capacité d'adsorption d'AMO d'environ 120 mg.g⁻¹ est atteinte en utilisant MWCNTs [82].

L'étudié l'adsorption de l'AMO sur (AC)/CoFe₂O₄; un charbon actif préparé par une simple pyrolyse utilisant un mélange de benzoates de fer (III)/cobalt(II). Ils ont trouvés que la quantité maximale adsorbée par ce charbon est de 280.9 mg.g⁻¹. Ainsi que l'adsorbant a été utilisé avec succès pour les effluents hospitaliers simulés, éliminant 93,00% de polluants et un mélange de neuf produits pharmaceutiques avec des concentrations élevées de sucres, de composants organiques et de concentrations salines [83]. En revanche, une étudié d'adsorption sur ZnO@CNFs, les résultats obtenus montrent que la quantité maximale adsorbée est de 156 mg.g⁻¹ à pH = 7.5 [84].

L'étudié l'adsorption de l'AMO, ciprofloxacine (CIP) et de tetracycline (TIP) sur un charbon actif préparé à partir de coquilles de pistache enduite de ZnO (CPS). L'adsorbant a présenté une capacité d'adsorption la plus élevée pour AMO (132,240 mg.g⁻¹), puis celle de TEC (98,717 mg.g⁻¹) et CIP (92,450 mg.g⁻¹) à pH=5 et un temps de 120 minutes [85].

III. Modélisation des isothermes d'adsorptions de l'amoxicilline par différents adsorbants

Généralement après l'optimisation des conditions d'adsorption tel le pH, la température et vitesse d'agitation. Les tracés des isothermes d'adsorption ont été réalisés à

l'équilibre thermodynamique, c'est à dire lorsque les solutions résiduelles ont été filtrées et analysées après une durée supérieure au temps d'équilibre déterminé grâce aux cinétiques.

Les valeurs des paramètres des différentes isothermes, des coefficients de corrélation (R^2) et l'écart type correspondant à l'adsorption de l'amoxicilline sur différents adsorbants sont donnés dans le (tableau IV.8).

Tableau IV.8 : résultats de la modélisation des isothermes d'adsorptions de l'amoxicilline par différents adsorbants.

Adsorbant	model	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	T (K)	R^2	K (*)	écart type	Réf		
PIM-1.	Langmuir	213		0.88	0.03		[80]		
		0.70		0.95	8.75				
MAC-1	Langmuir	174.8	298	0.9489	0.1235	12.54	[83]		
		168.5	303	0.9249	0.1238	13.59			
		213.7	308	0.9765	0.3232	10.36			
		184.4	314	0.9115	0.3335	17.45			
		243.3	318	0.9813	0.1169	10.98			
		261.3	323	0.9882	0.1296	9.608			
	Freundlich			298	0.9806	62.80		7.734	
				303	0.9894	77.67		5.104	
				308	0.9644	74.12		12.76	
				314	0.9862	87.62		6.895	
				318	0.9499	85.51		17.99	
				323	0.9361	92.04		22.32	
	Liu		224.0	298	0.9998	0.04172		0.6939	
			235.1	303	0.9999	0.05037		0.4087	
			245.5	308	0.9999	0.06185		0.4377	
			257.5	314	0.9999	0.07246		0.30800	
			269.0	318	0.9999	0.08794		0.3757	
			280.9	323	0.9999	0.1053		0.3383	
	MWCNTs	Langmuir	131,6	273	0.996	0.0172		9.81	[82]
			143 ,9	293	0.998	0,0212		7.45	
			152,1	313	0,997	0,0134		4.93	
159,4			333	0,998	0,0316	2.66			
Freundlich		-	273	0,991	13,41	19.85			
		-	293	0,988	11,94	23.42			
		-	313	0,993	8,45	14.93			
		-	333	0,995	5,78	12.35			
Temkin				273	0,743	1,08	26.25		
				293	0,759	0,912	28.19		
				313	0,786	0,789	31.64		
				333	0,812	0,544	29.17		
D-Radushkevich				273	0,823	0,421	24.83		
				293	0,844	0,594	27.95		
				313	0,859	0 ,735	31.44		
			333	0,886	0,921	36.54			

Adsorbant	model	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	T (K)	R^2	K (*)	écart type	Réf
MWCNT	Langmuir	523	298	0.963	0.0078		[81]
	Freundlich	-	298	0.971	8.537		
8-HQ-MWCNT	Langmuir	748	298	0.999	0.0061		
	Freundlich	-	298	0.992	10.623		
COOH-MWCNT	Langmuir	647	298	0.974	0.007		
	Freundlich	-	298	0.984	8.235		
ZnO@CNF nanocomposite	Langmuir	153		0.9956	1.19		[84]
	Freundlich	-		0.8275	63.9		
CPS	Langmuir	132.2		0.997	0.103		[85]
	Freundlich	-		0.989	26.66		

PIM-1 : Polymer of Intrinsic Microporosity, MAC-1 : Activated carbon, (AC)/CoFe₂O₄, MWCNTs : Multiwall carbon nanotubes, 8-HQ-MWCNT : 8-hydroxyquinoline (8-HQ) Multiwall carbon nanotube, COOH : groupe carboxylique, CPS : pistachio shell powder that was coated with ZnO, ZnO@CNF : zinc oxide coated carbon $K(*)=K_L$ (L mg^{-1}) pour Langmuir, $K(*)=K_F$ ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$) pour Freundlich, $K(*)=K_g$ (L mg^{-1}) pour Liu,

D'après ces résultats nous constatons que l'isotherme de Freundlich apparaît la plus satisfaisante et la mieux adaptée pour la modélisation de l'adsorption de l'AMO sur PIM-I, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2=0.95$). Dans le cas MAC-1 le modèle de Liu est le plus adapté dans la gamme de température étudiée. Ce résultat est justifié par la plus grande valeur de coefficient de corrélation ($R^2= 0.9999$) et la plus faible valeur de l'écart (écart type < 5).

Ainsi, on remarque que l'adsorption de l'AMO sur MWCNTs obéit plus au modèle de Langmuir qu'au modèle de Freundlich, Temkin et D-Radushkevich avec les valeurs des écarts types les plus faibles. Il s'agit par conséquent d'une adsorption en monocouche et homogène. Même pour les adsorbants ZnO@CNF et CPS sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir.

III. Etude cinétique d'adsorption de l'amoxicilline par différents adsorbants

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation (R^2). Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Tableau IV.9 : cinétique d'adsorption de l'amoxicilline par différents adsorbants.

Adsorbant	Model cinétique	K (*)	R ²	Réf
PIM-1.	pseudo-1- ordre	5 10 ⁻⁴	0.78	[80]
	pseudo-2- ordre	2.3 0 ⁻⁴	0.88	
MAC-1	Pseudo-1- ordre	1 .235 10 ⁻¹	0.9965	[83]
	Pseudo-2- ordre	1.053 10 ⁻³	0.9909	
	General ordre	2.952 10 ⁻²	0.9999	
MWCNTs	Pseudo-1-ordre	1.7 10 ⁻²	0.812	[82]
	Pseudo-2-ordre	9.6 10 ⁻³	0.995	
	Diffusion-Intraparticule	3.82	0.887	
MWCNT	Pseudo-1-order	2.13 10 ⁻¹	0.947	[81]
	Pseudo-2-order	1.96 10 ⁻⁵	0.966	
8-HQ-MWCNT	Pseudo-première-order	3.58 10 ⁻¹	0.993	
	Pseudo-2-order	2.23 10 ⁻⁵	0.994	
COOH-MWCNT	Pseudo-1-order	2.72 10 ⁻¹	0.963	
	Pseudo-2-order	2.07 10 ⁻⁵	0.981	
ZnO@CNF nanocomposite	Pseudo-1-order	9.95 10 ⁻²	0.9238	[84]
	Pseudo-2-order	1.68 10 ⁻³	0.9988	
	Diffusion-intraparticule	30.2	0.9501	
CPS	Pseudo-1-order	5.61 10 ⁻²	0.9874	[85]
	Pseudo-2-order	1.02 10 ⁻³	0.9931	
	Diffusion-intraparticule	4.41	0.9356	

K(*)=K (min⁻¹) pour Pseudo-1-order, K(*)= K (g mg⁻¹ min⁻¹) dans le cas Pseudo-2-order et K(*)=K [min⁻¹ (g mg⁻¹)ⁿ⁻¹], K (g mg⁻¹ min⁻¹) dans le cas Diffusion-intraparticule

A partir des résultats du (tableau 8) nous remarquons que dans le cas des adsorbants (PIM-1, MWCNTs, 8-HQ-MWCNT, COOH-MWCNT, ZnO@CNF nanocomposite, CPS), les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) du modèle de pseudo-second-ordre sont supérieures à celles de modèle de pseudo-premier-ordre. Donc ce modèle est le plus crédible pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption. Dans le cas de MAC-1 le model général est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de l'AMO avec un coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité (0.9999).

VI. Etude thermodynamique d'adsorption de l'AMO sur différents adsorbants

Les résultats des paramètres thermodynamiques calculés pour différents adsorbants sont regroupés dans le (Tableau 10).

Tableau IV.10 : Paramètres thermodynamique d'adsorption de l'AMO sur différents adsorbants

Adsorbant	T(K)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	Réf
PIM-1.	278	----	----	-17.8	[80]
	298	----	----	-14.7	
	313	----	----	-20.1	
MAC-1	298	29.54	179.2	-23.86	[83]
	303	----	----	-24.74	
	308	----	----	-25.67	
	313	----	----	-26.50	
	318	----	----	-27.44	
	323	----	----	-28.35	
MWCNTs	273	4	36	-9.18	[82]
	293			-11.2	
	313			-14.8	
	333			-17.8	
MWCNT	308	-42	-139	0.6	[81]
	318			-15.9	
	328			-16.5	
8-HQ-MWCNT	278	-0.5	-155	-0.5	
	288			1.05	
	298			2.6	
COOH-MWCNT	278	-43	-141	0.1	
	288	-	-	1.5	
	298	-	-	2.9	
CPS	298	-30,347	-90,498	-3380,260	[85]
	303	-	-	-2927,734	
	308	-	-	-2475,250	

D'après les valeurs thermodynamique on observe que pour les (PIM-1, MAC-1, MWCNTs, CPS) l'énergie libre est négative. Ceci indique que l'adsorption de l'AMO est spontanée et quel que soit la température, le processus d'adsorption sur MAC-1 et CPS est physisorbé puisque les valeurs de ΔG sont inférieures à 20 KJ.mol⁻¹. Et que l'adsorption sur COOH-MWCNT (à T=298K) et 8-HQ-MWCNT (à T=298K) est non spontanée.

Dans le cas où ΔH est positive ($\Delta H > 0$) implique que le processus de l'adsorption est endothermique et que les molécules de L'AMO restent moins ordonnées sur l'interface

solide/ solution par contre les valeurs positives ($\Delta S > 0$) dans le cas MAC-1 et MWCNTs indique un caractère aléatoire (désordre) à l'interface solide-liquide.

Conclusion générale

La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans les effluents des stations d'épuration et les eaux, est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances ne peuvent pas être traitées dans les stations d'épuration des eaux usées, ce qui engendre leur pénétration et leur accumulation dans l'écosystème aquatique. Le traitement de cette pollution devient un enjeu sociétal ; la dégradation de ces résidus est donc nécessaire avant leur rejet dans l'environnement.

Dans ce travail, nous avons souligné la pollution des milieux aqueux par les résidus médicamenteux avec leurs dangers sur le système écologique et par conséquent, sur l'être humain. Ensuite nous avons cité plusieurs procédés avancés de traitement des eaux usées.

Enfin une étude sur l'amoxicilline comme polluant modèle a été effectuée. Après avoir décrit ce polluant, nous avons présenté une revue bibliographique, de quelques travaux rapportés dans la littérature et publiés entre 2016 et 2020 concernant l'étude de l'élimination de l'amoxicilline par adsorption. Les résultats ont démontré que l'adsorption de l'amoxicilline dépend essentiellement de la nature de l'adsorbat. Une corrélation satisfaisante a été trouvée par certain modèle selon la nature de l'adsorbat. Par ailleurs, ils ont trouvé que la cinétique suit globalement la loi de pseudo deuxième ordre accompagné d'un mécanisme de diffusion intra particule.

Références bibliographique

- [1] **M. Quoc-Tuc DINH. (2007).** « Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire » thèse de doctorat de l'école pratique des hautes études.
- [2] **G. Peterson, E Magazine** "Pharmaceuticals in Our Water Supply Are Causing Bizarre Mutations to Wildlife."
- [3] **S. Hussain, M. Naeem, et M. N. Chaudhry. (2016)** "Estimation of residual antibiotics in pharmaceutical effluents and their fate in affected areas," Polish Journal of Environmental Studies, vol. 25 (2). 607–614.
- [4] **T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. (2006).** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 409-426.
- [5] **G.B. Derraik, Jose. (2002).** "The pollution of the marine environment by plastic debris: a review." Marine pollution bulletin 44.9 : 842-852.
- [6] **A. L. de Lavoisier** « chimie et environnement »
- [7] **Aerem corrumpere non licet** (Livre de chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets page 7).
- [8] **François Ramade (2000),** Elément d'écologie p. 13
- [9] **A.I. Zouboulis, M.X. Loukidou, K.A Matis. (2004).** Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. Process Biochemistry ; 39 : 909-916
- [10] **Lenntech** « FAQ sur la pollution de l'eau »
- [11] univ-constantine3.dz/wp-content/uploads/2020/04/LA-POLLUTION-DES-EAUX-NATURELLES.docx.
- [12] **P. ALLAIN,** pharmacologie : médicaments
- [13] **Conseil National Economique et Social (CNES). (2003)** : Le médicament : Plateforme pour un débat social, Alger, in : [www. Cnes.dz](http://www.Cnes.dz), p11.
- [14] **J. DANGOUMAU. (2006),** pharmacologie generale ; édition p 1,2, 3
- [15] **K.Kummerer. (2009)** « Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I » Chemosphere. 75, 417-434
- [16] **A. Muylaert, J.G. Mailin. (2012)** « Résistances bactériennes aux antibiotiques : les mécanismes et leur contagiosité ». Ann. Méd. Vét., 156, 109-123.

- [17] **K.J. Choi, S.G. Kima, & S.H. Kimb. (2008).** Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*. 151, 38–43.
- [18] **K. Kummerer. (2009)** « Significance of antibiotics in the environment » *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 52(1), 5-7
- [19] **M. C. Danner, A. Robertson, V. Behrends, J. Reiss. (2019),** Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. *Science of the Total Environment*, 664, 793-804.
- [20] **M. Kumar, S. Jaiswal, K. K. Sodhi, P. Shree, D. Kumar Singh, A. P. Kumar, P. Shukla. (2019)** Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance. *Environment International*, 124, 448-461.
- [21] **I. Yahiaoui. (2013).** Dégradation de composés organiques récalcitrants (phenol, colorant et antibiotiques) par oxidation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse de Doctorat d'état. Université A. MIRA- Béjaia
- [22] **J. P. BESSE. (2010).** Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de doctorat Université de METZ – UFR SCI.F.A.
- [23] **I. Epold, N. Dulova, M. Trapido. (2012).** Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis. *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*. 2050-1323-1-3.
- [24] **H. Nakata, K. Kannan, P. D. Jones, J. P. Giesy (2005).** Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection. *Chemosphere*. 58 : 759-766.
- [25] **M. J. Focazio, D. W. Kolpin, K. K. Barnes, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S.D. Zaugg, L.B. Barber, M.E. Thurman. (2008).** A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States II) Untreated drinking water sources. *Science of the total environment*. 402 : 201-216.
- [26] **D.W. Kolpin, M. Skopec, M.T. Meyer, E.T. Furlong, S.D. Zaugg. (2004).** Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*. 328: 119-130.
- [27] **T. Heberer (2002).** Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*. 266 : 175-189.
- [28] **R.K. Szabó. (2010).** Decomposition of some pharmaceuticals by Advanced Oxidation
-

- Processes. *Thèse de doctorat*. Doctoral School of Environmental Sciences (University of Szeged). Ecole Doctorale Science pour l'Environnement Gay Lussac (Université de Poitiers).
- [29] **G. Crini, P.M. Badot. (2007)**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté. <http://books.google.tn/books?id=stqpsN7Ld7oC>.
- [30] **C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer. (2002)**, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 253–260. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253).
- [31] **P.E. Stackelberg, J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott. (2007)**, Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Sci. Total Environ.* 377, 255–272. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.095.
- [32] **M.J. Ahmed, S.K. Theydan. (2013)**, Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 219–226. doi:10.1016/j.jtice.2013.05.014.
- [33] **I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, et al. (2013)**, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Res.* 47 (2013) 957–995. doi:10.1016/j.watres.2012.11.027.
- [34] **I. Koyuncu, O.A. Arıkan, M.R. Wiesner, C. Rice. (2008)**, Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 309 94–101. doi:10.1016/j.memsci.2007.10.010.
- [35] **A. Gobel, C. McArdell, A. Joss, H. Siegrist, W. Giger. (2007)**, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Sci. Total Environ.* 372 (2007) 361–371. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.07.039.
- [36] **O.A. Arıkan. (2008)**, Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 485–490. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.096.
- [37] **S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak. (2009)**, eds., Subject Index, in: *Compr. Chemom.*, Elsevier, Oxford, pp. 541–634.
- [38] **R. Desjardins. (1997)**, *Le traitement des eaux*, Éditions de l'École polytechnique de Montréal, [Montréal].

- [39] **P.R. Gogate, A.B. Pandit. (2004)**, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8, 553–597. doi :10.1016/S1093-0191(03)00031-5.
- [40] **T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. (2001)**, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77, 247–255.
- [41] **E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji. (2009)**, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Res.* 43, 2419–2430. doi:10.1016/j.watres.2009.02.039.
- [42] **El Azzouzi., (1999). Arias et coll. (2002)**, (master de Melle A. GADIRI [préparation des composites bentonite-dérivés de p4vp application à la rétention des colorants textile] 2013)
- [43] **G. Crini, P.M. Badot, et N. Morin-Crini. (2009)**, Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives. *Technologies de l'eau*, RE126, p : 1-13.
- [44] **Y. Soumia, K. Karima. (2017)**, Etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes, mémoire de master Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira.
- [45] **C. CARDO.T (1999)** le traitement des eaux, procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, ellipse édition.
- [46] **O. Jr Karnitz, L. Vinicius Alves Gurgel, J. C Perin de Melo, V. R Botaro, T. M Sacramento Melo, R. P. De Freitas Gil b, L. F. Gil. (2007)**, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresource Technology* V 98, 1291-1297.
- [47] **M. Mekraoui. (2001)**, « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat.
- [48] **M. El AZZOUZI. (1999)**, « persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat.
- [49] **A. Moussa. (2015)** « Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux ». Thèse doctorat Université m'hamed Bougara-Boumerdes.
- [50] **F. Edeline. (1992)**, L'épuration physico-chimique des eaux Editions CEBEDOC spril.

- [51] **B. Amaria. (2015)** « Adsorption du Fer, du Nickel et du Cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse ». Mémoire de master Universiyé Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [52] **G. Borhane** « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux ». Thèse de Magister Université Constantine 1.
- [53] **F. AL MARDINI. (2008)** « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles » thèse de doctorat L'UNIVERSITE DE POITIERS.
- [54] **H.Y. Wang, Y.L. Zhang, H.W. Gao. (2009)**, « preparation and characterization of silver thiocyanate – teterabromo – teterachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye », colloids and surfaces A: physicochemical. Engineering. Aspects 333, 126, 132
- [55] **Y.S.Ho, G. MCKAY. (1998)**, « Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood », process safety and environmental protection, 76, 183-190
- [56] **K. AHMED, A. YACINE**« Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur deux types de kaolins naturels et traités thermiquement » mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa
- [57] **O.A. KAYODE, E.I. UNUABONAH, B.I. OLU-OWOLABI**, KINETIC and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and
- [58] **D.L. CASTELLO, M.A. RODENS et al. (2001)**.Preparation of activated carbons from Spanish anthracite, I. Activation by KOH. Carbon. Vol.39, 741-749.
- [59] **A.A. EL-HENDAWY. (2003)**. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. Carbon, Vol.41, 713-722.
- [60] **F. WU, R. TSENG, C. HU. (2005)**. Microporous and mesoporous materials. Carbon, Vol.80, 95-106.
- [61] **LEGROURI K., E. KHOUYA**, Characterization and evaluation performance of activated carbon prepared from coconut shell organ. Journal of Chemical and Pharmaceutical, Research, Vol.4, N°12, 5081-5088.
- [62] **B. GIRGIS, S. YUNIS, A.M. SOLIMAN. (2002)**. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. Materials letters, Vol.57, 164-172.
- [63] **N.J. WELHAM, P.G.CHAPMAN P. (2000)**. Mechanical activation of coal. Fuel processing technology, Vol.68, 75-82.

- [64] **M. Trachi, N. Bourfis, et al. (2014)** . Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. "Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement 18(4): 492-502,
- [65] **P. Mouchet. (2000)**. Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes, Ed. Techniques Ingénieur, G 1 171,
- [66] **Le Memento degremont®** de SUEZ traitement de l'eau
- [67] **A. Izzeddine. (2014)** « Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie IR », Mémoire de Master, Université ABDELHAMID IBN BADIS Mostaganem
- [68] **N. Lamri.** Elimination du colorant organique en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption optique chimie analytique physique et environnement
- [69] **O. Joseph. (1998)** .Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio sorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon 115-154
- [70] **Y. S. HO, G. Mckay.** Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70
- [71] **M. Molina, Sabio, F. Rodriguez .et al. (1996)**. Sellès. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. Carbon, 34 457-462.
- [72] **A. Demirbas . (2009)** .Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, Journal of Hazardous Materials 167) 1–9.
- [73] **M. Tavlieva, SD. Genieva. (2013)** .Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science. 409, 112–122.
- [74] **R. Kumar, M. A. Barakat.** Decolorization of hazardous brilliant green from aqueous
- [75] **M. Bazregari and N. Farhadian. (2018)**. Improvement of amoxicillin removal from aqueous environment by applying functionalized carbon nanotube. environmental technology, vol. 39, no. 17, 2231–2242
- [76] **J. M. Pépin. (2006)**, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada.
- [77] **T. T. Daughton CG. (1999)**, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change, Environmental Health Perspectives.

- [78] K. Yaghmaeian, G. Moussavi, M. Alahabadi. (2014) Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: CONTINUOUS flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration.
- [79] Y. Bulut, Z. Tezzek. (2007) « Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption.
- [80] M. N. Alnajrani et O. A. Alsager. (2020) Removal of Antibiotics from Water by Polymer of Intrinsic Microporosity: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Adsorption Mechanism. Scientific Reports.10:794-808.
- [81] M. Bazregari & N. Farhadian. (2018) Improvement of amoxicillin removal from aqueous environment by applying functionalized carbon nanotube, Environmental Technology, 39:17, 2231-2242, DO 10.1080/09593330.2017.1352622
- [82] D. Balarak, F. K. Mostafapour, E. Bazrafshan et T. A. Saleh. (2017) Studies on the adsorption of amoxicillin on multi-wall carbon nanotubes, Water Science & Technology, 75.7.
- [83] C. Saucier & P. Karthickeyan & V. Ranjithkumar & Eder C. Lima & G. S. dos Reis & I. A. S. de Brum. (2017) Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon
- [84] J. M. Chaba, P. N. Nomngongo. (2019). Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite
- [85] A. A. Mohammed, T. J. Al-Musawi, S. L. Kareem, M. Zarrabi, A. M. Al-Ma'abreh. (2019). Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles.