

REPUBLIQUE ALGRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

Adsorption de Cadmium, Tétracycline et Rouge de méthyle par emploi d'une biomasse traitée à base de déchets des palmiers

Préparé par :

M^{elle} MEDJBER Fatma Zohra

M^{elle} AIT IDIR Rania

Encadré par

Pr. BOURAS Omar

Pr. LOUADJ Amel

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Nous tenons à remercier ALLAH LE tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidés lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, nos directeurs de mémoire Pr. Omar BOURAS et Pr. Amel LOUADJ, pour leurs patiences, leurs disponibilités et surtout leurs judicieux conseils et pour avoir contribué à alimenter notre réflexion.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions durant notre stage particulièrement Pr.Wahib NACEUR, Pr.Salah AOUDJ, M.Rachid DEHMOUCHE, M.Mourad OUMERT.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance aux personnes suivantes, pour leurs aides dans la réalisation de ce mémoire :

M.ABDELHAMID et M. BACHIR CHERFAOUI de la société FRATER RAZEZ pour nous avoir permis d'effectuer nos analyses au niveau de leurs laboratoires.

Mme.FADILA et Mme.FELLA pour nous avoir suivis lors de nos analyses de nous avoir encadré au niveau de l'entreprise et surtout pour nous avoir fournis toutes les connaissances nécessaires.

Nos familles, pour leurs soutiens constants et leurs encouragements.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce modeste travail à :

Mes parents, merci pour votre soutien, vos prières, votre bienveillance et votre présence qui sont la source de ma force pour affronter les obstacles.

Mes chères sœurs (Manel et Baya) et mon frère (Mounir) qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et me soutenir tout au long de mes études.

Tous les mots restent faibles pour leur exprimer mes sentiments et qu'ils acceptent seulement ces lignes en guise de témoignage.

Fatma Zohra.

Dédicaces

C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

A l'être le plus cher de ma vie : ma maman

A celui qui a fait de moi celle que je suis aujourd'hui :

mon papa

A mon adorable frère et pilier (Réda)

A mes grand parents

Rania.

ملخص

يعد هذا العمل جزءاً من البحث عن مواد ماصة حيوية جديدة فعالة وأقل تكلفة تعتمد على سيقان النخيل من أجل معالجة مياه الصرف الصحي المحملة بالكاديوم (Cd) والتتراسيكلين (TC) والميثيل الأحمر (RM). تم تنشيط هذه الكتلة الحيوية كيميائياً باستخدام هيدروكسيد الصوديوم لتحسين مواقع الامتزاز. تم إجراء دراسة للامتصاص الحيوي لهذه الملوثات على دفعات من خلال فحص تأثير الأس الهيدروجيني للمحلول والتركيز الأولي للملوثات ووقت التلامس. تم تنفيذ نمذجة النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تطبيقات أفضل النماذج الحركية والمتساوية المعروفة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها كفاءة الكتلة الحيوية للتخلص من الملوثات الثلاثة ($Q_{max} = 43$ مجم / جم لـ Cd؛ $Q_{max} = 1.5$ مجم / جم لـ C = 2 مجم / جم من TC؛ $Q_{max} = 0.21$ مجم / جم لـ C = 0.5 مجم / لتر و $Q_{max} = 37$ (مجم / جرام لـ RM) **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الامتصاص الحيوي، المعادن الثقيلة، الكاديوم، الملوثات الناشئة، الملوثات الصيدلانية، المضادات الحيوية، التتراسيكلين، الأصباغ العضوية، الميثيل الأحمر.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux biosorbants efficaces et moins coûteux à base de tiges de palmiers dans le but de traiter des eaux usées chargées de cadmium (Cd), tétracycline (TC) et rouge de méthyle (RM). Cette biomasse a été activée chimiquement par de l'hydroxyde de sodium pour optimiser les sites d'adsorption. Une étude de la biosorption de ces polluants a été réalisée en mode batch en examinant l'effet du pH de la solution, de la concentration initiale des polluants et du temps de contact. La modélisation des résultats obtenus a été effectuée par application des modèles de cinétiques et d'isothermes les plus connus.

Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité de cette biomasse activée dans l'élimination de trois polluants ($Q_{max} = 43$ mg/g pour le Cd ; $Q_{max} = 1.5$ mg/g pour C= 2mg/g pour TC ; $Q_{max} = 0.21$ mg/g pour C= 0.5 mg/L et $Q_{max} = 37$ mg/g pour le RM).

Mots clés : adsorption, biosorption, métaux lourds, cadmium, polluants émergents, polluants pharmaceutiques, antibiotiques, tétracycline, colorants organiques, rouge de méthyle.

Abstract

This work is part of the search for new efficient and less expensive biosorbents based on palm stems in order to treat wastewater loaded with cadmium (Cd), tetracycline (TC) and methyl red (RM). This biomass has been chemically activated with sodium hydroxide to optimize adsorption sites. A study of the biosorption of these pollutants was carried out in batch mode by examining the effect of the pH of the solution, the initial concentration of the pollutants and the contact time. The modeling of the results obtained was carried out by applications of the best known kinetic and isothermal models.

The results obtained demonstrated the efficiency of biomass for the elimination of the three pollutants ($Q_{max} = 43$ mg / g for Cd; $Q_{max} = 1.5$ mg / g for C = 2 mg / g of TC; $Q_{max} = 0.21$ mg / g for C = 0.5 mg / L and $Q_{max} = 37$ mg / g for RM).

Keywords: adsorption, biosorption, heavy metals, cadmium, emerging pollutants, pharmaceutical pollutants, antibiotics, tetracycline, organic dyes, methyl red.

Table des Matières

Remerciements	
Dédicaces	
Résumés	
Table des Matières.....	I
Liste des Figures.....	IV
Liste des Tableaux.....	VI
Liste des Abréviations.....	VII
Introduction générale.....	2

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Partie A : métaux lourds	3
I.1 Origine et source des métaux lourds	3
I.1.1 Cadmium dans le Sol	8
I.1.2 Cadmium dans l'Eau	8
I.1.3 Cadmium dans l'Air	9
I.2 Classification des métaux	10
I.3 Effet de Cadmium	11
I.3.1 Effets sur la santé	12
I.3.2 Effets sur l'environnement	12
I.4 Méthodes d'élimination du Cadmium	14
Partie B : Substances pharmaceutiques	18
I.1 Introduction.....	18
I.2 Généralités sur les antibiotiques.....	19
I.3 Familles d'antibiotiques.....	19
I.3.1 Antibiotiques bactéricides.....	19
I.3.2 Antibiotiques bactériostatiques.....	20
I.4 Sources de la TC dans l'environnement.....	22
I.4.1 Usines des antibiotiques	22
I.4.2 Utilisation vétérinaire des antibiotiques.....	23
I.4.3 Utilisation des antibiotiques chez l'homme	23
I.5 Impacts de la tétracycline sur l'environnement et labiodiversité	24
I.6 Techniques de traitement pour l'élimination des TC deseaux usées	26
I.6.1 Techniques avancées de traitement par oxydation (AOP)	27

Table des Matières

I.6.2 Photolyse	27
I.6.3 Photo catalyse hétérogène	28
I.6.4 Médiation Fenton / photo-Fenton	28
I.6.5 Médiation par le persulfate et le peroxymono / disulfate	28
I.6.6 Photocatalyse avec évolution H ₂	29
I.6.7 Ozonation.....	29
I.6.8 Dégradation et adsorption simultanées de TC	29
I.7 Processus d'adsorption	29
Partie C: Colorants organiques	37
I.1 Définition	37
I.2 Classification des colorants	37
I.3 Rouge de méthyle	38
I.4 Méthodes de traitement.....	38
Partie D: Adsorption	41
I.1 Définition	41
I.2 Paramètres influençant l'adsorption	41
I.3 Biomasse	42
I.4 Biosorption :	42
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1 Introduction	45
II.2. Matériels et Méthodes.....	45
II.2.1 Verreries	45
II.2.2 Appareillage.....	45
II.2.3 Produits utilisés	46
II.2.3.1 Adsorbats	46
II.2.4 Tiges de palmiers	49
II.2.5 Méthodologie utilisée dans le traitement et lacaractérisation des tiges de palmiers	50
II.2.5.1 Traitement chimique des tiges de palmiers.....	50
II.2.5.2 Filtration sous vide	50
II.2.5.3 Séchage.....	50
II.2.5.4 Broyage	51
II.2.5.5 Tamisage	52

Table des Matières

II.2.5.6 Humidité.....	52
II.2.5.7 Densité apparente	52
II.2.5.8 Porosité totale.....	53
II.2.5.9 Point de zéro charge (pHPZC) ou PIE	53
II.2.6 Préparation des solutions de polluants	54
II.2.6.1 Cadmium.....	54
II.2.6.2 Tétracycline $C_{22}H_{24}N_2O_8$	55
II.2.6.3 Rouge de méthyle $C_{15}H_{15}N_3O_2$	55
II.2.7 Tracé des courbes d'étalonnage	55
II.2.7.1 Cadmium	55
II.2.7.2 Tétracycline	55
II.2.7.3 Rouge de méthyle	56
II.2.7.4 Cinétiques de sorption	56
II.2.7.5 Isothermes de sorption	56
II.2.7.6 Effet du pH	56

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	59
III.2 Caractérisation de l'adsorbant	59
III.2.1 Point de zéro charge (PZC) ou PIE	60
III.3 Etude de l'adsorption en batch	61
III.3.1 Effet du pH	61
III.3.2 Etude cinétique	64
III.3.3 Isothermes de sorption	70
III.3.4 Comparaison du taux d'élimination des troispolluants	77
Conclusion Générale.....	78

Références Bibliographiques

Annexes

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I.1 : Cycle simplifié des ETM depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

Figure I.2 : Organes d'accumulation du Cd dans le corps humain.

Figure I.3 : Structure 3D de la tétracycline.

Figure I.4 : (a) structure de la TC (b) diagramme de spéciation.

Figure I.5 : Techniques de traitements avancées pour l'élimination des TC.

Figure I.6 : Différents types d'AOP pour la dégradation du TC dans les matrices aqueuses.

Figure I.7 : Types d'adsorbants pour l'élimination du TC en milieux aqueux.

Figure I.8 : Structure 3D du rouge de méthyle.

Figure II.1 : Représentation de la structure chimique du Cd.

Figure II.2 : Représentation de la structure chimique de tétracycline.

Figure II.3 : Représentation de la structure chimique du rouge de méthyle.

Figure II.4 : Organigramme montrant les méthodes utilisées dans la préparation de la poudre de la biomasse.

Figure II.5 : Photographie numérique montrant les procédés utilisés dans la préparation de la biomasse.

Figure II.6 : Préparation de la solution mère et de ses dilutions.

Figure III.1 : Détermination du point zéro charge pH_{pzc} de la biomasse modifiée préparée.

Figure III.2 : Effet du pH sur la capacité de fixation du Cd.

Figure III.3 : Effet du pH sur la capacité de fixation de la TC

Figure III.4 : Effet du pH sur la capacité de fixation du RM.

Figure III.5 : Effet du temps de contact sur la cinétique de biosorption du Cd.

Figure III.6 : Représentation linéaire du modèle de pseudo-premier ordre « PPO » et du modèle de pseudo second ordre « PSO » pour la biosorption de Cd.

Figure III.7 : Effet du temps de contact sur la cinétique de biosorption de la TC

Figure III.8 : Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de pseudo second ordre « PSO » pour la biosorption de la TC.

Figure III.9 : Effet du temps de contact sur la cinétique de biosorption du RM.

Liste des Figures

Figure III.10 : Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de pseudo second ordre « PSO » pour la biosorption du RM.

Figure III.11 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption du Cd.

Figure III.12 : Forme non-linéaire d'isotherme de Langmuir et Freundlich pour la biosorption du Cd.

Figure III.13 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption de la TC.

Figure III.14 : Forme non-linéaire d'isotherme de Langmuir et Freundlich pour la biosorption de la TC.

Figure III.15 : Effet de la masse sur le taux d'élimination de la TC.

Figure III.16 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption du RM

Figure III.17 : Forme non-linéaire d'isotherme de Langmuir et Freundlich pour la biosorption du RM.

Figure III.18 : Efficacité de la biomasse dans l'élimination du Cd, TC, RM.

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau I .1 : Caractéristiques du cadmium.

Tableau I.2 : Etudes réalisées sur l'élimination du cadmium.

Tableau I.3 Propriétés physico-chimique de la TC.

Tableau I.4 : Concentration résiduelle de TC rapportée pour diverses matrices aqueuses.

Tableau I.5 : Synthèse bibliographique.

Tableau I.6 : Synthèse bibliographique.

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physiques du Cd.

Tableau II .2 : Propriétés chimiques et physiques de TC.

Tableau II .3 : Propriétés chimiques et physiques de RM.

Tableau III.1: Propriétés physiques et chimiques des tiges de palmiers modifiés.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption du Cd.

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption de la TC.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption du RM.

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

Tableau III.6 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

Tableau III.7: Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

Liste des Abréviations

Liste des Abréviations :

SM : Solution mère

SF : Solution fille

pH_{PZC} : Point de zéro charge

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique.

UV : Ultra-violet

d_{app} : Densité apparente

V_{app} : Volume apparent

UV-Vis : Ultraviolet- Visible

PPO : Pseudo-premier ordre.

PSO : Pseudo-second ordre.

Cd : Cadmium.

TC : Tétracycline.

RM : Rouge de méthyle.

ARG: Antibiotic resistant genes.

ARB: Antibiotic resistant bacteria.

m₀ : représente la masse du biosorbant avant séchage(g).

m₁ : la masse du biosorbant après séchage(g).

D_{app} : représente la densité apparente,

m: la masse de l'échantillon (g),

peau: la masse volumique de l'eau (1 g/cm³).

Q_e et Q_t : représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en mg.g⁻¹.

K₁ : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en temps⁻¹.

K₂ : représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en g .mg⁻¹. temps⁻¹.

Q_m : Capacité maximale d'adsorption en mg.g⁻¹.

KL : Rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption en L.mg⁻¹.

KF : Paramètre relatif à la capacité d'adsorption en mg^{1-1/n}. L^{1/n}. g⁻¹.

1/n : Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Introduction Générale

Introduction Générale

La pollution de l'eau et ses coûts de traitement sont le problème auquel les scientifiques consacrent le plus de temps et d'énergie. Dans ce contexte, ils cherchent à trouver des moyens bon marché, bénins et efficaces pour résoudre ces problèmes défiés.

De nombreuses méthodes et technologies de décontamination ont été développées ces dernières années. Ces techniques comprennent la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption.

La technique d'adsorption de polluants reste aujourd'hui la plus avantageuse puisqu'elle est devenue une méthode analytique courante, très efficace et facile à utiliser.

Dans la stratégie de décontamination des eaux, l'application de la biomasse semble être une solution intéressante pour traiter les eaux usées. En effet, depuis la découverte de sa capacité d'adsorption, la biomasse a suscité un grand intérêt dans le traitement des eaux usées.

Du point de vue nature, plusieurs matières solides, en tant qu'adsorbants, (argiles, zéolithes, résidus agricoles, charbons actifs, etc.) ont été utilisées dans le procédé de traitement.

L'objectif de ce présent travail est de préparer une nouvelle génération d'adsorbant à partir des tiges de palmiers (matériau végétal abondant naturel et disponible) afin de les utiliser dans l'élimination des polluants émergents.

Cette étude s'inscrit dans la continuité de plusieurs projets de recherche, affiliés au laboratoire où nous avons réalisé nos travaux expérimentaux.

Le choix du cadmium et de la tétracycline et rouge de méthyle est bien justifié à cause de leurs présences dans le milieu naturel notamment dans les rejets industriels.

La structure de ce mémoire est fondée sur deux principaux volets :

Le premier volet est consacré à une revue bibliographique sur les métaux lourds et les substances pharmaceutiques et les colorants organiques (spécifiquement le cadmium et la tétracycline et rouge de méthyle), l'adsorption et les adsorbants.

Le deuxième volet est consacré à la présentation du matériel et méthodes utilisées ainsi qu'à la présentation des résultats et discussion. Des tests d'adsorption en systèmes mono composés simples (Cadmium, Tétracycline et Rouge de méthyle) sur biomasse modifiée.

Cette étude est achevée par une conclusion générale.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

Partie A : Métaux lourds

I.1 Origine et source des métaux lourds

Les métaux lourds (ML) qui constituent une catégorie des polluants environnementaux très toxiques ont pour sources les activités industrielles et/ou agricoles.

Comme ils ne subissent pas de biodégradation, leur concentration dans divers compartiments de l'environnement (Hydrosphère, Atmosphère, Lithosphère) augmente progressivement au cours du temps.

Les ML sont rejetés dans l'environnement à partir de sources naturelles (altération) et aussi par l'érosion de certains minéraux et roches. L'augmentation naturelle d'éléments dangereux tels que les métaux lourds est principalement concentrée dans la zone d'anomalie géochimique[1].

Les métaux sont produits par différents procédés (thermique et/ou chimique) dans les domaines de l'ingénierie, production d'électricité, combustion de combustibles fossiles, déchets, lavages, production d'aliments, fertilisation,etc, constituent des sources potentielles artificielles de pollution de l'environnement.

Etant donné que la métallurgie des métaux ferreux et non ferreux (l'impact de la métallurgie des métaux non ferreux est principalement le mercure) contribue fortement à la pollution par le mercure (Hg), cadmium (Cd), plomb (Pb), chrome (Cr), cuivre (Cu) et au zinc (Zn)).

La combustion de combustibles fossiles contribue, elle aussi, de manière significative aux émissions de la plupart des métaux lourds.

La production de verre est une source importante d'émissions de plomb (Pb) et de cadmium (Cd). Par ailleurs, le transport, malgré l'utilisation croissante de l'essence sans plomb, complète ces sources.

Dans le passé, des composés de plomb alkyle (plomb tétraéthyle) qui étaient utilisés comme additifs antidétonants dans l'essence, ont augmenté ainsi la concentration de plomb dans l'air. Par conséquent, les polluants sont introduits dans divers compartiments de l'environnement à partir de diverses sources et en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques et contribuent ainsi au cycle biochimique [1].

Le cadmium (Cd) est généralement présent dans l'environnement à de faibles concentrations mais les activités humaines entraînent une augmentation de sa concentration.

Le cadmium est un métal de transition toxique non essentiel et qui constitue une menace pour la santé humaine et animale.

Il existe naturellement dans l'environnement en tant que polluant d'origine agricole et industrielle. Généralement, il est associé aux minerais de plomb, de cuivre et de zinc. L'exposition au cadmium se fait principalement par l'ingestion d'aliments et d'eau contaminés et s'accumule donc dans les animaux et les plantes, avec une demi-vie d'environ 25 à 30 ans [3].

Le cadmium peut pénétrer naturellement dans la source d'eau potable (lessivé du sol), par le biais d'activités humaines (en tant que sous-produit du raffinage ou de son utilisation dans des applications techniques) ou par lessivage de certains types de tuyaux et de composants de puits.

➤ **Historique**

Le cadmium peut être le premier métal trouvé non pas directement à partir d'un minerai mais dans un composé d'un autre métal. En effet et vers 1817 en Allemagne, le cadmium était séparé par quatre chimistes : Strohmeyer, Hermann, Karsten et Meissner [4].

Le cadmium est un métal blanc argenté, très malléable, avec une teinte bleutée.. Son abondance raréfiée dans la lithosphère est estimée à 0,15 g/t,. Du point de vue minéralogie, il n'y a pas de minerai de cadmium disponible pour l'exploitation métallurgique. Le plus connu est le Chlorite (77,8% de sulfure de cadmium) qui montre sa présence dans le minerai de zinc à travers des taches jaune pâle.

Le cadmium est principalement extrait du minerai de sulfure de zinc (minerai mixte). Cependant, étant donné que ceux-ci sont généralement liés au plomb et au cuivre, le cadmium provient également de certaines usines métallurgiques.

Dans ces usines, la production de plomb et parfois de cuivre dépasse la production de zinc. Dans tous les cas, la métallurgie du cadmium provient directement de la métallurgie du zinc [4].

➤ **Propriétés**

Le Cd est un élément naturel de numéro atomique $Z = 48$, qui existe sous forme d'impuretés dans certains minerais.

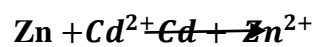
Il est utilisé en raison de ses propriétés physiques et chimiques, notamment dans les batteries pour protéger l'acier de la corrosion (cadmiage) et comme stabilisant pour les plastiques et les pigments.

C'est un métal argenté et perd de son éclat dans l'air. Il est soluble en milieu acide mais insoluble en milieu alcalin. C'est le 65ème élément naturel le plus abondant de la croûte terrestre.

On le trouve dans les piles, les soudures, les accumulateurs, les peintures et pigments, les produits de lithographie, les engrais et les pesticides.

L'empoisonnement au cadmium se manifeste par des étourdissements, une anémie, des douleurs osseuses et des lésions rénales [5].

Comme le montre le **Tableau I.1** ci-dessous, les propriétés chimiques du cadmium et de ses composés présentent de nombreuses similitudes avec le zinc :



Le cadmium a une bonne résistance à la corrosion dans diverses atmosphères, en particulier dans les environnements marins.

Sa réductibilité n'est pas aussi évidente que le zinc. Il ne décompose pas l'eau à l'eau froide ou à la température d'ébullition ; la réaction est juste rouge.

Il peut être facilement oxydé à l'état II, résultant en un ion incolore Cd^{2+} . L'alcali précipite l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$, qui est insoluble dans l'alcali en excès. Comme les ions mercure, les ions cadmium forment de nombreux complexes dans les solutions aqueuses.

Tableau I.1 :Caractéristiques du cadmium [4].

Caractéristiques atomiques et cristallines	
Numéro atomique	48
Configuration électronique externe	$5s^2$
Masse atomique	112.41
Structure cristalline	hexagonale compacte
Rayon atomique	0.1521 nm
Rayon ionique	0.105 nm
Volume atomique	13 cm^3 par atome-gramme
Isotopes	106 108 110 111 112 113 114 116
Masse volumique solide (à 20°C)	8.65 g/cm^3
Masse volumique liquide (à 321°C)	8.37 g/cm^3
Caractéristiques thermiques	
Température de fusion (°C)	321
Température d'ébullition (°C) sous 760mm d'Hg	766
Chaleur de fusion J/g	78.7
Coefficient de dilatation linéaire	30.6×10^{-6} (coefficient moyen dans l'intervalle 0-100°C)
Caractéristiques optiques	
Spectre d'émission : nombreuse raies spectrales dont	
La raie la plus intense de l'atome neutre	228.802 nm
La raie unique rouge, connue avec précision	643.846 nm

Élaboration du Cadmium (Minerais, production, consommation)

Presque tous les minerais polymétalliques contenant du zinc contiennent du cadmium. Plus la teneur en zinc de ces minéraux est élevée, plus ils contiennent de cadmium.

Cependant, la teneur en cadmium du minerai de zinc est très faible, allant de 0,01 à 0,03 p. 100 minerai ; en particulier, certains gisements au Mexique et au Pérou ont des taux d'intérêt plus élevés [4].

Le minerai est concentré par flottation dans la blanchisserie de la mine, ce qui permet d'obtenir un mélange, à partir de teneurs en pétrole brut d'environ 3,5 à 6 p. 100% zinc, la proportion varie de 50% à 60%. 100 et donc la teneur en cadmium atteint 0,1 à 0,5 p.

C'est par exemple le cas du minerai de flottation canadien dont l'analyse est la suivante : Zn 57,2 p. 100-plomb 2,9 p. 100-cadmium 0,24 p. 100-cuivre 0,7 p. 100 et divers autres éléments, dont le soufre 31,16 p. 100 et argent 150 g/tonne [4].

Comme conséquence, la production de cadmium est comprise, suivant les minerais exploités, de 1,8 à 5 kg par tonne de zinc élaborée.

Métallurgie du Cadmium

Étant donné que le cadmium est presque entièrement extrait du minerai de zinc, la métallurgie de ces deux métaux, le Zn et le Cd, est étroitement liée.

Il existe deux étapes fondamentales dans la production de cadmium : l'étape d'extraction du métal conduit à la production de cadmium spongieux, et l'étape de traitement métallurgique de l'éponge pour obtenir un métal de haute pureté.

Propriétés physiologiques

Le cadmium et ses composés sont empoisonnés en inhalant ses vapeurs et poussières ou en ingérant des aliments potentiellement contaminés. L'intoxication aiguë est caractérisée par une maladie respiratoire et des dommages au foie et au système digestif, en particulier des dommages aux reins.

Il y a une période d'immersion plus ou moins longue avant une intoxication chronique, et provoque des manifestations pathologiques dont les plus fréquentes sont les voies respiratoires et les reins.

De ce fait, les attaques redoutées par les métaux lourds (notamment le cadmium) sont graves. C'est pourquoi les recherches sur les effets du cadmium sur l'environnement et les expositions professionnelles sont obstinément menées conformément au plan grâce au soutien des ressources techniques et scientifiques, notamment avec ceux de l'organisation mondiale de la santé et des universités et des institutions et laboratoires industriels.

Tous les pays à haute technologie ont participé à ce travail. La bibliographie liée à ce domaine de recherche provient principalement des pays développés tels que l'Australie, Belgique, Canada, États-Unis, France, Japon, Royaume-Uni, Suède...

Les recherches ont été axées sur deux branches fondamentales :

- L'une concerne la source des émissions de cadmium et leur implication dans le développement des métaux et de leurs composés,
- L'autre impliquant leurs réutilisations qui sont liées à la toxicité et ses conséquences médicales.

L'Organisation mondiale de la santé a fixé une limite de concentration pour les travailleurs exposés à 5 ng/m³ d'air. De plus, le cadmium est classé dans le groupe des cancérigènes [4].

I.1.1 Cadmium dans le sol

Les sources naturelles et artificielles de métaux lourds, notamment l'érosion des sols, les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, les opérations minières, les activités industrielles, l'épandage d'engrais et les déchets urbains, peuvent provoquer une pollution des sols.

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les minéraux sous différentes formes chimiques, comme les sulfures ou les oxydes.

Diverses activités telles que la fabrication de produits chimiques, le raffinage du pétrole, le traitement des métaux et la galvanoplastie, la tannerie et les plastiques peuvent provoquer une pollution industrielle [2].

Le vent, l'eau et la gravité sont les principaux facteurs qui contrôlent la migration des métaux lourds dans le sol et le paysage.

La répartition des métaux entre les phases solide et en solution dépend de leur forme chimique et de facteurs chimiques dans chaque phase, tels que le pH, la concentration en métaux ou la composition du sol.

La pollution du sol par les métaux lourds peut affecter la fertilité du sol en réduisant la faune du sol [2].

I.1.2 Cadmium dans l'eau

La prévalence de la « maladie de Minamata » et « itai-itai-byo » ou « aïe-aïe » au Japon dans les années 1940 et 1950 a attiré l'attention du monde entier sur les risques environnementaux causés par la pollution par les métaux lourds des plans d'eau.

La maladie de Minamata est causée par l'ingestion de poissons et de crustacés contaminés par du méthyl mercure hautement toxique, tandis que la maladie est causée par la consommation de riz contaminé par une quantité mortelle de cadmium [2].

Les métaux lourds pénètrent dans l'environnement aquatique à partir de sources naturelles et artificielles. L'entrée peut être due à un rejet direct dans les écosystèmes frais et marins, ou par des moyens indirects tels que la sédimentation sèche et humide.

Les déchets artificiels, la structure géochimique et les eaux usées minières sont des sources potentielles de pollution par les métaux lourds dans l'environnement aquatique [2].

Une fois dans le milieu aquatique, les métaux lourds seront répartis dans quatre compartiments en interaction (eau, matières en suspension, sédiments et biote). Les métaux dans l'environnement aquatique peuvent exister sous forme dissoute ou particulaire.

La précipitation, l'adsorption/désorption, la dilution et la dispersion sont les principaux processus de contrôle de la distribution des métaux lourds dans les écosystèmes aquatiques. L'adsorption peut être la première étape pour éliminer les métaux de l'eau.

En milieu marin et en eau douce, le stockage permanent ou temporaire des métaux se produit dans les sédiments.

L'activité microbienne et les processus d'oxydation peuvent modifier les propriétés des sédiments et affecter la composition de l'eau interstitielle.

L'absorption de métaux lourds par les plantes et les animaux peut entraîner une augmentation de la concentration de métaux dans les organismes.

Contrairement à la biosorption, la bioaccumulation est un processus actif par lequel les métaux sont intégrés dans les cellules.

Certains métaux se fixent préférentiellement, temporairement ou définitivement sur les membranes cellulaires, et provoquent alors des modifications structurelles et fonctionnelles, généralement fatales pour les cellules.

Une étude de Dao et Beardall [2] a montré que l'augmentation de la dose de plomb aux algues *Chlorella* est liée à une diminution de la croissance des algues et à l'inhibition de la photosynthèse par les algues [2].

I.1.3 Cadmium dans l'Air

Les métaux lourds existent principalement dans l'atmosphère sous forme de particules. Les particules se réfèrent à un mélange de particules solides et liquides dispersées dans l'air.

Il est constitué de particules primaires directement émises dans l'atmosphère et de particules secondaires formées par conversion chimique de polluants gazeux.

Les métaux dans l'atmosphère proviennent de processus naturels (éruptions volcaniques, érosion des sols, tempêtes de sable, remise en suspension de poussière) et de sources anthropiques (principalement des émissions industrielles, agricoles et automobiles).

Les oxydes métalliques sont une grande classe de particules inorganiques dans l'atmosphère. Ils sont produits par la combustion de combustibles contenant des métaux [2].

D'une manière générale, la concentration de métaux lourds dans l'atmosphère est plus élevée en hiver qu'en été. Cela peut être lié aux températures estivales élevées, à la capacité de diffusion élevée et aux précipitations.

Au contraire, les précipitations de métaux lourds dans l'atmosphère sont plus élevées en été qu'en hiver.

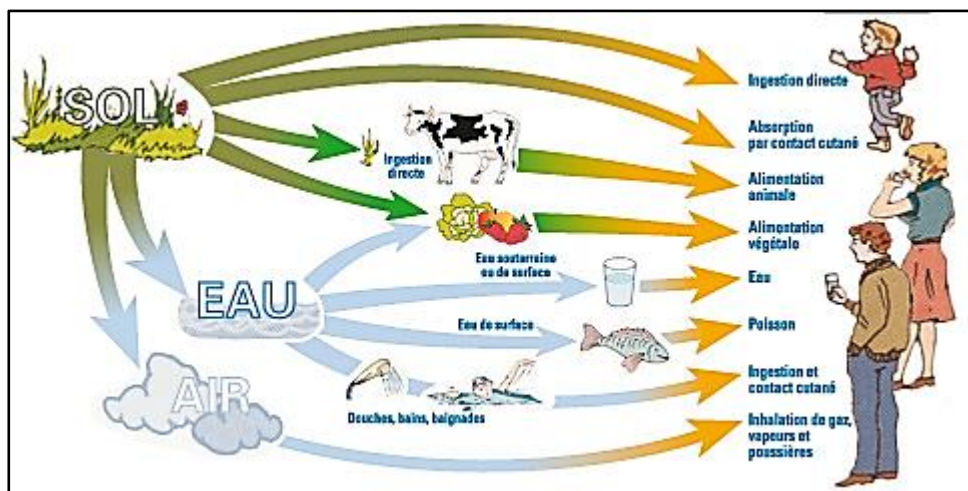


Figure I.1: Cycle simplifié des ETM depuis les émissions jusqu'à l'exposition humain [45].

I.2 Classification des métaux

Le métal est un élément ayant une bonne conductivité électrique et sa résistivité est proportionnelle à la température absolue. Plusieurs autres propriétés physiques, telles qu'une conductivité thermique élevée, une réflectivité, une ductilité et une ductilité, sont partagées par les métaux [2].

Le terme « métal lourd » est largement utilisé dans la littérature environnementale, et diverses définitions ont été proposées pour le terme en fonction de la densité, de la masse atomique ou du numéro atomique et des propriétés chimiques.

Généralement, les métaux lourds sont des éléments ayant un poids atomique compris entre 63,5 et 200,6 et une densité supérieure à 5,0.

Contrairement aux polluants organiques, les métaux lourds sont très persistants et ont tendance à s'accumuler dans les tissus des organismes étrangers [2].

Les métaux peuvent être classés selon leurs effets biologiques. Ils sont considérés comme « essentiels » lorsqu'ils présentent des symptômes de carence dus à une défaillance ou à une ablation, et ils sont considérés comme « non essentiels » lorsqu'ils n'ont aucun effet bénéfique connu sur les fonctions biologiques.

Les métaux essentiels comprennent le zinc, le cuivre, le fer, l'iode, le manganèse, le molybdène, le sélénium et le vanadium.

Le plomb, le cadmium et le mercure sont des éléments non essentiels hautement toxiques, même à l'état de traces. Il est important de noter que si la teneur en éléments essentiels dépasse un certain seuil, ils peuvent être potentiellement toxiques pour les organismes [2].

I.3 Effet de Cadmium

Les aliments sont la principale source d'exposition au cadmium, sauf les fumeurs et les personnes qui sont exposées à cette substance dans leur milieu de travail.

L'exposition au cadmium dans l'eau potable est principalement attribuable au lessivage de l'acier galvanisé utilisé dans les conduites de branchement, les tuyaux et les composants de puits et, dans une moindre mesure, au lessivage des raccords en laiton et des revêtements en mortier de ciment.

Les conduites galvanisées étaient largement installées dans les habitations et les bâtiments avant les années 1960.

La fonte galvanisée était par ailleurs utilisée dans la production de composants de puits, comme les tubages et les colonnes descendantes.

Les concentrations de cadmium dans l'eau de la source d'approvisionnement sont généralement très basses, et l'exposition au cadmium par l'eau potable devrait également être faible. Il ne devrait pas y avoir d'absorption de cadmium par l'eau potable par contact cutané ou par inhalation [6].

Le cadmium est principalement absorbé par les voies respiratoires sur le lieu de travail, mais aussi par le tube digestif (mains contaminées en mangeant ou en fumant). Il est transporté dans le sang associé à l'hémoglobine et à la métallothionéine, et va stimuler sa synthèse après exposition au cadmium.

Le cadmium est un poison hautement cumulatif avec une demi-vie biologique de plus de 15 ans. Il s'accumule principalement dans les poumons, les reins, le foie, le pancréas, la thyroïde et les glandes salivaires. Sa pénétration cellulaire se fera par les canaux calciques. On dit que depuis le début du siècle, la concentration de cadmium dans le cortex rénal a augmenté d'environ 50 fois, car l'utilisation dispersée du cadmium dans les pays industrialisés a conduit à la pollution progressive de l'environnement [7].

I.3.1 Effets sur la santé

Bien que l'exposition au cadmium par inhalation soit connue pour causer la cancérogenèse chez les humains, l'exposition au cadmium par l'eau potable ne suscite pas la même préoccupation.

L'administration orale à long terme de concentrations élevées de cadmium peut avoir des effets nocifs sur les reins ou les os.

Les recommandations recommandées sont basées sur les effets indésirables sur les reins observés après exposition à de faibles concentrations [8].

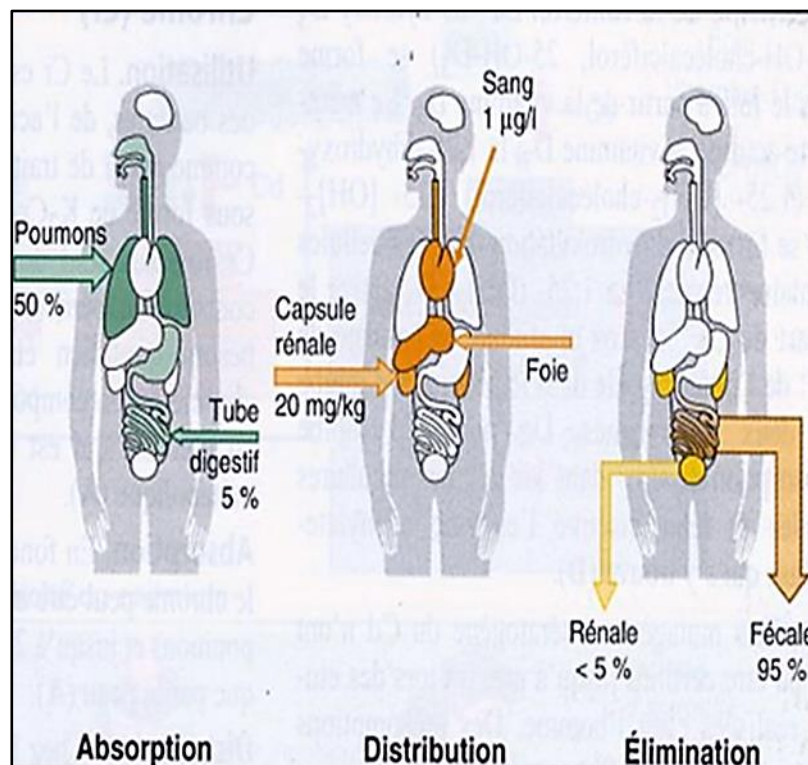


Figure I.2: Organes d'accumulation u Cd dans le corpshumain [10].

I.3.2 Effets sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est naturellement rejetée dans l'environnement. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont rejetées chaque année.

Au fur et à mesure que les roches s'usent, environ la moitié du cadmium est libéré dans la rivière, et une partie du cadmium est libérée dans l'air lors des incendies de forêt et des volcans. Le reste du cadmium rejeté provient des activités humaines [9].

Le flux de déchets de cadmium provenant de l'industrie se retrouve principalement dans le sol. Par exemple, ces flux proviennent de la production de zinc et d'engrais bio-industriels.

Lors de la combustion des déchets (ménagers) et de la combustion de combustibles fossiles, du cadmium est également libéré dans l'air.

En raison de la mise en œuvre de cette règle, presque aucun cadmium ne pénètre dans l'eau lors du processus de rejet des déchets personnels ou industriels ou des eaux usées [9].

Une autre source importante d'émissions de cadmium est la production d'engrais phosphatés non naturels.

Une fois l'engrais appliqué sur les terres agricoles, une partie du cadmium finit par pénétrer dans le sol, et lorsque les déchets générés pendant le processus de production d'engrais sont rejetés par la société de production, le cadmium restant finit par pénétrer dans les eaux de surface.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances après avoir été absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium polluent les eaux de surface et les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par la matière organique du sol. Lorsque du cadmium est présent dans le sol, cela peut être extrêmement dangereux car l'apport de cadmium par les aliments augmentera.

Un sol acidifié augmentera la consommation de cadmium par les plantes et devient donc un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour leur survie. En effet, les reins des vaches laitières contiennent une grande quantité de cadmium.

Les vers de terre et autres organismes importants du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir à de très faibles concentrations, ce qui peut avoir un impact sur la structure du sol.

Lorsque la concentration de cadmium dans le sol est élevée, ils affecteront le processus des micro-organismes du sol et menaceront l'ensemble de l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques, le cadmium peut se bioaccumuler dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons.

La sensibilité au cadmium varie selon les organismes aquatiques. Les organismes d'eau salée sont plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce.

Les animaux qui mangent ou boivent du cadmium développent parfois une hypertension artérielle, une maladie du foie et des problèmes nerveux ou cérébraux [9].

I.4 Méthodes d'élimination du cadmium

En raison de leur toxicité, de leur non-biodégradabilité et de leur persistance, les métaux lourds peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et d'autres récepteurs écologiques.

Par conséquent, leur élimination du sol et de l'environnement aquatique a attiré une attention considérable.

Diverses méthodes ont été développées et utilisées pour réduire la concentration de métaux lourds dans l'écosystème.

Ces technologies peuvent être divisées en processus physico-chimiques tels que l'échange d'ions, l'osmose inverse, la filtration membranaire, l'adsorption, la précipitation, l'élimination électrolytique et les processus biologiques impliquant les boues activées et la phytoremédiation.

La méthode d'adsorption est l'une des méthodes les plus largement utilisées en raison de son faible coût et de sa préparation simple. Elle est basée sur le transfert de masse entre les phases liquide et solide appelées adsorbants.

Le procédé peut être conduit en mode réversible, et l'adsorbant sera régénéré par désorption. Certains adsorbants largement utilisés pour éliminer les ions métalliques comprennent les minéraux argileux, le charbon actif, les matériaux biologiques, les déchets solides industriels et les zéolites. Les adsorbants à faible coût comprennent des matériaux naturels ou certains déchets industriels ou agricoles [2].

Le **Tableau I.2** rassemble les nombreuses études réalisées depuis plusieurs décennies sur l'élimination du cadmium.

Tableau I.1 : Etudes réalisées sur l'élimination du cadmium.

Année	Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée	Référence
1986	chaux ou par coagulation au sulfate ferrique	concentration initiale de cadmium de 0,03 mg/Ld'eau	-Adoucissement à la chaux permet d'éliminer environ 98 d'un pH allant de 8,5 à 11,3. -Coagulation au sulfate ferrique en élimine plus de 90% à un pH dépassant 8.	12
1990	Production en masse du champignon filamenteux <i>Rhizopus arrhizus</i> et études des capacités de biosorption du mycellium.	Solution de cadmium	pH à 7,5 permet d'améliorer la capacité de fixation de 30%, et son maintien a 4 est suffisant pour éluer 85% du cadmium fixe.	13
2000	Biofilms autotrophes (périphyton)	des solutions aqueuses du Cd cadmium de ($10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) à ($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Les biofilms dans le courant $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ sorbaient trois à cinq fois plus de cadmium que les biofilms dans l'eau plate. Le cadmium sorbé après 4 h était 75% plus élevé dans le biofilm à haute biomasse ($2,5 \text{ mg de masse sèche} \cdot \text{cm}^{-2}$) que dans le biofilm à faible biomasse ($0,5 \text{ mg de masse sèche} \cdot \text{cm}^{-2}$), dans l'eau en mouvement.	14
2003	bentonite calcique de Mostaghanem ainsi que la bentonite sodique de Maghnia.	1g/L de cadmium (dissoudre 1,631g de chlorure de cadmium) dans un litre d'eau distillée	-la bentonite de Mostaghanem (capacité maximale est de 16,31 mg/g) -bentonite de Maghnia (capacité maximale est de 5,54 mg/g)	15
2016	nanoparticules de résidus de traitement de l'eau obtenu de l'usine de traitement d'eau potable de Kafr El-Dawar, El-Behera, Egypte	Concentrations de Cd utilisées dans toutes les expériences de sorption par lots variaient de 0 à 160 mg de Cd / L (Cd à partir de solutions aqueuses dans	l'élimination du Cd des échantillons d'eaux usées s'est avérée être de 98,35%	16

		divers ensembles de conditions expérimentales)		
2016	valorisation de la biomasse pleuretus mutilus qui est un déchet issu d'une chaîne de production d'un antibiotique destiné pour les bauvins.	Eaux chargées de métaux lourds (l'élimination du Ni ²⁺ et Cd ²⁺)	Pour un pH de l'ordre de 10, le taux d'élimination du Cd ²⁺ est 98,5%	17
2019.	Nanoparticules de SiO ₂ et des biomasses fongiques. 5 traitements ont été utilisés pour l'élimination du cadmium. Il s'agissait de mycéliums inactivés de cladosporium sphaerospermum (CLA) et de Fusarium oxysporum (FUS), de nanoparticules de SiO ₂ (N-Si) et de leurs combinaisons (N-Si-CLA et N-Si-FUS).	Cadmium des eaux usées.	-65,73 % et 54,30 % d'élimination dans le premier échantillon. -61,33 % et 56,50 % dans le second. -était possible en utilisant des nanoparticules de SiO ₂ et des biomasses fongiques avec une efficacité élevée de leurs combinaisons.	18
2020	Filtres en nid d'abeille comme alternative aux poudres dans l'utilisation d'argiles pour éliminer le Cd dans l'eau (2 argiles naturelles marocaines (illite-smectite et stévensite) ont été utilisées pour fabriquer des monolithes en nid d'abeilles).	Solution contenant 150 ppm de Cd dans 1 litre d'eau.	capacité d'adsorption maximale (4 mg / g) assure une dépuración complète après recirculation à travers un monolithe de 10 cm de long et 3 cm de diamètre à l'aide d'une pompe centrifuge pendant moins de 10 h.	19

Partie B : Substances pharmaceutiques

I.1 Introduction

La tétracycline ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) est l'un des antibiotiques tétracyclines à large spectre les plus courants. En raison de son faible coût, de son effet évident, de sa faible toxicité et de son large spectre antibactérien [20]. Elle est largement utilisée dans le traitement des infections bactériennes et comme additif alimentaire pour une variété d'élevage et l'aquaculture. Cependant, l'abus d'antibiotiques est devenu un problème mondial majeur car, en raison de sa persistance et de sa bioaccumulation, il pose de graves problèmes environnementaux et de sécurité alimentaire, et cet abus constitue une menace potentielle pour la santé humaine [21].

Selon les rapports, la concentration d'antibiotiques dans les eaux usées domestiques est d'environ 100 ng L^{-1} - 6 mg L^{-1} , tandis que la concentration d'antibiotiques dans les eaux usées pharmaceutiques et hospitalières est d'environ 100 à 500 mg L^{-1} [22]. Parallèlement, l'abus d'antibiotiques entraîne également des résidus de tétracycline dans des aliments tels que le lait, la viande, le miel et le poisson.

Une consommation excessive de nourriture résiduelle ou une utilisation continue à long terme de petites doses de tétracycline peut entraîner des effets secondaires, tels que des troubles gastro-intestinaux, des réactions allergiques et une toxicité hépatique, entraînant une augmentation significative des oligo-médicaments et de la résistance aux antibiotiques des agents pathogènes, et par conséquent. [23,24]. A long terme, la tétracycline finira par pénétrer dans le corps humain par la chaîne alimentaire, posant ainsi une menace sérieuse pour la santé humaine. Par conséquent, la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis et l'Union européenne (UE) ont déterminé que les limites maximales de résidus (LMR) de tétracycline dans le lait sont respectivement de 300 ng/ml et 100 ng/ml .

En conséquence, une méthode économique et efficace était nécessaire pour l'élimination de la tétracycline dans les milieux aquatiques et les aliments.

I.2 Généralités sur les antibiotiques

Les antibiotiques sont des molécules possédant la propriété de tuer (bactéricide) ou de limiter la propagation (bactériostatique) des bactéries.

Ils sont utilisés en médecine (et en médecine vétérinaire) pour lutter contre des infections bactériennes et doivent être choisis en fonction de leur efficacité sur la bactérie à combattre, ce qui peut être testé grâce à un antibiogramme.

Les antibiotiques utilisés en médecine sont fabriqués à partir de cultures de microorganismes ou sont des médicaments entièrement synthétisés. Le premier d'entre eux (la pénicilline) a été découvert par Fleming, par hasard, chez le champignon *Penicillium glaucum*.

Il existe de très nombreux antibiotiques répartis en différentes familles. Ils sont très efficaces contre les infections bactériennes, mais n'ont aucun effet sur les infections virales. Certains de ces médicaments inhibent la multiplication des bactéries. Ils sont alors dits bactériostatiques.

D'autres sont capables de les détruire, et ils sont alors dits bactéricides. Les antibiotiques ne doivent pas être administrés en cas d'infection virale car ils risquent au contraire de favoriser l'apparition de résistances bactériennes à ces traitements.

Enfin toujours dans le but d'éviter le développement de résistances bactériennes, la durée de traitement prescrite doit impérativement être respectée.

Même lorsque la fièvre et les symptômes ont disparu avant son terme, celui-ci doit être poursuivi.

I.3 Les familles d'antibiotiques

Il existe de nombreux antibiotiques, qui peuvent être classés en familles selon leurs modes d'action ou leur structure moléculaire :

I.3.1 Les antibiotiques bactéricides

- les bêta-lactamines (comme la pénicilline) inhibent la synthèse de la paroi bactérienne.
- les aminosides (comme la streptomycine) interfèrent avec le ribosome et empêchent la traduction des ARN messagers en protéines.

- les imidazoles.
- les macrolides (comme l'érythromycine) bloquent la sous-unité 50S du ribosome procaryote en inhibant sa translocation ou la peptidyl-transférase.
- les fosfomycines.
- les quinolones empêchent la réplication de l'ADN bactérien en bloquant l'ADN gyrase et le topoisomérase II.
- les glycopeptides inhibent la formation de la paroi bactérienne en bloquant la synthèse des peptidoglycanes.
- les polypeptides.

I.3.2 Les antibiotiques bactériostatiques

- les phénicol (comme le chloramphénicol) bloquent la peptidyl-transférase du ribosome bactérien ;
- les tétracyclines inhibent la fixation des ARN de transfert sur le complexe ribosome-ARN messager, et perturbent la traduction.

La TC est une grande classe d'antibiotiques à large spectre, basée sur des technologies de préparation TC naturelles, semi-synthétiques et synthétiques, divisée en trois types.

La TC naturel (comme la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlortétracycline) est obtenu par fermentation de types spécifiques de bactéries (*Streptomyces* sp.) Tandis que le TC semi-synthétique comprend la descloxycline et la tétrafluorocycline et la méthycycline. Le TC préparé artificiellement est la doxycycline et la Minocycline [25].

Le nom «tétracycline» est principalement dû à sa structure de base à quatre anneaux. Elle a trois valeurs de pKa différentes : pKa1 (protonation de l'oxygène lié en C 3), pKa2 (protonation de l'oxygène lié en C 10 et C 12) et p K a3 (protonation de la fonction diméthyle) à la position C 4) à différents pH 3,3 ; 7,7 et 9,7.

Selon la valeur du pH de la solution, la TC apparaîtra sous trois formes. Par exemple, lorsque le pH est <3,3, c'est un cation, lorsque le pH est de 3,3-7,7, c'est un zwitterion, et lorsque le pH est > 7,7, c'est un anion. Par conséquent, augmenter le pH augmentera la charge négative de TC. Lorsque le pH dépasse 7,0, 25% de TC existe sous forme anionique. La structure et la distribution des espèces TC changent avec le pH.

De plus, on constate que les paramètres physico-chimiques du TC sont $\log K_{ow}$ (coefficient de partage entre l'octanol et l'eau qui varie entre -2, 2 et -1,3 et indique bien son hydrophilie) et K_d (coefficient de partage solide-liquide qui est estimée entre 300 et 2000 L kg^{-1}).

La TC a une solubilité plus élevée dans les alcools (méthanol, éthanol) et une solubilité plus faible dans les solvants organiques (acétate d'éthyle, acétone) [26].

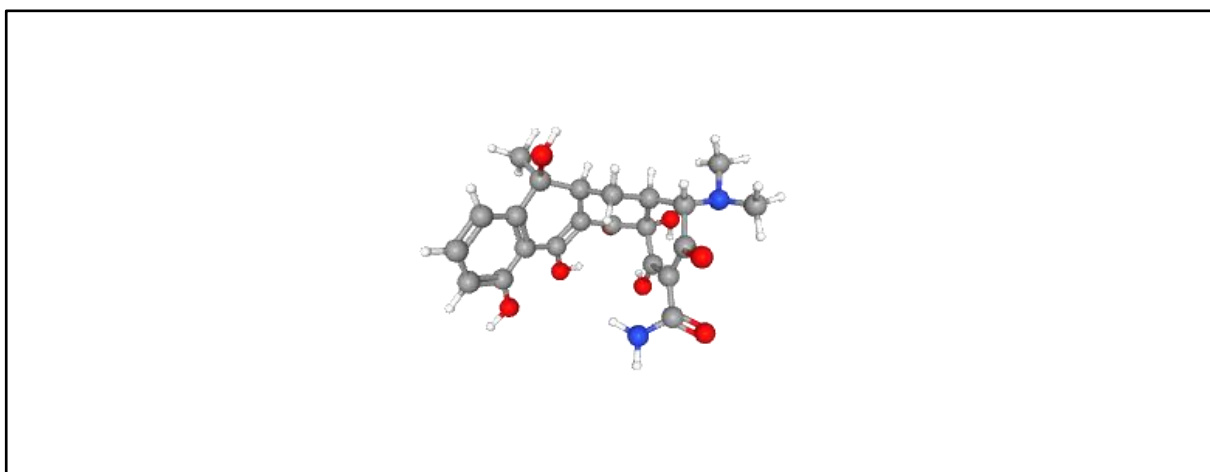


Figure I.3 : Structure 3D de la tétracycline [27].

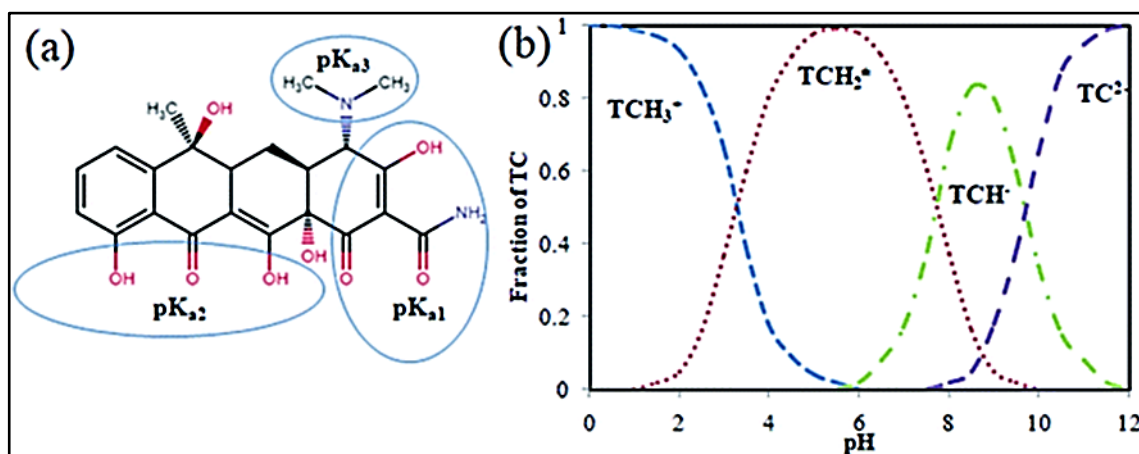


Figure I.4 : (a) Structure de la TC (b) Diagramme de spéciation du TC. [28]

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de la TC

Masse moléculaire		444.4
XLogP3		-2
Nombre de donneurs de liaison hydrogène		6
Nombre d'accepteurs de liaison hydrogène		9
Nombre de liaisons rotatives		2
Masse exacte	3	444.1532657
Masse monoisotopique	3	444.1532657
Surface polaire topologique		182 Å ²
Nombre d'atomes lourds		32
Charge formelle		0
Complexité		971
Nombre d'atomes isotopiques		0
Nombre défini de stéréocentres atomiques		5
Nombre de stéréocentres atomiques indéfinis		0
Nombre défini de stéréocentres de liaison		0
Nombre de stéréocentres Bond indéfini		0

I.4 Source de la TC dans l'environnement

I.4.1 Usines des antibiotiques

Les usines de production des antibiotiques disséminent dans leurs effluents des quantités importantes d'antibiotiques.

Les contraintes réglementaires actuelles en termes de pollution environnementale sont insuffisantes dans les pays produisant de grandes quantités d'antibiotiques, notamment en Europe, aux États-Unis, en Chine et en Inde.

Des concentrations d'antibiotiques pouvant dépasser 1 mg/L ont été détectées dans des effluents de certaines usines de production [29].

Ces concentrations ont un impact majeur sur la flore microbienne environnementale. De plus, ces antibiotiques se répandent largement dans l'environnement et polluent les eaux souterraines.

I.4.2 Utilisation vétérinaire des antibiotiques

L'utilisation des antibiotiques chez les animaux domestiques (ceux sauvages sont rarement concernés) représente environ 60% de la production totale d'antibiotiques et continue d'augmenter [30].

Plus de 100 000 tonnes d'antibiotiques sont administrées annuellement dans le monde au bétail, aux animaux de basse cours et en aquaculture [31].

Les tétracyclines surtout, suivies des pénicillines et des sulfamides sont les antibiotiques les plus utilisés. Cependant, les bêta-lactamines, les aminoglycosides, les phénicolés, les macrolides et les glycopeptides sont également concernés.

Les antibiotiques utilisés chez l'homme et les animaux appartiennent aux mêmes familles et sont donc inactivés par les mêmes mécanismes d'antibiorésistance. Ils sont administrés aux animaux domestiques pour traiter les maladies infectieuses, pour les prévenir (antibioprophylaxie), ou comme suppléments alimentaires.

Cette utilisation des antibiotiques à des fins de rentabilité a été largement majoritaire pendant plusieurs décennies.

I.4.3 Utilisation des antibiotiques chez l'homme

Les antibiotiques sont utilisés chez l'homme pour traiter ou prévenir les maladies infectieuses (antibioprophylaxie).

La consommation annuelle d'antibiotiques par l'homme dans le monde équivaut à des dizaines de milliards de doses unitaires. Les bêta-lactamines (pénicillines, céphalosporines, carbapénèmes) sont actuellement les antibiotiques les plus utilisés (environ 60% de la consommation humaine).

Les tétracyclines, les macrolides et les fluoroquinolones sont également utilisés à un taux élevé.

I.5 Impacts de la tétracycline sur l'environnement et la biodiversité

Après avoir été retiré du corps humain, le TC peut atteindre les eaux de surface car la station d'épuration ne peut pas éliminer efficacement le TC.

L'hydrophilie élevée et la faible volatilité du TC lui confèrent la capacité de durer longtemps dans l'environnement [32], ce qui peut aider les micro-organismes aquatiques à réaliser une mutation génique ou un transfert de gène horizontal, générant ainsi des « gènes de résistance aux antibiotiques » (ARG) [33].

De plus, ces ARG ont des propriétés défavorables, telles que la persistance et la facilité de migration, de traduction et de transmission entre bactéries, et les dommages causés par les ARG ne sont pas seulement un seul antibiotique toxique chronique [34].

Des études sur des microorganismes résistants à la tétracycline dans les pays européens ont révélé le fait choquant que 66,9% des *Escherichia coli* et 44,9% des *Klebsiella* sont résistants au TC, au *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline (SARM) et les taux de résistance au TC du streptocoque pneumonie étaient de 8,7% et 24,3%, respectivement [35].

La présence d'ARB dans l'eau potable et les systèmes d'irrigation des fruits et légumes détruira la flore intestinale humaine, ce qui nuira à la santé humaine et entraînera un risque d'infection [36].

Les humains agissent comme un réservoir pour les gènes de résistance à la tétracycline, et il existe des gènes de résistance *tet* (O) et *tet* (S) dans les bifidobactéries isolées du tractus gastro-intestinal humain qui ont été signalés [37].

Plus de 60 ARG (incluant des gènes de résistance aux -lactames et à la TC) ont été trouvés dans des engrais émulsifiés aux États-Unis. Presque tous les *E. coli* isolés de ces fermes ont montré une résistance à la TC.

Selon les rapports, dans le système de la rivière Sumas au Canada, [38] il existe quatre gènes de résistance à la TC, à savoir *tet* (O), *tet* (M), *tet* (Q) et *tet* (W), avec une plage de $1,47 \times 10^2$ [39].

En aquaculture au Vietnam, en Thaïlande, en Chine, en Corée du Sud et en Inde, $3,49 \times 10^4$ copies/mL d'ARB et d'ARG ont été signalés. Les bactéries obtenues par ARG ont la capacité de vivre dans des conditions défavorables.

Cette bactérie peut transformer ses déterminants de résistance en différents micro-organismes environnementaux et pathogènes humains, ce qui peut conduire à de nouvelles maladies humaines.

La détection des ARG contre les TC dans les rivières chinoises a été étudiée en raison de son taux de production aquacole plus élevé dans le monde et de l'application fréquente de TC comme additif alimentaire.

Par conséquent, la réglementation stricte pour l'utilisation du TC comme additif alimentaire dans les fermes aquacoles a été publiée par le ministère chinois de l'Agriculture [40].

Tableau I.4 : Concentration résiduelle de TC rapportée pour diverses matrices aqueuses.

Pays	Matrice aqueuse	Concentration moyenne
Portugal	WWTP influents	0 à 32,3 ng L ⁻¹
	WWTP effluents	0 à 22,8 ng L ⁻¹
China (TGR zone)	Les eaux de surface	263,60 ng L ⁻¹
Chine (rivière Yuen Long)	l'eau de rivière	2,01 ng L ⁻¹
États-Unis	Effluent de la station d'épuration	0.07–0.37 µg L ⁻¹
	Surface water	0.11 µg L ⁻¹
	Eaux souterraines	>0.5 µg L ⁻¹
Royaume-Unis	Les eaux de surface	Jusqu'à 0,11 µg L ⁻¹
Allemagne	Les eaux de surface	1.2–4.2 µg L ⁻¹
Nigéria	l'eau de rivière	0.1 µg L ⁻¹
Zimbabwe	Les eaux de surface	150 µg L ⁻¹
Thaïlande	Aquaculture water	180 ng L ⁻¹
Iran	Eaux de surface et souterraines	5,4 à 8,1 ng L ⁻¹

I.6 Techniques de traitement pour l'élimination des TC des eaux usées

Les traitements primaires et secondaires des eaux usées antibiotiques résiduelles dans la station d'épuration ne sont pas suffisants pour éliminer 100% des TC. Ainsi donc, le traitement avancé et tertiaire de ces polluants antibiotiques est indispensable car la pollution augmente avec l'augmentation de la consommation d'antibiotiques.

Les procédés d'oxydation avancés (AOP), tels que la photolyse, l'ozonation, les procédés de Fenton et de photo-Fenton, et l'oxydation d'antibiotiques en présence d'ozone / UV / peroxyde d'hydrogène impliquent principalement la transformation et la libération de produits oxydés avec une efficacité d'élimination complète.

La technique vitale pour éliminer divers types de polluants est l'adsorption, et le principal avantage de ce processus est l'application d'un adsorbant à faible coût avec moins de toxicité [41].

La **Figure I.6** montre le diagramme schématique complet de l'élimination des TC par les différentes techniques de traitement avancées.

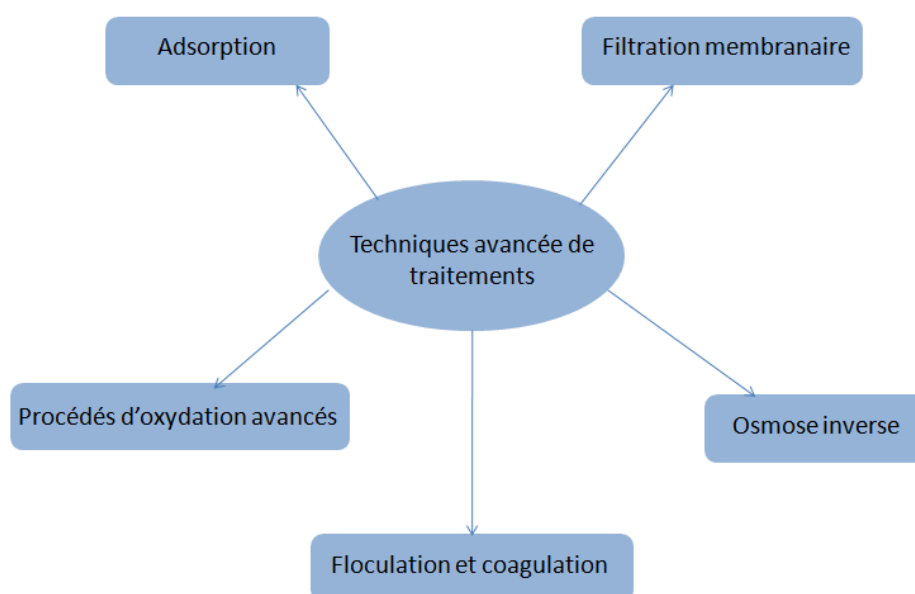


Figure I.5 : Différents types d'AOP pour la dégradation du TC dans les matrices aqueuses.

I.6.1 Techniques avancées de traitement par oxydation (AOP)

Les AOP impliquent la libération de radicaux libres tels que HO^\cdot , O_2^\cdot , HO_2^\cdot et SO_4^\cdot en utilisant divers catalyseurs lors de leur interaction avec l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'irradiation UV.

Ces radicaux libres peuvent influencer la dégradation des antibiotiques en sous-produits plus simples et entraîner l'élimination complète des antibiotiques des eaux usées.

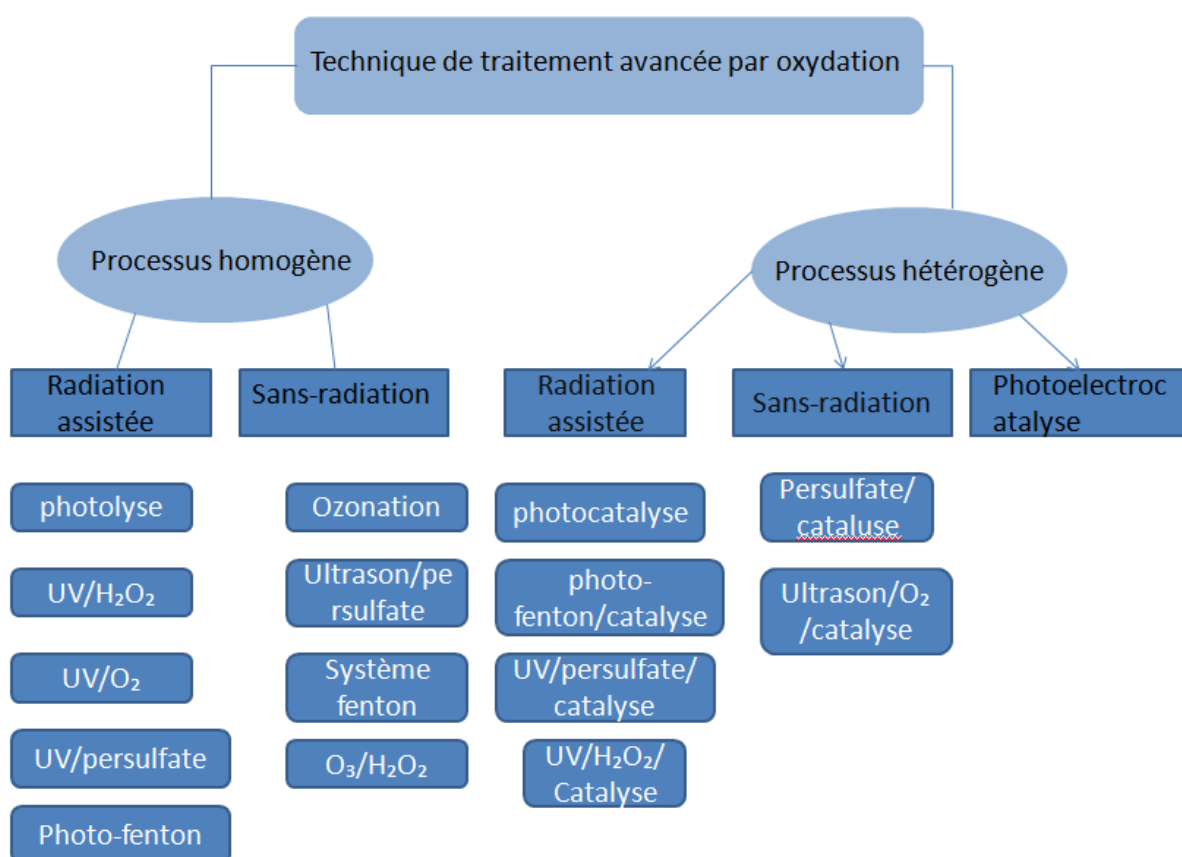


Figure I.6 : Différents types d'AOP pour la dégradation du TC dans les matrices aqueuses.

I.6.1.1 Photolyse

C'est l'application d'une source lumineuse naturelle ou simulée sur le catalyseur pour la dégradation complète des antibiotiques, et ce procédé est de deux types: direct (l'irradiation lumineuse elle-même décomposera les antibiotiques) et indirect (irradiation lumineuse sur le catalyseur pour la libération des radicaux libres, qui interviendront dans le processus de dégradation) photolyse.

Davies et al. en 1979 [42] ont rapporté la toute première oxydation photochimique du TC et ont montré que le processus suit principalement la photodesamination du TC lors de l'interaction avec les espèces moléculaires de l'oxygène. .

Ce processus conduit à de nombreuses photodégradations basées sur les UV pour l'élimination des TC.

L'ajout de H_2O_2 pendant le traitement UV de TC pourrait améliorer le rendement quantique et le système UV / H_2O_2 entraîne une diminution de la teneur en COT et une réduction de la toxicité aiguë des sous-produits dégradés de TC [43].

I.6.1.2 Photocatalyse hétérogène

Le développement de l'hétérojonction permet le transfert direct de porteurs de charge excités plasmoniquement du métal au semi-conducteur, et réduit ainsi l'effet de recombinaison.

L'effet de résonance plasmonique de surface (SPR) de la nanoparticule métallique se produit en faisant passer la lumière visible sur la surface de la nanoparticule et l'oscillation mutuelle des électrons de conduction sur la surface du matériau de catalyseur.

I.6.1.3 Médiation Fenton / photo-Fenton

Fenton et les procédés associés ont été établis comme des méthodes de traitement efficaces pour la minéralisation complète de différents types d'antibiotiques.

Le processus implique principalement la libération de radicaux hydroxydes par l'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et le sel ferreux.

I.6.1.4 Médiation par le persulfate et le peroxymono / disulfate

Comparés au radical hydroxyle ($\cdot OH$), les radicaux sulfate ($SO_4\cdot$) ont montré des propriétés exceptionnelles telles qu'un fort pouvoir oxydant avec un potentiel redox élevé ($E^\circ = 2,5-3,1$ V, $t_{1/2} = 30-40$ μs) et oxydation plus forte sélective vis-à-vis des polluants organiques.

Les précurseurs les plus couramment utilisés pour les radicaux $SO_4\cdot$ sont le peroxymonosulfate (PMS, HSO_5^-) et le peroxydisulfate (PDS, $S_2O_8^{2-}$).

La combinaison du système MPUV / PMS pourrait dégrader 82% de TC.

I.6.1.5 Photocatalyse avec évolution H₂

Les récents progrès de la photocatalyse des polluants organiques avec la production de H₂ ouvrent la voie à la conception de piles à combustible photocatalytiques (PFC).

L'utilisation de PFC (Fe / GTiP) avec Fe, GO et TiP (anode) / ZnIn₂ S₄ (cathode) comme composite d'hétérojonction efficace pourrait aider à éliminer 89% de TC en 90 min.

I.6.1.6 Ozonation

L'ozonation est l'une des techniques de traitement les plus largement utilisées en raison de sa capacité à dégrader des composés complexes en sous-produits plus simples, mais elle présente des difficultés en raison de son faible taux de transfert de masse et de son coût élevé.

Par conséquent, l'ozonation est principalement combinée à d'autres techniques telles que O₃ / H₂O₂, O₃ / UV, O₃ / ultrasons et l'ozonation catalytique.

La dégradation complète du TC a été obtenue en 4 à 6 minutes par ozonation seule.

I.6.1.7 Dégradation et adsorption simultanées de TC

Un simple traitement photocatalytique du TC pourrait produire une minéralisation incomplète de la structure cyclique polyaromatique du TC, et il ne convient pas à des concentrations plus élevées de polluants.

Par conséquent, pour surmonter le problème ci-dessus, l'intégration des AOP avec la technologie d'adsorption pourrait être bénéfique et fournir la minéralisation complète du TC à partir des eaux usées.

I.6.2 Processus d'adsorption

L'adsorption est le processus d'accumulation de matière soit du gaz soit du liquide à la surface d'un adsorbant par liaison physique ou chimique.

Ce procédé trouve plus d'avantages dans les techniques de traitement des polluants car il est simple, facile à utiliser, respectueux de l'environnement et efficace par rapport à la photodégradation et à d'autres technologies à base de membranes.

L'efficacité de l'adsorption pour l'élimination des antibiotiques dépend principalement du type de sorbant, et leurs propriétés comprennent la SSA, la porosité et le diamètre des pores.

Les matériaux largement utilisés pour l'élimination du TC comprennent les adsorbants à base de carbone, les oxydes métalliques et métalliques, les armatures métal-organique (MOF), l'argile et les minéraux, les matériaux mésoporeux, les résines polymères, les adsorbants dérivés des boues et les composites métalliques supportés par des biopolymères .

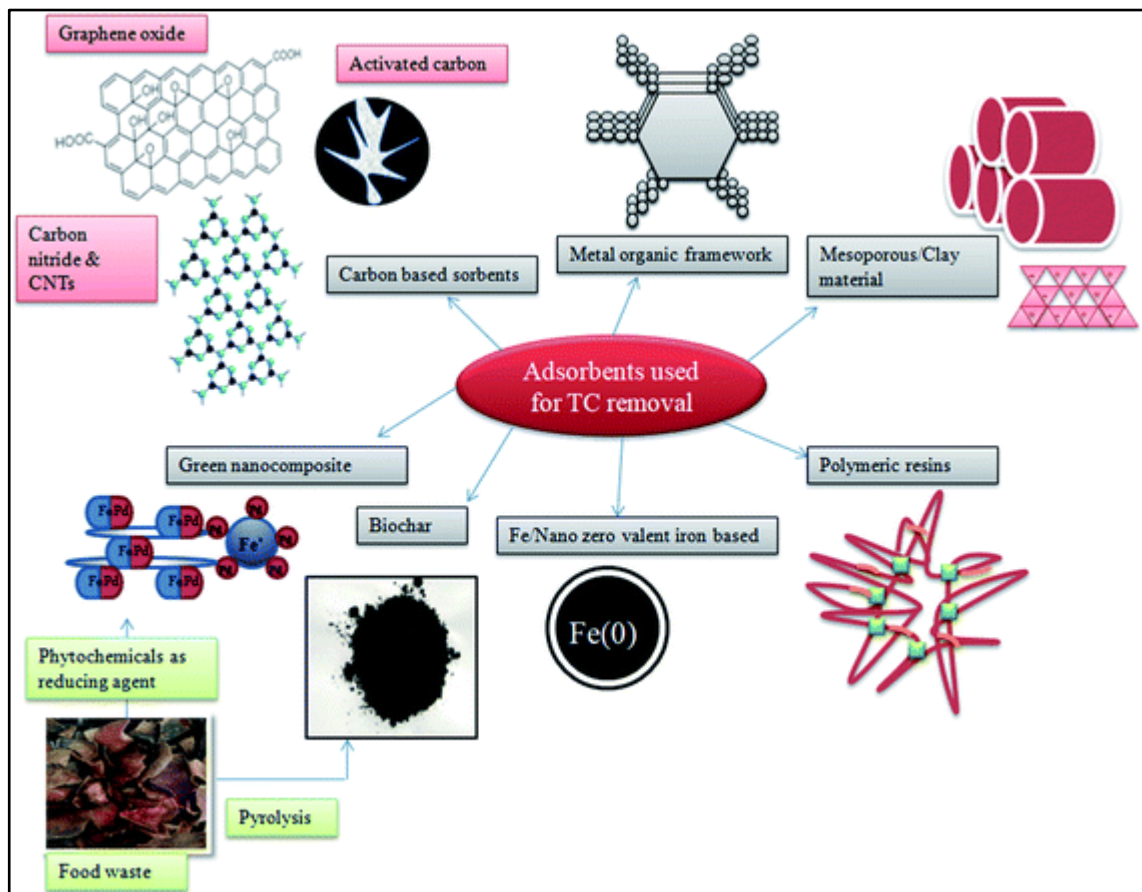


Figure I.7 : Types d'adsorbants pour l'élimination du TC en milieu aqueux.

Tableau I.5 : Synthèse bibliographique

Année	Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée	Référence
2009	Charbon, graphite nanotubes de carbone à paroi unique et multiple.	Tétracycline	Une bonne adsorption par les nanotubes à paroi unique.	[44]
2009	SBA-15 imprégné de fer	Tétracycline	Q=41.7mg/g par Fe30SBA-15	[45]
2010	Kaolinite avec des charges de surface dépendant du pH	Tétracycline	Q=9 mmol/kg	[46]
2011	Montmorillonite	Tétracycline	Une bonne adsorption du TC a un pH faible et une augmentation d'adsorption en pH élevé en présence du Ca ²⁺ .	[47]
2012	Microsphères magnétiques réutilisables avec une surface élevée	Tétracycline	Q=63.36	[48]
2012	Zéolithe modifiée par HCl	Tétracycline	Q=35.8mmol/Kg	[49]
2012	Adsorbants dérivés des boues en phase aqueuse	Tétracycline	Q=672mg/g Par C2	[50]
2012	Boues granulaires anaérobies	Tétracycline	93.0%	[51]

2013	Charbon de bois de bambou	Tétracycline chloramphénicol		[52]
2013	Particules magnétiques fonctionnalisées à l'oxyde de graphène	Tétracycline	Q=18.3 mg/g	[53]
2013	MCM-41 imprégné d'un précurseur de zéolite A	Tétracycline MCM-41 imprégné d'un précurseur de zéolite A	Q=370mg/g Par A-MCM-41	[54]
2013	charbons actifs et adsorbants dérivés des boues	Tétracycline	512.1-672.0 mg/g	[55]
2014	Chitosane réticulé magnétique et macro-réticulé	Tétracycline	Q=16.340mg/g	[56]
2014	biochar modifié par le méthanol	Tétracycline	17.2%	[57]
2015	Cu-13X	Tétracycline	Q=1696.29mg/g	[58]
2015	Matières carbonées	Ibuprophène et tétracycline	Q=44.8mg/g	[59]
2016	Charbon actif à partir de matériaux peu coûteux	Tétracycline	Q=41.59mg/g	[60]
2016	Fe ₃ O ₄ magnétique graphène	Tétracycline et oxytétracycline	Q=195mg/g	[61]
2016	Nanotubes de carbone multiparois	Tétracycline	Q=93.32mg/g	[62]
2016	Composites de carbone magnétique à structure hiérarchique	Tétracycline	Q=48.35 mg/g	[63]
2017	Biochars et stevensite	Tétracycline	Q=140 mg/g par la stevensite	[64]

2018	Nanocomposite MIL-53 fonctionnalisé par des nanotubes de carbone multiparois (Fe)	Tétracycline	Q=53.79mg/g	[65]
2018	Biochar traité thermiquement dans l'atmosphère air/azote	Tétracycline		[66]
2018		Tétracycline	93.7%	[67]
2018	Café moulu	Tétracycline	Q=123.46mg/g	[68]
2019	Myriophyllum aquaticum	Tétracycline		[69]
2019	Minéral argileux stratifié 2:1 activé	Tétracycline	Q=73.62mg/g	[70]
2019	Chitosane marc d'olive films adsorbants	Tétracycline	Q=5.5mg/g	[71]
2019	Chitosane	Tétracycline	Q=87.7mg/g	[72]
2019	Microsphères d'alginate de cuivre dérivées d'hydroxyle phénolique	Tétracycline	Q=42.069mg/g	[73]
2019	Microplastiques en polyéthylène	Tétracycline Cuivre	Q=33μg/g	[74]
2019	Biochars dérivés de Spirulina sp. (microalgues)	Tétracycline	Q=150mg/g	[75]
2020	nanoplaquettes de nitrure de bore	Tétracycline	Q=1250mg/g	[76]
2020	Adsorbants fonctionnalisés	Tétracycline	Q=1.39mg/g	[77]
2020	Different types d'adsorbants	Tétracycline		[78]
2020	MOF hautement stables.	Tétracycline	Q= 7.89mg/g	[79]
2020	Carbone graphitique aminé dérivé de la biomasse de la canne de maïs	Tétracycline	Q=65.9mg/g	[80]

2020	Matériau "classique"	Tétracycline		[81]
2020	Charbon actif préparé à partir de la coque durian	Amoxiciline Tétracycline		[82]
2020	Biochar chimiquement modifié dérivé de la station de traitement des effluents des boues d'une distillerie	Tétracycline	Q=13.71mg/g	[83]
2020	Rhizopus oryzae	Tétracycline	Q=0.977mg/g	[84]
2020	Poly (vinylidène fluorure) / membranes à matrice mixte polyaniline-montmorillonite	Tétracycline	Q=24.5mg/g	[85]
2020	nanocomposite magnétique à base de chitosane.	Tétracycline	Q=227.75mg/g	[86]

Partie C : Colorants organiques

I.1 Définition

Les espèces chimiques organiques peuvent être des colorants à condition d'absorber une partie des lumières colorées du spectre visible.

Une telle absorption est rendue possible grâce à des groupements dits "chromophores" constitués d'une série d'au minimum sept doubles liaisons conjuguées.

Le domaine des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés (et donc la couleur de l'espèce chimique) dépend du nombre total de doubles liaisons conjuguées mais aussi de la présence de groupement dits "auxochrome" qui viennent accentuer les effets de la conjugaison.

Plus le nombre de liaisons conjuguées et de groupement auxochromes est important et plus longueurs d'ondes des lumières absorbées augmente [87].

I.2 Classification des colorants

Classification chimique

- Colorants azoïques
- Colorants anthraquinoniques
- Colorants xanthènes
- Les phtalocyanines
- Colorants nitrés et nitrosés
- Colorants triphénylméthanes

Classification tinctoriale

- Colorants acides ou anioniques
- Colorants basiques ou cationiques
- Colorants de cuve
- Colorants à complexe métallique
- Colorants réactifs
- Colorants développés ou azoïques insolubles

I.3 Rouge de méthyle

Le rouge de méthyle est un colorant azoïque constitué d'acide benzoïque substitué en position 2 par un groupe 4-[(diméthylamino)phényl]diazényle.

Il a un rôle de colorant. C'est un membre des azobenzènes, un acide monocarboxylique et un composé aminé tertiaire. C'est un acide conjugué d'un rouge de méthyle (1-) [88].

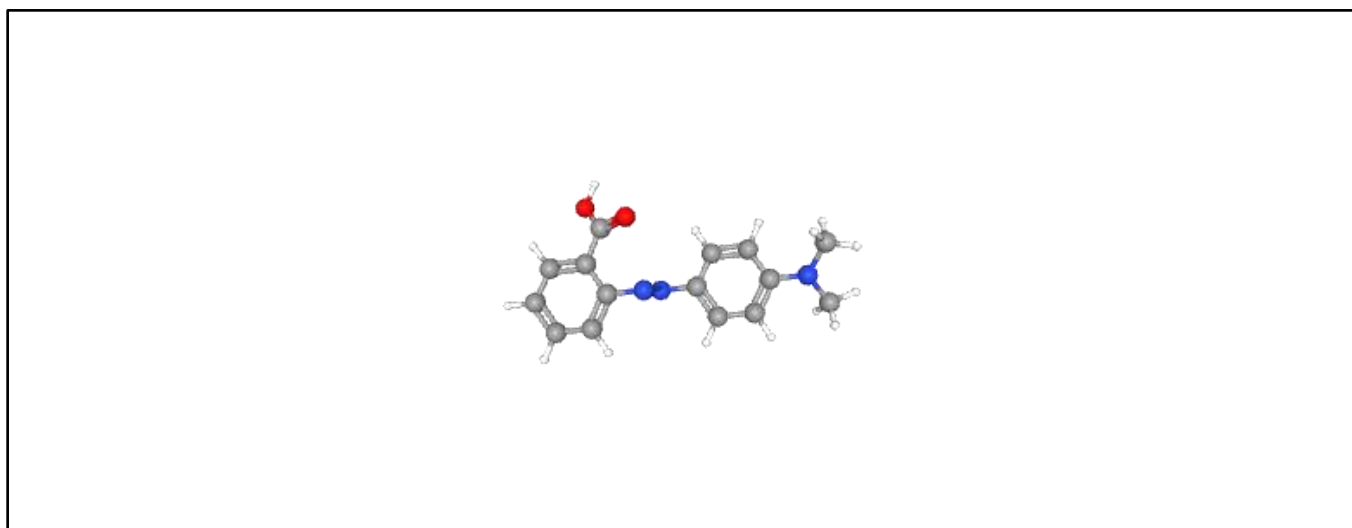


Figure I.8 : structure 3D rouge de méthyle.

I.4 Méthodes de traitements

Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbonactif) et puis l'incinération.

Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaOCl, H₂O₂), les méthodes complexométriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (usant par exemple de Na₂S₂O₄).

Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène).

Tableau I.6 : synthèse bibliographique

Année	Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée	Référence
2005	Bagasse de canne à sucre traitée	Rouge de méthyle	Presque 100%	[89]
2007	Jacinthe d'eau (Eichornia crassipes) Biomasse	Rouge de méthyle	Q=8.85102 mol/g	[90]
2010	Charbon actif et carbone multiparois nanotubes	Rouge de méthyle	Q=46.3 mg/g	[91]
2010	Annona Squamosa seed	Rouge de methyl	Q=40.49 mg/g	[92]
2013	Zéolites modifiées	Bleu de méthylène Rouge de methyl		[93]
2013	Poudre d'écorces d'arbres différentes	Rouge de methyl Methyl orange		[94]
2014	Graines de durian modifiées	Rouge de methyl	Q=142.12mg/g	[95]
2014	Charpentes fer-métal-organiques chargées sur nanoparticule d'oxyde de fer	Rouge de méthyle		[96]
2017	Poudre d'écorce de pomme de	Rouge de méthyle	Q= 4.104mg/g	[97]

	terre blanche			
2019	Nanocomposite magnétique cœur-coquille de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @NH ₂	Rouge de méthyle	Q= 125mg/g	[98]
2020	Argiles riches en matières organiques naturelles et purifiées	Rouge de méthyle		[99]

Partie D : Adsorption

I.1 Définition

C'est la capacité de toutes les substances solides à attirer à leur surface des molécules de gaz ou de solutions avec lesquelles elles sont en contact.

Les solides utilisés pour adsorber les gaz ou les substances dissoutes sont appelés adsorbants; les molécules adsorbées sont généralement appelées collectivement adsorbat.

L'adsorption fait référence à la collecte de molécules par la surface externe ou la surface interne (parois des capillaires ou crevasses) des solides ou par la surface des liquides.

L'absorption, avec laquelle elle est souvent confondue, se réfère à des processus par lesquels une substance pénètre à l'intérieur même de cristaux, de blocs de solides amorphes ou de liquides [100].

I.2 Paramètres influant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

✓ **Caractérisation de la molécule :**

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées : L'adsorption sera fortement affectée par la taille (surface, volume) du composé capturé et des groupes fonctionnels moléculaires (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, amine, soufre, halogène, etc.). Provoquant des effets de polarisation plus ou moins évidents.
- La taille de ces molécules : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.
- Leur pKa : De nombreux produits biologiques se caractérisent par des caractéristiques Acide faible ou base faible. Par conséquent, la valeur du pH détermine la forme trouvée molécule (ionisée ou neutre). Ce n'est donc pas le même élément de la matrice qui interférera avec le mécanisme d'adsorption. La

plupart des études montrent que lorsque la valeur du pH est égale au pKa, la rétention est la plus importante. [101]

- Leur solubilité : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

✓ **La composition du milieu adsorbant**

La nature de la biomasse ou des sous-produits peut être considérée comme l'un des facteurs importants, y compris la nature de son application, comme les cellules en suspension libre, préparations immobilisées, biofilms vivants.

✓ **Le pH du milieu**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption car il affecte la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Ce facteur dépend de la provenance de l'eau à traiter et de son procédé de traitement (coagulation, floculation, oxydation, etc.) [102].

I.3 Biomasse :

La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques pouvant se transformer en énergie. On entend par matière organique aussi bien les matières d'origine végétale (résidus alimentaires, bois, feuilles) que celles d'origine animale (cadavres d'animaux, êtres vivants du sol).

Il existe trois formes de biomasse présentant des caractéristiques physiques très variées :

- Les solides (ex : paille, copeaux, bûches).
- Les liquides (ex : huiles végétales, bioalcools).
- Les gazeux (ex : biogaz).

I.4 Biosorption :

La biosorption est un processus physico-chimique et métaboliquement indépendant basé sur une variété de mécanismes comprenant l'absorption, l'adsorption, l'échange d'ions, la complexation de surface et la précipitation.

Les procédés de biosorption sont très importants dans l'environnement et les procédés de biotraitement conventionnels.

En tant que branche de la biotechnologie, la biosorption a pour objectif l'élimination ou la récupération de substances organiques et inorganiques d'une solution par du matériel biologique pouvant inclure des micro-organismes vivants ou morts et leurs composants, des algues, des matières végétales, des déchets industriels et agricoles et des résidus naturels.

Pendant des décennies, la biosorption a été présentée comme une biotechnologie de nettoyage rentable et prometteuse. Malgré des progrès significatifs dans notre compréhension de ce phénomène complexe et une augmentation spectaculaire des publications dans ce domaine de recherche, la commercialisation des technologies de biosorption a été limitée jusqu'à présent.

Cet article résume les connaissances existantes sur divers aspects des principes fondamentaux et des applications de la biosorption et passe en revue de manière critique les obstacles au succès commercial et les perspectives futures [103].

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit l'ensemble du matériel et méthodes utilisés pour conduire les travaux de la présente étude axés sur l'adsorption du cadmium, la tétracycline et rouge de méthyle par une biomasse modifiée à base de tige de palmier.

Cette partie traite les expériences effectuées pour la présente étude. Elle est consacrée à un traitement sur l'adsorbant et complétée par la description des techniques de caractérisation au cours des différentes expériences.

Les essais de biosorption ont été réalisés au niveau du laboratoire 206 de département du génie des procédés de l'université de Blida.

II.2 Matérielset Méthodes

II.2.1 Verreries

Béchers, erlenmeyers, erlenmeyer Büchner, fioles jaugées, entonnoirs, pipettes jaugées, tubes à essai, éprouvettes, spatule, flacons, papier filtre, propipette, verre de montre, pissette, seringue, Filtre à seringue ($\text{\O} = 0.45\mu\text{m}$), Mortier, Barreau magnétique, cellule quartz cuvette, Creuset en porcelaine.

II.2.2 Appareillage

- Etuve (MLW TS 100).
- Pompe (Vacuubrand).
- Agitateur magnétique (VWR VMS-A)
- Balance de précision (Sertorius CP 2245).
- Spectrophotomètre UV-vis (Shimizu UV Sepectro photomètre, UV-1700, Pharmaspec).
- PH mètre.
- Secoueur (MLW THYS 2).
- Tamiseur (MLW).
- Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) Agilent 55AA.
- Lampe à cathode creuse de Cd.

II.2.3 Produits utilisés

- Tige de palmier.
- Eau distillée.
- Eau ultra-pure.
- Hydroxyde de sodium.
- Acide Chlorhydrique.
- Acide nitrique.

II.2.3.1 Adsorbats étudiés

- Nitrate de cadmium tétrahydraté

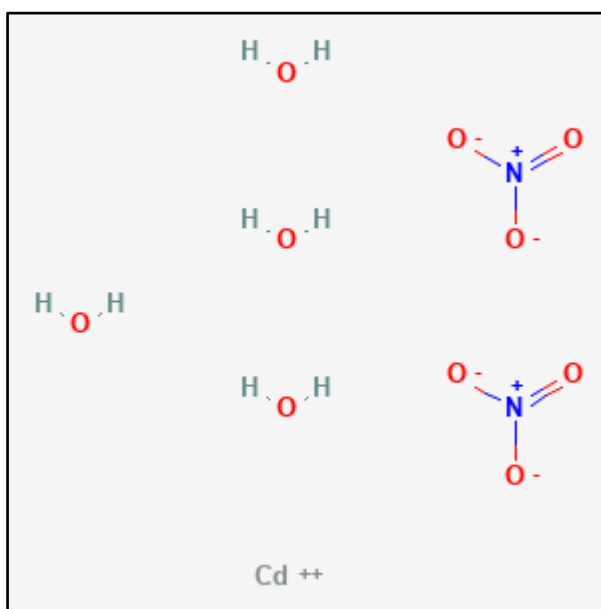


Figure II .1 : Représentation de la structure chimique du Cd dans une solution.

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physiques du Cd [104]

Formule	CdN ₂ O ₆ , 4H ₂ O
Masse moléculaire g/mol	308,49
Aspect	cristaux blancs
Pureté minimum	99%
Point de fusion (°C)	59,5
Point d'ébullition (°C)	132
Densité g/cm ³ à 17°C	2,455

Solubilité dans H ₂ O	2150 g/L (20°C)
Nombre de donneurs de liaison hydrogène	4
Nombre d'atomes lourds	13

- **Tétracycline**

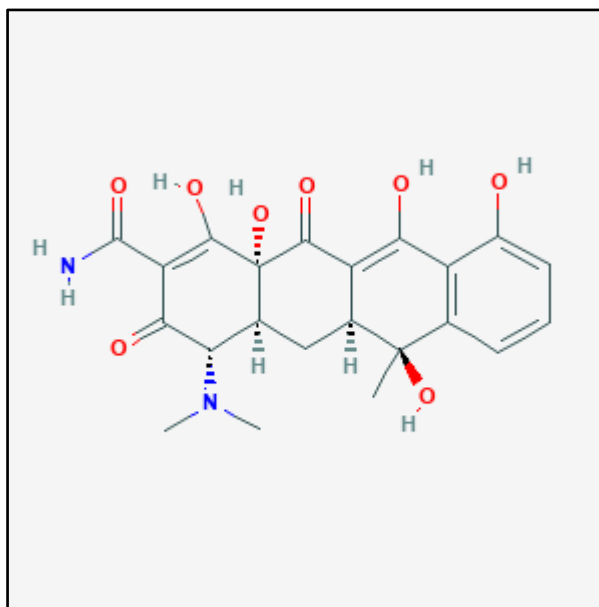


Figure II.2 : Représentation de la structure chimique de tétracycline [105].

Tableau II .2 : Propriétés chimiques et physiques de TC [105]

Couleur	Poudre cristalline jaune
Odeur	Inodore
Température de fusion (°C)	172.5
Solubilité mg/L (à 25°C)	231
Stabilité	Stable dans l'air ; mais une exposition à une forte lumière du soleil le fait foncé.
Décomposition	Lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition, il émet des fumées toxiques de nitroxydes.
pH	3.0-7.0 / solution saturée /
Nom IUPAC	(4 S, 4 a S, 5 a S, 6 S, 12 a R) -4-(diméthylamino) -1, 6, 10, 11,12 a -pentahydroxy-6-méthyl-3,12-dioxo-4, 4 a, 5,5 a -tétrahydrotétracène-2-carboxamide.

- Rouge de méthyle

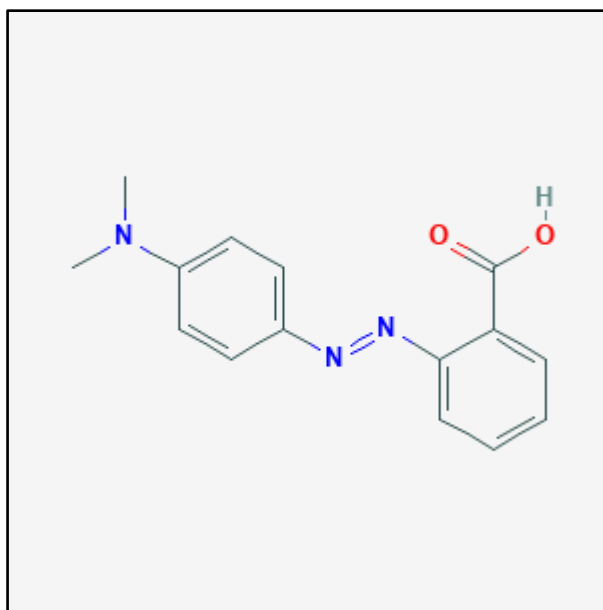


Figure II.3 : Représentation de la structure chimique du rouge de méthyle (RM).

Tableau II .3 : Propriétés chimiques et physiques de RM

Formule moléculaire	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Masse moléculaire g/mol	269.30
Couleur	Poudre cristalline rouge ou violette
Température de fusion ($^{\circ}C$)	183
Solubilité ($g.L^{-1}$)	<ul style="list-style-type: none"> - Soluble dans l'éthanol, l'acétone, le benzène le chloroforme, l'acide acétique et les bases alcalines diluées. - Solubilité dans l'eau à $20^{\circ}C$: 0,1 - Solubilité dans l'éthanol à $20^{\circ}C$: 2
Nombre de donneurs de liaison hydrogène	1
Nombre d'accepteurs de liaison hydrogène	5
Nombre de liaisons rotatives	4
Zone de virage	pH: 4,4 - 6,2 / Rouge violacé à pH<4,4 et jaune pâle à pH>6,2.

II.2.4 Présentation du matériau étudié : Tiges de palmier

Le palmier dattier *Phoenixdactylifera* est synonyme de vie au désert, cultivé depuis des temps anciens dans le Sahara et les régions chaudes du globe, car il est le mieux adapté au climat des régions arides et semi-arides.

Les palmiers dattiers sont considérés aujourd'hui comme étant une source de devises étrangères après les hydrocarbures. Ce fait est le résultat de la occupée par le.

Les palmeraies algériennes sont principalement situées dans le sud-est du pays et occupent une grande superficie(128 800 hectares avec environ 14 605 030 palmiers) dans le sahara algérien soit plus des 3/4 de la superficie totale du pays[106].

II.2.5 Méthodologie utilisées dans le traitement et la caractérisation des tiges de palmiers

L'organigramme de la Figure II.4 montre la méthodologie de préparation de la poudre de la biomasse ciblée.

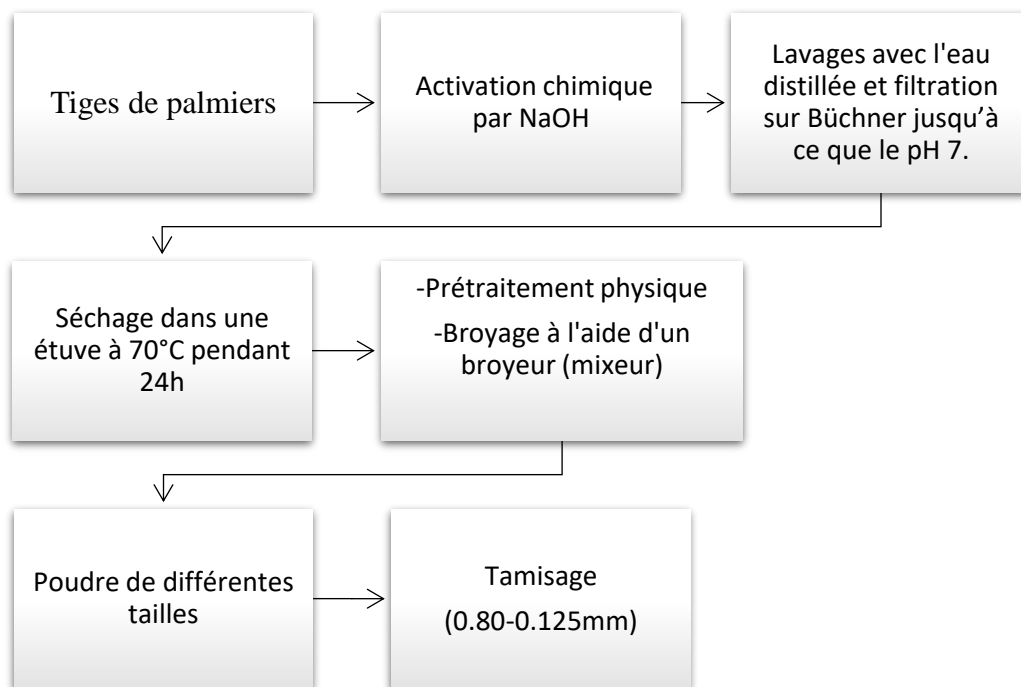


Figure II.4 : Organigramme montrant les méthodes utilisées dans la préparation de la poudre de la biomasse.

II.2.5.1 Traitement chimique des tiges de palmier

Le traitement consiste à mettre en contact la biomasse dans une solution d'hydroxyde de sodium 1 M à température ambiante pendant 24 heures.

II.2.5.2 Filtration sous vide

Comme nous montre la Figure II.5, la méthode consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Une filtration sous vide du mélange (biomasse/NaOH) sur un Büchner.
- Plusieurs lavages successifs à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH 7
- Séparation solide/liquide
- Récupération de la fraction solide
- Séchage à 70°C.
- Conservation dans des flacons hermétiques



Figure II.5 : photographies numériques montrant le procédé utilisé dans la préparation de la biomasse.

II.2.5.3 Séchage

Sous l'effet de la température, un transfert de chaleur s'effectue de l'air vers le biosorbant, La biomasse a été séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures.

II.2.5.4 Broyage

La biomasse est broyée mécaniquement afin d'obtenir une poudre fine homogène se caractérisant par une surface spécifique et une réactivité élevées.

II.2.5.5 Tamisage

Une analyse granulométrique a été effectuée afin de séparer les particules de différentes dimensions. Les différentes fractions granulométriques de tailles différentes sont déterminées grâce à un tamiseur électrique.

Les fractions obtenues de tailles comprises entre 0,125 et 0,80 mm ont été conservées dans des flacons en verre avant leur utilisation.

II.2.5.6 Humidité

C'est le rapport, exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau, au poids du solide humide.

Le biosorbant de masse (m_0)= 1g est séché dans l'étuve à une température de 110°C pendant 2 heures jusqu'à l'obtention d'une masse constante (m_1).

La relation suivante permet d'obtenir le taux d'humidité (H)[107].

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Où

m_0 : représente la masse du biosorbant avant séchage(g).

m_1 : la masse du biosorbant après séchage(g).

II.2.5.7 Densité apparente

La densité apparente correspond au rapport de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau. $d_{app} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{eau}}$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter-particulaire).

Du point de vue pratique, la méthode consiste à :

- Mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume $V(V_{app})$ dans une éprouvette préalablement lavée et séchée.
- Bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

A partir de la relation nous avons [107] :

$$d_{app} = \frac{m_{bio}}{v \times \rho_{eau}}$$

Où

D_{app} : représente la densité apparente,

m : la masse de l'échantillon (g),

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau (1 g/cm³).

II.2.5.8 Porosité totale

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}).

Pour la mesure de la porosité (ϵ), nous avons utilisé une éprouvette de 10 mL qui a été remplis jusqu'à un volume de 2 mL (V_1) correspondant à une masse totale m_1 . Par la suite, une quantité de 4 mL d'eau distillée (correspondant à une masse m_2) a été ajouté au système.

La porosité totale a été calculée par la relation suivante [107] :

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_{app}} = \frac{\frac{[m_2 - m_1]}{\rho_{eau}} - V_2}{V_1}$$

II.2.5.9 Le point de zéro charge (pH_{PZC}) ou PIE

Le point isoélectrique (PIE) appelé aussi point de charge nulle (PCN) ou point de zéro charge (pH_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement.

En d'autres termes si le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ alors la charge nette est positive.

Si le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ alors la charge nette est négative.

La différence entre le pH_{PZC} et l'IEPS est basée sur le phénomène d'adsorption spécifique.

On peut considérer que si la grandeur mesurée ne dépend pas de la solution utilisée pour la mesurer (pH, concentration, nature des ions), alors on a affaire à un pH_{PZC} .

Le principe de mesure est présenté dans la partie Annexe N°I.

II.2.6 Préparation des solutions de polluants

Trois polluants modèles représentant trois catégories de polluants émergents ont été choisis dans les tests de biosorption en milieu aqueux. :

II.2.6.1 Cadmium

Une solution mère de nitrate de cadmium (1M) (tétrahydrate $\text{CdH}_8\text{N}_2\text{O}_{10}$) a été préparée par dissolution respectivement d'une masse de 3.048g dans 1 litre d'eau distillée.

Comme le montre la Figure II.2, les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui sont de 1, 5, 10, 20, 100 et 200ppm pour les essais de sorption.

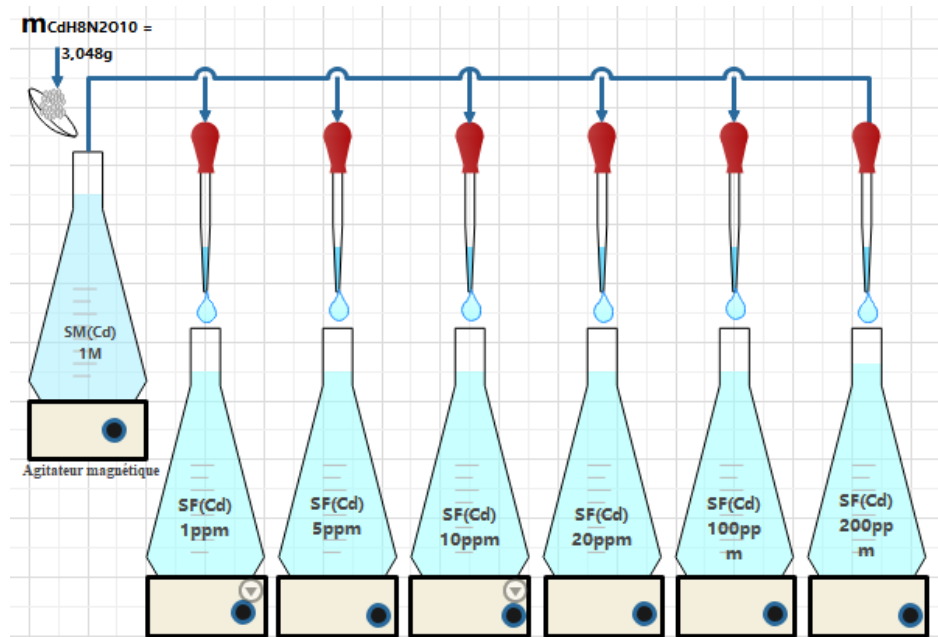


Figure II.6 : Préparation de la solution mère et ses dilutions.

Toutes les solutions ayant servi à examiner l'effet du pH, les cinétiques et isothermes de sorption ont été analysées par la SAA (Agilent 55AA). Au niveau des laboratoires Frater Razes. (Annexe II)

II.2.6.2 La tétracycline $C_{22}H_{24}N_2O_8$

La solution mère de tétracycline 1 g/L a été préparée par dissolution de 1 g de TC dans 1L d'eau ultra-pure.

Les quatre solutions filles utilisées pour l'analyse (0,2 ; 0.5 ; 1 et 2mg/L) sont obtenues par dilutions en série à la concentration souhaitée.

Le suivi et l'analyse par emploi d'un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu UV Sepectro photomètre, UV-1700, Pharmaspec). Nous a permis de tracer la courbe d'étalonnage Absorbance = f (C).

II.2.6.3 Rouge de méthyle

La solution mère de RM de concentration 50 mg/L a été préparée par dissolution respective de 50mg de RM dans 1L d'eau distillée.

II.2.7 Tracé des courbes d'étalonnage

II.2.7.1 Cadmium

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé des solutions filles diluées de la solution mère. Les concentrations filles obtenues pour la première expérience varient entre 1 et 20mg/L.

Pour la deuxième série d'expériences, nous avons préparé deux solutions de concentrations 100 et 200mg/L respectivement.

L'analyse de solution a été effectuée grâce à la SAA (Agilent 55AA).

II.2.7.2 Tétracycline

De même pour la tétracycline, la courbe d'étalonnage a été obtenue à partir de l'analyse des solutions filles diluées et de concentrations allant de 0.2 à 2mg/L.

La concentration a été déterminé pour chaque échantillon par spectroscopie UV-VIS à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}=274\text{nm}$.

La longueur d'onde a été obtenue par balayage entre 200 et 800 nm.

II.2.7.3 Rouge de méthyle

Les concentrations des solutions filles préparées par dilutions sont comprises entre 10 et 50mg/L.

Les concentrations ont été déterminées par spectroscopie UV-VIS à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}=439\text{nm}$.

II.2.7.4 Cinétiques de sorption

Pour étudier l'effet du temps de contact adsorbant/adsorbat, nous avons mis en contact 50mL de chaque solution fille avec une quantités de biomasse (200 mg pour cadmium et tétracycline et 400 mg pour RM) dans des flacons hermétiques bien fermés et soumis à une agitation continue (160 tour/min) pendant 24h, a température et pH constant.

Des prélèvements de de 5mL ont été effectués d'abord après 15mn et 30mn puis toutes les heures pour une durée totale d'agitation de 24 heures.

II.2.7.5 Isothermes de sorption

Pour étudier l'influence de la variation de la masse du biosorbant sur l'élimination du sorbat, nous avons mis en contact une série volumes de 50mL pour chaque solution polluante (Cd, TC ou RM) avec différentes masses de la biomasse allant de 0,1 à 1g sous agitation continue (160 tours/min) pendant un temps de contact de 24h.

II.2.7.6 Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption car il peut affecter la structure de l'adsorbant en modifiant la charge, les propriétés de surface de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Afin d'examiner l'évolution du pH pendant l'adsorption, des mesures ont été effectuées à différents temps de contact tout en maintenant constants les autres conditions suscitées.

Dans cette étude, nous avons étudié l'efficacité de sorption de la biomasse en faisant varier le pH (2, 5, 7, 9, 11) en ajoutant soit quelques gouttes de solution NaOH 0.01M ou quelques gouttes de solution HCl 0.1M sous agitation continue pendant 24h.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus sont présentés et discutés. La biomasse modifiée préparée a été soumise à la caractérisation physico-chimique.

Du point de vue application, les différents tests de sorption (cinétiques et isothermes) ont permis de tracer des courbes cinétiques et des isothermes de sorption en l'influence des paramètres physico-chimiques tel que le pH et la concentration initiale.

III.2 Caractérisation de l'adsorbant

Le Tableau III.1 rassemble les différents résultats de caractérisation physico-chimiques de la biomasse modifiée adsorbante.

Tableau III.1: Propriétés physiques et chimiques des tiges de palmiers modifiés.

Les caractérisations	Humidité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Porosité totale (%)
Biomasse activée	7,96	0.25	41.93

L'examen de ce tableau fait apparaître les phénomènes suivants :

- Les substances n'absorbent que 7% d'humidité de l'air par absorption ou par adsorption donc on peut dire qu'elle est faiblement hygroscopique.
- Une faible valeur de densité apparente signifie que les vides sont élevés et que les particules sont faiblement compactées.
- La biomasse est peu poreuse

III.2.1 Le point de zéro charge (PZC) ou PIE

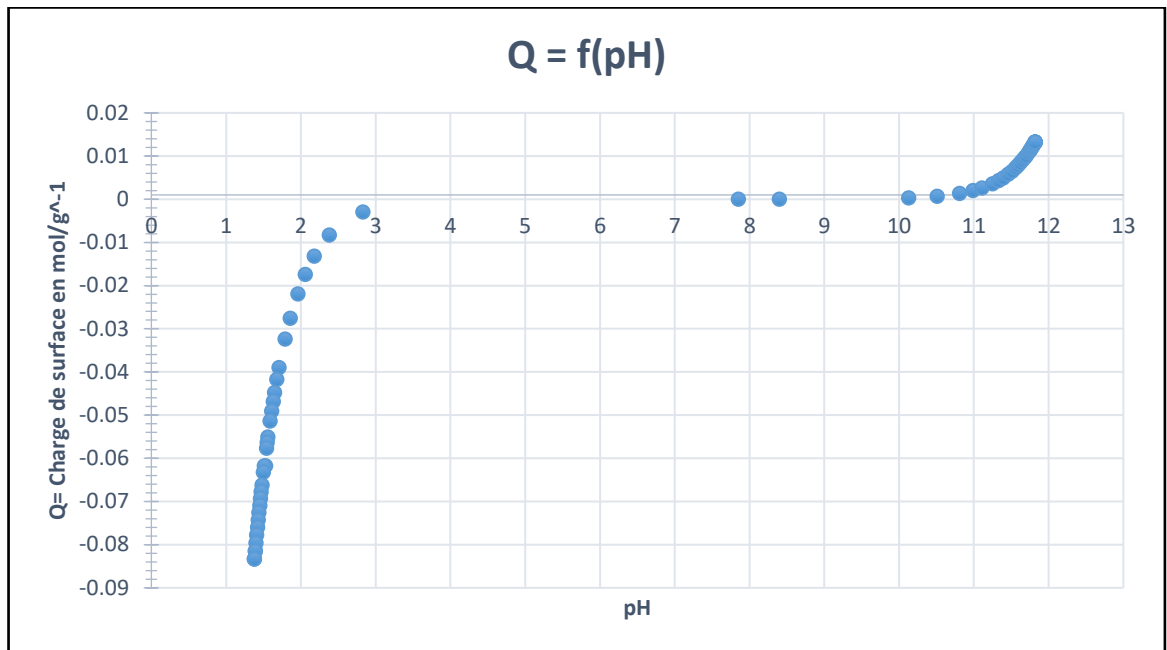


Figure III.1 : Détermination de point de zéro charge (pH_{PZC}) de la biomasse modifiée préparée.

Comme le montre clairement la Figure N°3.1 correspondant à l'évolution de Q en fonction du pH, la valeur du pH_{PZC} de la biomasse modifiée préparée est de 10,81. Celle-ci est obtenue grâce à la méthode de calcul présentée dans la partie Annexe N°III.

Ainsi donc, pour des pH < 10,81 la charge de surface de bioadsorbant est positive, alors que pour des pH > 10,81, la charge de surface devient négative.

De façon générale, la valeur du pH d'une suspension aqueuse de solides poreux est un paramètre important qui permet une approximation préliminaire des groupements fonctionnels présents à la surface de notre biomasse.

En effet, l'augmentation de la charge est d'autant plus grande selon la solution de NaOH ajoutée, le pH atteint un état quasi-stationnaire lorsque l'équilibre est atteint. Ce pH correspond au point de charge nulle.

Les groupes acides ont tendance à donner des protons aux molécules d'eau, de sorte que la surface devient chargée négativement (et la valeur du pH diminue), tandis que les groupes basiques adsorbent les protons en solution et deviennent chargés positivement.

La charge de surface dépend donc du type d'ions présents, des caractéristiques de surface, de la nature du solide et du pH de la solution.

Toutes ces informations seront exploitées ultérieurement pour expliquer le mécanisme de sorption de chaque adsorbat aux conditions expérimentales utilisées.

III.3 Etude de l'adsorption en batch

Une série de tests d'adsorption en mode discontinu, ont été effectuée afin d'étudier l'efficacité des déchets de palmiers sur l'élimination de polluants pharmaceutique (tétracycline TC), organique (rouge de méthyle RM) et inorganique (Cadmium Cd).

III.3.1 Effet du pH

Les résultats liés au comportement des polluants étudiés dans les différents milieux (acide, neutre et basique) sont exploités et présentés sous forme de courbes $Q = f(\text{pH})$

✓ Cadmium

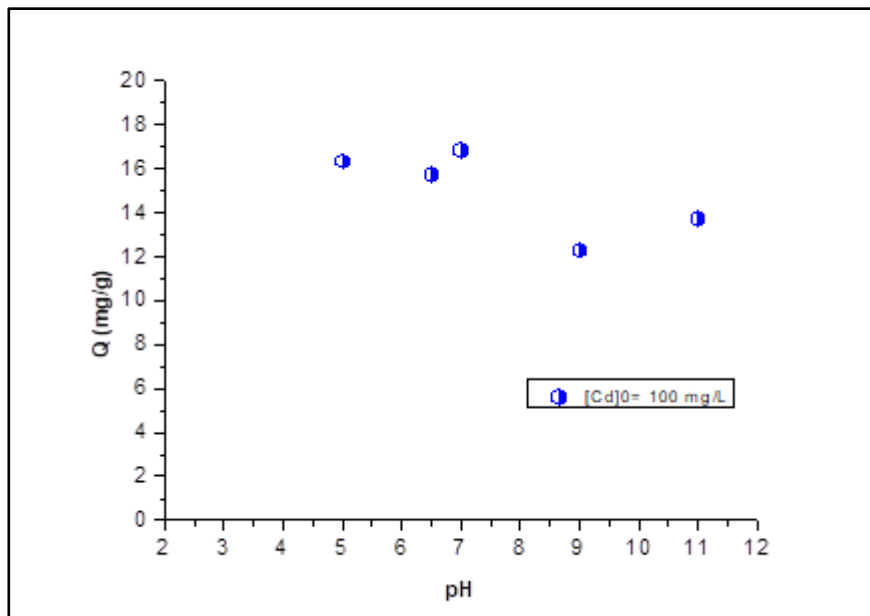


Figure III.2 : Effet du pH sur la capacité de fixation du Cd.

Pour toute la gamme de pH étudié, il apparaît clairement que la rétention des cations de Cd est favorable aux pH proche de la neutralité.

Les résultats obtenus ont été étudiés dans l'intervalle allant du pH 3 à 11. La valeur maximale de la capacité d'adsorption est observée pour pH = 7 (16,86 mg/g). En effet le milieu neutre est plutôt favorable à l'adsorption de Cd sur le matériau étudié que le milieu acide et basique.

✓ Tétracycline

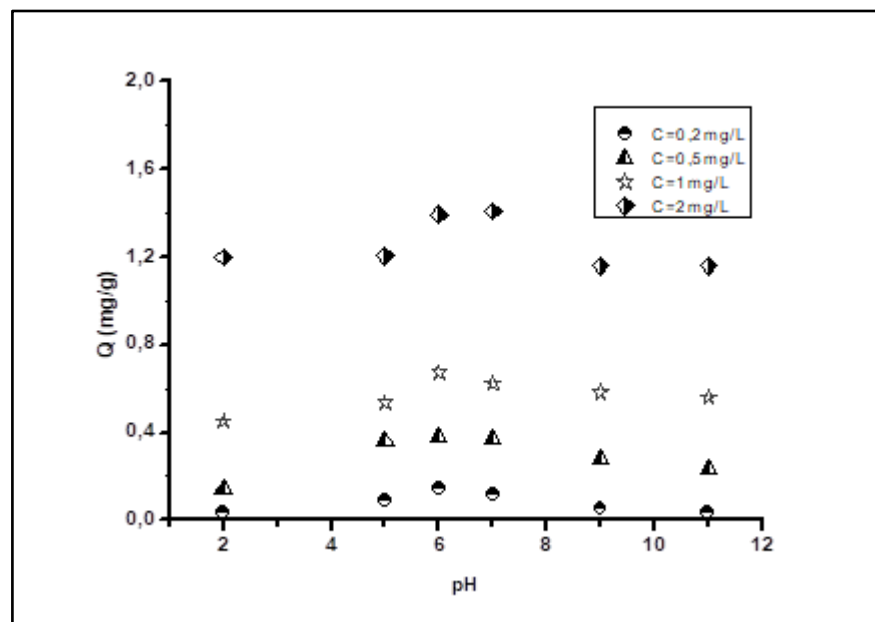


Figure III.3 : Effet du pH sur la capacité de fixation de la TC.

Le pH du milieu influe fortement sur l'adsorption de la TC, son effet est montré dans la figure III.3, on remarque que la capacité d'adsorption augmente partiellement entre pH 2 et 6 atteignant une valeur maximale entre pH 6 et 7, finalement, elle diminue pour des pH > 7.

Cela est expliqué par la concentration des ions H⁺ qui étaient élevés à un pH inférieur à 6, en raison de la protonation des sites actifs de la biomasse qui a contrôlé le processus d'adsorption et donc la répulsion entre la TC et l'adsorbant.

Ces résultats confirment qu'à une solution neutre, la molécule TC est zwitterionique et favorisent l'adsorption de la TC sur l'adsorbant via l'interaction π - π et liaison hydrogène.

Ces considérations suggèrent clairement que l'effet du changement de pH sur l'adsorption de la tétracycline est complètement lié au degré d'ionisation comme a été

observée pour l'adsorption de d'autres antibiotiques, qui produisent des espèces ioniques suivant la variation du pH.

✓ Rouge de méthyle

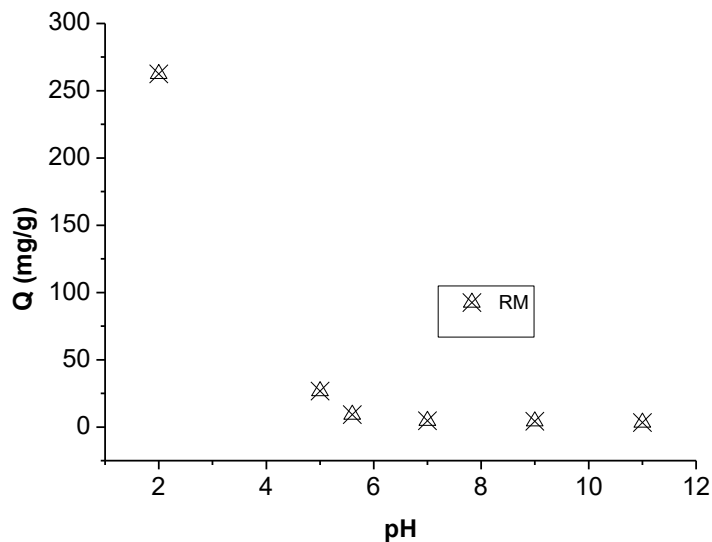


Figure III.4 : Effet du pH sur la capacité de fixation du RM.

La courbe montre clairement que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de pH. Les résultats expérimentaux ont montré que l'efficacité de la dégradation est significativement améliorée à pH 2, tandis que l'efficacité la plus faible est obtenue à pH 11.

III.3.2 Etude cinétique

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant. La cinétique reflète l'évolution du processus de biosorption au cours du temps. Ce dernier est un paramètre important qui doit être considéré (Moussout et al. 2018).

✓ Cadmium

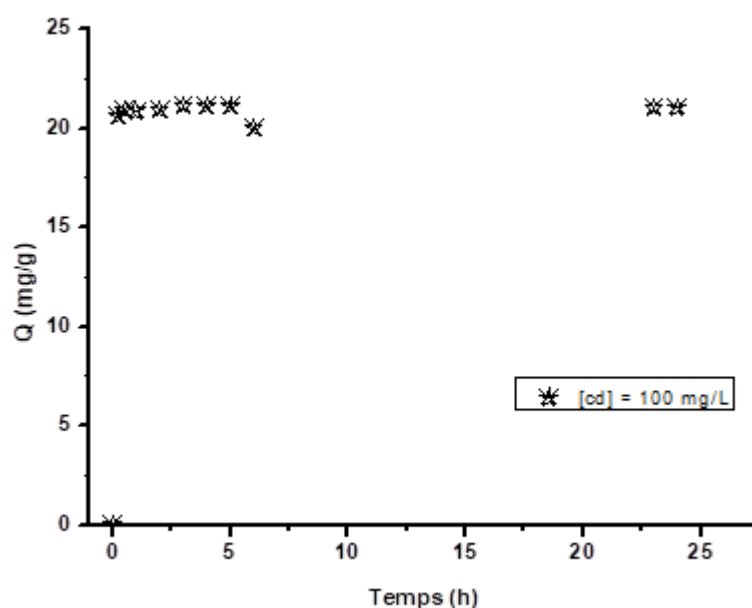


Figure III.5 : Effet du temps de contact sur la cinétique de biosorption du Cd.

La cinétique d'adsorption du Cd sur le bioadsorbant étudié dans ce travail montre un comportement souvent rencontré pour l'adsorption des métaux lourds.

On observe que l'élimination de ce dernier est rapide durant la phase initiale du temps de contact puis elle se stabilise au temps d'équilibre.

La pente à l'origine est presque infinie synonyme d'une très bonne affinité adsorbant/adsorbat. Ce comportement est expliqué par le fait que dans la phase initiale d'adsorption, il y'a une présence importante des sites disponibles pour l'adsorption.

La majorité de ces sites seront occupés rapidement et les restes deviennent de plus en plus difficilement accessibles à cause de la présence des forces de répulsion entre les molécules adsorbées sur la surface des matériaux et les molécules en solution.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du Cd par la biomasse a été étudié pour une période de 24h. Le temps d'équilibre est de 5h.

Modèle de pseudo premier ordre

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. Cette équation sous sa forme non linéaire s'écrit :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Où :

Q_e et Q_t : représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en mg.g-1.

K_1 : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en temps-1.

Modèle de pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant L'équation de modèle peut être écrite sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)}$$

Où :

K_2 : représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en g .mg⁻¹.temps⁻¹.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption du Cd

Concentration	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	K_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg.g-1)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
C=100 mg/L	16,99	20,9	0,99	0,20	20,9	0,99

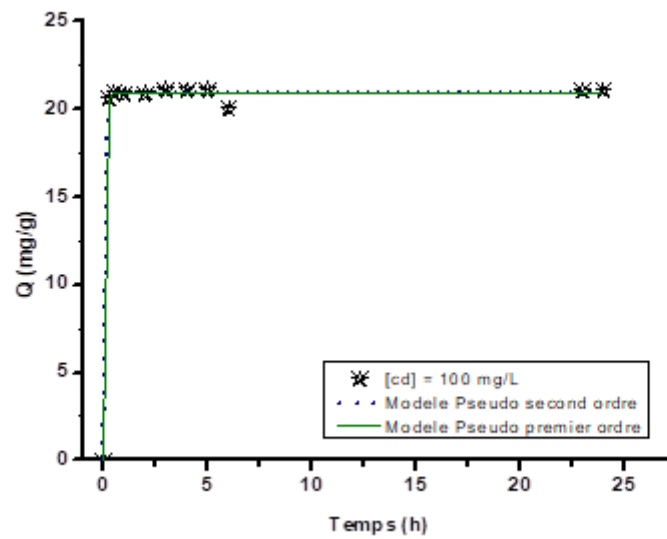


Figure III.6 : Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de pseudo second ordre « PSO » pour la biosorption du Cd.

Ces résultats montrent une variation linéaire de Q en fonction de t . Cette évolution est représentative d'une cinétique de PPO et PSO. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau III.1.

À partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée est la même de celle en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre.

Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vus les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2 qui sont très proches de l'unité.

✓ **Tétracycline**

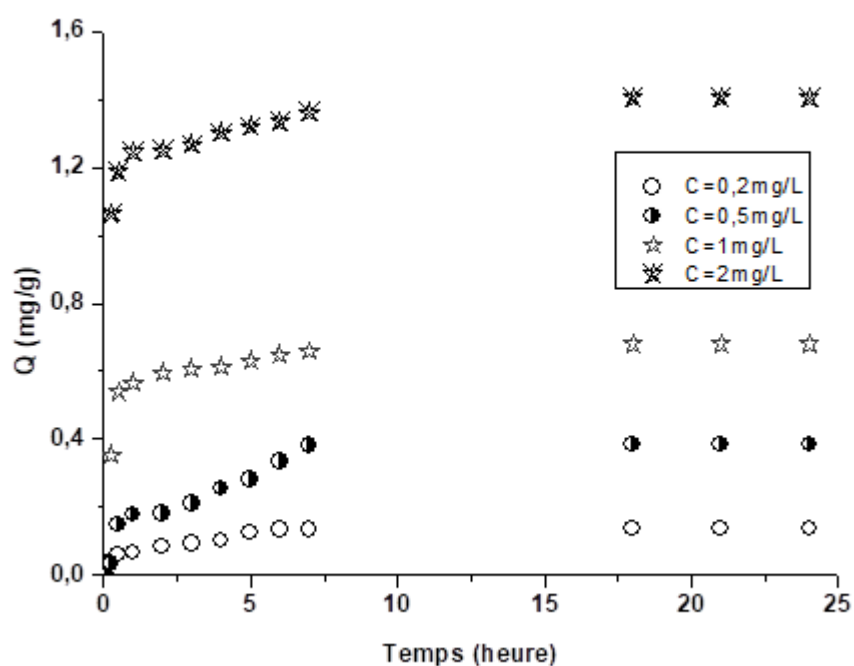


Figure III.7 : Effet du temps de contact sur la cinétique de biosorption de la TC

Les résultats de la cinétique d'adsorption de la tétracycline sur l'adsorbant suggèrent la présence de deux étapes :

- Une première étape ou la fixation des acides humiques est très rapide d'environ 1 heure.
- une deuxième étape ou nous observons un état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant après environ 18 h.

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption de la TC

Concentration	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	K_1 (min^{-1})	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
C=0.2 mg/L	0,58	0.13	0,89	0,67	0,13	0,9
C=0.5 mg/L	0,34	0,38	0,91	0,55	0,38	0,9
C=1 mg/L	3,25	0,64	0,97	10,41	0,63	0,94
C=2 mg/L	5,98	1,33	0,97	26,49	1,31	0,96

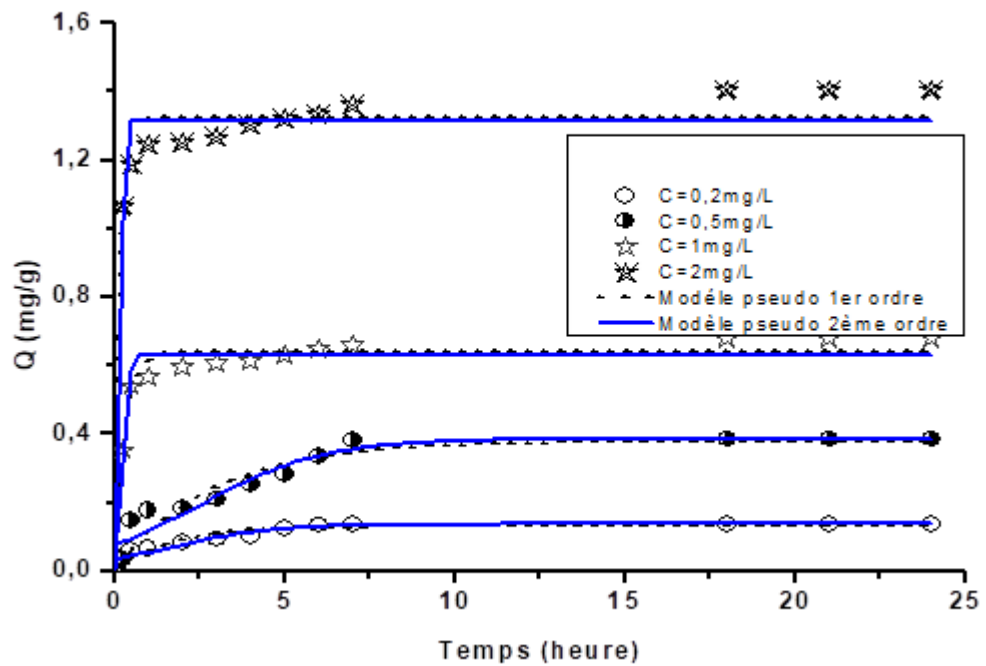


Figure III.8 : Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de pseudo second ordre « PSO » pour la biosorption de la TC.

Le tableau III.3 montre les paramètres cinétiques obtenus à partir de l'ajustement des données expérimentales en utilisant les équations mentionnées ci-dessus. D'après les résultats, le processus d'adsorption a un bon accord avec la pseudo première équation cinétique d'ordre pour l'adsorption TC.

L'applicabilité du modèle de pseudo premier ordre est encore confirmée par une meilleure valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,97$). Ces résultats ont indiqué qu'un processus d'adsorption physico-chimique était impliqué lors de l'adsorption de TC sur la biomasse.

✓ Rouge de méthyle

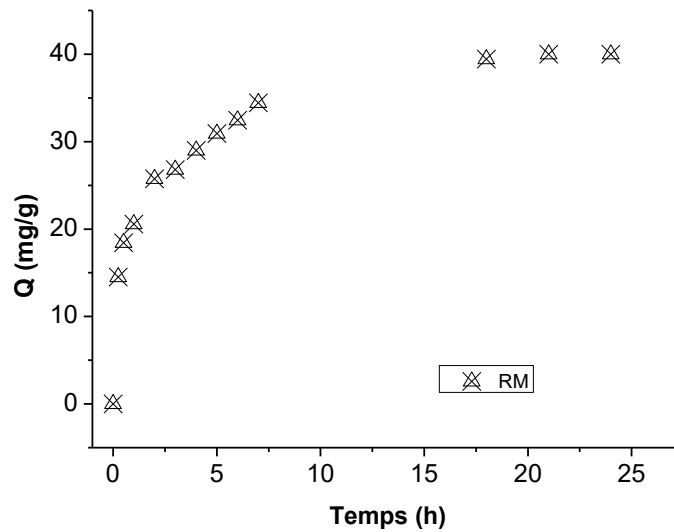


Figure III.9 : Effet du temps de contact sur la cinétique de biosorption du RM

La courbe montre que la capacité d'adsorption se stabilise au fur et à mesure qu'on avance dans le temps donc on arrive à la saturation de bioadsorbant. La quantité adsorbée augmente jusqu'à quelle atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques linéaires de la biosorption du RM

RM	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	K_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
C= 50mg/L.	0,97	34,49	0,83	2,99	38,63	0,89

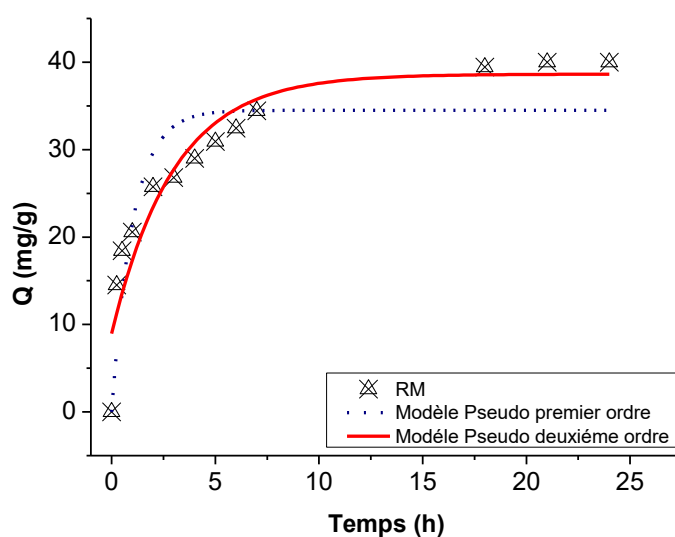


Figure III.10 : Représentation linéaire du modèle de pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de pseudo second ordre « PSO » pour la biosorption du RM.

D'après le tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes. La meilleure corrélation est obtenue dans le modèle PSO.

Ces résultats montrent que la biosorption de RM ne suit pas le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Donc l'étape limitant de la réaction de biosorption de RM par les tiges de palmiers modifiée est une chimisorption.

III.3.3 Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption sont couramment utilisées pour décrire une relation entre la concentration en solution aqueuse et la quantité fixée sur l'adsorbant lorsque les deux phases sont en équilibre.

✓ Cadmium

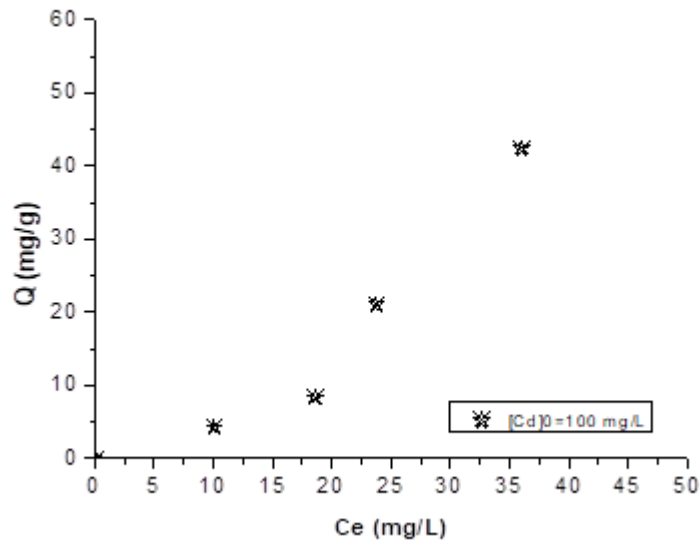


Figure III.11 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption du Cd.

Les isothermes de sorption sont obtenues par la représentation graphique de $Q = f(C_e)$ où Q et C_e sont, respectivement, la quantité de Cd adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de Cd.

Dans cette étude, on s'intéressera aux modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. L'application de ces modèles permettra de déterminer le mécanisme d'adsorption de Cd sur l'adsorbant, les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant.

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, l'équation du modèle de Langmuir est donnée comme suit :

$$Q_e = \frac{K_L \times Q_m * C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_m : Capacité maximale d'adsorption en mg.g⁻¹.

K_L : Rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption en L.mg⁻¹.

Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi empirique. Il est basé sur l’hypothèse d’une surface hétérogène de l’adsorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d’adsorption. L’équation du modèle s’écrit comme suit :

$$Q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_F : Paramètre relatif à la capacité d’adsorption en mg^{1-1/n}. L^{1/n}. g⁻¹.

1/n : Paramètre relatif à la distribution des énergies d’adsorption.

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres et des fonctions d’erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

Cd	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	K ₁ (L/mg)	Q _m (mg.g ⁻¹)	R ²	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R ²
C=100 mg/L	5,47	111,07	0,97	0,18	2,04	0,97

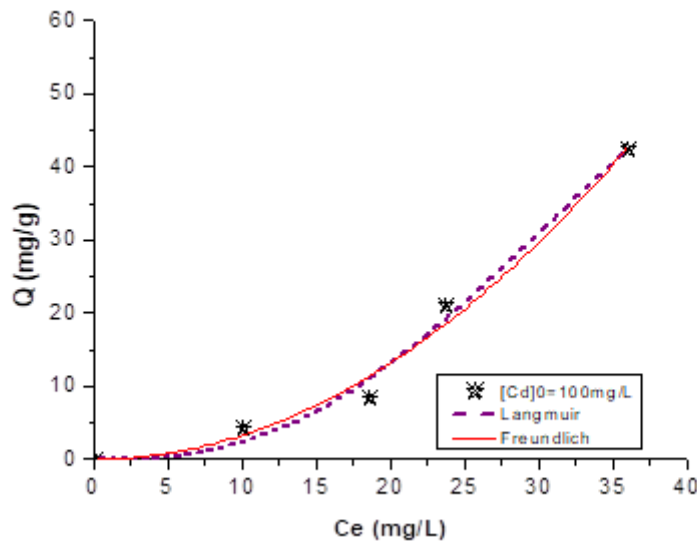


Figure III.12 : Forme non-linéaire d’isotherme de Langmuir et Freundlich pour la biosorption

D’après les résultats obtenus des deux modèles, on remarque que l’isotherme de Langmuir décrit mieux le phénomène d’adsorption de Cd sur la poudre des tiges de palmiers par rapport aux isothermes de Freundlich du Cd.

✓ Tétracycline

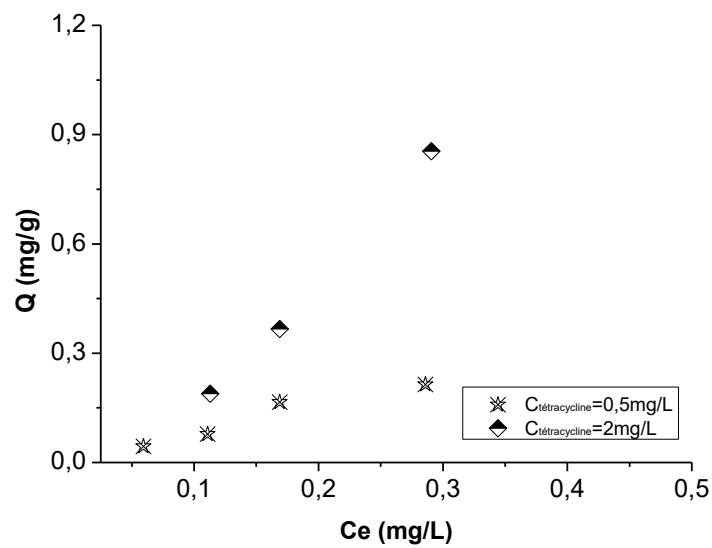


Figure III.13 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption de la TC.

Tableau III.6 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

TC	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	K_1 (L/mg)	Q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	KF (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R^2
C=0,5 mg/L	61,39	0,27	0,91	0,68	0,72	0,86
C=2 mg/L	6,85	2,36	0,99	3,92	0,45	0,52

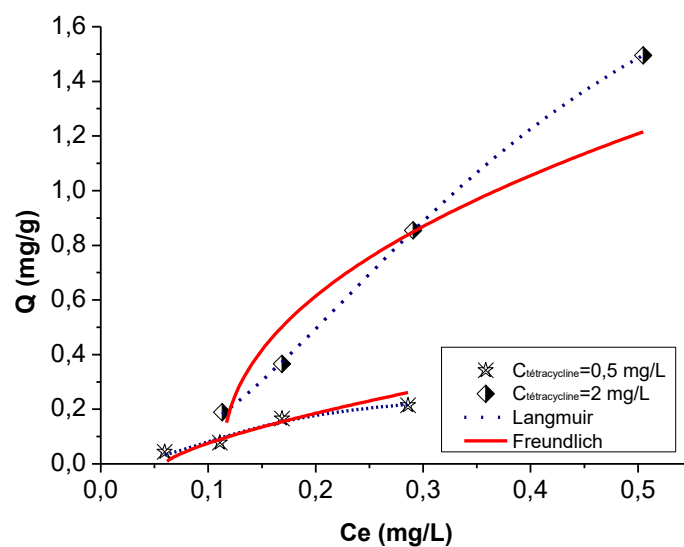


Figure III.14 : Forme non-linéaire d'isotherme de Langmuir et Freundlich pour la biosorption de la TC.

Le tableau III .6 montre les résultats des paramètres isothermes obtenu par analyse non linéaire, pour l'adsorption TC par notre biosorbant.

Les résultats liés à Freundlich ont montré un écart important par rapport aux données, démontrant une corrélation moindre avec les données d'équilibre à la fin de la courbe, étant donné que son modèle prédit l'augmentation de la quantité adsorbée, qui n'est pas observée dans les données expérimentales.

Dans cette étude et pour toutes les conditions étudiées, il est clairement identifié que l'adsorption de la tétracycline suit le modèle de Langmuir tout en supposant qu'initialement la physisorption se produit superficiellement, avec la distribution des molécules le long du plan des solides adsorbants.

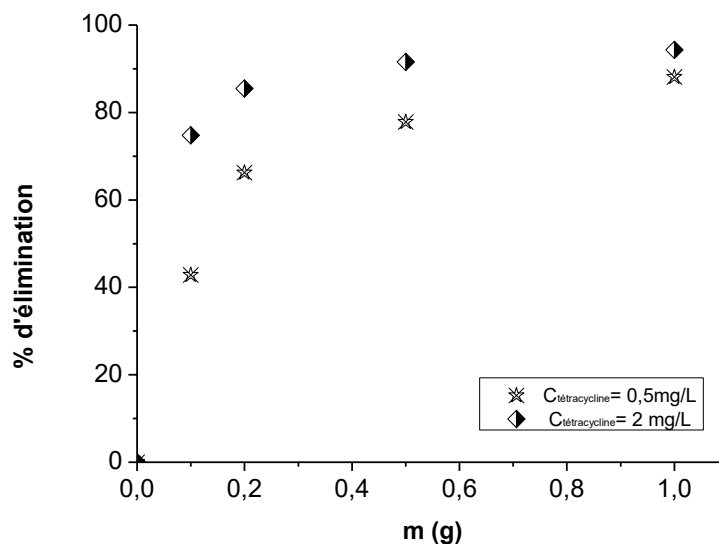


Figure III.15 : Effet de la masse sur le taux d'élimination de la TC.

En analysant la Figure III.15, nous pouvons déduire que le taux d'élimination augmente en augmentant la masse initiale du biosorbant atteignant les 100% pour une $m_0=1g$.

✓ **Rouge de méthyle**

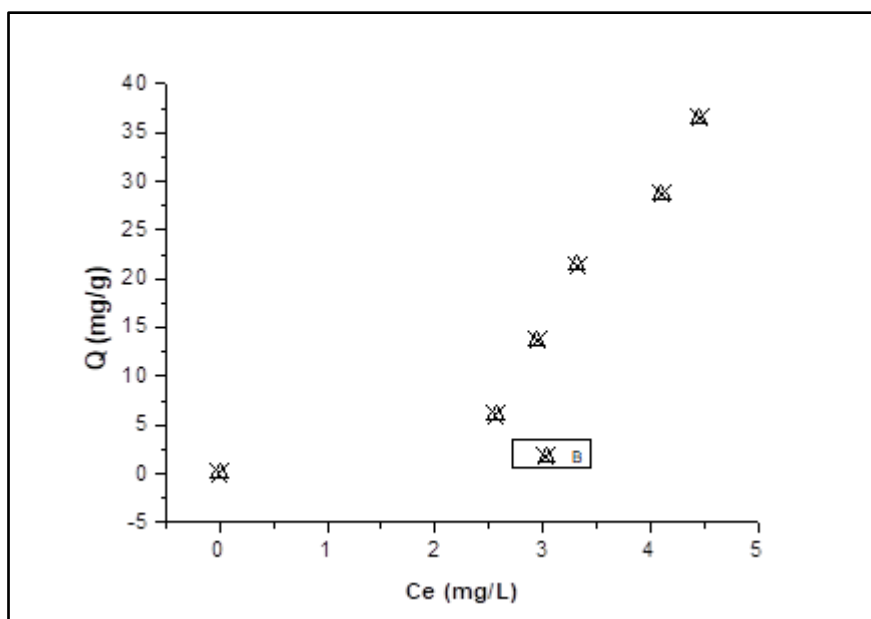


Figure III.16 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour la biosorption du RM.

D'après l'analyse de la Figure III.16, nous observons que la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration suite à l'existence des sites vacants sur la surface.

Les isothermes présentent une concavité tournée vers le haut, qui est due à la faible concentration des molécules qui se regroupent en ilots en se tassant les unes contre les autres. Ce comportement est défini pour les isothermes de type (S).

Tableau III.7: Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

RM	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	K_1 (L/mg)	Q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	KF (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R^2
C=	0,0037	212,35	0,94	0,97	2,5	0,93

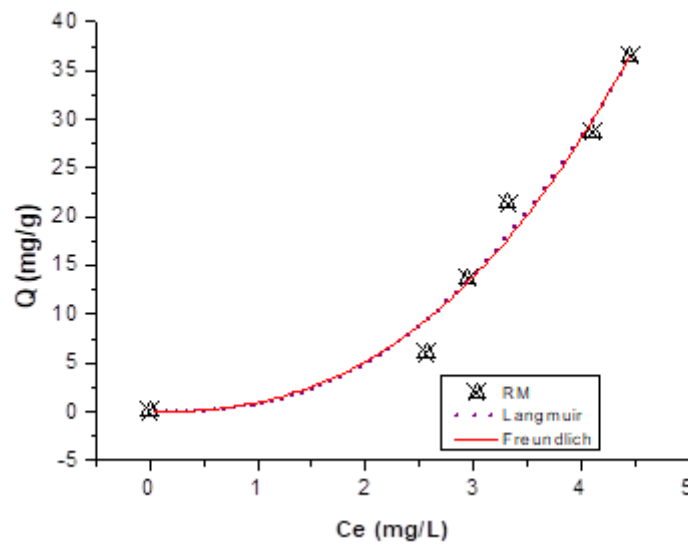


Figure III.17 : Forme non-linéaire d’isotherme de Langmuir et Freundlich pour la biosorption du RM.

Suivant les résultats du Tableau III.7 et de la Figure III.17 ont conclu que le processus suit le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation très satisfaisant ($R^2=0.94$)

III.3.4 Comparaison du taux d’élimination des trois polluants

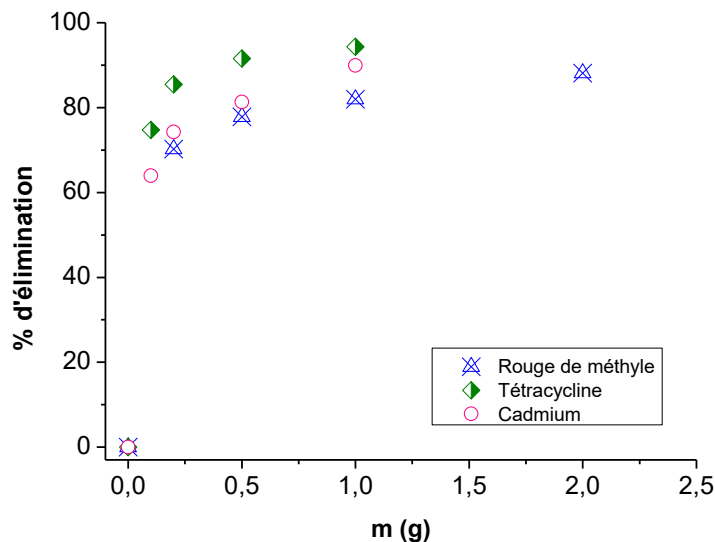


Figure III.18 : Efficacité de la biomasse dans l’élimination du Cd, TC, RM.

D’après la Figure III.8 ci-dessus et les résultats obtenus, nous pouvons clairement confirmer qu’il y’a une meilleure affinité entre la TC et labiomasseactivée en comparaison avec les deux autres polluants selon l’ordre séquentiel suivant : $TC > Cd > RM$

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était l'utilisation des tiges de palmiers traitée pour l'élimination des polluants émergents (un élément trace métallique le nitrate de cadmium tétrahydraté, un antibiotique bactériostatique la tétracycline et un colorant industriel le rouge de méthyle) et aussi afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption de ces polluants et de sélectionner le meilleur adsorbant pour ce type d'adsorbant.

Plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires (le temps de contact, la concentration initiale des polluants en solution, la masse d'adsorbant, la taille des particules, le pH) sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les conclusions suivantes :

- L'élimination de Cd est rapide durant la phase initiale du temps de contact puis elle se stabilise au temps d'équilibre (5 heure) pour la cinétique elle répond aux 2 modèles (PPO et PSO). Son isotherme est décrite par Langmuir et son pH optimale 7. Le taux d'élimination est de 90%. Pour le cas des concentrations faibles de Cd nous n'avons pas pu avoir des résultats pour cause d'absence d'appareillage (ICP)
- Pour la TC, la sorption est lente pour toutes les concentrations on constate qu'ils ont le même temps d'équilibre. La meilleure capacité de sorption est obtenue pour une concentration de 2mg/L. La cinétique de sorption répond au modèle pseudo premier ordre et pour l'isotherme elle répond au modèle de Langmuir, son pH optimale est de 6. Le taux d'élimination est de 95%.
- La capacité de sorption se stabilise au fur et à mesure qu'on avance dans le temps dans le cas de RM. Le temps d'équilibre est de 15 heures et pour le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption. Le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'isotherme, son pH optimal est 2. Le taux d'élimination est de 88%.
- $Q_{\max}(\text{Cd}) = 43 \text{ mg/g}$.
- $Q_{\max}(\text{TC}(C=0.5\text{mg/L})) = 0.21 \text{ mg/g}$.
- $Q_{\max}(\text{TC}(C=2\text{mg/L})) = 1.5 \text{ mg/g}$.
- $Q_{\max}(\text{RM}) = 37 \text{ mg/g}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: I.Cimboláková et I.Uher et al; Heavy Metals and the Environment; Published: October 8th 2019; DOI: 10.5772/intechopen.86876

[2]: G. Genchi , Maria S.Sinicropi ; The Effects of Cadmium Toxicity ; published: 26 May 2020 ; Int. J. Environ. Res. Public Health 2020, 17(11), 3782

[3] : Alexandre TRICOT, « CADMIUM », Encyclopædia Universalis [en ligne],. URL : <https://www.univers>

[4]:https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/cadmium_cd.php4

[5]: M. El Ati-Hellal and F. Hellal; Heavy Metals in the Environment and Health Impact; Published: April 26th 2021; DOI: 10.5772/intechopen.97204

[6]:<http://risquesenvironnementaux-collectivites.oree.org/le-guide/risques-mon-territoire/sante-environnement/pollution-du-sol.html>

[7]<https://www.canada.ca/fr/sante-canada/programmes/consultation-cadmium-eau-potable/document.html> Le cadmium dans l'eau potable Document pour consultation publique page 2

[8] : <https://www.eurofins-biomnis.com/referentiel/liendoc/precis/CADMIUM.pdf> 2012 2012
mnis — Précis De Biopathologie Analyses Médicales Spécialisées

[9]<https://www.canada.ca/fr/sante-canada/programmes/consultation-cadmium-eaupotable/document.html> Le cadmium dans l'eau potable Document pour consultation publique

[10] : <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/cd.htm>

[11] : JDV Besançon Les décembre 2006,source Evelyne Carré

[12] : Le cadmium (09/86) Publications du gouvernement du Canada).Le cadmium dans l'eau potable Document pour consultation publique.

[13] : Production en masse du champignon filamenteux *Rhizopus arrizus* et études des capacités de biosorption du mycellium à l'égard du cadmium par Bibiane Lhomme Thèse de doctorat en Biologie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] : W R Hill , A T Bednarek et al. Revue canadienne des sciences halieutiques et aquatiques • Mars 2000. <https://doi.org/10.1139/f99-286>
- [15] : S. ACHOUR, L. YOUCEF. Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
- [16] : E.Elkhatib ,1 A.Mahdy et al.Article de recherche : Competitive Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions onto Nanoparticles of Water Treatment Residual (II)
- [17] : BIOSORPTION DES IONS DE MÉTAUX LOURDS PAR UNE BIOMASSE FONGIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX INDUSTRIELLES. W.BOULAICHE, A.SLATNIA.
- [18] : E.Abdullah M Ali¹, M. A. Sayed¹ et al. ; Bioremediation of Waste Water from Cadmium Pollution using Silicon Dioxide Nanoparticles and Fungal Biomasses.
- [19] : Ahrouch, M, Gatica, J.M., et al Honeycomb Filters as an alternative to powders in the use of clays to remove cadmium from water.
- [20] Feng, Y.; Zhong, D.; Miao, H.; Yang, X. Carbon dots derived from rose flowers for tetracycline sensing. *Talanta* 2015, 140, 128–133.
- [21] Wang, J.; Cheng, R.; Wang, Y.; Sun, L.; Chen, L.; Dai, X.; Pan, J.; Pan, G.; Yan, Y. Surface-imprinted fluorescence microspheres as ultrasensitive sensor for rapid and effective detection of tetracycline in real biological samples. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 263, 533–542.
- [22] Yang, Z.-H.; Cao, J.; Chen, Y.-P.; Li, X.; Xiong, W.-P.; Zhou, Y.-Y.; Zhou, C.-Y.; Xu, R.; Zhang, Y.-R. Mn-doped zirconium metal-organic framework as an effective adsorbent for removal of tetracycline and Cr (VI) from aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019, 277, 277–285.
- [23] Yang, X.; Luo, Y.; Zhu, S.; Feng, Y.; Zhuo, Y.; Dou, Y. One-pot synthesis of high fluorescent carbon nanoparticles and their applications as probes for detection of tetracyclines. *Biosens. Bioelectron.* 2014, 56, 6–11.
- [24] Xu, J.; Shen, X.; Jia, L.; Zhou, T.; Ma, T.; Xu, Z.; Cao, J.; Ge, Z.; Bi, N.; Zhu, T. A novel visual ratiometric fluorescent sensing platform for highly-sensitive visual detection of tetracyclines by a lanthanide-functionalized palygorskite nanomaterial. *J. Hazard. Mater.* 2018, [PubMed]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] AA Borghi et MSA Palma, *Braz. J. Pharm. Sci.* , 2014, 50 , 25-40
- [26] PH Chang, Z. Li, WT Jiang et JS Jean, *Appl. Argile Sci.* , 2009, 46 , 27–36
- [27] :<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetracycline#section=Solubility>
- [28] : https://pubs.rsc.org/image/article/2020/RA/d0ra04264a/d0ra04264a-f1_hi-res.gif
- [29] Larsson DGJ. (2014). Antibiotics in the environment. *Ups J Med Sci.* 119(2):108-12
- [30] Singer AC, Shaw H, Rhodes V, Hart A. (2016). Review of Antimicrobial Resistance in the Environment and Its Relevance to Environmental Regulators. *Front Microbiol.* 7:1728.
- [31] Lekshmi M, Ammini P, Kumar S, Varela MF. (2017). The Food Production Environment and the Development of Antimicrobial Resistance in Human Pathogens of Animal Origin. *Microorganisms.* 5(1).
- [32] R. Dagherir and P. Drogui, *Environ. Chem. Lett.*, 2013, 11, 209–227
- [33] Y. Dai, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, K. Zhang, J. Xu, W. Zheng, Z. Hu, Y. Yang, Y. Gao and Z. Liu, *Sep. Sci. Technol.*, 2020, 55, 1005–1021
- [34] K. Kümmerer, *Chemosphere*, 2009, 75, 417–434
- [35] T. H. Grossman, *Cold Spring Harbor Perspect. Med.*, 2016, 6, 1–24
- [36] O. E. Heuer, H. Kruse, K. Grave, P. Collignon, I. Karunasagar and F. J. Angulo, *Clin. Infect. Dis.*, 2009, 49, 1248–1253
- [37] N. Wang, X. Hang, M. Zhang, X. Liu and H. Yang, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1–10
- [38] J. P. Oliver, C. A. Gooch, S. Lansing, J. Schueler, J. J. Hurst, L. Sassoubre, E. M. Crossette and D. S. Aga, *J. Dairy Sci.*, 2020, 103, 1051–1071
- [39] P. L. Keen, C. W. Knapp, K. J. Hall and D. W. Graham, *Sci. Total Environ.*, 2018, 628–629, 490–498
- [40] P. Gao, D. Mao, Y. Luo, L. Wang, B. Xu and L. Xu, *Water Res.*, 2012, 46, 2355–2364
- [41] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C. U. Pittman and D. Mohan, *Chem. Rev.*, 2019, 119, 3510–3673
- [42] A. K. Davies, J. F. McKellar, G. O. Phillips and A. G. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1979, 369–375

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [43] J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, C. V. Gómez-Pacheco and J. Rivera-Utrilla, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2010, 85, 1325–1333
- [44] Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 2322–2327
- [45] Korean J. Chem. Eng., 27(1), 116-120 (2010) DOI: 10.1007/s11814-009-0313-5
- [46] Z. Li et al. / Journal of Colloid and Interface Science 351 (2010) 254-260
- [47] M.E. Parolo et al. / Journal of Colloid and Interface Science 368 (2012) 420-426
- [48] Q. Zhou et al. / Chemical Engineering Journal 210 (2012) 350–356
- [49] Advanced Materials Research Vols 573-574 (2012) pp 43-47 (2012) Trans Tech Publications, Switzerland
- [50] R. Ocampo-Pérez et al. / Chemical Engineering Journal 213 (2012) 88-96
- [51] 1491 K. Li et al. Adsorption removal of tetracycline from aqueous solution Water Science & Technology 67.7 2013
- [52] P. Liao et al. / Chemical Engineering Journal 228 (2013) 496-505
- [53] Y. Lin et al. / Chemical Engineering Journal 225 (2013) 679-685
- [54] M. Liu et al. / Chemical Engineering Journal 223 (2013) 678–687
- [55] J. Rivera-Utrilla et al. / Journal of Environmental Management 131 (2013) 16-24
- [56] N.A. Oladoja et al. / Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 117 (2014) 51–59
- [57] X.-R. Jing et al. / Chemical Engineering Journal 248 (2014) 168-174
- [58] J.-M. Lv et al. / Chemical Engineering Journal 273(2015)247-253
- [59] S. Álvarez-Torrellas et al. / Chemical Engineering Journal 283 (2016) 936–947
- [60] 2363 A. Takdastan et al. Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions Water Science & Technology 74.10 2016
- [61] Environ Sci Pollut Res
DOI 10.1007/s11356-016-7964-7
- [62] 1216 A. A. Babaei et al. | Removal of tetracycline antibiotic by MWCNTs Water Science & Technology | 74.2016

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [63] Rattanachueskul, N., Saning, A., Kaowphong, S., Chumha, N., Chuenchom, L., Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process, *Bioresource Technology* (2016), doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.024>
- [64] Antón-Herrero, R., *Applied Clay Science* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.023>
- [65] W. Xiong et al. / *Science of the Total Environment* 627 (2018) 235–244
- [66] Zhu, X., Li, C., Li, J., Xie, B., Lü, J., Li, Y., Thermal treatment of biochar in the air/nitrogen atmosphere for developed mesoporosity and enhanced adsorption to tetracycline, *Bioresource Technology* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.041>
- [67] Dehghan, A., Zarei, A., Jaafari, J., Shams, M., Khaneghah, A.M., Tetracycline removal from aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different morphologies: A mathematical modeling, *Chemosphere* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.166>.
- [68] Dai, Y., Zhang, K., Meng, X., Li, J., Guan, X., Sun, Q., Sun, Y., Wang, W., Lin, M., Liu, M., Yang, S., Chen, Y., Gao, F., Zhang, X., Liu, Z., New use for spent coffee ground as an adsorbent for tetracycline removal in water, *Chemosphere* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.150>.
- [69] X. Guo et al. / *Environmental Pollution* 254 (2019) 113101
- [70] Maged A, Iqbal J, Kharbish S, Ismael IS, Bhatnagar A, Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies, *Journal of Hazardous Materials* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121320>
- [71] V. Rizzi et al. / *Science of the Total Environment* 693 (2019) 133620
- [72] R. Zhao, T. Ma, S. Zhao, H. Rong, Y. Tian, G. Zhu, Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water, *Chemical*

Engineering Journal (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122893>

[73] X. Zhang et al. / International Journal of Biological Macromolecules 136 (2019) 445–459

[74] Y. Wang, X. Wang, Y. Li, J. Li, F. Wang, S. Xia, J. Zhao, Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics, Chemical Engineering Journal (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123808>

doi.org/10.1016/j.cej.2019.123808

[75] Y.-K. Choi et al. / Science of the Total Environment 710 (2020) 136282

[76] Y. Chao, et al. Chemical Engineering Journal 387 (2020) 124138

[77] Letícia Reggiane de Carvalho Costa & Liliana Amaral Féris (2020): Use of functionalized adsorbents for tetracycline removal in wastewater: adsorption mechanism and comparison with activated carbon, Journal of Environmental Science and Health, Part A, DOI: 10.1080/10934529.2020.1827654

[78] RSC Adv., 2020, 10, 27081–27095 | 27095

[79] Molecules 2020, 25, 1312; doi:10.3390/molecules25061312

[80] G.A. Haghghat, M.H. Saghi, I. Anastopoulos, et al., Aminated graphitic carbon derived from corn stover biomass as adsorbent against antibiotic tetracycline: Optimizing the physicochemical parameters, Journal of Molecular Liquids (2020), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113523>

[81] V. Rizzi, J. Gubitosa, P. Fini et al. / Environmental Technology & Innovation 19 (2020) 100812

[82] A. Yazidi, et al. Chemical Engineering Journal 379 (2020) 122320

[83] Biomass Conversion and Biorefinery <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00683-4>

[84] Environmental Science and Pollution Research <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09713-0>

[85] Please cite this article as: C.H. Nguyen et al., Adsorption removal of tetracycline from water using poly(vinylidene fluoride)/polyanilinemontmorillonite mixed matrix membranes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.007>

j.2020.06.007

[86] T. Ahamad et al. / *International Journal of Biological Macromolecules* 147 (2020) 258–267

[87] <http://webphysique.fr/colorant/>

[88] <http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:49770>

[89] *Am. J. Applied Sci.*, 2 (9) xx-xx , 2005

[90] Tarawou, T., Horsfall, M., & Vicente, J. L. (2007). Adsorption of Methyl Red by Water-Hyacinth (*Eichornia crassipes*) Biomass. *Chemistry & Biodiversity*, 4(9), 2236–2245. doi:10.1002/cbdv.200790182

[91] Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Tavallali, H., Shojaiepoor, F., Keshavarz, B., Hossainian, H., ... Purkait, M. K. (2010). Activated carbon and multiwalled carbon nanotubes as efficient adsorbents for removal of arsenazo(III) and methyl red from waste water. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 93(3), 438–449. doi:10.1080/02772248.2010.540244

[92] Santhi, Manonmani, and Smitha (2010)

[93] Ioannou, Z., Karasavvidis, C., Dimirkou, A., & Antoniadis, V. (2013). Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites. *Water Science and Technology*, 67(5), 1129–1136. doi:10.2166/wst.2013.672

[94] ISSN-L: 2223-9553, ISSN: 2223-9944

Vol. 4 No. 1 January 2013

[95] *Appl Water Sci* (2015) 5:407–423

DOI 10.1007/s13201-014-0208-4

[96] Synthesis and characterization of, S. Dadfarnia, A.M.H.

Shabani, S.E. Moradi, S. Emami, Methyl red removal from water by iron based metalorganic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent, *Applied Surface Science*(2015),

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.196>

[97] International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy ISSN: 2299-3843, Vol. 72, pp 52-64

doi:10.18052/www.scipress.com/ILCPA.72.52

© 2017 SciPress Ltd., Switzerland

[98] F. Ghorbani and S. Kamari / Environmental Technology & Innovation 14 (2019) 100333

[99] Volume 2020 |Article ID 4376173 |<https://doi.org/10.1155/2020/4376173>

[100] <https://www.britannica.com/science/adsorption>

[101] :[Gao et al. 1998 ; Qiu et al.1979 ; Carrickhoff et al. 1979 ; Posemir, 1978]

[102] https://www.memoireonline.com/05/10/3518/m_Etude-comparative-des-proprietes-dadsorption-de-quelques-micro-polluants-sur-les-phosphates-natu9.html

[103] Fomina, M., &Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. Bioresource Technology, 160, 3–14. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.102

[104]:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/56924536>

[105]:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54675776#section=2D-Structure>

[106] : ACHOURA Ammar ; Contribution à la connaissance des effets des paramètres écologiques oasiens sur les fluctuations des effectifs chez les populations de la cochenille blanche du palmier dattier Parlatoriablanchardi Targ.1868, (Homoptera, Diaspididae) dans la région de Biskra Thèse de Doctorat, lieu, <http://thesis.univ-biskra.dz/3575/1/THESE%20ACHOURA%20Ammar%20pdf.pdf>

[107] : TURKMAN Meriem ; Thèse Valorisation d'une biomasse végétale dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds ; Thèse de Doctorat, Université Yahia Farès Médea, 2019

Annexe I

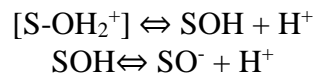
pH pzc

➤ Principe

Les propriétés acido-basiques de la biomasse sont déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole Kument et Stumm (1980).

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique et d'hydroxyde de sodium dans une solution contenant une masse de l'adsorbant dans 100 ml d'eau distillée.

- Les dosages acido-basiques se réalisent à l'aide de burettes graduées. Les mesures correspondantes de pH s'effectuent à l'aide d'un pH mètre.
- Les constantes d'acidité de surface peuvent être déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.
- Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse (Kraepiel et al. 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



Avec

$$Ka1 = [H^+]. [SOH]/[S - OH_2^+]$$

$$Ka2 = [H^+]. [SO^-]/[S - OH]$$

Le nombre total de sites de surface: $[S]_{tot} = [S-OH_2^+] + [S-OH] + [S-O^-]$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH_{pzc}

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (pKa1 + pKa2)$$

Ainsi, pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q selon l'équation suivante:

$$Q = (Ca - Cb + [OH^-] - [H^+])/m$$

Les concentrations de $[OH^-]$ et $[H_3O^+]$ peuvent être déterminées comme suit:

$$pH = -\log [H_3O^+] \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] * [H_3O^+] = 10^{-14} \longrightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

Annexes

- Prélever 100 mL d'eau distillée dans un bécher puis ajouter une masse (0.5 g) de solide (adsorbant). La solution obtenue est **S1**
- Remplir la burette par la solution d'acide nitrique HNO_3 (0,01M)
- Déterminer le pH initial de la solution **S1**
- Doser la solution **S1** goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HNO_3 (0,01M) et noter la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH.

On répète les mêmes étapes pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

ANNEXEII

Spectroscopie d'adsorption atomique



Photographie numérique montre la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) Agilent55AA.

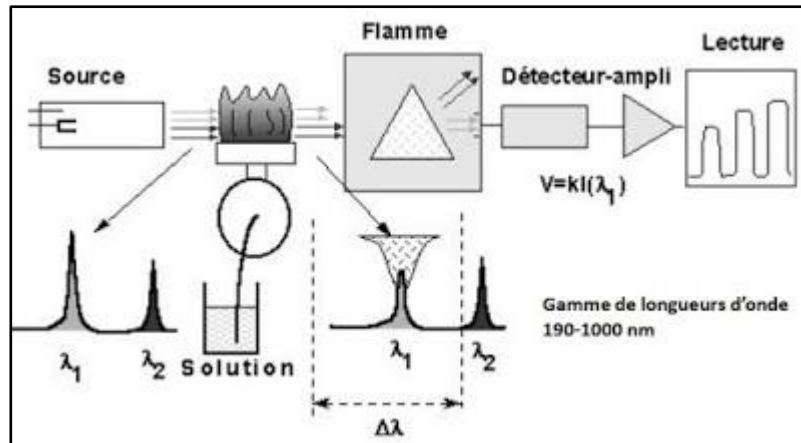


Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [46].

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source: la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

- On utilise en spectrométrie deux types de sources: la lampe à cathode creuse (la plus répandue) et la lampe EDL.

- La lampe cathode creuse est une source discontinue émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode. [46]



Lampe à cathode creuse.

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

Généralement la cathode est monoélément, ce qui impose une lampe par élément à doser, bien que quelques lampes multi-éléments (2 à 5) soient commercialisées, avec un risque de durée de vie raccourcie. La sélectivité de la lampe monoélément permet cependant de limiter les risques d'interférences spectrales.

- La lampe EDL

La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) est utilisée pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc. Une petite quantité d'un de ces éléments, sous forme de sel, voire de combinaison avec un ou plusieurs autres éléments, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe

Annexes

est placé dans un cylindre en céramique entouré par une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe, atomes qui émettent alors leur spectre caractéristique.

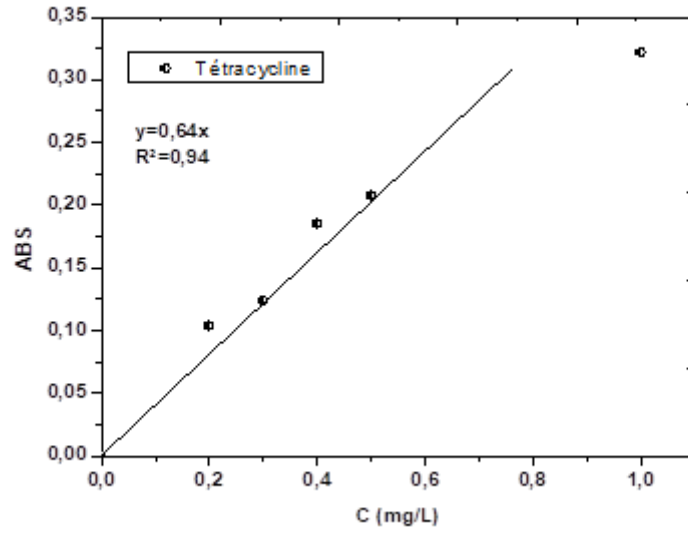
Le spectromètre doit être préalablement étalonné: l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace donc une droite d'étalonnage ABS en fonction de la concentration connue de solutions étalonnées. On reporte ensuite sur cette droite l'ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration. [46]

Annexe III

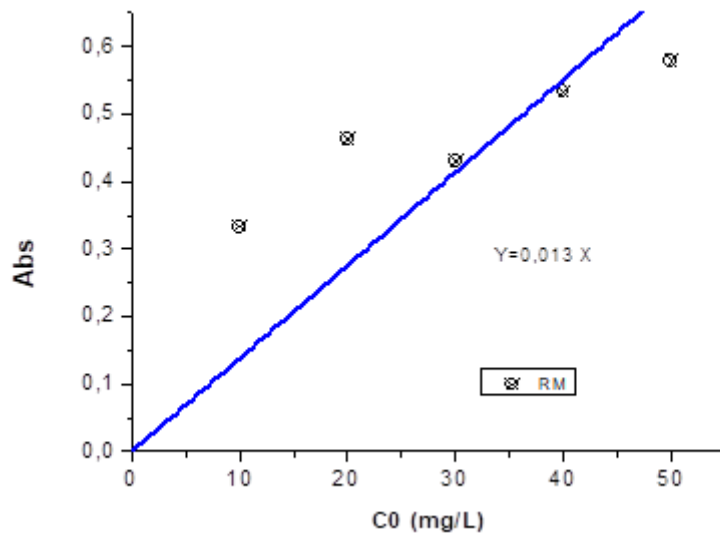
Résultats pH pzc

pH	Q =(((E1)-(D1))/0,5)
7,85	1,3876E-06
2,83	-0,00295822
2,38	-0,00833739
2,18	-0,01321387
2,06	-0,01741927
1,96	-0,02192956
1,86	-0,02760769
1,79	-0,0324362
1,71	-0,03899689
1,68	-0,04178592
1,65	-0,04477442
1,63	-0,04688458
1,61	-0,04909418
1,59	-0,05140792
1,56	-0,05508457
1,55	-0,05636766
1,54	-0,05768063
1,53	-0,06180591
1,51	-0,06180591
1,5	-0,06324555
1,48	-0,06622622
1,47	-0,06776883
1,46	-0,06934737
1,45	-0,07096268
1,44	-0,07261561
1,43	-0,07430705
1,42	-0,07603788
1,41	-0,07780903
1,4	-0,07962143
1,39	-0,08147606
1,39	-0,08147606
1,38	-0,08337388
1,38	-0,08337388
8,4	5,02E-06
10,13	0,00026979
10,51	0,00064719
10,81	0,00129131
10,99	0,00195447
11,11	0,0025765

Annexe IV



Courbe d'étalonnage TC



Courbe d'étalonnage RM.